

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة قاصدي مرباح ورقلة  
كلية الرياضيات وعلوم المادة  
قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي  
في الكيمياء  
تخصص: كيمياء تحليلية  
من إعداد: العمودي منيرة - الغول مروة  
تحت عنوان

فعالية المركبات النانوية القائمة من المعادن الطينية لإزالة المعادن الثقيلة من محاليلها  
المائية: مقارنة المراجع للامتزاز ولآليته (2010 - 2020)

نوقشت علنا يوم: 2021/06/17  
أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	أستاذ محاضر صنف " أ "	عطية سالم
مناقشا	أستاذ محاضر صنف " ب "	شاوش خولة
مقررا	أستاذ محاضر صنف " أ "	زبيدي عمار

السنة الجامعية: 2021/2020



إهداء

لمن كان عوناً لي خاصة لكم أحبتي  
أهدي تخرجي

إلى أمي الغالية و أبي العزيز و جدتي  
الغالية أطال الله في أعمارهم و أخوتي  
الأعزاء ( هبة - أماني - أميرة - رائد ) و  
إلى رفيق حياتي ( فارس ) و صديقات  
عمري ( فريال - ياسمين - ريم - عواطف  
- فاطمة - مروة )

إلى كل أقاربي .

منيرة



إهداء

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



ولله نعماء علينا عظيمة      ولله إحسان وفضل وعطاء

(أبي العتاهية)

إلى كل من غرف من هذا النبع الصافي وارتوى إلى من كانا سببا في وجودي وأضاء لي

دروب الحياة أبي وأمي أطال الله في عمرهما .

إلى جميع أفراد أسرتي .

إلى صديقتي رفيقات دربي.

إلى كل من أعانني في مشواري بتعليم أو دعاء أو نصيحة.

إلى الأقارب والزملاء.

مروة



## شكر وعرفان

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيدنا محمد وعلى اله وصحبه  
أجمعين

المبعوث رحمة للعالمين يوم الدين .

فإننا نشكر الله وافر الشكر أن وفقنا وأعاننا في اتمام هذه الرسالة ثم إلى أهلنا  
الذين

كانو سنداً لنا طيلة مشوارنا الدراسي.

كما نوجه ايات الشكر والتقدير إلى الأستاذ "زبيدي عمار" على مجهوداته التي  
كان

لها الأثر البالغ في ما وصلنا اليه.

كما نشكر أعضاء اللجنة المناقشة كل من

الأستاذ "عطية سالم" رئيساً والأستاذة "شاوش خولة" مناقشة

على قبولهم مناقشة وتقييم عملنا هذا نسال هلا العليقدير أن يجزيهم خير

الجزاء ويجعل هذا في ميزان حسناتهم.

وفي الأخير الشكر الجزيل لكل من كان له يد المساعدة

من قريب أو بعيد على إتمام

هذا العمل والحمد لله رب العالمين .

## قائمة الأشكال

<b>الفصل الأول</b>		
5	رسم بياني يوضح عدد منشورات الممتزات النانوية القائمة على الطين خلال 10 سنوات الأخيرة	<b>الشكل (1.I)</b>
<b>الفصل الثاني</b>		
15	عينة من معدن الكوبالت (Co)	<b>الشكل (1.II)</b>
18	الامتزاز الكيميائي	<b>الشكل (2.II)</b>
21	الأنواع الرئيسية لإيزوتارم الامتزاز	<b>الشكل (3.II)</b>
29	البنية التمثيلية لورقة رباعية الوجوه (T)	<b>الشكل (4.II)</b>
30	البنية التمثيلية لورقة ثمانية الوجوه (O)	<b>الشكل (5.II)</b>
31	البنية العامة للفيلوسيليكات	<b>الشكل (6.II)</b>
32	البنية التمثيلية لتموضع وريقات معادن (TO)	<b>الشكل (7.II)</b>
33	البنية التمثيلية لتموضع وريقات معادن (TOT)	<b>الشكل (8.II)</b>
<b>الفصل الثالث</b>		
40	خطوات المرحلة الأولى لتصفية الطين	<b>الشكل (1.III)</b>
42	خطوات المرحلة الثانية لتصفية الطين	<b>الشكل (2.III)</b>
<b>الفصل الرابع</b>		
49	صورة المجهر الإلكتروني النافذ للمركب النانوي $Fe_3O_4/Bentonite$	<b>الشكل (1.IV)</b>
50	تأثير زمن تلامس $Co(II)$ بتركيز ابتدائي (800mg/l) على $Fe_3O_4/Bentonite$	<b>الشكل (2.IV)</b>
52	تأثير درجة الحموضة على امتزاز $Co(II)$ بتركيز (800-500mg/l) بواسطة $Fe_3O_4/Bentonite$	<b>الشكل (3.IV)</b>
53	تأثير كمية $Fe_3O_4/Bentonite$ على امتزاز $Co(II)$	<b>الشكل (4.IV)</b>

