وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء

مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء

التخصص: كيمياء المياه

من إعداد: بالحسين رجاء والمقدم شيماء

تحت عنوان:

إمتزاز صبغة النسيج(بيزاثرين-الأزرق) من محاليلها المائية بواسطة طين الخام والمنشط لمنطقة سيدي راشد الوادي: دراسة حركية وتر وديناميكية

نوقشت علنا يوم:2020/09/29

أمام لجنة المناقشة:

ذوادي علي	أستاذ تعليم عالي	رئيسا
شاوش خولـــــة	أستاذة مساعدة -أ-	مناقشا
زبيدي عمار	أستاذ محاضر-ب-	مؤطرا
يازي هبة الرحمان	أستاذة مؤقته	مساعدا

السنة الجامعية:2020/2019

الإهـــداء

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة، **سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم.**

إلى الذي كان له الفضل في نجاحي هذا وكان سندي في مشواري الدراسي وأعطاني فرصة الدراسة ونيل الشهادة أطال الله في عمره.

"أبي العزيز"

إلى التي جعل الله الجنة تحت أقدامها، رمز المحبة والحنان التي حملتني وضحت من أجل تربيتي وأمنت على بدعواتها أطال الله في عمرها.

"أمي العزيزة"

إلى اعز الناس عندي، من عشت معهم حلاوة الايام ومرارتها وحبهم يغمر قلبي إخواني وأخواتي كل واحد باسمه بالاخص**"سامية، كوثر، إيمان، عبد الرحمان".**

إلى كل **الاهل والأقارب** كبيرا وصغيرا دون استثناء.

إلى من صاغولنا علمهم حروفا ومن فكرهم منارة تنير لنا سيرة العلم والنجاح... **"أساتذتنا الكرام قسم الكمياء".**

إلي من قاسمتني جهد هذا البحث صديقتي **"شيماء المقدم".**

إلى اللواتي عشت معهن أجمل الذكريات في الحياة الجامعية **"صفاء، نورالهدى، أمينة، شيماء، صفية، شيماء، سميرة".**

إلى من **حملهم قلبي** ولم يكتبهم قلمي.

إلى كل هؤلاء جميعا أهدى هذا البحث المتواضع.

رجـاء

الإهـــــداء

أهدي ثمرة هذا العمل إلى:

♥♥♥ والدي♥♥♥

فضلكم يا والدي عمني حتى اللجم♥♥♥كل هم قد اصبنا زادكم بالطبع هم

إن كل ما جنينا من جهودكم نجم ♥♥♥ والدي يا خير عون كان لي عند المحن

انتي يا من تملكين جنة تحت القدم ♥♥♥كل ألفاظ لساني كل شكر قد رنم

اجمعوا كل المعاني من عراب او عجم ♥♥♥ لا توافي شكركن لا تجاوز العدم

إلى نفسي التي صمدت وثابرت طيلة هذه السنوات وخاصة الفترة الأخيرة.

إلى اخوتي وزوجاتهم وأخواتي حفظهم الله ورعاهم وسدد خطاهم كل بإسمه.

إلى حبايب عمتهم حفظهم الله ووفقهم لمراكز وشهادات أعلى ان شاء الله.

إلى شريكتي وزميلتي في هذا العمل المتواضع رجاء بالحسين شكرا عزيزتي، وفقك الله لما يحب ويرضى.

إلى رفيقاتي في السكن طيلة مشواري الجامعي البار كنزة ،نوحه أحلام و لبوز نور الإيمان شكرا على كل شيء ودمتم في حفظ الله حبيباتي.

واهداء خاص للسيد يونس كنوز حفظه الله وزوجه وابناؤه وكذا السيد عبد الفتاح بن واعر رحمه الله ورزقه ونعمه في جنانه، جزاكما الله عن صنيعكما معي كل خير.

وإلى كل من ساعدنا بهذا العمل ولو ببسمة أو كلمة "ربي يعاونكم"، بوركتم.

شيماء

شكر وتقدير

عن أبي هريرة - رضي الله عنه - قال - صلى الله عليه وسلم -:{مَن لا يَشكُر الناس، لا يَشكُر الله}

من منطلق هذا الحديث الشريف وقبل كل شيء، نشكر الله تعالى على أن وفقنا لهاته اللحظة وعلى الصحة والارادة التي رزقنا اياها لتتمة هذه المذكرة " الحمد لله".

كل الامتنان والتقدير للمشرف السيد **زبيدي عمار**، أستاذ بجامعة قاصدي مرباح – ورقلة- ونشكره على موافقته على توجيه محتوى مذكرتنا وعلى ملاحظاته وتعليقاته بخصوص الجانب العملي بالمخبر أو النظري رغم الحجر المنزلي والظروف الصعبة التي تمر بها البلاد، شكرا سيدي.

كما نتقدم بجزيل الشكر والتقدير للمساعدة الاستاذة **يازي هبة الرحمان**، أستاذة مؤقته بجامعة قاصدي مرباح، التي لم تبخل علينا أبدا بتوجيهاتها ونصائحها المفيدة طيلة فترة اجراء التجارب بمختبر الجامعة، دعواتنا لك.

كما نود أن نشكر السيد مدير محطة مراقبة البيئة وكل من الأستاذة **جناتي خيرة**، الأستاذة **بكيرات حليمة** والأستاذة **الخذاري سمية** على استضافتنا في مختبرهم أثناء فترة إجراء التجارب ومشاركتهم لنا معرفتهم، بوركتم.

نشكر أيضا السادة بجامعة قاصدي مرباح-القطب3- الذين سمحوا لنا بإستخدام جهاز الطرد المركزي بمختبرهم وكذا مديرة المخبر السيدة **حمراوي**، شكرا جزيلا.

نتقدم بالشكر الخاص للأستاذ **ذوادي علي** الذي شرفنا برئاسة لجنة المناقشة والأستاذة **شاوش خولة** على قبولها مناقشة هذا البحث وإثرائه بالنصائح و الارشادات نسال الله العلي القدير أن يجزيهم خير الجزاء ويجعل هذا في ميزان حسناتهم.

ولا ننسى أن نتقدم بالشكر لجميع أعضاء مختبر الكيمياء التحليلية بجامعة قاصدي مرباح، كلية الرياضيات وعلوم المادة، الذين ساعدونا لتوفير الوسائل والمواد اللازمة لإجراء التجارب، وعلى وجه الخصوص نشكر السيدة **غنيمي أنيسة** والسادة **مكاوي رمضان** و**خضراوي عباس**، في ميزان حسناتكم ان شاء الله.

شيماء ورجاء

قائمة الأشكال

الرقم	عنوان الشكل	الصفحة
	الفصـــــل الأول	
1-I	تمثيل بنية وريقة رباعية الوجوه	6
2-I	تمثيل بنية وريقة ثمانية الوجوه	7
3-I	الأنواع الرئيسية لإزوتارم الإمتزاز	14
4-I	مخطط يوضح تصنيف الأصباغ	22
5-I	التركيب الكيميائي لصبغة Methylene-blue	23
6-I	التركيب الكيميائي لصبغة الأمارات	23
7-I	التركيب الكيميائي لصبغة Metyl-orange	24
8-I	التركيب الكيميائي لصبغة Bezathren-blue	24
	الفصـــــل الثاني	
1-II	موقع أخذ عينة الطين المدروسة	27
2-II	التصفية الأولية	28
3-II	التصفية الثانوية	30
4-II	ألية التنشيط بحمض الكبريت	31
	الفصـل الثالث	
1-III	تغيرات كميات إمتزاز صبغة أزرق البيزاثرين بواسطة الطين الخام بدلالة التركيز	38
2-III	تأثير زمن التماس على كميات إمتزاز صبغة أزرق البيزاثرين بواسطة الطين الخام	40
3-III	تأثير درجة الحموضة على كميات إمتزاز صبغة أزرق البيزاثرين بواسطة الطين الخام	41

4-III	تأثير درجة الحرارة على كميات إمتزاز صبغة أزرق البيزاثرين بواسطة الطين الخام	42
5-III	تأثير التركيز على كميات إمتزاز صبغة أزرق البيزاثرين بواسطة الطين المنشط	43
6-III	تأثير زمن التماس على كميات إمتزاز صبغة أزرق البيزاثرين بواسطة الطين المنشط	44
7-III	تأثير درجة الحموضة على كميات إمتزاز صبغة أزرق البيزاثرين بواسطة الطين المنشط	45
8-III	تغيرات كميات إمتزاز طين الإيليت -كاولين المنشط لصبغة البيزاثرين-الأزرق بدلالة درجة الحرارة	46

قائمة الجداول

الرقم	عنوان الجداول	الصفحة
	الفصـــــل الأول	
1-I	التمييز بين الطين والمعادن الطينية	05
2-I	خصائص كل من الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي	13
	الفصـــــل الثاني	
1-II	بعض الخصائص الكيميائية لبيزاثرين الزرقاء	32
	الفصـــــل الثالث	
1-III	الخصائص الفيزوكيميائية للطين المدروس	37
2-III	قدرة إمتزاز عدة اصباغ من نفس العائلة مع بعض الممتزات	39
3-III	قدرة إمتزاز عدة أصباغ من نفس العائلة مع بعض الممتزات	44
4-III	قيم ثوابت نموذج شبه الرتبة الأولى والثانية لمحلول صبغة bezathren-blue على سطح طين الإيليت -كاولين الخام والمنشط	47
5-III	قيم الدوال الترموديناميكية ($\Delta H°$، $\Delta G°$، $\Delta S°$) لمحلول صبغة bezathren-blue على سطح طين الإيليت -كاولين الخام والمنشط	48
6-III	قيم ثوابت Langmuir وFreundlich لصبغة Bezathren-blue على سطح طين الإيليت -كاولين الخام والمنشط	49
7-III	قيم ثوابت نموذج الإنتشار لمحلول صبغة bezathren-blue على سطح طين الإيليت -كاولين الخام والمنشط	50

قائمة الصور

الرقم	عنوان الصورة	الصفحة
	الملحق	
1	جهاز الطرد المركزي	62
2	مكان وضع العينات داخل الجهاز	62
3	جهاز UV-visible	62
5	جهاز الرج المغناطيسي	62
6	محاليل صبغة البيزاثرين الأزرق	62
7	صبغة البيزاثرين الأزرق	62
8	عملية الرج لمدة 24ساعة	63
9	عملية غسل الطين	63
10	طين مع كالجون	63
11	الشكل النهائي لطين 2µm	63

قائمة الإختصارات

الرمز	معناه
q_e	كمية الممتزات لكل جرام من الممتزات عند التوازن (mg / g)
q_t	كمية الإمتزاز لكل غرام من الممتزات في اللحظة t (mg / g)
K_1	ثابت السرعة الحركية لشبه الرتبة الأولى (min^{-1})
K_2	ثابت السرعة الحركية لشبه الرتبة الثانية ($mg /g^{-1}. min^{-1/2}$)
K_d	معامل توزيع الإنتشار
$\Delta H°$	التغير في الأنتالبيا (KJ/ mol)
$\Delta S°$	التغيرفي الأنتروبيا (KJ/ mol.k)
$\Delta G°$	التغير في الطاقة الحرة(KJ/ mol)
C_i	التركيز الإبتدائي للصبغة(mg/L)
C_e	التركيز النهائي للصبغة(mg/L)
pH	الرقم الهيدروجيني
T	درجة الحرارة
ppm	جزء في المليون
R	ثابت الغازات المثالية8.314 J/mol.K
R%	مردود الإمتزاز
λ_{max}	الطول الموجي الاعظمي (nm)
nm	نانومتر
q_{max}	الكمية العظمى للامتزاز(mg/g)
K_L	ثابت اتزان لانغمير(mg/l)
R_L	معامل الإتزان

K_f, n	ثوابت فراندليش العددية
K_{ist}	ثابت الإنتشار داخل الجسيمات
C_l	قيمة سمك الطبقة الحدية (mg / g)
t	الزمن اللازم لسقوط الحبيبة بوحدة(sec)
L	عمق سقوط الحبيبة من السطح بوحدة(cm)
r	نصف قطر الحبيبة بوحدة(cm)
T	وريقات رباعية الوجوه(tetrahedral)
O	وريقات ثمانبية الوجوه(octahedral)
CEC	سعة التبادل الكاتيوني
KT	الكاولين الأمازيغي(Kaolinit tamazight)

الفهرس

الإهـــــداء I

شكر و تقدير III

قائمة الأشكال و الجداول و الصور IV

قائمة الإختصارات..... VIII

مقدمة..... 1

الجانب النظري

الفصل الأول: بحث توثيقي

تمهيد 4

I-1. المعادن الطينية..... 4

I -1-1. تعريف الطين 4
I -1-2. تعريف المعادن الطينية..... 4
I -1-3. مكونات الطين 5
I-1-4. بنية المعادن الطينية..... 5
I-1-4-1.وريقة التتراهيدرات (رباعية الوجوه)..... 6
I-1-4-2.وريقة الاوكتاهيدرات (ثمانية الوجوه) 6
I-1-5. تصنيف المعادن الطينية..... 7
I-1-5-1.معادن1/1 أو (T_O) 7
I-1-5-2.معادن 2/1 أو (T_O_T)..... 7
I-1-5-3.معادن1/1/2أو (TOT_O)..... 7
I-1-6.خصائص المعادن الطينية 8
I-1-6-1. سعة تبادل الكاتيوني (CEC) 8
I-1-6-2.مستوى الترطيب..... 8
I-1-6-3. السطح النوعي 8
I-1-6-4. الإستجابة..... 9

I-1-7. إستخدامات الطين 9
I-1-8. تعديل(تنشيط)الطين..... 10
I-1-9. طرق تعديل المعادن الطينية..... 10
I-1-9-1. التنشيط عن طريق تفاعل تبادل الكاتيون (التجدد العضوي) 10
I-1-9-2. التنشيط بإستخدام الأحماض..... 10
I-1-9-3. التنشيط عن طريق المعالجة الحرارية 11
I-1-9-4. التعديل عن طريق رد فعل التطعيم 11

I-2. الإمتزاز 12

I-2-1. مفهوم الإمتزاز 12
I-2-2. أنواع الإمتزاز 12
I-2-2-1. الإمتزاز الفيزيائي 12
I-2-2-2. الإمتزاز الكيميائي 12
I-2-3. الإمتزاز من المحاليل..... 13
I-2-4. آلية الإمتزاز 13
I-2-5. الأنواع الرئيسية لإزوتارم إمتزاز سائل- صلب 14
I-2-6. نماذج الإيزوتارم..... 14
I-2-6-1. نموذج لانغمير (Langmuir)..... 14
I-2-6-2. نموذج فراندليش(Freundlich) 15
I-2-6-3. نموذج دوبينين-رادوشكيفيتش (Dubinin-Radushkevich) 16
I-2-6-4. ايزوتارم هاركينز-جورا(Harkins-Jura) 16
I-2-6-5. نموذج هالسي(Halsey)..... 17
I-2-7. حركية الإمتزاز 17
I-2-7-1. النموذج الحركي من شبه الرتبة الأولى (نموذج Lagergren)..... 17
I-2-7-2. النموذج الحركي من شبه الرتبة الثانية (نموذج Ho et Mckay) 18
I-2-7-3. نموذج التشتت بين الجسيمات(نموذج Weber et Morris) 18
I-2-8. الدراسة الترموديناميكية..... 18

I-3. مفاهيم عامة حول الأصباغ..... 20

I-3-1.نبذة تاريخية..... 20
I-3-2.مفهوم الأصباغ..... 20
I-3-3. مصادر الأصباغ..... 20
I-3-3-1.الأصباغ الطبيعية..... 20

I-3-3-2.الأصباغ الصناعية..... 21
I-3-4. تصنيف الأصباغ..... 22
I-3-5. أنواع الأصباغ..... 23
I-3-5-1. صبغة الميثيلين الأزرق..... 23
I-3-5-2. صبغة الأماراث..... 23
I-3-5-3. صبغة الميثيل البرتقالي..... 24
I-3-5-4. صبغة البيزاثرين الزرقاء 24
I-3-6. إستخدامات الأصباغ..... 25
I-3-7. مخاطر(سمية) الأصباغ..... 25
I-3-7-1. السمية على صحة الإنسان 25
I-3-7-2. السمية على الأوساط المائية..... 25
I-4.طرق معالجة المياه الملوثة 26

الجانب التطبيقي

الفصل الثاني: المواد والطرق المستعملة

تمهيد 27
II-1. تحديد منطقة الطين المدروسة..... 27
II-2. تحضير العينة..... 27
II-3. فصل وتنقية الطين..... 28
II-3-1. مرحلة التصفية الأولية..... 28
II-3-2. مرحلة التصفية الثانوية 29
II-4.مرحلة التنشيط..... 30
II-4-1.تقدير قيمة التبادل الكاتوني (CEC) للطين الطبيعي و المنشط..... 31
II-5.دراسة إمتزاز صبغة النسيج على الطين 31
II-5-1. إختيار الصبغة..... 31
II-5-2. تحضير المحاليل 32
II-5-3. بناء منحني المعايرة 32
II-5-4. تعيين قيم نسبة الإمتزاز وكمية المادة المازه 33

II-5-5. تعيين إيزوثارم الإمتزاز 33
II-5-6. حركية الإمتزاز 34
II-5-7. نموذج الإنتشار داخل الجسيمات 34
II-5-8. تعيين الدوال الترموديناميكية..... 34

II-6. العوامل المؤثرة لعملية الإمتزاز بطريقة الدفعات للطين 35

II-6-1. دراسة تأثير تركيز الصبغة 35
II-6-2. حساب زمن الرج 35
II-6-3. دراسة تأثير الدالة الحامضية..... 36
II-6-4. دراسة تأثير درجة الحرارة 36

الفصل الثالث: مناقشة النتائج

تمهيد: 37

III-1.خصائص الطين المدروسة..... 37

III-2.دراسة الإمتزاز بطريقة الدفعات للطين الخام..... 38

III-2-1.تأثير تركيز الصبغة..... 38
III-2-2.دراسة تأثير زمن التماس..... 39
III-2-3.دراسة تأثير درجة الحموضة..... 40
III-2-4.دراسة تأثير درجة الحرارة 41

III-3.دراسة الإمتزاز بطريقة الدفعات للطين المُنشط 42

III-3-1.تأثير تركيز الصبغة..... 42
III-3-2. دراسة تأثير زمن التماس..... 44
III-3-3.دراسة تأثير الدالة الحامضية 45
III-3-4.دراسة تأثير درجة الحرارة 46

III-4.دراسة حركية و إيزوثارم و الدوال الثرموديناميكية للطين الخام المُنشط..... 46

III-4-1.حركية الإمتزاز..... 46

III-4-2.حساب الدوال الثرموديناميكية..... 48
III-4-3.إيزوثارم الإمتزاز 48
III-4-4.نموذج الإنتشار داخل الجسيمات..... 50
خلاصة 51
الإقتراحات والتوصيات..... 52

المقدمة

مقدمة

لطالما كانت المياه في طليعة الموارد الطبيعية الأساسية للحياة البشرية. يمكن اعتبارها منتجًا تجاريًا، ويجب أن تصنف على أنها تراث عالمي يجب حمايته والدفاع عنه ومعاملته على هذا النحو. إنه مورد حيوي للإنسان، وبقائه وصحته وطعامه، كما أنه حيوي لنشاطاته الزراعية والاقتصادية ونوعية بيئته تعتمد عليه بشكل وثيق. ومع ذلك، فهي الوعاء العالمي لجميع أنواع التلوث .يعد تلوث المياه من المواد العضوية مشكلة عالمية تختلف جوانبها ونطاقها بشكل واضح وفقًا لمستوى التنمية في البلدان. من المهم أن تكون تركيزات الملوثات منخفضة قدر الإمكان**[1]**.

تُستخدم الأصباغ الاصطناعية على نطاق واسع في مختلف الصناعات التحويلية مثل الجلود النسيجية والطباعة ومستحضرات التجميل والأدوية والمواد الغذائية. بناء على تركيبها، يمكن تصنيف الأصباغ الاصطناعية إلى 20-30 مجموعة. ولكن، أكبر فئة من الأصباغ الاصطناعية في مؤشر الألوان هي الأصباغ الحمضية، وهذه الفئة من الأصباغ هي مركبات أنيونية ومعظمها من مجموعة آزو، أنثراكينون أو ثلاثي ثلاثي الميثان. تمثل الأصباغ القائمة على الأنثراكينون حوالي 15 ٪ من الملونات ولها هياكل تعتمد على الكينين**[2]**.

يؤدي تلوث الصبغة إلى تقليل الأكسجين المذاب الذي تتطلبه الحياة المائية، كما أنها مقاومة للعوامل التأكسدية الخفيفة والمتوسطة مما يشكل خطرًا خطيرًا على الكائنات الحية المائية. وبالتالي لا يمكن معالجتها بالطرق التقليدية لمعالجة مياه الصرف الصحي**[3].**

تعتبر إزالة الأصباغ من مياه الصرف الصناعي مشكلة بيئية، بسبب حمولتها العضوية العالية وقلة التحلل البيولوجي والسمية والطفرات الجينية والسرطنة؛ حتى في التركيزات المنخفضة، يضفي اللون مظهرًا مخدرًا على الماء**[2]**.

للحفاظ على جودة المياه وحماية البيئة، كان من الضروري وضع لوائح لمكافحة التلوث. تم فرض معايير تصريف صارمة بشكل متزايد. لتلبية هذه المعايير، من المهم وضع إجراءات فعالة لمعالجة المياه قبل تصريفها في البيئة المستقبلة**[4]**، يعتمد اختيار الطرق المناسبة للإزالة الفعالة للأصباغ من مياه الصرف على العديد من العوامل: التركيب الكيميائي للصبغة، والسلوك المحدد عند قيم الأس الهيدروجيني المختلفة، والتركيز في مياه الصرف الصحي وما إلى ذلك. يتم استخدام العمليات الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية المختلفة لإزالة الأصباغ: التخثر-التلبد، ترسيب، تحلل حيوي، امتزاز، تبادل أيوني، عمليات غشاء، أكسدة كيميائية واستخراج المذيبات. ومع ذلك، فإن جميع هذه الأساليب التقليدية لا يمكن مقارنتها بتقنية الإمتزاز من حيث الكفاءة، وتكلفة التشغيل، ومرونة العملية وسهولة التشغيل. علاوة على ذلك، تم العثور على جميع

هذه التقنيات غير فعالة وغير كفؤة بسبب قابلية الذوبان العالية إلى حد ما للصبغات واستقرارها تجاه العوامل المؤكسدة والهضم الهوائي. يشير مسح شامل إلى أن تقنية الإمتزاز كانت الأكثر ملاءمة وفعالية**[2].**

الإمتزاز على الكربون المنشط هو العملية الأكثر استخدامًا والموصي بها لمعالجة مياه الصرف في الصناعات. على الرغم من فعاليته، يظل الكربون المنشط مادة باهظة الثمن ومعظمها مستورد. لذا من المفيد العثور على منتجات جديدة تأتي من مصدر رخيص و متوفر**[5].** يتم اعتبار بعض المواد الطبيعية مثل الصلصال كممتزات بديلة منخفضة التكلفة**[6].**

في الوقت الحاضر، يتم دراسة الطين على نطاق واسع من قبل العديد من الباحثين. الاهتمام الذي أولي في السنوات الأخيرة لدراسة الطين من قبل العديد من المختبرات حول العالم مبررة بوفرته في الطبيعة، وحجم الأسطح التي تطورها، ووجود الشحنات الكهربائية على هذا السطح وقبل كل شيء تبادل الكاتيونات الورقية. أحد الخصائص الأساسية للطين المستخدم على نطاق واسع وهو البنتونيت هو القدرة على إمتصاص المعادن الثقيلة وكذلك المواد العضوية الموجودة في المحاليل المائية**[7].** أما طين الإيليت له قدرة إمتزاز جيدة للمواد العضوية والمعدنية على حد سواء، حيث استعمل لنزع العديد من الأصباغ الصناعية والكاديوم والرصاص في الماء**[8].** وبالنسبة للكاولين، فهو معدن فريد يبقى خاملًا كيميائيًا على نطاق واسع من الأس الهيدروجيني نسبيًا ولديه قوة إخفاء ممتازة عند استخدامه كعامل صبغ أوعامل تمدد لتطبيقات الطلي والطلاء. كما أنها غير كاشطة ولديها توصيل حراري وكهربائي منخفض**[9].**

ولزيادة فعالية الطين المستخدم ورغبة في الحصول على نتائج أفضل في ازالة الملوثات وخاصة الأصباغ بمختلف أنواعها توجه الباحثون إلى تنشيط الطين بطرق مختلفة منها عن طريق تفاعل تبادل الكاتيون، المعالجة الحرارية وباستخدام الأحماض وهذا ما توجهنا إليه في عملنا هذا.

كان الهدف من هذا العمل هو دراسة إمكانية الإمتزاز للطين الخام والطين المعدل بحمض الكبريت (H_2SO_4) في إزالة أصباغ النسج من المحاليل المائية. تمت دراسة تأثيرات درجة الحموضة الأولية، وتركيز المعادن الأولي، وتركيز الممتزات، وتعديل تركيز العامل، ووقت الاتصال، ودرجة حرارة المحلول على كفاءة الإمتزاز. تم فحص أداء إعادة استخدام المواد الماصة المعدلة. بالإضافة إلى ذلك، تم فحص البيانات التجريبية من خلال تقييم متساوي الحرارة الإمتزاز والديناميكا الحرارية والمعلمات الحركية.

يتم تقديم هذا العمل في جزأين رئيسيين، أحدهما نظري والآخر تجريبي. في الجزء الأول نقوم أولاً بإجراء دراسة نظرية **(الفصل الأول)**، والتي تعطي نظرة عامة على المعادن الطين، الأصباغ والامتزاز. ينقسم الجزء التجريبي الثاني إلى فصلين:

الفصل الثاني: الجزء التجريبي يتعلق بعرض طرق تحليل الخصائص الفيزيائية الكيميائية للطين والوسائل المستخدمة.

الفصل الثالث: الجزء الثالث سنقوم فيه بعرض ومناقشة النتائج المختلفة التي تحصلنا عليها بخصوص: الخصائص الفيزيائية والكيميائية للطين، وإمتزاز الملوثات العضوية على الطين المستخدم.

الجانب النظري

الفصل الأول: بحث توثيقي

تمهيد

من بين مختلف الملوثات في الأنظمة المائية، تعد الأصباغ واحدة من أكبر وأهم المجاميع المستخدمة في الصناعة الكيميائية في العالم، حيث تكون لها تأثيرات ملحوظة على البيئة الحياتية إذ أن معظم الأصباغ تصنع لتكون مقاومة للبيئة مثل ضوء الشمس والدالة الحامضية لذلك فان وجودها في المياه يسبب مشكلة حيث يصبح من الصعب تحللها وإزالتها. إن إزالة مثل هكذا مركبات من الأنظمة المائية إلى حدود واطئة يعد من المسائل الصعبة، ولكن من بين أهم الطرق المستخدمة لهذا الغرض هو الإمتزاز على سطوح مختلفة مثل activated carbon، manganese oxideوsilica gel. إضافة إلى الفحم الحيواني والأطيان النارية وبعض المواد ذات التكاليف القليلة المنتجة على أساس كونها مواد إمتزاز صناعية**[10].**

I-1. المعادن الطينية:

I -1-1. تعريف الطين:

كلمة طين تأتي من**Argilla**اللاتينية، هذه الكلمة نفسها مستمدة من المصطلح اليوناني**argillos**، المشتقة من كلمة **argos**، والتي تعني "البياض المبهر"**[11].**

ينتج الطين بشكل أساسي من التفكك الفيزيائي، الكيميائي والحراري للصخور. كمادة خام، الطين هو خليط من معادن الطين والشوائب البلورية في شكل حطام صخري من تركيبة متنوعة بشكل لا نهائي**[12].**

العديد من الرواسب التي تحدث بشكل طبيعي تشمل كلا من الطمي والطين، إلا أن الطين يتميز عن غيره من التربة بدقة حبيباته وتمعدنه، فحجم جسيمات الطمي أكبر من الطين. ومع ذلك، هناك بعض التداخل في حجم الجسيمات والخصائص الفيزيائية الأخرى. يختلف التمييز بين الطمي والطين حسب التخصص، فعلماء الجيولوجيا والتربة عادة ما ينظرون إلى الفصل في حجم الجسيمات من 2 ميكرون (الطين كونه أدق من الطمي)، وغالبا ما تصنف الرواسب من 4-5 ميكرون، والكيمياء الغروية تستخدم حجم 1 ميكرون**[8].**

I -1-2. تعريف المعادن الطينية:

تؤدي تجوية التربة وعدة أنواع مختلفة من الصخور إلى تكوين معادن طينية، تعتمد نوعية المعادن الطينية المتكونة على العديد من العوامل هي: نوعية الصخور الاصلية، المناخ، التضاريس، النباتات والزمن. تشكل المعادن الطينية المكونات الرئيسية للمواد الطينية هي: فيلوسيليكات الألومنيوم المائية، تحتوي احيانا على كميات متفاوتة من الحديد والمغنيسيوم والمعادن القلوية والقلوية الترابية وغيرها من الكاتيونات، كما في الجدول**[8].**

جدول(I-1): التمييز بين الطين والمعادن الطينية.

المعادن الطينية	الطين
طبيعية وصناعية	طبيعي
لا يوجد معيار للحجم	حبيبات دقيقة(2µm أو 4µm)
قد تشمل غير الفيلوسيليكات	تحتوي الفيلوسليكات كمكونات رئيسية
لدنة عند الترطيب	لدنة عند الترطيب(مع بعض الاستثناءات مثل طين الصوان)
تتصلب بالتجفيف أو الحرق	تتصلب بالتجفيف أو الحرق

I -1-3. مكونات الطين:

يتكون الطين الخام عمومًا من مكون معدني أساسي (الكاولينايت، مونتموريلونيت، إلخ) وبعض الشوائب الثانوية مثل الكوارتز والكالسيت والمواد العضوية**[13]**. تتكون الشوائب من:

- ❖ أكاسيد وهيدروكسيدات السيليكون: (كوارتز وكريستوباليت).
- ❖ معادن الحديد: الهيماتيت Fe_2O_3 والمغنتيت Fe_3O_4.
- ❖ الكربونات: كالسيت $CaCO_3$، دولوميت $CaMg\ (CO_3)_2$.
- ❖ أكاسيد وهيدروكسيدات الألومنيوم: جيبسيت $Al\ (OH)_3$.
- ❖ مواد عضوية**[14]**.

I-1-4. بنية المعادن الطينية:

تنتمي المعادن الطينية لعائلة الالفيلوسيايكات وهي عبارة عن بلورات متكونة من تكدس عدة طبقات حيث نميز لهذه البنية ما يلي:

المستويات: تتكون من ذرات مثلMg، Al، Fe، Si، O ...

الوريقات: تنتج من تراكم عدة مستويات مشكلة وريقات رباعية الوجوه (**tetrahedral**)أو ثمانية الوجوه**(octahedral).**

الطبقات: تراكم عدة وريقات.

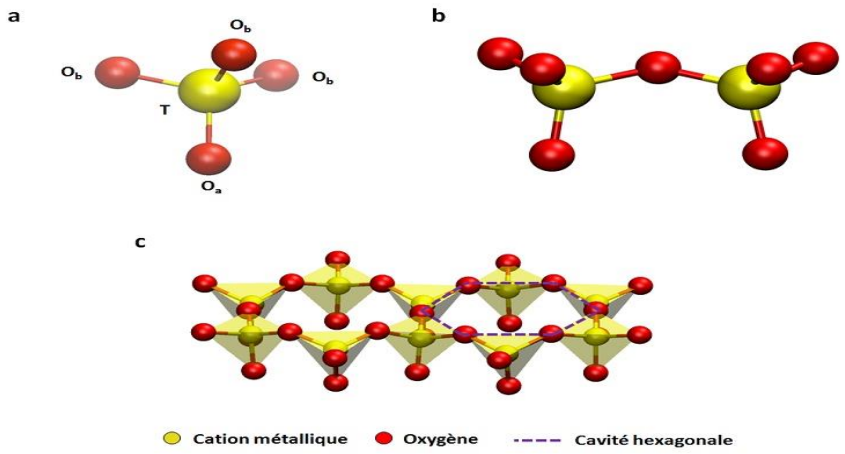
الفراغ البيني: هو الفراغ بين طبقتين يمكن أن يحتوي على كاتيونات أو جزيئات...

البلورات: ناتجة عن تكدس عدة طبقات**[8].**

وتتشكل الوحدة البنائية للطين من تكدس عدة طبقات حيث نميز ما يلي:

I-1-4-1.وريقة التتراهيدرات (رباعية الوجوه):

يسود فيها عنصر السيليكون، الوحدة البنائية لهذه الشريحة تتكون من ذرة سيلكون واحدة محاطة بأربع ذرات أكسجين السليكا، مكونة شكل ذو أربعة أوجه ولذلك تسمى الشريحة بشريحة السليكا الرباعية. وترتبط وحدات السليكا الرباعية في سلاسل أفقية عن طريق الإشتراك في أيونات الأكسجين مكونة شريحة السليكا الرباعية.



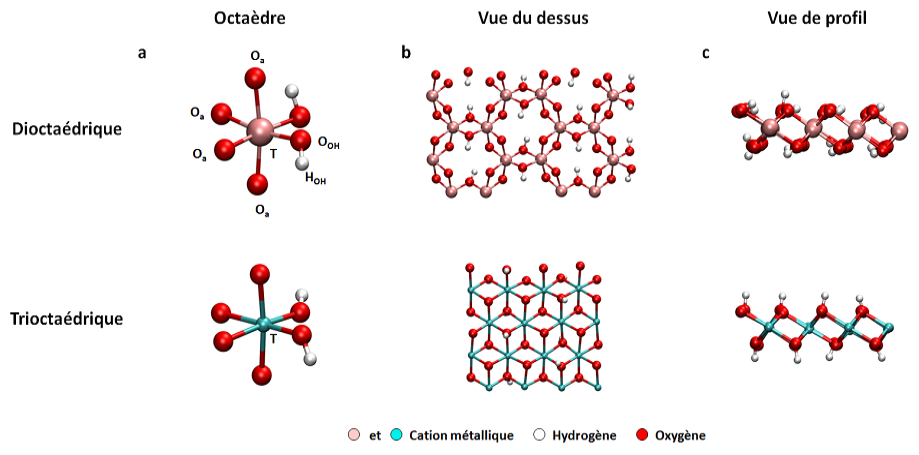
الشكل (I-1): تمثيل بنية وريقة رباعية الوجوه[15].

I-1-4-2.وريقة الاوكتاهيدرات (ثمانية الوجوه):

تحتوي الشريحة على الألمنيوم أو المغنيزيوم أو الألمنيوم والمغنيزيوم معا، وتسمى شرائح الألمنيوم-مغنيزيا الثمانية. وتكون الوحدات البنائية محاطة بستة ذرات أكسجين لتعطي شكل ثماني الأوجه يسمى الاوكتاهيدرا**[16].**

يتكون من ثماني وحدات من ستة أوكسجين أو هيدروكسيل وكاتيون مركزي بشكل عام Al^{+3} أو Fe^{+3} أو Mg^{+2} أو Fe^{+2}. إذا كانت جميع المواقع الثمانية مشغولة، بشكل رئيسي من قبل الكاتيونات ثنائية التكافؤ، يتم مشاركة كل أنيون بين ثلاث أو كتاهدرا مجاورة. ويقال أن الطبقة ثلاثية السطوح.

إذا كانت الكاتيونات من الأوكتاهدرا ثلاثية التكافؤ بشكل رئيسي، فإن موقعين من أصل ثلاثة مشغولين؛ يتم مشاركة كل أنيون بين اثنتين من الأوكتاهدرا المجاورة. تسمى الطبقة ثنائية السطوح. الصيغة العامة لهذه المجموعة هي$n\,[Al\ 2(OH)_6]$ أو$n\,[Mg\ \ 3(OH)_6]$ **[5].**



الشكل(I-2): تمثيل بنية وريقة ثمانية الوجوه[15].

I-1-5. تصنيف المعادن الطينية:

تنتمي معادن الطين إلى عائلة الفيلوسيليكات. هيكلها عبارة عن كومة من طبقات رباعي السطوح وثماني السطوح التي تشكل الصفائح. ترتبط رباعي الرؤوس ببعضها بواسطة ذرات الأكسجين. وبالتالي فهي تشكل شبكة مستوية من سداسي ذرات الأكسجين. ترتبط الأوكتاهدرا بجانب. يتيح ترتيب الطبقات التمييز بين ثلاثة أنواع رئيسية من المعادن **[17]**:

I-1-5-1.معادن1/1 أو (T_O) (الكاولينايت ، هالويسيت ، دومباسيت ، ...):

تتكون الورقة من طبقة رباعي السطوح وطبقة ثماني السطوح، وهي مؤهلة كـ T / O أو النوع 1/1 سمكها حوالي 7 Å **[18]**.

I-1-5-2.معادن 2/1 أو (T_O_T):

تتكون الورقة من طبقتين رباعي السطوح وطبقة ثماني السطوح. وهي مؤهلة كـ T: O: T أو النوع 2: 1، ويختلف سمك الورقة من 9.3 إلى 15 Å. تنقسم هذه السلسلة إلى مجموعتين:

- مجموعة ذات مساحة بينية ثابتة، حالة ميكا d = 10 Å مع كاتيونات K^+ في الفضاء بين الأوراق.
- مجموعة ذات مساحات متباينة، حالة سمكتيت والفيرميكوليت مع d = 15 Å **[1]**.

I-1-5-3.معادن1/1/2أو (TOT_O):

تحتوي معادن الطين من النوع 1/1/2 على بنية معقدة تتكون من ورقة نوع TOT وطبقة ثماني السطوح. طبقة الثماني السطحية، التي تشغل الفضاء بين الأوراق، هي هيدروكسيد المغنيسيوم، مثل

البروسيت $Mg(OH)_2$، أو هيدروكسيد الألومنيوم، مثل gibbsite Al $(OH)_3$. تنتمي هذه المعادن الطينية بشكل خاص إلى مجموعة كبيرة من الكلوريت**[15].**

I-1-6.خصائص المعادن الطينية:

يتم دراسة خصائص المعادن في التربة بشكل متعمق لاقتراح الظواهر الفيزيائية الكيميائية في الواجهات، وخصائص المعادن المرتبطة بتكوينها الكيميائي وبنيتها والتي تلعب دورًا محددًا في هذه الظواهر.

I-1-6-1. سعة تبادل الكاتيوني (CEC):

الخاصية الأساسية للطين هي التشتت عند التلامس مع الماء لتشكيل معلقات أكثر أو أقل استقرارًا. عموما الكاتيونات **interfoliar** قابلة للتبادل مع الكاتيونات العضوية أو المعادن الموجودة في المحاليل الملامسة للسيليكات، يتميز كل نوع من الصلصال بـ "سعة تبادل الكاتيونات" (CEC) التي يتم تعريفها على أنها عدد الكاتيونات أحادية التكافؤ (المكافئات الكيميائية) التي يمكن استبدالها بتعويض الكاتيونات للتعويض عن شحنة 100gمن المعادن. هناك سببان رئيسيان لقدرة التبادل الأيوني، أحدهما داخلي والآخر خارجي**[19].**

I-1-6-2.مستوى الترطيب:

درجة الماء تختلف من عائلة طينية إلى أخرى. بعض المعادن الطينية لديها القدرة على دمج جزيئات الماء في هيكلها. يغير هذا الماء حجم المساحة بين الأوراق من خلال التورم. يسمى هذا الصلصال طينًا متورمًا مما يشكل احتياطيًا مائيا يمكن استبداله بسهولة. **Smectites** و **vermiculites** توفر قدرات توسع أكبر بكثير من تلك الأنواع الأخرى من الطين**[1].**

I-1-6-3. السطح النوعي:

يستخدم الطين على نطاق واسع كممتزات بسبب سطحه المحدد الكبير. يتم تقدير هذا السطح باستخدام طريقة **BET (Tellerو Emettو Brunauer)** عن طريق الإمتزاز المادي لغاز النيتروجين عند درجة حرارة تساوي 77 كيلو (196- درجة مئوية)، ولكن لا تتضمن هذه الطريقة تفاعلات محددة. إنه يؤدي إلى قيم سطحية محددة أقل بكثير، والتي لا تمثل سوى السطح الخارجي للوسيليكات. وبالتالي، فإن مساحة السطح المحددة من montmorillonites تتراوح من 600 إلى $800m^2/g$بينما يعطي قياس BET قيمًا بترتيب $70m^2/g$**[20].**

I-1-6-4. الإستجابة:

يفسر الحجم الصغير لبعض معادن الطين وجزيئات هيكلها وتفاعلها القوي المرتبط بسطح نوعي عالي وبسعة متغيرة عند تبادل العديد من الكاتيونات والأيونات، الموجودة في الشبكة البلورية أو الممتصة على السطح. تختلف التفاعلات العديدة بين الماء والطين مع متغيرات البيئة: التركيب الكيميائي، التركيز، و درجة الحرارة، و درجة الحموضة، و ما إلى ذلك**[1].**

I-1-7. إستخدامات الطين:

- قام الرومان قديما بغسل الأقمشة وملابسهم بمياه طينية. وقد استخدمها المصريون من جانبهم، من بين أمور أخرى، لأغراض الشفاء وأثناء طقوس التحنيط. لم يستخدم الطين للمتوفى فقط، بل ظهر في دستور الأدوية المصري في ذلك الوقت.
- عمل الأطباء اليونانيون والرومانيون، بما في ذلك ديسكوريدس، بليني الأكبر (التاريخ الطبيعي) وحتى جالينوس، على استخدام هذه المواد**[11].**
- يسمح هيكل الجسيمات الكاولين(نوع من الطين) باستخدامه كصبغة طبقة في الورق، مما يزيد من لمعان ونعومة وتبييض الورق مع منع تلطيخ الحبر. يستخدم الكاولين كحشوة تقوية في تصنيع المطاط الطبيعي، وبعض المطاط الاصطناعي، والمواد البلاستيكية الحرارية (راتنجات الفينيل)، والدهانات المضادة للحموضة، والصابون الهيدروكربوني. بسبب اللدونة واللون الشاحب والقوة، يتم استخدامه في تصنيع الخزف.
- يمكن أن يلعب الكاولين أيضًا دور المخفف أو الممتزأو الناقل؛ يمكن استخدامه كحامل مخدرات، منتج صيدلاني، منتج تجميل حيث يمكن استخدامه في تصنيع الأسمدة والمبيدات الحشرية والمنظفات وفي دباغة الجلود و تلميعها**[5].**
- يتم استخدام الطين في العديد من التطبيقات:

الصناعة: التحفيز (الفلاتر، المواد الماصة، إيداع النفايات، وما إلى ذلك)، الطاقة والبيئة: (استعادة النفط، معالجة التربة، الحاجز الجيولوجي للنفايات المشعة و CO_2، إلخ)**[15].**

- كما يستخدم الطين كماز جيد لإزالة المواد العضوية كالأصباغ بأنواعها، والمعادن الثقيلة.