## قائمة الجداول

الفصل الأول		
الفصل الثاني		
10	الآثار السامة الرئيسية للمعادن الثقيلة.	الجدول (1.II)
16	خصائص معدن الكوبالت (Co)	الجدول (2.II)
18	مقارنة بين الامتزاز الفيزيائي و الكيميائي.	الجدول (3.II)
28	التمييز بين الطين و المعادن الطينية.	الجدول (4.II)
الفصل الثالث		
39	الأجهزة و المواد المستعملة.	الجدول (1.III)
الفصل الرابع		
48	التركيب الكيميائي للبنتونيت (Bentonite).	الجدول (1.IV)
54	النماذج الحركية لامتزاز Co(II) على $Fe_3O_4/Bentonite$ .	الجدول (2.IV)
55	قيم ثوابت ايزوتارم Langmuir و Freundlich لامتزاز Co(II) على Bentonite و $Fe_3O_4$ ، $Fe_3O_4/Bentonite$ .	الجدول (3.IV)
56	قيم الدوال الديناميكية الحرارية لامتزاز Co(II) على $Fe_3O_4/Bentonite$ .	الجدول (4.IV)
56	مقارنة بين نسبة و سعة الامتزاز لـ Co(II) على Bentonite المعالج و غير المعالج.	الجدول (5.IV)

## قائمة الاختصارات

الرمز	مدلوله	ترجمته
BET	Brunauer–Emmett–Teller	مقياس مساحة السطح
CEC	Capacité d'Echange de Cations	سعة التبادل الكاتيوني
O	Octaédrique	ثماني السطوح
SS	Surface Spécifique	السطح النوعي
T	Tetraédrique	رباعي السطوح
TEM	Transmission Electron Microscopy	المجهر الإلكتروني النافذ
XRD	Diffraction des Rayons X	حيود الأشعة السينية

## الفهرس

الصفحة	العنوان
	الإهداء شكر و تقدير
I	قائمة الأشكال
II	قائمة الجداول
III	قائمة الإختصارات
IV	الفهرس
1	المقدمة العامة
	الجزء النظري
	الفصل الأول : الدراسات السابقة
4	تمهيد
6	1 دراسات سابقة
	الفصل الثاني : مفاهيم عامة
9	1 المعادن الثقيلة
10	1.1سمية المعادن الثقيلة
10	1.1.1 تأثير المعادن الثقيلة على البشر
11	2.1.1 تأثير المعادن الثقيلة على البيئة
12	2.1 تصنيف المعادن الثقيلة
12	3.1 خصائص المعادن الثقيلة
13	4.1 مصادر المعادن الثقيلة
15	5.1 معلومات عامة عن معدن الكوبالت
15	1.5.1 تعريف الكوبالت (Co)
15	2.5.1 مصادر الكوبالت
16	3.5.1 استعمالات الكوبالت
16	4.5.1 الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للكوبالت
17	2 ظاهرة الامتزاز