بينت الأوراق البحثية أن طين البنتونيت الطبيعي والمنشط استعمل في ازالة المواد العضوية من الماء والماع المستعمل على الترتيب. أما طين الإيليت له قدرة إمتزاز جيدة للمواد العضوية والمعدنية على حد سواء، حيث استعمل لنزع العديد من الأصباغ الصناعية والكاديوم والرصاص في الماء. من أنواع

الطين المنتشرة والتي استعملت لنزع الأصباغ الصناعية والزرنيخ والتي لها قدرة كبيرة على الإمتزاز في الأوساط المائية طين المنترومونوليت**[8]**.

I-1-8. تعديل(تنشيط)الطين:

التعديل يمكن أن يغير هيكل الطين لتوسيع مساحة سطحه، وبالتالي زيادة قدرات الإمتزاز. يعد تعديل البنتونيت أمرًا حيويًا لزيادة نطاق تطبيق البنتونيت لإمتصاص الأصباغ الحمضية. يختلف التركيب الكيميائي لمعادن الطين اعتمادًا على الأصل الذي يؤثر على شحنة الطبقة، وقدرة تبادل الكاتيون، وقدرة الإمتزاز والتشكيل. تلعب هذه العوامل دورًا مهمًا في تعديل الطين الطبيعي. بعد التعديل مع المواد الخافضة للتوتر السطحي الموجبة، يتم إرفاق المجموعات العضوية بسطح الطين الطبيعي وتغيير خصائص السطح إلى حد كبير. تختلف الخصائص الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية للممتزات المعدلة عن الممتزات الأصلية **[21]**.

I-1-9. طرق تعديل المعادن الطينية:

I-1-9-1. التنشيط عن طريق تفاعل تبادل الكاتيون (التجدد العضوي):

غالبًا ما تكون معادن الطين محبة للماء في الطبيعة والتي يمكن من خلال المعالجة الكيميائية صنعها، محبات عضوية، أي متوافقة مع المركبات العضوية. من بين هذه المعالجات الكيميائية **تبادل الكاتيون** وهو طريقة التعديل الأكثر شيوعا. ويكون بتبادل الكاتيونات التعويضية لمعادن الطين بواسطة الكاتيونات التي تحمل سلاسل الألكيل، مثل الأيونات الألكيلونيوم. وبالتالي يؤدي هذا التبادل إلى زيادة المسافة القاعدية d_{001}، التي يمكن ملاحظتها بواسطة حيود الأشعة السينية. وتعتمد الزيادة في هذه المسافة على تنظيم سلاسل الهيدروكربونات، الناتجة بشكل كبير عن الطول والطول. تركيز الأخير. هو أكثر أهمية من زيادة طول وتركيز سلاسل الألكيل**[22]**.

I-1-9-2. التنشيط بإستخدام الأحماض:

التنشيط بحمض الكبريتيك هو الأكثر إنتشارًا. ومع ذلك، يتم استخدام التنشيط باستخدام حمض الهيدروكلوريك أيضًا. نادرا ما أثار حمض النيتريك حماسة الباحثين لدراسة التنشيط المحتمل لمواد الطين، وتكلفتها عالية. يزيد التنشيط الكيميائي بالأحماض من عدد المواقع الحمضية في الصلصال، والتي يعتقد الباحثون أنها مسؤولة عن خصائص الإمتزاز**[23]**.

يعتمد تأثير هجوم حامض الكبريتيك على الخصائص الفيزيائية الكيميائية للطين بشكل كبير على ظروف العلاج (تركيز الحمض، درجة الحرارة، وقت التلامس، إلخ). يؤدي استخدام محلول الأحماض

المركزة في درجات حرارة عالية نسبيًا لفترات طويلة من الزمن إلى تدمير عميق للشبكة البلورية للطين مع تكوين كمية كبيرة من السيليكا غير المتبلورة. يتم الهجوم الحمضي على الصلصال وفقًا لآلية محددة جيدًا تبدأ بامتصاص حمض الكبريتيك على سطح المادة الصلبة لتؤدي إلى استبدال الأيونات القابلة للتبديل بالبروتونات. ثم تنتشر البروتونات المتبادلة نحو المواقع النشطة للمادة الصلبة المنشطة حيث تحدث التفاعلات الكيميائية (قطع الروابط الكيميائية الموجودة وتشكيل روابط أخرى).

يتم بعد ذلك إمتصاص المنتجات القابلة للذوبان في هذه التفاعلات الكيميائية في الطور السائل. ويصاحب الهجوم الكيميائي إنحلال تدريجي للمادة الصلبة التي يمكن أن تؤدي بعد ذلك إلى تفكك الشبكة البلورية وتشكيل السليكا غير المتبلور، أو حتى إنهيارها، في ظل ظروف الهجوم الشديدة. الكاتيونات الهيكلية من الصلصالAl^{+3}، Mg^{+2}، Fe^{+3} يتم استبدالها خلال الهجوم الحمضي بالبروتونات$^{+}$ H لتؤدي إلى زيادة كبيرة في حموضة سطح الطين**[24].**

I-1-9-3. التنشيط عن طريق المعالجة الحرارية:

المعالجة الحرارية هي عملية تنشيط فيزيائية يمكن تعريفها على أنها مزيج من عمليات التدفئة والتبريد المطبقة على المواد، للحصول على الظروف أو الخصائص المطلوبة. خلال هذا العلاج، تخضع معادن الطين لزيادات في درجة الحرارة مما يؤدي إلى تعديلات في تركيبها الكيميائي أو تركيبها البلوري. ترجع هذه التعديلات بشكل أساسي إلى التخلص من المادة العضوية الموجودة في المادة والظواهر الثلاث التي تحدث كدالة لدرجة الحرارة: الجفاف وإزالة الهيدروكسيل وإعادة التبلور. تختلف درجات الحرارة التي تحدث فيها هذه الظواهر بشكل كبير من مجموعة من معادن الطين إلى أخرى. يمكن تقدير درجات الحرارة المختلفة هذه من منحنيات التحليل الوزني الحراري(ATG)، والتي تكون في شكل خطوات تعزى إلى خسائر كتلة مختلفة كدالة لدرجة الحرارة**[22].**

I-1-9-4. التعديل عن طريق رد فعل التطعيم:

يتم إستخدام هذه الطريقة بشكل أكبر في تشغيل معادن الطين الليفي، في هذه الحالة palygorskite، بسبب النسبة الكبيرة من مجموعات السيلانول (SiOH) من الحواف التي تحتوي عليها والناتجة عن توقف طبقات السليكات. يمكن لمجموعات السيلانول هذه الواقعة على الأسطح الخارجية وعلى حواف القنوات الهيكلية للمعادن الليفية أن تتفاعل مع عوامل اقتران قائمة على السيلان (Si-X≡ مع $X \equiv OR, Cl$) عن طريق إنشاء جسور سيلوكسان مستقر**[4].**

I-2. الإمتزاز:

I-2-1. مفهوم الإمتزاز:

يعرف الإمتزاز بأنه عملية تثبيت جزيئات أو جذور أو شوارد على سطح جسم ما، يسمى بالجسم الماز**(Adsorbent)** ، حيث يقوم بعمله في وسط غازي أو وسط سائل، الظاهرة إذا تتعلق بسطح الجسم الماز حيث ترتبط الجزيئات الممتزة **(Absorbed)** به بقوى فيزيائية أو كيميائية مختلفة مثل قوى فاندرفالس، والروابط الهيدروجينية، والقوى الكهربائية وغيرها، وبحسب طبيعة العناصر المشاركة بهذه الظاهرة **[25].**

بحسب المادة الممتزة نقول: إذا كانت غازية نقول إمتزاز غاز-صلب وإذا كانت سائل نقول إمتزاز سائل-صلب**[26].**

I-2-2. أنواع الإمتزاز:

I-2-2-1. الإمتزاز الفيزيائي:

في حالة الإمتزاز المادي، يتم تثبيت الجزيئات الممتزة على سطح الممتزات بشكل رئيسي بواسطة قوى فاندرفالس والقوى الناتجة عن الاستقطاب الكهروستاتيكي، والتفاعلات ثنائية القطب والرباعية للامتزاز مع هيكل أيوني. يحدث الإمتزاز المادي دون تعديل الهيكل الجزيئي ويمكن عكسه تمامًا أي يمكن إمتزاز الجزيئات الممتزة بسهولة عن طريق انخفاض الضغط أو زيادة في درجة حرارة المرحلة صلب**[27].**

I-2-2-2. الإمتزاز الكيميائي:

الإمتزاز الكيميائي أو الإدمصاص الكيميائي هو في الأساس لا رجعة فيه وبطيء. محدد للغاية، يرافقه إختلاف كبير في طاقة التنشيط. ينتج الإمتزاز الكيميائي عن تغير عميق في توزيع الشحنات الإلكترونية في الجزيء الممتز: إن قوى الترابط هي من نفس نوع تلك المشاركة في تكوين الروابط الكيميائية.

طاقة الإمتزاز أكبر من $80kJ.mol^{-1}$: الإمتزاز صعب**[28].**

يمكننا التمييز بين الإمتزاز الكيميائي والفيزيائي باستخدام العديد من المعايير وهذا ما يوضحه الجدول التالي:

الجدول(I-2): خصائص كل من الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي[8].

الخصائص	الإمتزاز الفزيائي	الإمتزاز الكيميائي
أنواع الروابط	روابط فاندر فالس	روابط كيميائية
درجة الحرارة العملية	ضعيفة نسبيا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة	مرتفعة جدا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة
طاقة التنشيط	لا يحتاج إلى تنشيط	يحتاج إلى تنشيط
الحركية	سريع ومستقل عن درجة الحرارة	بطيء جدا
نوع التكوين	تكوين أحادي ومتعدد الطبقة	تكوين أحادي الطبقة
انفرادية الجزيئات	انفرادية الجزيئات المحفوظة	تدمير انفرادية الجزيئات
الطاقة المطبقة	ضعيفة	مرتفعة جدا

I-2-3. الإمتزاز من المحاليل:

إن إيزوثارم إمتزاز المواد المذابة في المحلول وايزوثارم إمتزاز الغاز يتشابهان من حيث الشكل، الا أن الإمتزاز من المحاليل اعقد بكثير من الإمتزاز الغازي، ويعود سبب ذلك إلى أن إمتزاز المادة المذابة على السطح الماز قد يرافقه إمتزاز ايونات أو جزيئات أخرى داخل هذا المحلول أو حتى إمتزاز المذيب نفسه ولهذا تكثر الانحرافات المختلفة عن الشكل العادي للإيزوتارم**[29].**

I-2-4. آلية الإمتزاز:

الإمتزاز هو ظاهرة سطحية ناتجة عن تكثف جزيئات أو أيونات على سطح مادة مازة صلبة سببها قوى الكتروستاتيكية، فمن المسلم به أن التفاعلات بين العناصر أو الجزيئات تتم في كل الإتجاهات حيث نجد قوى متبقية متجهة إلى الخارج، يتم تحديد هذه القوى عندما تثبت جزيئات المادة المتحركة على سطح المادة المازة، نقول أنها امتزت.

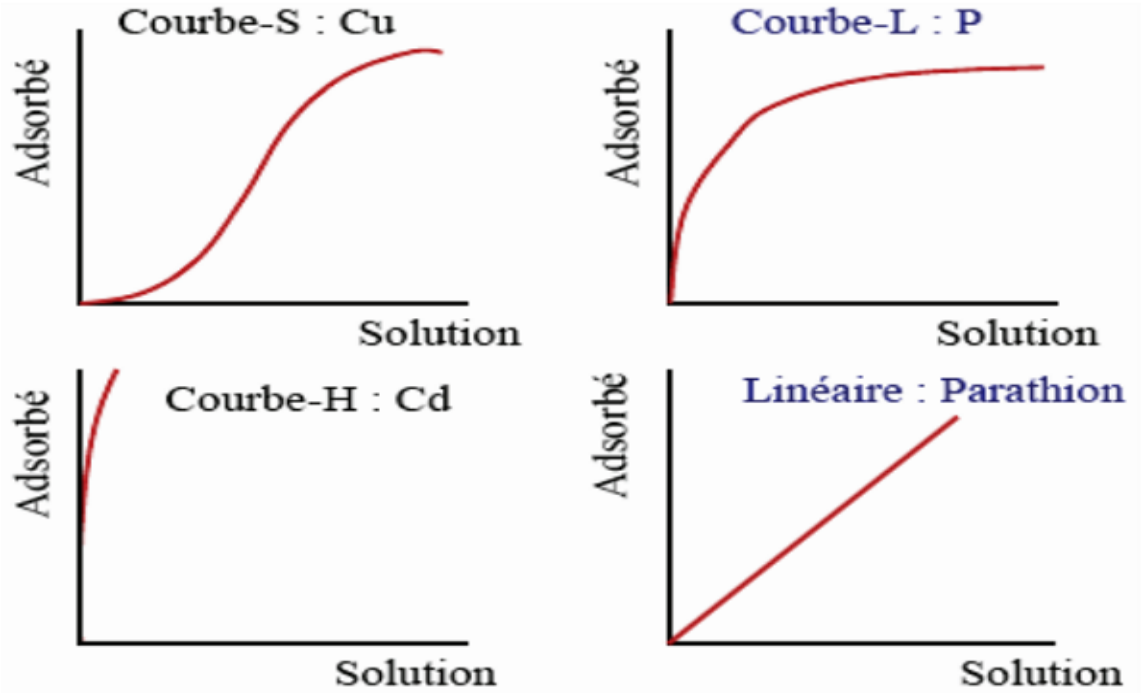
ظاهرة الإمتزاز ناتجة عن اختلاف في تركيز المادة المازة بين طورين غير ممتزجين، تبقى هذه الظاهرة مستمرة حتى يحدث اتزان بين الطورين، نسمي تركيز المادة الممتزة بتركيز التوازن، والزمن اللازم لهذه العملية يسمى بزمن التلامس الذي يعطي فكرة على نوع الإمتزاز وحركيته، من الناحية الطاقوية هذه الطريقة يمكن أن تكون ماصة للحرارة أو ناشرة للحرارة.

إن سعة الإمتزاز للمادة المازة مرتبطة بخصائصها التكوينية والهيكلية، كما أن طبيعة الإتصال ماز-ممتز مرتبطة بوضع وظروف الإتصال**[26].**

I-2-5. الأنواع الرئيسية لإزوتارم إمتزاز سائل- صلب:

لا تتصرف كل أنظمة ماز/ممتز بنفس الطريقة غالبا ما يتم التعامل مع ظاهرة الإمتزاز حسب سلوكها المتساوي درجة الحرارة حيث تصف منحنيات الإيزوتارم العلاقة القائمة عند توازن الإمتزاز بين كمية المادة الممتزة وتركيز المذاب في مذيب معين عند درجة حرارة ثابتة**[30].**

هناك عدة أنواع من إيزوثارم الإمتزاز حسب (Sposito, 1984) حيث صنفها إلى أربعة مجموعات رئيسية كما هي مبينة في الشكل التالي:



الشكل(I-3): الأنواع الرئيسية لإزوتارم الإمتزاز[8].

I-2-6. نماذج الإيزوتارم:

I-2-6-1. نموذج لانغمير (Langmuir):

وضع العالم لانغمير في العام 1916 ميلادي نموذجا لعملية الإمتزاز في حالة الإمتزاز الكيميائي حيث أدى إلى استنتاج نظري بسيط وهام للإيزوتارم الإمتزاز يتالفى العيوب الموجودة في إيزوثارم فراندليش، وقد بنى هذا النموذج على الفرضيات التالية:

- جميع المناطق النشطة للسطح لها نفس الطاقة.
- الغازات الممتزة على سطح الصلب عند ضغط منخفض تكون طبقة واحده.
- الطبقة الممتزة تعمل كأنها امتداد للشبكة البلورية للصلب.
- جزيئات الغاز الممتزة تحل محل ذرات البلورة.
- استمرار البلورة في النمو يجعل الجزيئات الممتزة تتجه إلى فراغات إمتزازية ثابتة.
- عملية الإمتزاز تعتبر حالة إمتزاز ديناميكي تحتوي على عمليتين متعاكستين**[31].**

يعبر عن إيزوثارم لانغمير بالعلاقة التالية**[32]:**

$$\frac{C_e}{q_{ads}} = \frac{1}{q_m \times K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

حيث:

q_{ads}: كمية ممتزة عند التوازن(mg/ g)

C_e : تركيز الإمتزاز عند التوازن(mg/L)

q_m : قدرة الإمتزاز القصوى(mg/L)

K_L : ثابت Langmuir المتعلق بطاقة الإمتزاز (L/ mg)

حيث**[8]:**

$$K_L = \frac{Q_m}{C_e(Q_m - Q_e)} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

I-2-6-2. نموذج فراندليش(Freundlich):

في عام 1894، نشر فراندليش معادلة الإيزوتارم الذي يحمل اسمه، وهي معادلة تجريبية تستخدم لوصف الأنظمة غير المتجانسة، وتتميز بمعامل 1 / n للتغايرية، وتصف الإمتزاز العكوس ولا تقتصر على تكوين الطبقة الأحادية. يمكن وصفه بالمعادلة التالية وهو الشكل الأكثر استخداما**[14]:**

$$\mathbf{Lnqe = LnK + n\ LnCe \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(3)}$$

وذلك بإدخال اللوغاريتم على المعادلة التالية:

$$\mathbf{q_{e=}k+nc_e} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(4)$$

حيث:

q_e: كمية الممتز المدمصة على وحدة الكتلة للماز عند الإتزان(mg/g).

C_e:تركيز الممتز في المحلول عند الإتزان(mg/L).

K:ثابت فراندليش(L/mg) .

n: كثافة الإمتزاز، و تكون بشكل عام بين 0 و 1، واذا كان n = 1، يكون الإيزوتارم خطيًا.

I-2-6-3. نموذج دوبينين-رادوشكيفيتش (Dubinin-Radushkevich):

نموذج **Dubinin-Radushkevich** لا يفترض سطحًا متجانسًا أو إمكانات إمتزاز ثابتة، مثل نموذج **Langmuir**. تعتمد نظريته في ملء حجم المسام الصغيرة على ضوء أن إمكانات الإمتزاز متغيرة وأن المحتوى الحر للامتزاز مرتبط بدرجة ملء المسام. ويعطى إمتزاز**Dubinin-Radushkevich** وفق المعادلة**[33]:**

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = \exp(-\beta\varepsilon^2) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(5)$$

q_{mDR}: أقصى قدرة إمتزاز في المسام الصغيرة

β: ثابت متعلق بالطاقة الإمتزاز من قبل$E = \frac{1}{(\beta)^{0.5}}$

ε: معامل بولاني :$RTLn(\frac{C_S}{C_e})$

Cs: ذوبانية المذاب

تصبح معادلة Dubinin-Radushkevich بعد ذلك:

$$\ln q_e = \ln q_{mDR} - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 . \left(\ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right)^2\right) \ldots\ldots\ldots(6)$$

I-2-6-4. ايزوتارم هاركينز-جورا(Harkins-Jura):

يمكن التعبير عن متساوي حرارة إمتزاز Harkin-Jura بالعلاقة التالية**[34]:**

$$q_e = \left(\frac{A}{B+\log C_e}\right)^{1/2} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(7)$$

حيث تكون A وB معلمات متساوي الحرارة Harkin-jura.

الشكل الخطي لهذه المعادلة هو:

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{A}{B} - \frac{1}{A}\log C_e \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(8)$$

I-2-6-5. نموذج هالسي(Halsey):

يمكن استخدام نموذج Halsey isotherm لتقييم نظام الإمتزاز متعدد الطبقات لإمتصاص أيونات المعادن على مسافة كبيرة نسبيًا من السطح، والتي يمكن حسابها باستخدام**[35].**

$$\ln q_e = \left[\left(\frac{1}{n_H}\right)\ln(K_H)\right] - \left(\frac{1}{n_H}\right)\ln\left(\frac{1}{C_e}\right)\ldots\ldots\ldots(9)$$

حيث K_H وn_H هما ثوابت **Halsey**، والتي يمكن الحصول عليها من الميل وتقاطع المنحنى الخطي بناءً على $\ln q_e$مقابل $\ln C_e$، على التوالي.