## الفهرس

17	1.2 تعريف الامتزاز
17	2.2 أنواع الامتزاز
17	أ الامتزاز الفيزيائي
17	ب الامتزاز الكيميائي
19	3.2 وصف آلية الامتزاز
19	4.2 العوامل المؤثرة على توازن الامتزاز
19	1.4.2 طبيعة المادة المازة
20	2.4.2 طبيعة المادة الممتزة
20	3.4.2 تأثير درجة الحرارة
20	4.4.2 تأثير درجة الحموضة (PH)
20	5.4.2 تأثير زمن الإتزان
22	5.2 الأنواع الرئيسة لايزوتارم الامتزاز
22	6.2 نماذج الايزوتارم
23	1.6.2 نموذج لانغموير (Langmuir)
23	2.6.2 نموذج فراندليش (Freundlich)
24	7.2 حركية الامتزاز
24	1.7.2 نموذج الدرجة الأولى الزائفة
25	2.7.2 نموذج الدرجة الثانية الزائفة
25	8.2 دراسة الدوال الدينامكية الحرارية
27	3 المعادن الطينية
27	1.3 تعريف الطين
27	2.3 تعريف المعادن الطينية
28	3.3 بنية المعادن الطينية
29	1.3.3 الوريقات
29	أ وريقة رباعية الوجوه (T)
29	ب وريقة ثمانية الوجوه (O)
30	2.3.3 الطبقات
31	3.3.3 البلورات
31	4.3 تصنيف المعادن الطينية

## الفهرس

31	1.4.3 معايير التصنيف
32	2.4.3 تصنيف المعادن الطينية البسيطة
32	أ معادن TO أو (1/1)
32	ب معادن TOT أو (2/1)
33	ت معادن TOTO أو (2/1/1)
33	5.3 خصائص المعادن الطينية
34	1.5.3 السطح النوعي
34	2.5.3 الإمالة (القدرة على امتزاز الماء)
34	3.5.3 سعة التبادل الكاتيوني (CEC)
34	6.3 أهمية الطين و استعمالاته
35	7.3 تنشيط (تعديل) الطين
35	8.3 طرق تعديل المعادن الطينية
35	1.8.3 تعديل باستخدام المواد الخافضة لتوتر السطحي
36	2.8.3 تعديل باستخدام البوليميرات
37	3.8.3 تعديل باستخدام الأحماض

### الجزء التطبيقي

#### الفصل الثالث : البروتوكول التجريبي

38	تمهيد
38	1 الطرق و التقنيات المستخدمة لاستخراج المادة المازة
38	1.1 الطين
38	1.1.1 تحضير العينة
39	2.1.1 الأدوات و أجهزة المستخدمة
40	3.1.1 طريقة العمل
40	أ مرحلة التصفية الأولى
43	ب مرحلة التصفية الثانية
43	2.1 تحضير $Fe_3O_4$ (المادة المضافة)
44	3.1 تحضير $Fe_3O_4$ /Bentonite

## الفهرس

44	2 تحضير Co(II) (المادة الممتزة)
44	3 دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز
44	1.3 تأثير زمن التلامس
44	2.3 تأثير درجة الحموضة (PH)
45	3.3 تأثير كمية المادة المازة
45	4 حركية الامتزاز
46	5 ايزوتارم الامتزاز
47	6 الدوال الدينامكية الحرارية
الفصل الرابع: النتائج و المناقشة	
48	تمهيد
48	1 خصائص الطين المدروس
49	1.1 تحديد مساحة السطح النوعي ( $S_{BET}$ )
49	2.1 التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني النافذ (TEM)
50	2 دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز
50	1.2 تأثير زمن التلامس
51	2.2 تأثير درجة الحموضة (PH)
53	3.2 تأثير كمية المادة المازة
54	3 حركية الامتزاز
54	4 ايزوتارم الامتزاز
55	5 الدوال الدينامكية الحرارية
56	المقارنات الدراسات
57	الخلاصة العامة
58	التوصيات و الآفاق المستقبلية
59	المراجع
VIII	الملحق

المقدمة العامة



تلعب عملية تطبيق الإصحاح البيئي والرقابة البيئية في مجال إدارة المياه العذبة دورا هاما في المحافظة على نقاوة هذه المياه وتجنب السكان والكائنات الحية مخاطر التعرض للإصابة أو العدوى بالعديد من الأمراض الناتجة عن حدوث التلوث العضوي وما يرافقه من نمو وانتشار للأحياء المجهرية والطفيليات لهذه المصادر المهمة في حياة المجتمعات البشرية التي تعتمد على هذه المياه بشكل مباشر في معظم أنشطتها الاجتماعية والزراعية والحياتية.