I-2-7. حركية الإمتزاز:

تمثل حركيات الإمتزاز الاختلاف في كمية المواد المذابة الممتزة بواسطة مادة ماصة كدالة لوقت الإتصال المذاب / الممتز. إن نمذجه يجعل من الممكن تحديد الآليات التي تتحكم في سرعة الإمتزاز**[36].** لتحديد سرعة وآلية التحكم في إمتزاز الملوثات، يتم استخدام العديد من النماذج الحركية**[37].**

I-2-7-1. النموذج الحركي من شبه الرتبة الأولى (نموذج Lagergren):

النموذج الحركي من شبه الرتبة الأولى المعروف من معادلة **Lagergren** يعتمد على افتراض أن معدل الاحتفاظ بالمذاب، بمرور الوقت، يتناسب مع الفرق بين الكمية الممتزّة عند التوازن وإمتز في لحظة t، و يمكن ترجمته بالمعادلة التالية**[7]:**

$$\frac{dq_t}{dt} = k_t(q_e - q_t)\ldots\ldots\ldots(10)$$

حيث:q_t**:** قدرة الإمتزاز عند الزمن **t**$(mg.\ g^{-1})$**.**

t: وقت الإتصال **(min).**

q_e**:** كمية الإمتزاز عند التوازن لكل جرام من الممتزات $(mg.\ g^{-1})$.

k_1**:** ثابت معدل الإمتزاز من شبه الرتبة الأولى (min^{-1}).

تكامل المعادلة (10) يعطي:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - K_1\, t \ldots\ldots\ldots(11)$$

I-2-7-2. النموذج الحركي من شبه الرتبة الثانية (نموذج Ho et Mckay):

كما استخدم العديد من الباحثين هذا النموذج الأخير لتحديد حركيات امتزاز الباراسيتامول باستخدام ممتزات مختلفة، يتم تمثيل هذا النموذج بالصيغة التالية **[36]:**

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \ldots\ldots\ldots\ldots(12)$$

q_t، q_e: يمثلان على التوالي قدرة الإمتزاز **(mg / g)** عند التوازن وفي الزمن t.

وk_2 هو ثابت معدل الإمتزاز لنموذج شبه الرتبة الثانية (g /mg.min).

من خلال فصل المتغيرات ودمج المعادلة مع شروط الحدود، $t = 0$، $q_t = 0$ و $t = t$، $q_t = q_t$ ؛ نحصل على التعبير التالي:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \ldots\ldots\ldots\ldots(13)$$

يمكن تحديد قيم k_2، q_e من خلال رسم منحنى t / q كدالة لـ t.

I-2-7-3. نموذج التشتت بين الجسيمات(نموذج Weber et Morris):

غالبًا ما يتم تقديم التعبير الحركي للانتشار داخل الجسيمات ببساطة عن طريق المعادلة**[38]:**

$$Q_t = k_{id} t^{1/2} + C \ldots\ldots\ldots\ldots(14)$$

حيث: **K_{id}:** ثابت معدل انتشار الجسيمات.

C : ثابت.

I-2-8. الدراسة الترموديناميكية:

على العموم، تغير أو تحول نظام يرافقه تغير في الطاقة الحرة لجيبس، هذا التغير يتعلق بالحالة الإبتدائية والنهائية **[8]:**

ΔG= الطاقة الحرة في الحالة النهائية – الطاقة الحرة في الحالة الابتدائية.

علاقة الطاقة الحرة لجيبس تعطى من خلال العلاقات التالية**[7]:**

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (15)$$

ΔG: التغير في الأنثالبي الحرة :($kj.mol^{-1}$)و ΔS : التغير في الأنتروبي ($kj.mol^{-1}.k^{-1}$)

بشكل عام، ظاهرة الإمتزاز مصحوبة دوما بعملية حرارية يمكن أن تكون ناشرة للحرارة ($\Delta H<0$) أو ماصة للحرارة ($\Delta H > 0$).

قياس حرارة الإمتزازΔH هي المعيار الأساسي الذي يسمح بتمييز الإمتزاز الكيميائي والفيزيائي، تغييرالطاقة الحرة في الإمتزاز الفيزيائي تتراوح بين ($0kj.mol^{-1}$)و($-20kj.mol^{-1}$) أما الإمتزاز الكيميائي تتراوح بين ($-40020kj.mol^{-1}$) و($-80kj.mol^{-1}$).

العوامل الحرارية توضح تأثير درجة الحرارة، والتي نستطيع تعيينها من علاقةΔG وعلاقة هانت هوف (Van't Hoff)**[8].**

$$\Delta G = -R.T.LnK_d \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (16)$$

نتحصل على معادلة (Eyring):

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (17)$$

حيث:

R: ثابت الغاز المثالي($8.314j.mol^{-1}.k^{-1}$).

T: درجة الحرارة(K).

K_d: معامل توزيع الإمتزاز.

ΔS: التغير في الأنتروبيا.

I-3. مفاهيم عامة حول الأصباغ

I-3-1.نبذة تاريخية

منذ بداية الإنسانية، تم تطبيق الأصباغ في جميع مجالات حياتنا اليومية لطلاء وصبغ الورق والجلد والملابس وما إلى ذلك**[39]**، وتكون طبيعتها من أصل حيواني أو نباتي، كذلك المستخلصات المعدنية (hématité et ocre)، استمر استخدام هذه الأصباغ الطبيعية حتى النصف الأول من القرن التاسع عشر. بعد ذلك، تم استبدالها تدريجيًا بأصباغ اصطناعية. وارتبط تطور صناعة الصبغة ارتباطًا وثيقًا باكتشاف mimeine (الأنيلين، الصبغة الأساسية) بواسطة William Henry Perkin في عام 1856 وfuchsin بواسطة Verguin في عام 1858 **[40] [41]**، أرجواني 1859 (صبغة ثلاثي فينيل ميثان)، كريسودين 1876 (صبغ آزو)، فينوثيازين 1883،...إلخ**[42]**. وفي بداية القرن العشرين، كانت الأصباغ الاصطناعية تحل محل الأصباغ الطبيعية بالكامل تقريبًا. قدر الإنتاج العالمي من الأصباغ الاصطناعية بنحو 700000 طن/عام 1991**[43]**.

I-3-2.مفهوم الأصباغ

الصبغة هي كل مادة ملونة يمكن أن تمتصها الأقمشة أو الخيوط من محاليلها المائية أومن معلق هذه المادة في الماء. ولا تعتبر جميع المواد الملونة التي تذوب في الماء صبغات إذ يتحتم بجانب اللون وجود خاصية الإمتصاص أو القابلية بين المادة الصابغة والخام المراد صباغته وقد تكون المادة صابغة لبعض أنواع الألياف دون الأخرى وهي لهذا لا تعتبر صابغة إلا من جهة الألياف التي لها قابلية**[44]**.

مسائل التلوين هي مجموعة من مجموعاتchromophoric، auxochromes والهياكل العطرية المترافقة (حلقات البنزين، والأنتراسين، والبيريلين...إلخ). هذه المجموعات قادرة على تحويل الضوء الأبيض في الطيف المرئي (من380إلى750نانومتر) إلى ضوء ملون**[45]**.

وباختصار يتم تعريف الصبغة كمنتوج قادر على صباغة مادة بطريقة دائمة. لديها مجموعات تعطيها لونًا يسمى (chromophores) والمجموعات التي تسمح بتثبيتها تسمى (auxochromes) **[1]**.

I-3-3. مصادر الأصباغ

I-3-3-1.الأصباغ الطبيعية

يمكن تقسيم الأصباغ الطبيعية إلى ثلاث مجموعات حسب مصدر الصبغة وهي: الأصباغ النباتية والحيوانية والمعدنية**[46]**.

أ. الأصباغ النباتية :

تعتبر الصبغات النباتية المستعملة في الصباغة على جانب كبير من الأهمية، وتستخلص معظم الصبغات من النباتات، ولا توجد قاعدة عامة لمعرفة موضع الصبغة في النباتات بالضبط، إلا أنها توجد غالبا في الأوراق والزهور وتقل في الثمار والفروع. ومن أهم هذه النباتات التي يمكن الحصول منها على صبغات هي كالتالي: الكركم، الرمان، الحناء...الـــخ**[47].**

ب. الأصباغ الحيوانية :

وهي الصبغات التي تستخلص من مصدر حيواني مثل: الدودة القرمزية، واللعلي.

1-الدودة القرمزية (Cochineal): تعتبر صبغة الدودة القرمزية من أقدم الصبغات ذات اللون الأحمر وأكثر الصبغات الطبيعية الحيوانية رواجا وأنتشارا.

2-اللعلي(Lac-Dye) : ويمكن الحصول على صبغة الأحمر اللعلي من المسحوق الجاف لحشرة من نوع الخنافس (Cocus Locca-Beatles) والتي تعيش في أعالى تلال نهرالكنج في الهند وفي البنغال وبرماد و بعض بلاد الشرق الأقصى**[47].**

جـ. الأصباغ المعدنية :

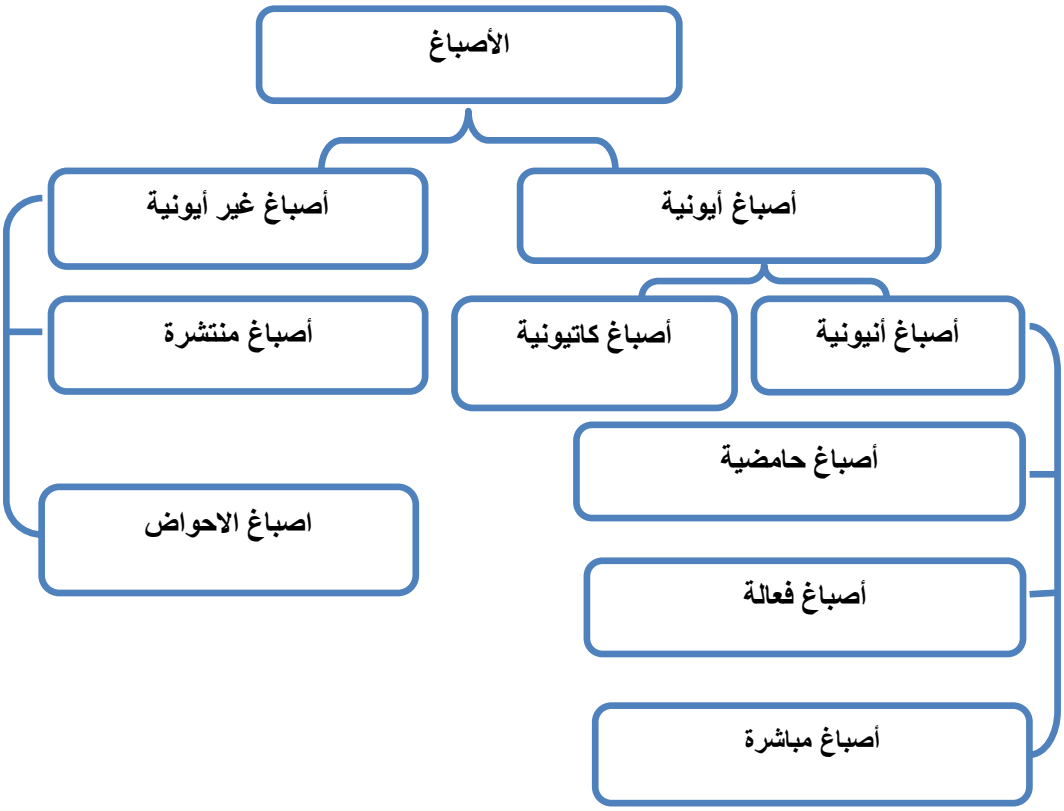
بما أن المعادن تستخدم لتثبيت أو تحسين ثبات الصبغة النباتية، فإن اسم الصبغة الطبيعية أكثر ملاءمة والذي يغطي جميع الأصباغ المشتقة من الموارد الطبيعية بما في ذلك الأصباغ النباتية وكذلك المعادن. كما تستخدم بعض المعادن لإعطاء مادة التلوين. على سبيل المثال بول بقرة، روث بقر، وألبومين البيض**[46].**

I-3-3-2.الأصباغ الصناعية

اكتشفت اول صبغة صناعية عام 1856 م من قبل (وليم بيركن) طالب كلية الكيمياء الذي حاول صنع دواء الكواينين من الالنين (مادة كيميائية موجود في الفحم)اذ انتجت التجربة مادة متخثرة سميكة داكنة اللون، وبدلا من اهمالها خفف بيركن المادة المتخثرة باستخدام الكحول اذ كان الناتج محلولا ارجوانيا له امكانية التصبيغ وله صفة المقاومة للغسل، ثم توالت الاكتشافات التي دعمت باكتشاف التركيب الجزيئي للبنزين من قبل (كيكول) عام 1865 وفي بداية القرن العشرين فان الصبغات الصناعية حلت محل الصبغات الطبيعية بشكل كامل**[48].**

I-3-4. تصنيف الأصباغ

تُصنف الأصباغ عادة وفقًا للمجموعات الهيكلية أو الوظيفية واللون، وكذلك عن طريق الشحنة الأيونية عند الذوبان في محلول مائي. لأن التصنيف الأيوني للصبغة بقوة يؤثرعلى فعالية امتزاز الصبغة. كما هو مبين في الشكل (I-4)، يتم تصنيف الأصباغ إلى أصباغ أيونية(Ionic dyes) وغير أيونية(Non-ionic dyes). يتم تصنيف الأصباغ غير الأيونية بشكل إضافي إلى أصباغ الأحواض والأصباغ المشتتة، والأصباغ الأيونية الكاتيونية (القاعدية)، والأصباغ الأيونية (التفاعلية والمباشرة والحمضية). تسمى الأصباغ الكاتيونية (Cationic Dyes) أيضًا بالأصباغ القاعدية نظرًا لوجود أيونات موجبة في بنية جزيئاتها، الأصباغ القاعدية قابلة للذوبان في الماء ويمكن رؤيتها بشكل كبير في الماء حتى عند التركيز المنخفض للغاية (مثل أزرق الميثيلين). أما الأصباغ الأنيونية (Anionic dyes) فتحتوي على أيونات سالبة وذلك لوجود فائض من أيونات(OH^-) في محلول مائي، الأصباغ الأنيونية أيضا تذوب في الماء وتشمل الأصباغ الحمضية (مثل الميثيل الأحمر)، الأصباغ المباشرة(مثل الكونغو الأحمر)والأصباغ الفعالة (مثل الفعالة الزرقاء 4). أصباغ الأحواض (Vat dyes)وهي أصباغ غير أيونية لا تذوب في الماء (مثل الأحواض البرتقالية 28). الأصباغ المنتشرة(Disperse dyes) هي أيضا أصباغ غير أيونية وغير قابلة للذوبان في الماء (مثل الصبغة المنتشرة الحمراء)**[49][50].**

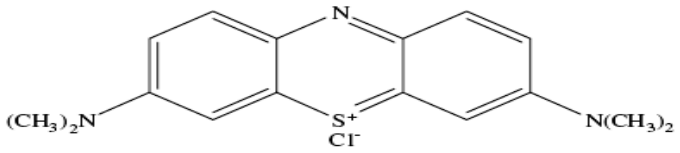


شكل (I-4): مخطط يوضح تصنيف الأصباغ[49].

I-3-5. أنواع الأصباغ

I-3-5-1. صبغة الميثيلين الأزرق

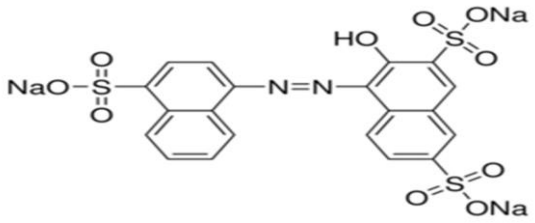
مركب كيميائي عطري Aromatic، صيغته الكيمائية $C_{16}H_{18}ClN_3S$. له استعمالات عديدة في مجالات كيمائية، بيولوجية. في درجة حرارة الغرفة مادة صلبة، مسحوق أخضر داكن عديم الرائحة، يعطى محلولا أزرق عندما يذاب في الماء. الصيغة المائية تحوى 3 جزيئات من الماء لكل جزئ من أزرق المثيلين**[51].** وهو صبغة كاتيونية قاعدية [3,9-bis dimethyl-aminophenazothionium chloride]إكتشفها (كارو)عام 1878 م (مشروع بكلوريوس في الهند) تستخدم بشكل شائع في مصانع النسيج، درجة الذوبان 100 - 110 م، الإمتصاص الاعظم 664nmعملي (665)**[48].** تركبتها الكيميائية موضحة في الشكل (5) **[10].**



الشكل رقم (I-5): التركيب الكيميائي لصبغةMethylene-Blue

I-3-5-2. صبغة الأماراث

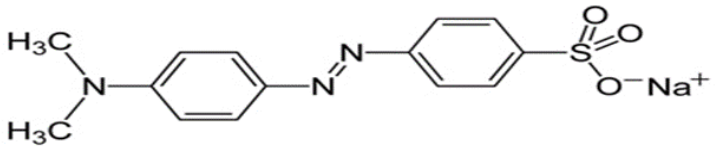
صبغة الأماراث (صوديوم 3-هيدروكسي-4-((4-سلفونافثالين-1-اول) ثنائي ازينل) نفثالين-2.7-ثنائي سلفونات) تستخدم وبشكل كبير في الصناعات النسيجية وهي صبغة ازو حمراء مسودة إلى الأرجواني تستخدم أيضا في صناعة الأغدية وتلوين مستحضرات التجميل، لكن منذ عام 1976 منع استخدامها في الولايات المتحدة الامريكية كملونات غذائية أو صناعة الأدوية حيث وجد أنها مادة مسلطنة. وهي صبغة ذائبة في الماء، لها إمتصاص أعظم عند الطول الموجي وهي صبغة أنيونية يمكن أن تستخدم لصباغة الأقمشة الطبيعية و الصناعية، الأوراق و تركيبها الكيميائي موضح بالشكل(6)**[52].**



الشكل رقم(I-6): تركيب صبغة الأماراث

I-3-5-3. صبغة الميثيل البرتقالي

الميثيل البرتقالي هو 4- [(4-diméthylamino) phényle diazényl] benzène sulfonâtes de Sodium، يطلق عليه أيضا C.1. حمض البرتقال 52. يتغير من الأحمر إلى البرتقالي-الأصفر عند الأس الهيدروجيني من 3.1 إلى 4.4. يتم تصنيعه عن طريق تفاعل حمض السلفونيك ونتريت الصوديوم. يقترن ملح الأيوني الناتج بهذه الطريقة مع ثنائي ميثيل الأنيلين**[45].** صبغ عضوي سام يستخدم كدليل في معايرات الحمض-القاعدة وهو عبارة عن مسحوق برتقالي اللون صيغته الكيميائية $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ و وزنه الجزيئي 327.34، وهو قابل للذوبان في الماء وغير قابل للذوبان في الكحول، تركيبها الكيميائي موضح بالشكل(7)**[53].**



الشكل رقم (I-7): التركيب الكيميائي لصبغة Methyl-Orange

I-3-5-4. صبغة البيزاثرين الزرقاء

Dinaphthol[2,3-a:2’,3’-h]phenazine-5,9,14,18(6H,15H)-tetraoneوهي من بين الأصباغ القائمة على أنثراكينون، صيغتها الكيميائية($C_{28}H_{14}N_2O_4$)، وزنها الجزيئي 442.10g/mol، عبارة عن مسحوق أخضرداكن يعطي لون أزرق عندما يذوب في الماء، تستخدم صبغة بيزاثرين الزرقاء بشكل كبير في مصانع النسيج لصباغة القطن و الصوف و الحرير. تركيبها الكيميائي موضح بالشكل (8)**[2].**

الشكل رقم (I-8): التركيب الكيميائي لصبغةBezathren-Blue

I-3-6. إستخدامات الأصباغ

المجالات الرئيسية لتطبيق الأصباغ هي كما يلي:

- في صناعة النسيج، الفراء والجلود.
- في صناعة البلاستيك.
- في صناعة البناء: الدهانات (الأصباغ).
- في صناعة الأدوية.
- في صناعة مستحضرات التجميل.
- في الصناعات الغذائية (ألوان الطعام).
- في مختلف الصناعات المستخدمة للوقود والزيوت.
- في المطبعة (حبر، ورق) **[41].**

I-3-7. مخاطر(سمية) الأصباغ

تأتي سمية الأصباغ من جهل الباحثين أو مستخدمي هياكلها الكيميائية التي تختلف من نوع إلى آخر. وكذلك تعليمات الإستخدام عند الإستخدام**[7]:**

I-3-7-1. السمية على صحة الإنسان:

- التسبب في تهيج الجلد والتهاب الجلد الأكزيمي.
- ردود فعل تحسسية.
- الإصابة بالسرطان والأورام البولية وخاصة الأورام الحميدة والخبيثة في المثانة.
- الربو والتهاب الأنف.
- اضطرابات الجهاز الهضمي: هضم مؤلم، غثيان، إسهال ويمكن أن يكون سبب تهيج الجلد، الأغشية المخاطية الرئوية والعينية وخاصة السرطان**[7].**

I-3-7-2. السمية على الأوساط المائية:

يؤدي إلى اضطرابات كبيرة في الآليات الطبيعية المختلفة الموجودة**[54]:**

- في النباتات (قوة التنظيف الذاتي للمجاري المائية، ومنع نمو النباتات المائية...إلخ).
- وفي الحيوانات (تدمير فئة من الأسماك والكائنات الدقيقة...إلخ).

I-4.طرق معالجة المياه الملوثة

لقد طبقت العديد من التقنيات لمعالجة التلوث الحاصل في مياه المخلفات الصناعية منها ما يمثل عمليات كيميائية واخري فيزيائية إن أغلب هذه التقنيات تمتلك محددات سلبية تحول دون إستعمالها حيث أن تطبيق قسم منها مكلف اقتصاديا أو ما ينتج منها مخلفات سامة**[55]**، ومن أهم الطرق المستخدمة لمعالجة المياه من الملوثة تتضمن :

- الترسيب.
- الترشيح.
- التحفيز الضوئي.
- التبادل الأيوني.
- الإمتزاز.

وقد وجد أن الإمتزاز أفضل من التقنيات الأخرى لإعادة استخدام المياه من حيث التكلفة الأولية، ومرونة التصميم وبساطته، وسهولة التشغيل وعدم الحساسية للملوثات السامة. إضافة لذلك فإن الإمتزاز لا ينتج مواد ضارة**[56].**

الجانب التطبيقي

الفصل الثاني: المواد والطرق المستخدمة

تمهيد

في هذا الجزء سنقوم بذكر خصائص الطين لمنطقة الوادي، ومن تم تتبع حركية إمتزاز صبغة البيزاثرين-الأزرق عليها وتسجيل القيم المثلى للعوامل المؤثرة (التركيز، الـPh ، درجة الحرارة، سرعة الرج) على كمية إزالة صبغة البيزاثرين من المحاليل المائية.

II-1. تحديد منطقة الطين المدروسة:

أخذت عينة الطين من منطقة سيدي راشد ببلدية سيدي عمران دائرة جامعة ولاية الوادي (**″46.73 ′ °33 شمالا و ″42.31 ′ °6 شرقا**) والموضحة في الشكل (II-1).

الشكل(II-1): موقع أخذ عينة الطين المدروسة

II-2. تحضير العينة:

من أجل إستخراج المواد المعدنية من التربة الطينية المأخودة تم إستعمال طريقة الماصة وهي طريقة متفق عليها والتي اقرها المؤتمر الدولى للزراعة حيث تعتمد في أساسها النظري على قانون ستوكس (stockes). يعتمد مبدأ هذه الطريقة على تقدير تغير تركيز المزيج عند عمق ثابت مع الزمن الـلازم (t) لسقوط حبيبة ما (s) على عمق (L) بإستخدام قانون ستوكس.

$$t = \frac{L}{36000.r^2} \quad \text{.....(1-II)}$$

حيث:

t: الزمن اللازم لسقوط الحبيبة بوحدة (Sec).

L: عمق سقوط الحبيبة من السطح (cm).

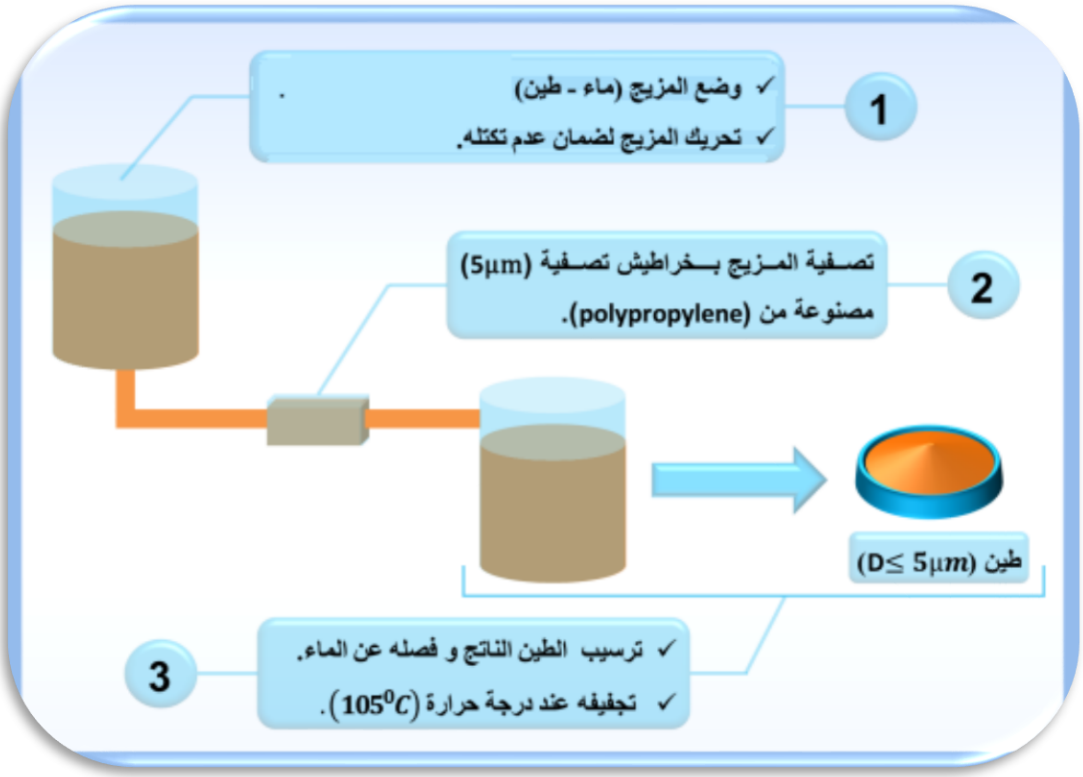
R: نصف قطر الحبيبة (cm).

تم حساب الزمن اللازم لسقوط آخر حبيبة نصف قطرها $1\mu m=10^{-4}cm$ على عمق 10cm فوجد 7 ساعات و 43 دقيقة وبالتالي فإنه بعد هذا الزمن كل الحبيبات قطرها أقل من 2µm تبقى عالقة في المحلول في العمق 10cm العلوي**[8]**.

II-3. فصل وتنقية الطين

II-3-1. مرحلة التصفية الأولية

إذابة كمية من الطين الخام في الماء ثم مُرر على التركيب أدناه يحتوي على خرطوشة قطر ثقوبها 5µm ثم يُترك الطين ليركد حتى يصبح المحلول شفاف، عندها يُسحب الماء، يُجفف الطين الراكد في مجفف عند 105C °. فنحصل على طين قطر حبيباته أقل من 5µm وفق المخطط التالي :



الشكل(II-2): التصفية الأولية[8].

II—23. مرحلة التصفية الثانوية

أ- نزع الكربونات :

1. نقوم بخلط 20 g من الطين مع 400Ml من الماء المقطر في بيشر سعته 1L.
2. ثم نضيف 40mL من محلول موقي (Ph=4.8 اسيتات الصوديوم 2M + محلول حمض الاسيتك 2M) .
3. التحريك باستخدام جهاز التحريك المغناطيسي، لمدة 24 ساعة.
4. بعد الإنتهاء من الرج تغسل التربة الطينية بالماء المقطر مرتين.

ب- نزع المركبات العضوية:

1. يوضع 20g من الطين الرطب بعد الإنتهاء من نزع الكربونات في بيشر.
2. ثم يُضاف له 60Ml من (6%) H_2O_2 مع الرج جيدا لمدة 10دقائق.
3. يُوضع البيشر على سخان مسطح عند درجة حرارة 80°C لمدة 5 دقائق مع الرج يلاحظ حدوث فوران وانطلاق غاز CO_2 نتيجة لأكسدة المواد العضوية ويُستدل على الإنتهاء بتوقف الفوران.
4. تغسل التربة الطينية بالماء المقطر مرتين.

ت- تنقية الطين:

1. يوضع الناتج في بيشر ثم يضاف له 500ml من الماء المقطر و10ml من محلول كالجون6% (هكسا ميتا فوسفات الصوديوم) مادة مشتتة مع الرج لمدة 10min.
2. يضاف الماء المقطر حتى الحجم 1L، يرج حتى التجانس التام وبعدها يسكب في مخبار مدرج سعته1L مع الحرص على تركه ثابتا دون تحريك.
3. عند الإنتهاء يسحب المزيج الطافي بواسطة ماصة عند عمق 10cm بعد زمن 7ساعة و43دقيقة.
4. نقوم بغسله بالماء المقطر عدة مرات للتخلص من الكلورير باستعمال الطرد المركزي 4500 rpm ويستدل على عدم وجود الكلورير بإستعمال نترات الفضة.
5. نجفف الطين في مجفف عند°C 105.

الشكل(II-3): التصفية الثانوية

II-4.مرحلة التنشيط

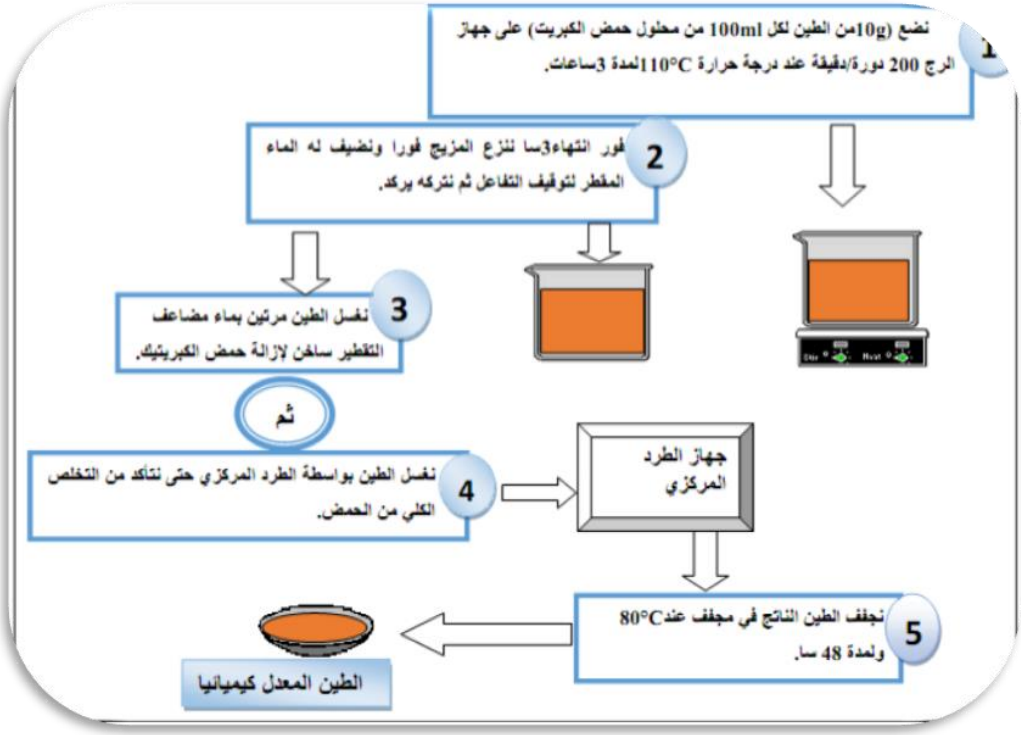
ملاحظة:

نظرا لجائحة كورونا وتوقف العمل في مخبرنا هذا العمل قام به فريق اخر تحت إشراف الأستاذ جمال عطية بجامعة الواد لهذا الموسم الجامعي.

بالنسبة لعملية التنشيط وحسب عدة دراسات سابقة، يوجد عدة مواد كيميائية تختلف حسب نوعها وتراكيزها، كما ذكرنا في الفصل الأول. تم نشيط الطين بحمض الكبريت (H_2SO_4) كما يلي:

تم تنشيط الطين بواسطة محلول حامض الكبريتيك، والذي يتراوح تركيزه من $0.25molL^{-1}$ إلى $5molL^{-1}$ ، عند درجات حرارة 25°C، 40°C و70°C، في النسب 10g من الطين لكل 100ml من المحلول لمدة 3 ساعات. ثم يتم فصل خليط الطين / الحمض عن طريق الطرد المركزي.

يتم غسل الطور الصلب مرتين بماء مضاعف التقطير الساخن لإزالة حمض الكبريتيك الزائد الذي يشرب سطحه الخارجي. ويجفف في فرن عند 80°C لمدة 48 ساعة، ويتم طحنه ثم تخزينه بعيدًا عن الرطوبة حتى وقت الإستخدام **[24]**.



الشكل(II-4): ألية التنشيط بحمض الكبريت

II-4-1. تقدير قيمة التبادل الكاتوني (CEC) للطين الطبيعي و المنشط

نقيس لكل عينة طين قيمة CEC باستعمال طريقة ازرق الميثيلين. نحضر 5 محاليل حجمها 50ml من ازرق الميثيلين بتركيز 150mg/l نضيف لكل منها 50mg من الطين نرج عند 350rpm وزمن 20min ثم نفصل الطين عن المحلول المتبقي بالطرد المركزي (عند 1500rpm ولمدة 5min) ثم نقيس Ce لكل عينة، وباستعمال العلاقة نحدد CEC كالتالي:

$$CEC=\frac{10(C0-Ce)50}{319.9\times50}\text{mmol/100g} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(2\text{-II})$$

II-5. دراسة إمتزاز صبغة النسيج على الطين

II-5-1. إختيار الصبغة:

تصنف صبغة البيزاثرين الزرقاء (**Bezathren-Bleu**) المستخدمة في هذه الدراسة كأصباغ أنثراكينون(**anthraquinone**) وقد تم توفيرها من شركة (SOITEX) بولاية تلمسان.

الجدول (II-1): بعض الخصائص الكيميائية لبيزاثرين الزرقاء

الاسم الكيميائي	**Bezathren-Bleu**
الصيغة الكيميائية	$C_{28}H_{14}N_2O_4$
الكتلة المولية	442.10 g/mol
البنية الجزيئية	**Bezathren-Blue**
الاسم النظامي	Dinaphthol [2,3-a:2,3-h] phenazine-5,9,14,18(6H,15H)-tetraone

II-5-2. تحضير المحاليل

أ- تحضير المحلول القياسي لصبغة البيزاثرين ـ الزرقاء:

تم تحضير محلول صبغة البيزاثرين الزرقاء القياسي بتركيز **(1000mg/l)** وذلك بإذابة **1g** من الصبغة في **1L** من الماء المقطر، ثم اعتمدنا على طريقة التمديد لتحضير محاليل قياسية حجمها 100ml وبتراكيز مختلفة تراوحت مابين (1-100 mg/L).

II-5-3. بناء منحني المعايرة:

تم قياس إمتصاصية محلول الصبغة القياسي بإستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية أحادي الشعاع بعد تثبيت الطول الموجي الأعظمي λ_{max}=600 nm وتغيير التركيز الإبتدائية للمحاليل الممددة ثم نقرأ الإمتصاصية (A) للحصول على منحنى المعايرة.

يتم رسم العلاقة بين الإمتصاصية والتركيز حيث يحسب تركيز الصبغة بوحدة (mg/L) وبعد معالجة النتائج بطريقة المربعات الصغرى Least square method تم إيجاد العلاقة الآتية:

Y= a X+b حيث **a: Intercept, b: Slope**

$$\text{Dye}\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) = \frac{\text{Abs}-\text{Intercept}}{\text{Slope}} \quad \text{.....(3-II)}$$

II-5-4. تعيين قيم نسبة الإمتزاز وكمية المادة المازه:

لإيجاد قيم نسبة الإمتـــزاز وكمية المادة المازه بمعرفـة تركيز الصبغة المتبقي بعد المعالجة بالرجوع إلى منحني المعايرة حسب المعادلات الآتية:

$$R\% = \frac{Ci-Ce}{Ci} \times 100 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4\text{-II})$$

$$q\left(\frac{mg}{g}\right) = (C0 - Ce).\frac{V}{m} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5\text{-II})$$

حيث:

q:السعة الوزنية للمادة الممتزة (mg/g).

C_0: التركيز الابتـدائي لـصبغة بوحـدة(mg/L).

C_e: التركيز النهائي لصبغة بوحدة (mg/L).

V : حجم محلول الصبغة (L).

m: وزن طين (g).

II-5-5. تعيين إيزوثارم الإمتزاز

تم استخدام معادلات ايزوثيرمات الإمتزاز لوصف العلاقة بين المواد الممتزة والسطح الماز ودراسة كفاءة الإمتزاز، واستخدمت في هذه الدراسة نموذجين من معادلات الإيزوتارم وهي (Freundlich) و (Langmuir) لوصف العلاقة بين الصبغة المستخدمة في الدراسة مع سطح الطين**[57][58].**

معادلة فراندليش (Freundlich Isotherm):

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6\text{-II})$$

معادلة لانغمير (Langmuir Isotherm):

$$C_e/q_e = C_e/q_{max} + 1/q_{max}\, k_L \ldots\ldots\ldots (7\text{-II})$$

$$R_L = 1/(1+K_L C_0) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8\text{-II})$$

II-5-6. حركية الإمتزاز

لقد تضمنت هذه الدراسة تطبيق كل من الخواص الحركية من شبه الرتبة الأولى وشبه الرتبة الثانية على بيانات الإمتزاز.

$$Ln(q_e - q_t) = - k_1 t + \ln(q_e) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9\text{-II})$$

$$t/q_t = (1/q_e)t + 1/k_2 q_e^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10\text{-II})$$

حيث q_e وq_t (mg / g) هي كميات الصبغة الممتزعند التوازن والوقت t على التوالي، k_1 و k_2 هما ثابت معدل الترتيب شبه الرتبة الأول (min-1) وشبه الرتبة الثانية (g / mg. min) **[59].**

يمكن حساب q_e و k_2 من رسم العلاقة البيانية بين t/q_t والزمن**[52]**، وبرسم العلاقة بين $\ln(q_e-q_t)$ و t يتم حساب قيمة كل من k_1.

II-5-7. نموذج الإنتشار داخل الجسيمات

تم تطبيق نموذج إنتشارWeber و Morris داخل الجسيمات لتحليل البيانات الحركية لشرح آلية الإنتشار كما تم التعبير عنها في المعادلة .

$$\mathbf{q_t = k_{id}\, t^{1/2} + C} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (11\text{-II})$$

حيث إن C هو التقاطع ويعكس تأثير طبقة الحدود. k_{id} هو ثابت معدل إنتشار الجسيمات. تم تحديد هذه الثوابت من مخطط q_t مقابل$t^{1/2}$ **[60].**

II-5-8. تعيين الدوال الترموديناميكية

شملت الدراسة حساب القيم الثرموديناميكية المتمثلة بقيمΔH، ΔGوΔS عند الإتزان باستخدام الطين إذ تم حساب قيمةΔH بإستعمال معادلة فانت هوف(Van't Hoff) من خلال رسم العلاقة بين ($\ln(k_d)$) و مقلوب درجة الحرارة(1/T) **[61][58][62].**

$$Ln\, k_d = (\Delta S°/R) - (\Delta H°/RT) \ldots\ldots\ldots (12\text{-II})$$

وتم حساب الـ(ΔG) و(ΔS) من المعادلتين :

$$\Delta G° = -RT \ln(K_d) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (13\text{-II})$$

$$\Delta S° = (\Delta H° - \Delta G°)/T \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (14\text{-II})$$

حيث، Rهو ثابت الغاز (8.314J/mol.K) ، Tهي درجة الحرارة المطلقة(K)، $\Delta H°$هو تغيرفي الأنتالبيا (J/mol)، $\Delta S°$هو تغير في الأنتروبيا (J/mol.K)، $\Delta G°$هو تغيير الطاقة الحرة(J/mol)، K هو معامل التوزيع لعملية الإمتزاز، ويمكن حسابه باستخدام المعادلة التالية:

$$K_d = (C_0-C_e)/C_e \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (15\text{-II})$$

C_0هو التركيز الأولي (mg/L)، C_eهو تركيز (mg/L) عند حالة توازن.

II-6. العوامل المؤثرة لعملية الإمتزاز بطريقة الدفعات للطين

تم إمتزاز صبغة من محاليلها المائية بطريقة الدفعات حيث100 mg من طين ككتلة أولية لكل 20mlمن محلول الصبغة وبعد الرج 350 rpmلفترات زمنية متغيرة، تم فصل الصبغة عن طريق استعمال جهاز الطرد المركزي بسرعة 3500 rpmلمدة 10minتم قياس إمتصاصية الراشح باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية عند الطول الموجي الأعظم(λ_{max}). ومنه حساب تركيز الصبغة المتبقي بالرجوع إلى منحني المعايرة.

II-6-1. دراسة تأثير تركيز الصبغة:

تمت دراسة التركيز الإبتدائي المختلفة للصبغة(من1mg/L إلى100 mg/L) بالخطوات التالية:

- نأخذ 100ml من محلول كل صبغة ثم توضع في كؤوس بيشر.
- في درجة حرارة و pH الوسط.
- بعد وزن 13كتل من الطين مقدار كل منها 100mg وضعت في كؤوس بيشر.
- وضع كؤوس البيشر فوق أجهزة الرج عند سرعة ثابتة مدة 30دقيقة.
- بعد إنتهاء مدة الرج توضع العينات في جهاز الطرد المركزي مدة 20دقيقة في سرعة دوران 350rpm.
- بعد إنتهاء مدة الطرد المركزي نقرأ الإمتصاصية عند الطول الموجي الأعظمي λ_{max}.

II-6-2. حساب زمن الرج:

تمت دراسة فترة الرج بنفس الخطوات السابقة مع تغير فترة الرج (10-190 min) وتثبيت تركيز الصبغة عند القيمة المثلى لكل العينات، وإبقاء الدالة الحامضية pH ودرجة حرارة على حالها.