وقد أصبح الأمر أكثر تعقيدا عندما تنامت الصناعات والتقنيات المختلفة وما ينتج عنها من مخلفات كيميائية وسموم ونفايات خطرة بيئيا فضلا عن التوسع الهائل في استخدام المبيدات والمطهرات ومواد التعقيم وما يطرح من مياه الصرف الصحي والصناعي وعملية الانتشار العشوائي لورشات الصناعات اليدوية، جميع هذه الأنشطة تلوث المصادر المائية وخاصة الأنهار والجداول والقنوات والبحيرات الداخلية بشتى أنواع الملوثات ومنها المعادن السامة[1].

يعد التلوث بالمعادن الثقيلة من أخطر أنواع التلوث وذلك لكونها من العناصر الانتقالية التي لها القدرة على تكوين مركبات معقدة ثابتة مع اغلب المركبات العضوية وغير العضوية الموجودة في أجسام الكائنات الحية مما يؤدي إلى تراكمها داخل هذه النظم البيئية الحية، وتعتبر المعادن من الملوثات البيئية الخطرة والسامة حيث تمتاز بعدم امكانية تحليلها أو تفسخها بواسطة البكتيريا والعمليات الطبيعية الاخرى فضلا عن ثباتها في البيئة [2].

تتواجد المعادن الثقيلة في المياه العذبة بصورة طبيعية وبتراكيز متباينة من بيئة لأخرى نتيجة لعدة عوامل كالتجوية الجيولوجية للصخور الحاوية على العناصر واستعمال العناصر ومركباتها في الصناعة واستخدام الاسمدة الكيميائية وما تطرحه المصانع الكيماوية بالإضافة الى فضلات المنازل[3]. إن سمية المعادن الثقيلة تعود إلى تركيبها وخواصها الفيزيوكيميائية إذ أن هذه العناصر

توجد في الطبيعة على الصورة الأيونية المرتبطة بالماء أو في صورة معقدة مع مركبات عضوية أو غير عضوية [2].

تستعمل عدة تقنيات لتنقية المياه وإعادة تدويرها تختلف هذه الأخيرة في مبادئها الفيزيائية الكيميائية، البيولوجية والكهربائية مثل التبادل الأيوني [4]، الأكسدة [5]، الترسيب [6]، الترشيح الغشائي [7]، التحليل الكهربائي [8] و الامتزاز [9].

يعد الامتزاز من التقنيات الفعالة المستخدمة في عمليات التنقية والفصل [10] بسبب كفاءته العالية وكلفته الاقتصادية المنخفضة [11]، وقد توسعت عمليات تطبيق الامتزاز بشكل اثار اهتمام الكثير من الباحثين لدوره الفعال في انجاز الكثير من عمليات التنقية، حتى لا تكاد أي صناعة في يومنا هذا تخلو من عمليات الامتزاز فهو يعد من الوسائل التي تعمل على ازالة المواد أو الملوثات العضوية وغير العضوية من محاليلها المائية أو الكحولية أو مزيج منها عند تراكيز واطئة أو بتعذر ازلتها بالطرق الكيميائية والبيولوجية التقليدية إذ فتح آفاقا جديدة في مختلف العلوم ومجالات الحياة وهو في تقدم مستمر [10].