II-6-3. دراسة تأثير الدالة الحامضية:

بنفس الخطوات السابقة يتم دراسة تأثير الدالة الحامضية باستعمال جهاز (pH mètre) على محلول صبغة بعد تثبيت أفضل تركيز وأفضل زمن وذلك ضمن مدى pH تراوح بين (2-12) حيث تم تغيير pH الصبغة بإستعمال محلول HCl المخفف ذي تركيز (0,01 M) أو محلول NaOH(0,01 M).

II-6-4. دراسة تأثير درجة الحرارة:

بنفس الخطوات السابقة مع تثبيت كل من تركيز الصبغة، زمن الرج، الـpH عند القيم المثلى تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على إمتزاز محلول وأجريت الدراسة في درجات الحرارة تراوحت ما بين (60-10 °C) باستعمال حمام مائي هزاز.

الفصل الثالث: مناقشة النتائج

تمهيد:

يتم في هذا الفصل دراسة نتائج تأثير استخدام الطين المحلي لولاية الوادي (المغيـــر) وكذا بعد تعزيز قدرته من خلال تنشيطه كيميائيا بواسطة حمض الكبريت H_2SO_4، من خلال تحديد الشروط المثلى لإزالة صبغة البيزاثرين **الزرقاء** من محاليلها المائية، ودراسة الحالة الثرموديناميكية والحركية لهذا التفاعل وإيزوثيرم الإمتزاز (لانغمير وفراندليش).

III-1. خصائص الطين المدروس :

تم تلخيص النتائج التي تم الحصول عليها من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للطين الخام المدروس في جدول(III-1) **[63].**

جدول (III-1) : الخصائص الفيز وكيميائية للطين المدروس

المكونات (%)	**الإيليت (Illite)**	62.0
	الكاولين (Kaolin)	27.0
	الكوارتز (Quartz)	11.1
متوسط قطر الجسيمات النانوية (A°)		541.974
مساحة السطح النوعي (m^2/g)		110.786
حجم المسام (cm/g)		72.061
قطر المسام (A°)		79.355
سعة التبادل الكاتيوني(mmol/100g)		20.416

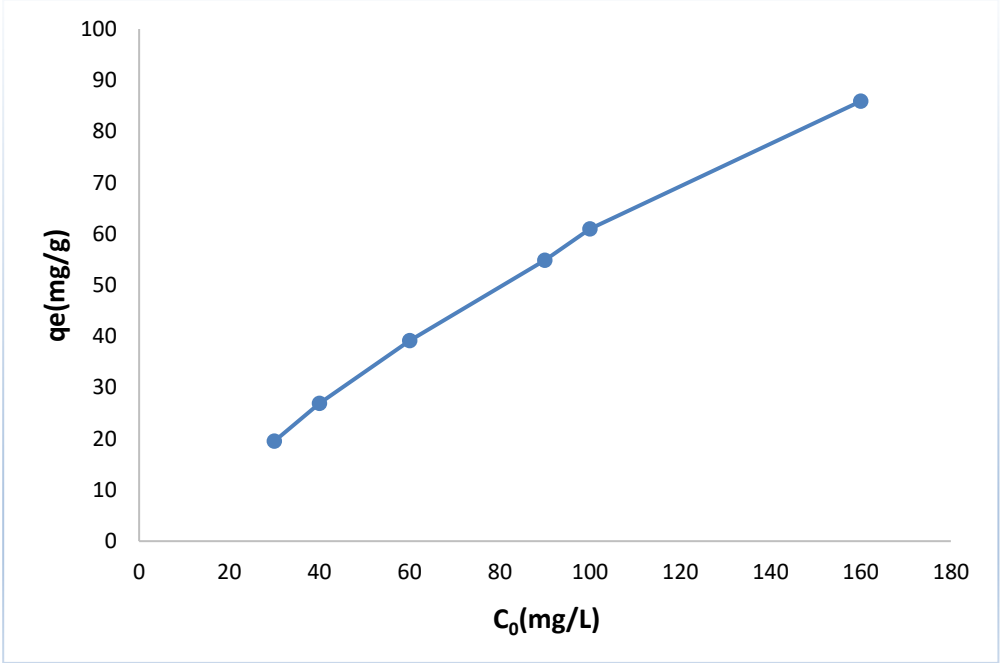
III-2. دراسة الإمتزاز بطريقة الدفعات للطين الخام

III-2-1. تأثير تركيز الصبغة:

تم دراسة تأثير تركيز الصبغة على نسبة الإمتزاز حيث استعملت تراكيز مختلفة من صبغة البيزاثرين الزرقاء والتي تراوحت ما بين (30-280 mg/l) عند حجم العينة 100ml بدرجة حرارة وحموضة الوسط وكتلة الطين المضافة 100mg وسرعة الرج 350rpm لمدة 30min.

ومن خلال النتائج المبينة في الشكل(III-3) لوحظ أن إمتزاز صبغة البيزاثرين الأزرق على الإيليت-كاولين الخام زاد مع زيادة تركيز الصبغة الأولي وتم الحصول على الحد الأقصى من الإمتزاز 160mg/L الموافق لـ 85.88 mg/g، وبالتالي فهو تركيز الصبغة المثالي للامتزاز، و هذا الشيء متوقع لأنه عند زيادة التركيز تزيد الأيونات الحرة الموجودة في المحلول وبالتالي يكون التنافس على الارتباط بين شحنات الصبغة والمواقع الفعالة المكونة لمادة الإمتزاز يكون أكبر وبالتالي الارتباط أسهل**[10]**.

بينما فسرت(Toor) معدل الإمتزاز المرتفع في فترة الإمتزاز المبكرة كان نظرًا لتوافر عدد كبير من المواقع الشاغرة مما أدى إلى زيادة تدرج التركيز بين مادة الإمتزاز في المحلول والإمتزاز على سطح الممتز**[21]**.



الشكل (III-1): تغيرات كميات امتزاز صبغة أزرق البيزاثرين بواسطة الطين الخام بدلالة التركيز.

وبمقارنة النتائج المتحصل عليها مع نتائج دراسة لفريق بحث 2019 (حمادة وناصري)، (شنوف وبوهريرة) على نفس الطين لصبغة البلور البنفسجي والمثيل البرتقالي فـكانت القيم المثلى للإزالة (40mg/L) و (60 mg/L) على التوالي**[64][29] .**

نلاحظ أن السعة القصوى للامتزاز (adsorption capacity) كانت 85.88 mg/g على الطين الخام. تشير هذه القيم إلى أن الطين الإيليت –كاولين الخام مادة ماصة فعالة في معالجة محاليل صبغة البيزاثرين-الأزرق. تتفوق قدرات الإمتزاز هذه نسبيًا على بعض المواد الممتزة الأخرى المذكورة في بعض الأبحاث الأخرى.

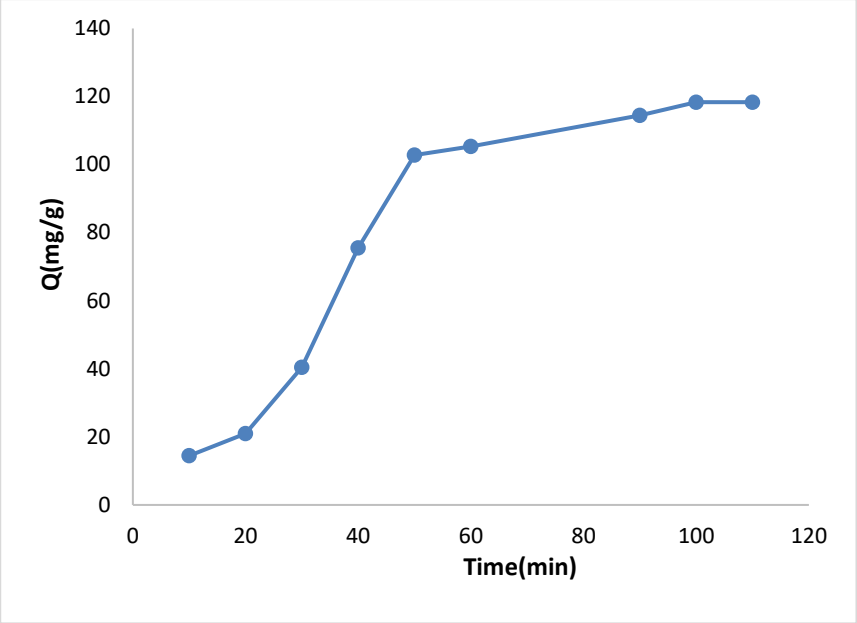
الجدول(III-2): قدرة إمتزاز عدة أصباغ من نفس العائلة مع بعض الممتزات.

الصبغة	الممتز	القيمة المثلى (mg/L)	كمية الإمتزاز mg/g	المرجع
الإيثيل البنفسجي	الكاولين	40	38	**[65]**
أحمر الكونغو	الكاولين الطبيعي	300	6	**[5]**
	نواة التمر الطرية	500	18	
الجنياطا البنفسجية	جذور Calotropis procera	500	12	
Remazole Bryant Green	الكيتين	242.6	32.4	**[66]**

للإشارة السعة القصوى للامتزاز (adsorption capacity) كانت 74,83 mg/g على نفس الطين الخام في معالجة محاليل صبغة البلورة البنفسجية **[64]**.

III-2-2. دراسة تأثير زمن التماس:

وفي نفس الشروط السابقة نقوم باختبار تأثير زمن التماس على كمية Bezathren-Blue على الطين الخام فقط نقوم بتثبيت التركيز الإبتدائي.



الشكل(III-2): تأثير زمن التماس على كميات إمتزاز صبغة أزرق البيزاثرين بواسطة الطين الخام

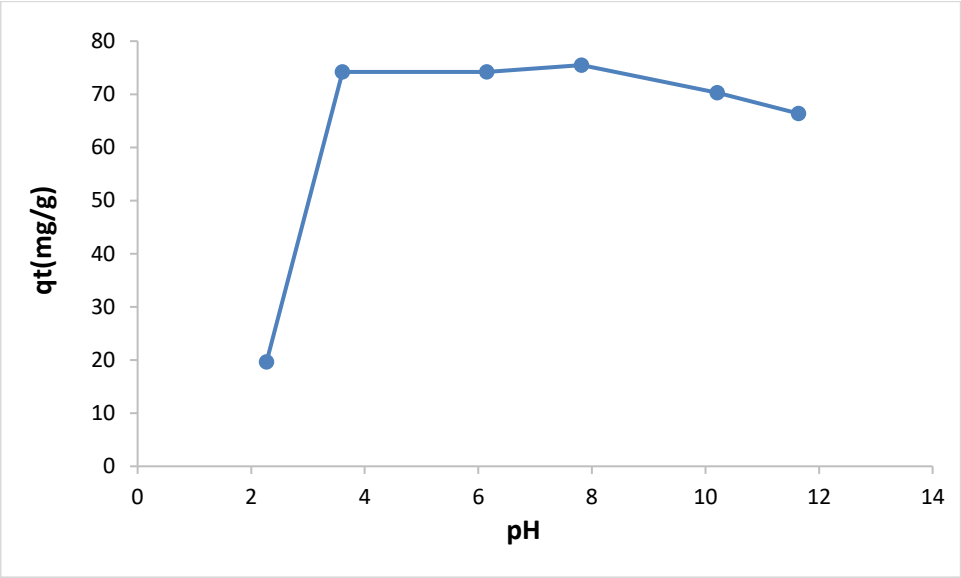
تظهر النتائج في الشكل (III-2) أن إمتزاز الصبغة يزداد مع زيادة الوقت، والوقت اللازم للامتزاز الأمثل لـ Bezathren-Blue كأقصى حد هو **100 min** الموافق لـ **118,35 mg/g**، ثم يميل إلى المحافظة على ثباته بعدها، حيث ذكرت **[21]** في دراستها التي بخصوص إمتزاز صبغة أحمر الكونغو على البنتونيت الخام بأنه تعزى الإزالة العالية نسبيًا للصبغة في البداية إلى توفر عدد كبير من المواقع الشاغرة لإمتزاز أحمر الكونغو.

في المقابل أجريت دراسات على أصباغ النسيج الأنيونية، أظهر Nylomine Green و Bezanyl Red و Bezanyl Yellow على طين جبل دباغ والكاولين الأمازيغي والبنتونيت أن وقت التوازن متطابق تقريبًا لجميع الحركات التي تم إجراؤها ويتراوح بين 120 و150 دقيقة **[1]**.

للإشارة نجد أن فريقي بحث 2019 وجدوا أن الوقت اللازم للإمتزاز الأمثل لصبغة البلورالبنفسجي والمثيل البرتقالي على نفس الطين الخام كانت أقل بكثير حيث قدرت ب 30 دقيقة**[64][29]**.

III-2-3. دراسة تأثير درجة الحموضة :

لمعرفة تأثير درجة الحموضة، قمنا بمزج أوزان من الطين (100mg) في أحجام (100ml) من محلول الصبغة بتركيز160mg/L. تم الإمتزاز بقيم حمضية مختلفة (11,64 -2,27)، إن إضافة HCl أو NaOH يجعل من الممكن ضبط الأس الهيدروجيني، مع الرج بسرعة 350 دورة في الدقيقة لـ100 دقيقة.



الشكل(3-III): تأثير درجة الحموضة على كميات إمتزاز صبغة أزرق البيزاثرين بواسطة الطين الخام

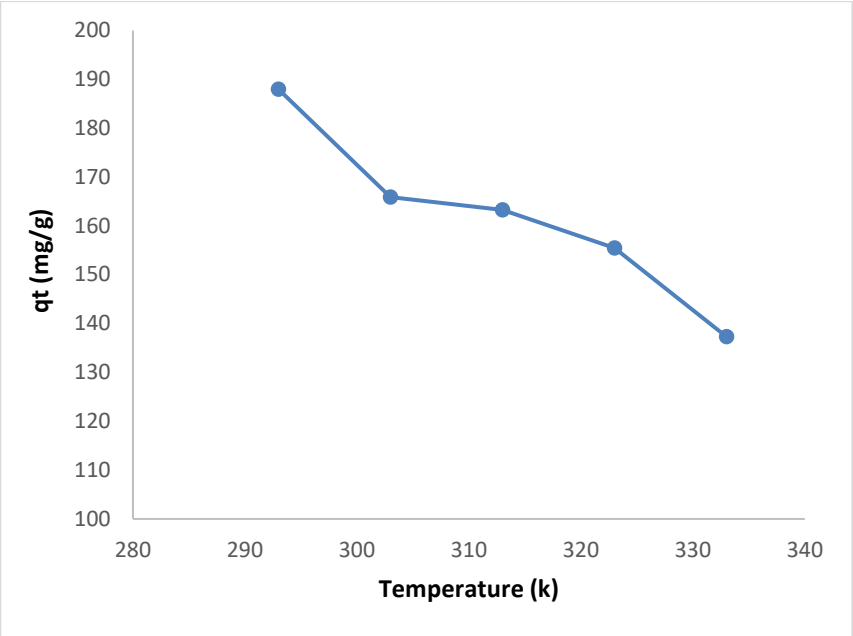
من خلال المنحنى البياني نلاحظ العلاقة العكسية للمعاملات، حيث يلاحظ أن إمتزاز الطين للصبغة ارتفع عند الأس الهيدروجيني بين 2 و 8 ليصل كحد أقصى لـ 75,49 mg/g عند pH= 7,82 ثم ينخفض مع زيادة درجة الحموضة، لتصل إلى قيمة 66,40 mg/g عند pH= 11,64، في نفس السياق فسرت (Zen) زيادة كمية إمتزاز الصبغة بأنـه عند درجة الحموضة المنخفضة ، يزداد تركيز أيونات H^+ في النظام المائي ويكتسب سطح طين KT2 شحنة موجبة عن طريق إمتصاص أيونات H^+، تعمل المواقع السطحية المشحونة إيجابياً على طين KT2 على تعزيز إمتزاز الصبغة الأنيونية بسبب الجذب الكهروستاتيكي، مما يؤدي إلى زيادة إمتزاز الصبغة**[1]**.

من جهة أخرى أرجعت(Bouazza) الانخفاض في الإمتزاز إلى التركيز العالي والحركة العالية لأيوناتH^+ التي يتم إمتصاصها بشكل تفضيلي أكثر من أيونات الامتزازات**[14]**.

للإشارة السعة القصوى للامتزاز (adsorption capacity) كانت عند pH= 6.40 على نفس الطين الخام في معالجة محاليل صبغة البلور البنفسجي **[64].**

III-2-4. دراسة تأثير درجة الحرارة:

من أجل دراسة تأثير درجة الحرارة على إمتزاز صبغة Bezathren-Blue، قمنا بتثبيت التركيز، الأس الهيدروجيني وزمن التماس مع تغير درجات الحرارة التي كانت بين 20 و60 درجة مئوية.



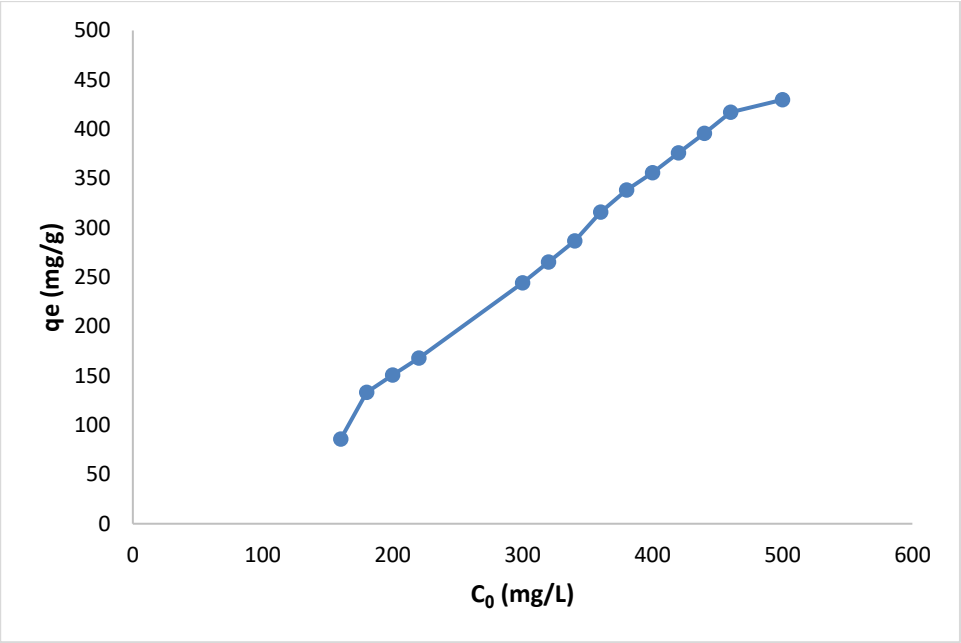
الشكل(III-4): تأثير درجة الحرارة على كميات إمتزاز صبغة أزرق البيزاثرين بواسطة الطين الخام

وفقا للنتائج الواردة في المنحنى فإننا نلاحظ انخفاض في الإمتزاز كلما ارتفعت درجة الحرارة من 188mg/gعند درجة حرارة293K إلى137.31mg/gعند333K مسجلا بذلك أقل كمية إمتزاز، حيث عللت(Bouazza)ذلك بأن عملية إمتزاز الممتزات على الطين طاردة للحرارة**[14]**. وقد أظهر فريق بحث سنة 2019 (حمادة و ناصري)(شنوف وبوهريرة) أعلى نسبة على التوالي عند 286.28K و323K**[64]** و**[29]**.

III-3. دراسة الإمتزاز بطريقة الدفعات للطين المُنشط

III-3-1. تأثير تركيز الصبغة:

تم دراسة تأثير تركيز الصبغة على نسبة الإمتزاز حيث استعملت تراكيز مختلفة من صبغة البيزاثرين الزرقاء والتي تراوحت ما بين(160-500 mg/l) عند حجم العينة100ml في درجة حرارة وحموضة الوسط وكتلة الطين المضافة 100mgوسرعة الرج350 rpmلمدة30min.



الشكل(III-5): تأثير التركيز على كميات إمتزاز صبغة أزرق البيزاثرين بواسطة الطين المنشط

يشير المنحنى إلى أن الكمية الممتزة تزداد مع زيادة التركيز الأولي، لتثبت تقريبا عند قيمة إمتزاز429.78mg/g بتركيز500mg/L مسجلة بذلك السعة القصوى للامتزاز، كما يظهر المنحنى زيادة سريعة إلى حد ما في قدرة الاستبقاء في منطقة التركيزات المنخفضة. تستمر قدرة الربط في الزيادة مع زيادة التركيز الأولي مما يشير إلى تفاعل قوي بين الطين المنشط والكاتيونات، ترجع هذه الزيادة إلى زيادة عدد مولات أيونات المعادن التي تدفع توازن الإمتزاز نحو تكوين المزيد من المجمعات المعدنية في المرحلة الصلبة (مبدأ لاشتياليه) ثم هناك نقطة تشبع، تعكس تشبع المواقع النشطة المشاركة في عملية الإمتزاز**[7].**

نلاحظ أن السعة القصوى للامتزاز (adsorption capacity) حيث كانت429,78 mg/g بالنسبة للطين المُنشط وهي أكثر3,25مقارنة بالطين الخام. تشير هذه القيم إلى أن الطين الإيليت–كاولين المُنشط مادة مازة فعالة في معالجة صبغة البيزاثرين-الأزرق من محاليلها المائية.

للإشارة السعة القصوى للامتزاز (adsorption capacity) لـبحث (Belbachir) كانت mg/g 35.08 على بنتونيت-الصوديوم في معالجة محاليل نفس الصبغة**[7]**.

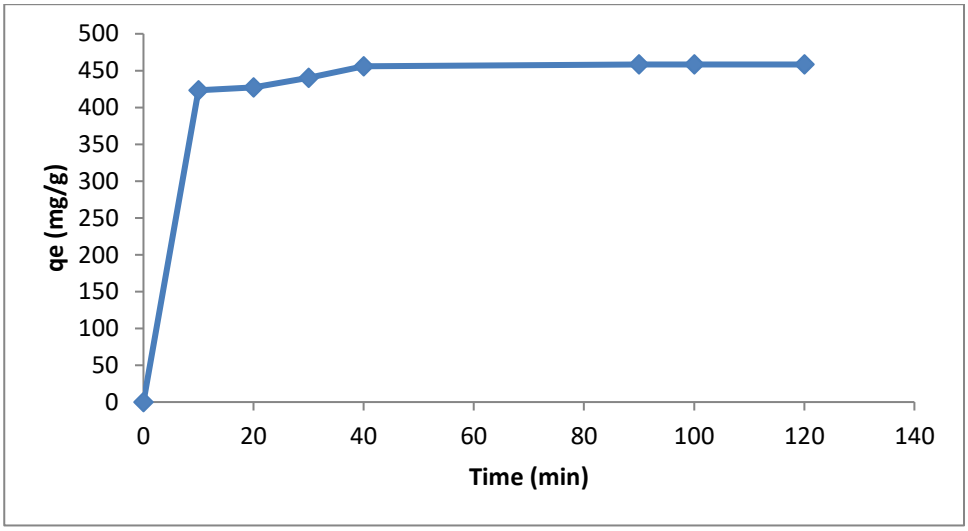
تفوق قدرات الإمتزاز على بعض المواد الممتزة الأخرى المذكورة في بعض الأبحاث الأخرى.

الجدول(III-3): قدرة إمتزاز عدة أصباغ من نفس العائلة مع بعض الممتزات.

الصبغة	الممتز	C(mg/L)	Qe(mg/g)	المرجع
البيزاثرين - الأخضر	بنتونيت الصوديوم	500	32.88	[7]
البيزاثرين - الأحمر		500	48.52	
أحمر الكونغو	كاولين معدل بواسطة CTAB	300	25	[5]
	كاولين معدل بواسطة APTES	300	22	

III-3-2. دراسة تأثير زمن التماس:

وفي نفس الشروط السابقة نقوم باختبار تأثير زمن التماس على كمية Bezathren-Blue على الطين المنشط فقط نقوم بتثبيت التركيز الإبتدائي.



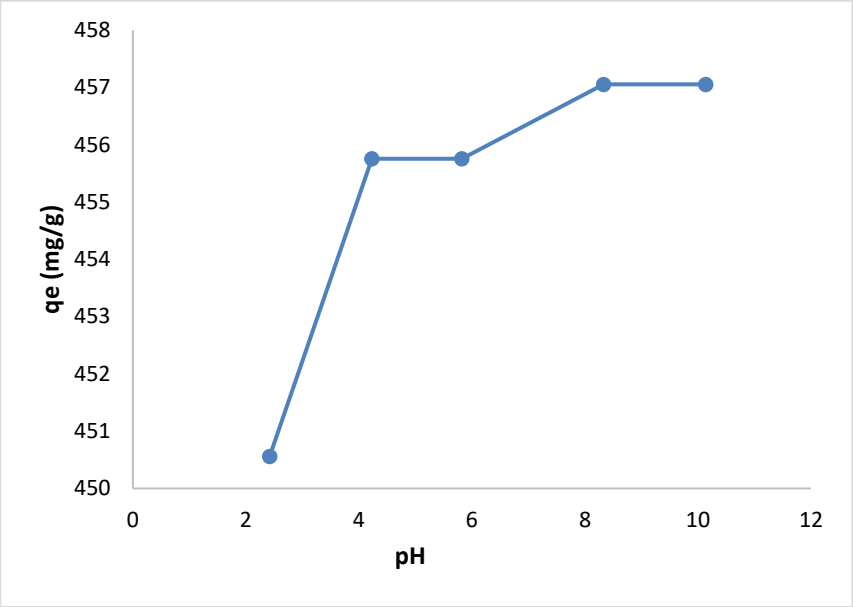
الشكل(III-6): تأثير زمن التماس على كميات إمتزاز صبغة أزرق البيزاثرين بواسطة الطين المنشط

تظهر النتائج في المنحنى تزايدا سريعا في كمية الإمتزاز مع زيادة وقت التماس، حيث سجل أعلى قيمة عند الدقيقة 90 بكمية امتزاز قدرت بـ458.35mg/g ليثبت عند هذه القيمة، وبذلك يمكننا أخذها كقيمة

مثلى لزمن التماس، وهذا راجع للعلاقة الطردية بين سرعة تشبع مواقع الإمتزاز في الطين وحجم جزيئات الصبغة حسب (**Belbachir وMakhoukhi**)آخذين بعين الاعتبار اختلاف نوع الطين. حيث كان الوقت الأقصى اللازم لإمتزاز بنتونيت الصوديوم لنفس الصبغة هو 15 دقيقة (47.80%، 5.334mg/g)**[2].**

III-3-3. دراسة تأثير الدالة الحامضية:

من أجل دراسة هذا التأثير، يتم تحضير محاليل صبغة عند درجة حموضة مختلفة، ودرجة حرارة الوسط مع تثبيت باقي العوامل عند القيم المثالية على جهاز الرج المغناطيسي بسرعة 350 دورة في الدقيقة.

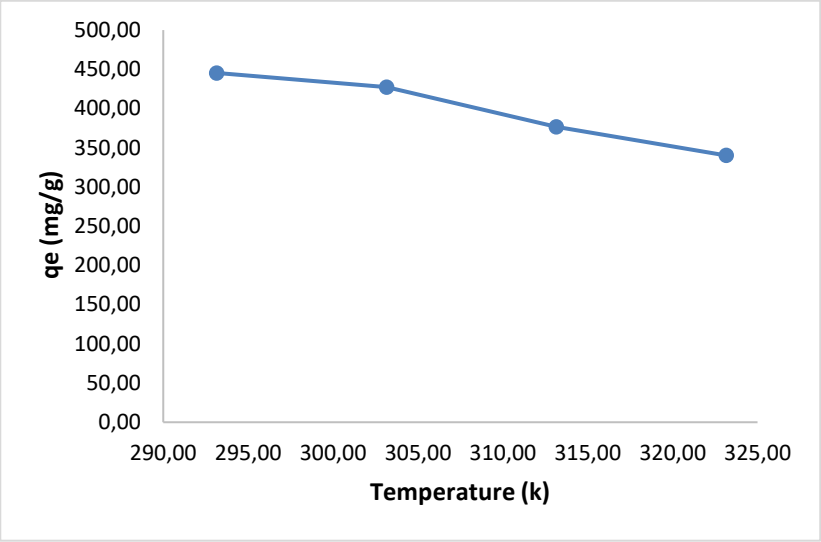


الشكل(III-7): تأثير درجة الحموضة على كميات إمتزاز صبغة أزرق البيزاثرين بواسطة الطين المنشط

أظهرت النتائج المتحصل عليها أن الإمتزاز يصل إلى الحد الأقصى عند الرقم الهيدروجيني 8.33، ويكون منخفضا إذا كان الأس الهيدروجيني أقل من ذلك. يمكن تفسير ذلك بحقيقة أنه عند قيم الأس الهيدروجيني الأولية المنخفضة، فإن سطح الممتزات محاط أيضًا بأيوناتH^+ مما يقلل من تفاعل الإمتزاز مع مواقع الممتزات. لذلك قد يكون الانخفاض في معدل الإمتزاز عند قيم حموضة منخفضة بسبب التركيز العالي والحركة العالية لأيونات H^+ التي يتم إمتصاصها بشكل تفضيلي أكثر من أيونات الإمتزازات. كلما زاد الرقم الهيدروجيني، تصبح المساحة الكلية للامتزاز سلبية، مما يزيد من الإمتزاز في نطاق الأس الهيدروجيني6و8**[41].** في حين تم الحصول على حيث كان الحد الأقصى اللازم لإمتزاز بنتونيت الصوديوم لنفس الصبغة عند pH= 2.35 بنسبة 100%**[7].**

III-3-4. دراسة تأثير درجة الحرارة:

تم اجراء التجارب في درجات حرارة مختلفة للمحلول تتراوح ما بين 20و 50 درجة مئوية تم التسخين مع تثبيت باقي العوامل عند القيم المثالية.



الشكل(III-8): تغيرات كميات إمتزاز طين الإيليت -كاولين المنشط لصبغة البيزاثرين-الأزرق بدلالة درجة الحرارة

من المهم أن نلاحظ الإنخفاض المسجل في كميات الإمتزاز كلما ارتفعت درجة الحرارة، وبذلك تكون أقصى قيمة مسجلة كقيمة مثلى عند 293k بكمية قدرت بـ 445.36mg/g. عندما يكون الإمتزاز ناشرا للحرارة، تنخفض الكمية الممتزة عند زيادة درجة الحرارة**[41].**

للإشارة فإن أقصى قيمة سجلت لإمتزاز بنتونيت الصوديوم لنفس الصبغة كانت 3mg/gعند 293k**[7].**

III-4. دراسة حركية و إيزوثارم و الدوال الثرموديناميكية للطين الخام المُنشط

III-4-1.حركية الإمتزاز:

من الجدول (III-4) نلاحظ أن نموذج شبه الرتبة الثانية في تجربة طين الإيليت -كاولين المُنشط قدم لنا أفضل معامل ارتباط (R^2=0.999) في حين تجربة طين الإيليت -كاولين الخام أعطى معامل ارتباط (R^2=0.944).

إضافة الى هذا نجد تقارب في كمية الإمتزاز النظرية والتجريبية لتجربة طين الإيليت -كاولين الخام والمُنشط على التوالي ($q_{e(cal)}$=142.85 ، $q_{e(exp)}$=118.35; $q_{e(cal)}$=500 ، $q_{e(exp)}$=458.35)، ومنه نستنتج أن نموذج شبه الرتبة الثانية أكثر ملائمة لوصف حركية الإمتزاز لصبغة بيزاثرين الأزرق على سطح طين الإيليت -كاولين الخام وطين الإيليت -كاولين المُنشط بـH_2SO_4 مقارنة بنموذج شبه الرتبة الأولى.

إن المطابقة مع شبه المرتبة الثانية يؤكد أن الإمتزاز فيزيائي **[52].**

الجدول(III-4): قيم ثوابت نموذج شبه الدرجة الأولى والثانية لمحلول صبغة bezathren-blue على سطح طين الإيليت -كاولين الخام والمنشط

Pseudo-first order				
	$q_{e\,(exp)}$ mg/g	$q_{e\,(cal)}$ mg/g	$K_1(min^{-1})$	R^2
Raw Illite –Kaolin (الطين الإيليت -كاولين الخام)	118.35	68.3745	0.013	0,659
Activated Illite – Kaolin (الطين الإيليت -كاولين المُنشط)	458.35	121.389	0.013	0,797
Pseudo-second order				
	$q_{e\,(exp)}$ mg/g	$q_{e\,(cal)}$ mg/g	K_2 (g /mg.min)	R^2
Raw Illite – Kaolin (الطين الإيليت -كاولين الخام)	118.35	142.85	0,00028	**0,944**
Activated Illite – Kaolin (الطين الإيليت -كاولين المُنشط)	458.35	500	0,002	**0,999**

III-4-2.حساب الدوال الثرموديناميكية:

من خلال الجدول (III-5) عند إمتزاز صبغة البيزاثرين الزرقاء على السطحين طين الإيليت -كاولين الخام وطين الإيليت -كاولين المُنشط. نلاحظ من النتائج الثرموديناميكية للامتزاز أن قيم ΔH هي أقل من (40kJ/mol) مما يدل على أن القوى المسؤولة عن ارتباط الأصباغ على سطح الطين ذات طبيعة فيزيائي **[55]**، كذلك تشير النتائج إلى أن العملية ناشر للحرارة (Exothermic process) إذ أن قيم ΔH سالبة، وهذا دليل على وجود عملية الإمتصاص فضلا عن عملية الإمتزاز إذ بزيادة درجة الحرارة تنتشر الجزيئات الممتزة على السطح داخل المسام وتزداد سرعة انتشارها. وأن القيم السالبة ΔG تشير إلى تلقائية الإمتزاز (Non Spontaneous)، أما القيم السالبة لـ ΔS تشير إلى أن الجزيئات الممتزة تنتظم على سطح الماز نتيجة الارتباط به أكثر مما هو عليه داخل الطور السائل إذ تترتب على السطح في مواقع وقنوات محددة وتأخذ نسقا محددا**[67]**.

الجدول(III-5): قيم الدوال الترموديناميكية (ΔH°، ΔG°، ΔS°) لمحلول صبغة bezathren-blue على سطح طين الإيليت -كاولين الخام والمنشط

	ΔH° (KJ/mol)	ΔG° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol)
Raw Illite – Kaolin **(الطين الإيليت -كاولين الخام)**	-19.50	-1.884	-55.78
Activated Illite – Kaolin **(الطين الإيليت -كاولين المُنشط)**	-23.5	-8,62	-48.28

وعند المقارنة بين السطحين طين الإيليت -كاولين الخام وطين الإيليت -كاولين المُنشط لقيم النتائج الثرموديناميكية (ΔS°، ΔG°، ΔH°). نجد أن سطح طين الإيليت -كاولين الخام يحتوي على قيم أكبر من التي على سطح طين الإيليت -كاولين المُنشط وبالتالي سطح طين الإيليت -كاولين الخام هو الأنسب في عملية إمتزاز صبغة بيزاثرين.

III-4-3. إيزوثارم الإمتزاز:

من الجدول(III-6) يمكن ملاحظة أن معامل الارتباط لإيزوثارم **Langmuir (R^2=0,966)**أقل من معامل الارتباط لإيزوثارم **Freundlich (R^2=0,980)** وهذا يشير أن هذا الأخير أكثر ملائمة لوصف إيزوثارم إمتزاز صبغة أزرق البيزاثرين على سطح طين الإيليت- كاولين الخام في ظروف العمل لدينا.

تؤكد هذه النتائج إلى أن آلية إمتزاز الصبغة على سطح طين الإيليت- كاولين الخام هو عبارة عن إمتزاز متعدد الطبقات **[68].**

الجدول(III-6): قيم ثوابت Langmuir وFreundlich لصبغة Bezathren-blue على سطح طين الإيليت -كاولين الخام والمنشط

	Langmuir				Freundlich		
	$q_{max\ (cal)}$ (mg/g)	R_L	K_L(L/mg)	R^2	n	K_f	R^2
Raw Illite – Kaolin (الطين الإيليت -كاولين الخام)	500	0,90	0,0046	0,966	1,35	3,83	**0,980**
Activated Illite – Kaolin (الطين الإيليت -كاولين المُنشط)	333,33	5.823	2.1006	**0,997**	0.335	738.7799	0,984

بينما لاحظنا أن معامل الارتباط لإيزوثارم **Langmuir(R^2=0,997)** أعلى من معامل الارتباط لإيزوثارم **Freundlich(R^2=0,984)** وهذا يشير إلى أن إيزوثارم**Langmuir** أكثر ملائمة لوصف إيزوثارم إمتزاز صبغة ازرق البيزاترين على سطح طين الإيليت- كاولين المُنشط في ظروف العمل لدينا. تؤكد هذه النتائج إلى أن آلية إمتزاز الصبغة على سطح طين الإيليت- كاولين المنشط تتم عبر طبقة واحدة**[68].**

تم حساب قيم ثوابت فراندلش K_f (adsorption capacity) وكانت قيمة (K_f) على سطح الطين المُنشط أكبر من الطين الخام وهذا يعنى أن سعة الإمتزاز لصبغة البيزاثيرين-الأزرق تكون أحسن على الطين المُنشط. كما تم حساب قيمة n (Coefficient adsorption) وكانت ألفة إمتزاز صبغة البيزاثيرين-الأزرق على الطين الخام على البقاء في المذيب أفضل ما تمتز على السطح أكبر ما هي عليه للطين المُنشط.

من جهة أخرى تم حساب ثوابت لانغمير R_L من خلال التجربة وجد أن قيمة (R_L)على سطح الطين المُنشط (R_L=5.823)اعلى من سطح الطين الخام(R_L=0.90) مما يدل على أن الإمتزاز يكون أفضل على سطح الطين المُنشط. أيضا تم حساب K_L وكانت قيمة (K_L)على سطح الطين المُنشط (K_L=2.100) أعلى من سطح الطين الخام (K_L=0.0046) مما يدل على أن ثابت الإمتزاز عند الإتزان لإمتزاز صبغة البيزاثيرين-الأزرق تكون أفضل على الطين المُنشط.

وتم حساب q_{max} (adsorption capacity) قدرة الإمتزاز القصوى للطين الخام التي تم العثور عليها نظريًا q_{max} = 333,33 mg/g أكبر من تلك الموجودة تجريبيًا عند 118.35 mg/g. أما بالنسبة للطين المُنشط فكانت نظريًا q_{max} = 500 mg/g قريبة من تلك الموجودة تجريبيًا عند 458.35 mg/g.

III-4-4. نموذج الإنتشار داخل الجسيمات

عند التدقيق في النتائج المدرجة أعلاه في الجدول (III-7) يمكن الوصول إلى أن في التجربتين على سطح طين الخام والطين المُنشط تكون قيم C معتبرة. أي لم يكن التقاطع C صفرًا، فسيتم الإنتشار الخارجي في عملية الإمتزاز بالإضافة إلى الإنتشار داخل الجسيمات**[60].**

أيضا قيم (K_i) معتبرة، حيث أن القيم العالية لـ (K_i) تعطي توضيحا على أن هناك تعزيز في سرعة الإمتزاز وأن عملية الإمتزاز هي عملية إنتشار مسيطر عليها **[69]**. فقد كانت قيمة (K_i)على سطح الطين المُنشط قليلة بالمقارنة مع التي على سطح الطين الخام وهذا يشير إلى إنخفاض سرعة إنتشارها على دقائق الجسيمات، وأن الأفضل إنتشارا يكون على الطين الإيليت -كاولين الخام.

ومن جهة أخرى نلاحظ أن معامل إرتباط (R^2=0,969)على سطح الطين الإيليت -كاولين المُنشط أكبر من معامل إرتباط (R^2=0,922)على سطح الطين الإيليت -كاولين الخام، مما يدل على أن سطح الطين الإيليت -كاولين المُنشط الأفضل إنتشارا داخل الجسيمات.

الجدول (III-7): قيم ثوابت نموذج الإنتشار لمحلول صبغة bezathren-blue على سطح طين الإيليت -كاولين الخام والمنشط

	k_i (mg/(g.(min^{½}))	C (mg/g)	R^2
Raw Illite – Kaolin (الطين الإيليت -كاولين الخام)	16,81	48,86	0,922
Activated Illite – Kaolin (الطين الإيليت -كاولين المُنشط)	5,35	406,58	0,969

خلاصة عامة

خلاصة

تضمن البحث دراسة إمتزاز صبغة البيزاثرين الزرقاء في وسط مائي بواسطة طين من نوع الإيليت-كاولين الخام والمُنشط بطريقة الدفعات. حيث تعتمد هذه الطريقة على إمتزاز الصبغة على الطين، ومن المعروف أن كفاءة عملية الإمتزاز تعتمد على خواص كلا من السطح الماز والمادة الممتزة. إذ اننا قمنا أولا بتحضير عينة الطين للحصول على معادن طينية قطر حبيباتها2µm، ثم قمنا بمعالجة جزء منها بـH_2SO_4 . ثانيا التحليل الكمي لصبغة البيزاثرين الزرقاء الذي تمت متابعته بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، قد تم تحديد أفضل ظروف الإمتزاز من خلال تغيير العوامل الفيزيائية والكيميائية المختلفة وهي: تركيز الصبغة، درجة الحموضة، وقت المزج، درجة الحرارة. يتم وصف الإمتزاز بشكل جيد من خلال نموذج لانغمير، فراندليش. ويتم وصف النتائج الحركية بشكل أفضل من خلال نموذج الدرجة الأولى الزائفة، الدرجة الثانية الزائفة. كما دراسة ثيرموديناميكة الإمتزاز ونموذج الإنتشار وقد أظهرت النتائج أن قيم الشروط المثلى التي تعطي أحسن نسبة للإمتزازكالتالي:

- **بالنسبة لـطين الإيليت-كاولين الخام**
  - ✓ تركيز الصبغة 160mg/lبكمية إزالة للصبغة قدرت بـ 85.88 mg/g
  - ✓ زمن التماس100minبكمية إزالة للصبغة قدرت بـ 118,35 mg/g
  - ✓ قيمة الـ pH=7.82بكمية إزالة للصبغة قدرت بـ 75,49 mg/g
  - ✓ درجة الحرارة 293K بكمية إزالة للصبغة قدرت بـ 188mg/g
- **بالنسبة لـطين الإيليت-كاولين المُنشط**
  - ✓ تركيز الصبغة 500mg/l بكمية إزالة للصبغة قدرت بـ 429.78mg/g
  - ✓ زمن التماس90min بكمية إزالة للصبغة قدرت بـ 458.35mg/g
  - ✓ قيمة الـ pH= 8.33 بكمية إزالة للصبغة قدرت بـ 457.05mg/g
  - ✓ درجة الحرارة 293k بكمية إزالة للصبغة قدرت بـ 445.36mg/g
- بينت النتائج أن حركية إمتزاز صبغة البيزاثرين الزرقاء على سطح طين الإيليت الخام والمُنشط تتبع نموذج شبه الرتبة الثانية (R^2=0.944) و(R^2=0.999) على التوالي، وأيضا أن انتشار الجزيئات داخلي خارجي على سطح طين الإيليت-كاولين المُنشط والخام.
- أوضحت النتائج أن إيزوثارم لانغمير أكثر ملائمة لوصف إمتزاز صبغة البيزاثرين الزرقاء على سطح طين الإيليت المُنشط مع معامل الارتباط أعلى(R^2=0.997)، وايزوثارم فراندليش أكثر ملائمة لوصف إمتزاز صبغة البيزاثرين الزرقاء على سطح الإيليت-كاولين الخام مع معامل الارتباط أعلى(R^2=0.980).