تعتمد إزالة الكاتيونات المعدنية بواسطة الطين على عدة عوامل منها الخواص الكهربائية الحامضية والقاعدية لطين وطبيعة الأيون المعدني نفسه (نصف قطره، قيمة شحنته وقوتها) وتركيز الأيونات المنافسة في المحلول ودرجة حموضة وحرارة الوسط، ومن المعروف أن الطين الطبيعية لها قابلية عالية للامتزاز على سطوحها حيث أن البنية البلورية لطين تحتوي على أيونات قابلة للاستبدال مما يتيح لها العمل كمبادلات أيونية إضافة إلى ذلك فإن حجم بلوراتها المتناهية الصغر يعطيها مساحات كبيرة ويجعلها سطوح جيدة للامتزاز ولهذا استخدم الطين لإزالة الملوثات المعدنية من المحاليل [12].

يتم انتاج المواد النانوية لتمكين الإزالة الفعالة لأيونات المعادن الثقيلة ونتيجة خواصها الفريدة كقابلية تعديل السطح والتوافق الحيوي والتكلفة المنخفضة مكنتها من اكتساب مكانة بارزة كميزات فعالة [13].

الهدف الأساسي من تقديم هذا العمل هو معرفة كفاءة وقدرة المميزات النانوية في امتزاز المعادن الثقيلة من المحاليل المائية من خلال سرد بعض الدراسات لسنوات العشر الأخيرة. حيث تمت دراسة تأثير زمن التلامس، درجة الحموضة وكمية المادة المازة على كفاءة الامتزاز و دراسة نماذج الايزوتارم (لانغموير و فراندليش) كما تم ايضا تقييم حركية الامتزاز باستخدام نماذج من الدرجة الأولى والثانية الزائفة ودراسة الحالة الترموديناميكية من خلال اختيار أحد الدراسات كنموذج.

ولتحقيق الأهداف المذكورة سابقا، اعتمدنا خطة عمل قُسمت إلى جزئين نظري وتطبيقي تسبقهما مقدمة وتليهما خلاصة تتضمن بعض التوصيات.

✓ الفصل الأول: الدراسات السابقة و الذي تناول بعض الدراسات ذات صلة بالموضوع للعشر السنوات الأخيرة.

✓ الفصل الثاني: مفاهيم عامة حيث اهتم بدراسة تعريفية لمفهوم المعادن الثقيلة،الطين و الامتزاز.

✓ الفصل الثالث:البروتوكول التجريبي الذي يتضمن الأدوات والطرق المستخدمة خلال العمل التجريبي.

✓ الفصل الرابع:النتائج و المناقشة يأتي بمثابة محصلة للعمل التجريبي وأهم ما تم انجازه فهو يضم النتائج والمناقشة القائمة حولها وبالتالي التحصل على مجموعة الاستنتاجات المهمة حول امتزاز المعادن باستخدام المميزات النانوية القائمة على الطين.

# الجزء النظري



# الفصل الأول: الدراسات السابقة

## تمهيد :

تعد مشكلة التلوث من أهم المشكلات التي يواجهها الإنسان في الوقت الحاضر والتي تهدد البيئة وخاصة مشكلة تلوث المياه [14].