- كما أن النتائج الثرموديناميكية ($\Delta H°$، $\Delta G°$، $\Delta S°$) على سطح الإيليت-كاولين المُنشط والخام، والتي أعطت القيم (23.5-، 8.62-، 48.8-) و(19.50-، 1884-، 55.78-) على التوالي، ودلت نتائجها على أن عملية الإمتزاز ناشرة للحرارة تتبع هذه العملية آلية الإمتزاز الفيزيائي، تلقائية الإمتزاز وأن الجزيئات الممتزة تنتظم على سطح المازة وذلك على السطحين المُنشط والخام.

ومن خلال كل ما سبق يمكن القول أن نتائج الدراسة المتحصل عليها لطين الإيليت-كاولين المُنشط كانت أفضل إزالة من طين الإيليت-كاولين الخام.

الإقتراحات والتوصيات

- ✓ إستغلال الطين الطبيعي كونه موردا طبيعيا رخيص الثمن ومتوفر وغير مكلف وله نتائج جيدة في إزالة الملوثات دون ضرر.
- ✓ تحسين خصائص الطين وذلك من خلال دراسة تغيير خصائصه الفيز وكيميائية بواسطة تنشيطه كيميائيا أو فيزيائيا مما يزيد في سطحه النوعي وبالتالي زيادة في كمية المادة المُمتزة.
- ✓ محاول تحفيز هذا الطين باستخدام محاليل أخرى غير العضوية (حمض الفوسفوريك، والنيتريك) أو العضوية (الأستيرون، الأكساليك واللاكتيك)
- ✓ استخدام طين المنشط في معالجة مياه فضلات الحضرية من خلال إزالة الملوثات الأزوتية والفسفورية والمعادن الثقيلة، وذلك لما أظهره الطين من كفاءة عالية في إزالة الملوثات العضوية التي أشير لها في هذا البحث.
- ✓ تثمين الموارد الصحراوية واستغلالها من خلال توسيع الدراسة لتشمل مختلف مناطق الجنوب الكبير.

المراجع

المراجع العربية:

[8]عطية جمال، إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي باستخدام المعادن الطينية، أطروحة دكتوراه، جامعة قاصدي مرباح ورقلة،2018.

[10]حازم ناجي مهند ،دراسة إمتزاز صبغة Methylene Blueمن محاليلها المائية بإستعمال طين الإتبلغايت بطريقتي الدفعات وعمود الفصل، مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرف، المجد الثالث، العدد الثالث لسنة 2009.

[25] نصر الحايك، "مدخل إلى كيمياء المياه (تلوث-معالجة-تحليل)"، منشورات المعهد العالى للعلوم التطبيقية و التكنولوجيا،2017.

[26]كمرشو عباس، إستعمال كربون نشط محضر من مشتقات نخيل التمر(نواة تمر دقلة نور)في معالجة المياه المستعملة الحضارية ، أطروحة دكتوراه، 2018.

[29]شنوف نور الهدى ونعيمة بوهريرة، دراسة امتزاز صبغة الميثيل البرتقالي من محاليلها المائية باستعمال طين الايليت بطريقتي العمود والدفعات: الوادي، مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2019.

[30]العابد إبراهيم، معالجة مياه الصرف الصحي لمنطقة تقرت بواسطة نباتات منقية محلية، أطروحة دكتوراه، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2015.

[31] حاتم بن محمد الطس، كيمياء السطوح، المحاضرة الثامنة، الإمتزاز،2019/01/22.

[44]عبد الفتاح مصطفي وفاء، تكنولوجيا العمليات للصف الثانى بالمدارس الثانوية للصم و ضعاف السمع صباغة وطباعة وتجهيز المنسوجات، جمهورة مصر العربية ، مطبعة المدينة -القاهرة، 2003-2004، ص22-23.

[47] نعمات محجوب السيد و هناء عزة أبوطالب، "الصباغة" المرحلة الثانوية-اختياري حر(المستوى الأول)، دولة الكويت، الطبعة الأولى 2007-2008، ص11-12-13.

[48]صالح علي، "إستعمال غبار أفران الاسمنت وبعض الأطيان في إزالة صبغة المثلين الزرقاء من محاليلها المائية"، ماجستير، جمهورية العراق، 2016.

[51]الموسوعة العلمية المعرفةhttps://www.marefa.org الساعة19:28، 09/04/2020.

[52]علاوي عبد السجاد فاطمة وكاظم كزاز هناء، تنقية المياه من صبغة الأمارات بطريقة الإمتزاز بإستخدام قشور الرمان، مجله القادسية للعلوم الصرفة، المجلد21، العدد4، سنة2016.

[53]مصادرالكيمياء، موسوعة الكيميائية ،https://www.chemistrysources.com، ساعة 10:38، 09/04/2020.

[55]عبد الستار صفوان و عماد عبد الاله الحيالي وعمار أحمد حمدون، دراسة إتزان و ثيرموداينمكية لإمتزاز أصباغ الأزو على طين البنتونايت المحلي، مجلة التربية والعلم، الممجلد28،العدد2، 70:2019-50.

[61]جاسم محمد هيفاء، دراسة ومقارنة امتزاز الصبغتين الكونكو الأحمر والجنتين البنفسجية Cong Redو Gentine violet على سطح الصفصاف، جامعة الكوفة ، مجلة القادسية للعلوم الصرفة المجلد 20 العدد 1 ، ISSN1997- 2490، 2015.

[64]ناصري ابتسام و حمادة إيمان، امتزاز صبغة البلورة البنفسجية من محاليلها المائية بواسطة أطيان الإيليت بطريقة الدفعات و العمود: الوادي، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2019.

[67] عبد الامير خلف عرط، شيماء هادي خضير، لقاء حسين كاظم، استقصاء تأثير درجة حرارة والدالة الحامضية على أمتزاز بعض الصبغات من محاليلها المائية على سطح البولي ستايرين، مجهة كلية التربية الأساسية/ جامعة بابل عدد خاص/ المؤتمر العلمي السنوي الثالث لكلية التربية الأساسية 2009/5/6، العدد/2، آذار/2010، ص332.

[69] خليل إبراهيم عبد الله النعيمي، تطبيق نمودج حركية الامتزاز لالوفيج و الانتشار الدقائقي الضمني واحتمالية الامتزاز(S*) و إيزوثارم تيمكن على حوامض عضوية اروماتية و اليفاتية متنوعة على سطح MnO2، مجلة التربية و العلوم، المجلد(28)، العدد(1) ، 2019.

المراجع الاجنبية:

[1]Zen Soumia, Etude des proprietes physico-chimiques des argiles de l’estalgerien. Application à l’adsorption des colorants de tannerie, These doctorat. Universite 8 mai 1945 de Guelma, 2016.

[2]Belbachir Ihssane, Benamar Makhoukhi, Journal of the taiwan institute of chemical engineers, Adsorption of bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions, Tlemcen university, Algeria, 2016,7p.

[3]Vahidhabanu Shappur, A D. karuppasamy, A Abideen idowu adeogunb and B. Ramesh Babua, Impregnation of zinc oxide modified clay over alginate beads: a novel material for the effective removal of congo red from wastewater. The royal society of chemistry, 10, (7) (2017), 5669–5678,

[4] Bouna Lahcen, Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par tio2 en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, Thèse du doctorat, Université de Toulouse, 2012.

[5]Meroufel Bahia, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : kaolin, racines de calotropis procera et noyaux de dattes, These de doctorat, universite de Lorraine,2015, p83.107.

[6] Tom a s Schutz, Silvia Dolinska, Pavol Hudec, Annamaria mockov Ciakova, Ingrid znamena Ckova, Cadmium adsorption on manganese modified bentonite and bentonite–quartz sand blend, International journal of mineral processing, 2016, 31p.

[7] Belbachir ihssan, Modification de la bentonite de Maghnia et applications dans l’adsorption de colorants textiles et de métaux lourds, Thèse du doctorat. Universite Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen, 2018, p 89 ;90.

[9] Choufa Mohamed, Comportement du kaolin l’enrichissement par flottation. Cas de la mine de Tamazert – Jijel, Thèse du doctorat. Universite Badji Mokhtar Annaba, 2016.

[11]Hernot François, L’argile, son utilisation a l’officine, thèse de doctorat, Université Angers, 2016.

[12]Boucheta Abbès, Absorption de composés organiques par la houille et la bentonite, thèse de doctorat. Université Djillali Liabes, Sidi Bel-Abbes, 2017.

[13]Zaidi Hachemi, Etude du mécanisme de fixation du potassium dans les sols: application a une smectite bionique na-ca, Thèse du doctorat, Universite Abdel Hamid Ibn Badis Mostaganem, 2019.

[14]Bouazza Faiza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, magister, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen, 2012.

[15]Tesson Stephane, Un champ de force polarisable pour l'étude des argiles à l'échelle moléculaire. Thèse de doctorat, Université Pierre et marie curie-paris, 2016.

[16]Scott C.R, An introduction to soil mechanics and foundation, edition3rd, Application science publishers, London, 1980.

[17]Camille Truche, Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain, Universite Paul Sabatier - Toulouse (III), 2010.

[18]Benkhalifa Djamila et Krimi Fatiha, Elimination des polluants organiques avec de l'argile anionique pour la protection de l'environnement, Mémoire de master, Universite d'Adrar, 2014.

[19]Bouzid Samia, Adsorption des différents polluants sur des argiles, Mémoire de magister, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2010.

[20]Gomri Fatima, Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Élimination des chlorophenols, mémoire de master, Université Ferhat Abbas- Sétif, p12,13, 2010.

[21]Manjot Kaur toor, Enhancing adsorption capacity of bentonite for dye removal: physiochemical modification and characterization, Thesis of masters, University of Adelaide, Australie, p55, 2010.

[22]Meziti Chafika, Mise en valeur d'un déchet provenant d'une raffinerie d'huile alimentaire. Thèse de doctorat, Université A.mira, Bejaia,p13,14, 15, 2016.

[23]Bekkouche benziane Zohra, Récupération de métaux lourds par l'argile de Maghnia modifiée, Mémoire de magister, Université d'Oran, 2006.

[24]Bouguerra neji soumaya, Trabelsi mahmoud, Frikha mohamed hedi, Activation d'une argile smectite tunisienne à l'acide sulfurique :rôle catalytique de l'acide adsorbé par l'argile, Journal de la société chimique de Tunisie, 11, 191-203, 2009.

[27]Mebarki Billal, Etude des transferts de chaleur et de masse dans une machine frigorifique a adsorption solaire, Thèse de doctorat, Université des Freres Mentouri Constantine 1, p11, 2017.

[28]Chouchane Toufik, Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar –Annaba, p24, 2009.

[32]Boughaita Imen, Essais de dépollution des eaux contaminées par un compose organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants. Thèse de doctorat. Université 20 aout 1955-Skikda, p17, 18,2018.

[33]Al- mardini Fadi, Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de doctorat, Université Poitiers, p29, 2006.

[34]Aksas Hamouche, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de doctorat, Université M^{ed} Bougara -Boumerdes, p26,27, 2012.

[35]Junsheng Liu and Xin Wang, Novel silica-based hybrid adsorbents: lead(ii) adsorption isotherms, journal listscientific world journal, published online 2013 doi: 10.1155/2013/897159

[36]Medjdoub Fatma, Adsorption du paracétamol par-l'utilisation des différents types d'adsorbants naturels. Thèse de doctorat, Universite M^{ed} Bougara - Boumerdes, p31,32, 2018.

[37] Kadi Samir, Etude des propriétés structurale, Texturale et application d'une argile locale de type1:1 traitée thermiquement. Application à l'adsorption de cd^{2+}et pb^{2+}.Thèse de doctorat ,Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, p 147, 2013.

[38]Amourache-benazzouz Mounia, Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, Claviceps purpurea heberge par elytrigia repensl: implications sur la de pollution de l'eau et cas d'études, Thèse de doctorat, Université 8 mai 1945 Guelma, p70, 2019.

[39]Bousnoubra Ibtissem, Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés) en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO, Thèse Doctorat, Université des Freres Mentouri-Constantine1, p04, 2017.

[40] Yassine Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Autre, Université Côte d'Azur; Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan), 2016.

[41] Bouazza Faiza, Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiees par la cellulose. Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen, 2019.

[42] Laoubi Chaima, La dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène (TiO2/Ultraviolet), mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi, p3, 2017.

[43] Hammami Samiha, Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la de pollution des rejets industriels, Sciences de l'environnement, Université de Marnela Vallée, 2012.

[45] Bennadji Fatma zohra &Radouani Fatma zohra, L'élimination de méthyle orange par adsorption sur l'argilnatural, mémoire de master. Universite Echahid Hamma Lakhdar. El oued, p10-132017.

[46] Mutasim A.Ahmed, Yassir A.Eltahir and haroon A.M.Saeed, Eco-Friendly utilization of banana plant extract for dyeing of textile materials and related purposes:A Review, International Journal of Recent Scientific Researc Vol. 9, Issue, 4(x), pp. xxx, April, 2018.

[49] K.B. Tan, M. Vakili, B.A. Horri, P.E. Poh, A.Z. Abdullah, B. Salamatinia, Separtion and Purification Technology 15.242-229(2015).

[50] Sara A Dawood, Development and Characterization of Biomass Based Novel Adsorbent in the Removal of Congo Red Dye by Adsorption, Thesis of Master, Curtin University, 2013.

[54] Guendouz Samira, Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophenyl BNLE et vert cibacron par la biomasse seche de lentilles d'eau, Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar-Annaba, 2014.

[56] M. Rafatullah, O. Sulaiman,R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents:a review, Journal of hazardous materials17770–80, 2010.

[57] Najwa Sabir Majeed and Samira Najem Abdullah, Removal of dissolved organic compounds and contaminants from wastewater of a petroleum refinery by ion exchange, Journal of engineering, 10 (25) 2019.

[58] Al-abady faiz mohsen, Nashwan omar tapabashi, Afnan najdat bahjat, Study of thermodynamic and kinetic adsorption of azo dyes on different adsorbent surfaces, Kirkuk university journal /scientific studies (kujss), 14 (2) , (273-296), 2019.

[59]Amir fadhil dawood , Ghalib adris Atiya and Donia ahmed Abdulateef.

Thermodynamic and kinetic study of the eosin dye removal from aqueous solution by zno nanoparticles, Diyala journal for pure scieces, 15 (1) 2019.

[60] jenan a Al-najar, Sami Al-aibi, Adel Sharif, Ghazi Derwish, Comparison the kinetics of the uptake of sugars from the draw solution, Eng. &tech.journal, 34 (3) 44,42016.

[62]Saddam. M.Al-mahmoud, Adsorption of some alephatic dicarboxylic acids on zinc oxide: a kinetic and thermodynamic study, Baghdad science journal, 16(4) 893,2019.

[63]Atia Djamel, Bebba Ahmed Abdelhafid, Haddad Larbi, Zobeidi Ammar. Elimination of organic polluants from urban wasteweater by illite-kaoulinite local clay from south-east of Algeria. Ceincia e Técnica Vitivinicola, 2018, Vol. 33, N°. 7, 2018.

[65]Abdessemed Ala, Etude de l'élimination de l’éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, Mémoire magister , Université Mentouri-Constantine,p56.57, 2009.

[66]Tepe .O, Adsorption of remazol brillant green 6b (rbg 6b) on chitin: process optimization using response surface methodology, Global nest journal, 20(2), 257-268, 2018 .

[68] Sari Ahmet et Tüzen Mustafa, Adsorption of silver from aqueous solution onto raw vermiculite and manganese oxide-modified vermiculite, Microporous and mesoporous materials, 88–89 63–72(2014)..

الملحق

بعض الصور التوضحية

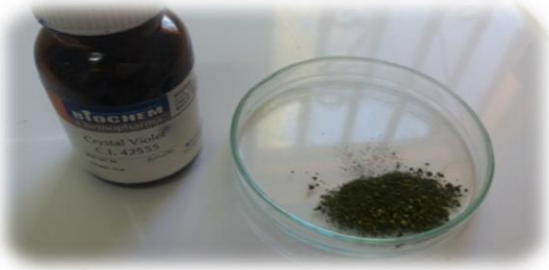
الصورة (1): جهاز الطرد المركزي

الصورة(2): مكان وضع العينات داخل الجهاز

الصورة(3): جهاز uv-visible

الصورة(4): جهاز الرج المغناطيسي

الصورة(5): محاليل صبغة البيزاثيرين- الأزرق



الصورة(6): صبغة البيزاثيرين-الأزرق

الصورة(7): عملية الرج لمدة 24ساعة

الصورة(8): عملية غسل الطين

صورة(9): طين مع كالجون

صورة(10): الشكل النهائي لطين 2µm

الملخص

يهدف العمل الحالي إلى تقييم امتزاز صبغة النسيج الاصطناعية (بيزاثرين-الزرقاء) على الطين الجزائري إيليت - الكاولين في الوادي الطبيعي والمنشط بواسطة حمض (H_2SO_4). تم إجراء تجارب الإمتزاز في إطار العملية الدفعات، لتقييم أداء الطين الخام والمنشط بالحمض لإزالة صبغة بيزاثرين-الزرقاء، باستخدام تراكيز الأصباغ الأولية، درجة الحموضة للمحلول، وقت التلامس، درجة الحرارة كمتغيرات. وفقًا للنتائج، كان امتصاص صبغة بيزاثرين-الزرقاء بواسطة الخام والحمض المنشط سريعًا ولوحظ الحد الأقصى من الإمتصاص عند درجة الحموضة المحايدة. حيث إزدات سعة الإمتصاص القصوى (qm) لصبغة بيزاثرين-الزرقاء من 85.88 إلى 429.78 مجم / جم. وكما تم استخدام أنواع مختلفة من نماذج الإمتزاز والنماذج الحركية لوصف سلوك إمتصاص صبغة بيزاثرين-الزرقاء. وكانت النتائج التجريبية جيدة مع نموذج Freundlich والنماذج الحركية من الدرجة الثانية الزائفة.

الكلمات المفتاحية: طين إيليت - كاولين؛ الوادي؛ صبغة بيزاثرين-الزرقاء؛ آلية الإمتزاز نماذج الإيزوتارم.

Abstract

The present work aimed to investigate the adsorption of synthetic textile dye Bezathren-Blue onto natural and activated by (H_2SO_4) acid with Algerian Illite- Kaolin clay at El-Oued. Adsorption experiments were performed under the batch process, to assess the performance of raw and acid-activated clay for the removal of Bezathren-Blue-dye, using initial dyes concentrations, pH of the solution, contact time, and temperature as variables. According to results, the uptake of Bezathren-Blue by raw and acid-activated was rapid and the maximum sorption was observed at neutral pH. The maximum uptake capacities (qm) for Bezathren-Blue, was increasing 85.88 to 429.78 mg/g. Different types of adsorption isotherms and kinetic models were used to describe Bezathren-Blue adsorption behavior. The experimental results fitted the Freundlich model and the pseudo-second-order kinetic models well

Keywords: Illite-Kaolin clay; El-Oued; Bezathren-Blue dye; Adsorption mechanism; Isotherm models

Résumé

Le présent travail visait à étudier l'adsorption du colorant textile synthétique Bezathren-Blue sur des argiles naturelles et activées par acide (H_2SO_4) avec de l'argile Algérienne Illite-Kaolonite à El-Oued. Des expériences d'adsorption ont été effectuées dans le cadre du processus par lots, pour évaluer les performances de l'argile brute et activée à l'acide pour l'élimination du colorant bleu Bezathren, en utilisant les concentrations initiales de colorants, le pH de la solution, le temps de contact et la température comme variables. Selon les résultats, l'absorption de Bezathren-Blue par le brut et activé à l'acide était rapide et la sorption maximale a été observée à pH neutre. Les capacités d'adsorption maximales (qm) pour Bezathren-Blue ont augmenté de 85,88 à 429,78mg / g. Différents types d'isothermes d'adsorption et de modèles cinétiques ont été utilisés pour décrire le comportement d'adsorption de Bezathren-Blue. Les résultats expérimentaux ont bien adapté le modèle de Freundlich et les modèles cinétiques du pseudo-second ordre.

Mots clés : Argile Illite-Kaolinite ; El-oued ; Colorant Blue Bezathren; Mécanisme d'adsorption; Modèles d'isothermes