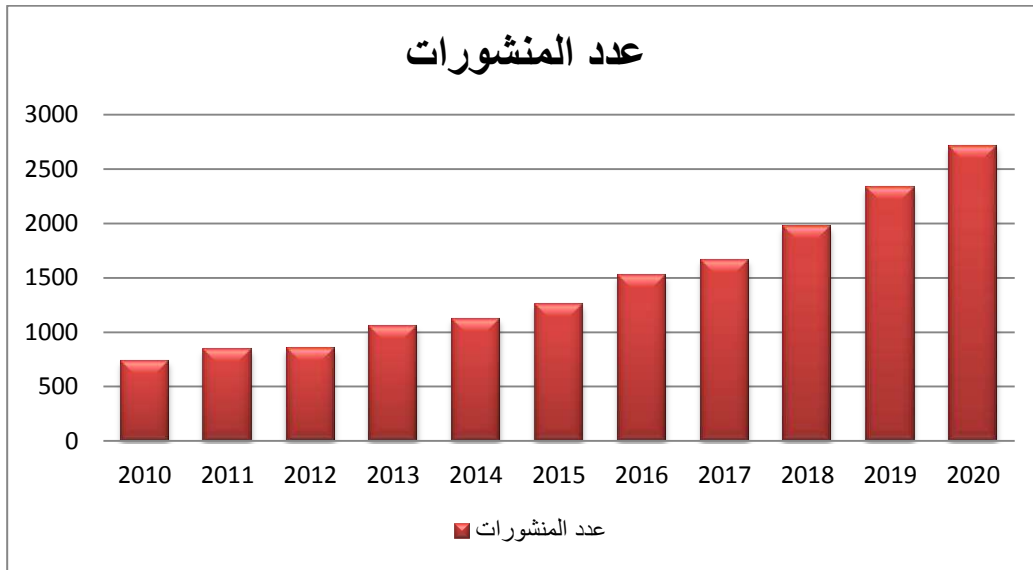
تعتبر المصادر البشرية السبب الرئيسي لتلوث المياه (النفايات الصناعية، الصرف الصحي، نفايات التعدين، الأنشطة الزراعية والصيدلانية) تحتوي هذه المصادر على ملوثات مثل مبيدات الأعشاب والأسمدة والمواد الكيميائية والصناعية الخطرة والمعادن الثقيلة.... الخ، ووفقا لبرنامج الأمم المتحدة العالمي لمكافحة التلوث (WWAP) يتم تصريف مليوني طن من النفايات الصناعية والزراعية والصرف الصحي يوميا في مياه العالم كل عام [15].

في السنوات الأخيرة أصبحت مشكلة التلوث بالمعادن الثقيلة خطيرة مع تزايد تطور الصناعة حيث تعتبر المياه العادمة الناتجة عن تعدين وصهر المعادن غير الحديدية وعملية إنتاج الصناعات الأخرى مصدرا أساسيا للتلوث بالمعادن الثقيلة [16]، فمثلا في عام 2013 بلغ تركيز المعادن الثقيلة في مياه نهر كوروتوا في بنغلادش  $11 \mu\text{g L}^{-1}$  من الكاديوم،  $35 \mu\text{g L}^{-1}$  من الرصاص،  $83 \mu\text{g L}^{-1}$  من الكروم.

في عام 1970 بدأت الحكومات في الاهتمام بالتلوث بالمعادن الثقيلة وصاغت سياسات للسيطرة عليه [17] ظهرت المميزات النانوية (NPs) كخيار ممتاز لمعالجة القضية العالمية لتلوث المياه ومعالجتها حيث تواصل البحث والتطوير في مجال تصنيع NPs ذات الأشكال والخصائص الخاضعة للرقابة بشكل خاص تعد هذه الأخيرة إصدارات بقياس النانو عادة ما تكون  $\text{NPs} > 100(\text{nm})$  و نظرا لمساحة سطحها المحددة العالية فإنها تتميز بخصائص كيميائية، فيزيائية، كهربائية وبيولوجية تجعلها مواد مازة فعالة تجاه مجموعة كبيرة من الملوثات .

يفضل الامتزاز إلى حد كبير من بين التقنيات الأخرى لمعالجة مياه الصرف الصحي من حيث التكلفة الأولية المرونة، سهولة التشغيل والفعالية تجاه العديد من الملوثات، NPs هي من مصادر عضوية أو غير عضوية لها تقارب كبير من أجل الامتزاز [18]. ترشح المعادن الطينية من بين أقوى الممتزات لإزالة المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي بسبب وفرتها في الطبيعة، غير مكلفة، مساحة سطح محددة عالية إضافة إلى قدرة التبادل [19].

كتقدير لعدد المنشورات ذات صلة بالامتزاز النانوية القائمة على الطين فهناك تزايد كبير، اعتمدنا في بحثنا على محرك البحث لقاعدة البيانات (ScienceDirect) حيث بلغ عدد المقالات 13336 مقالا خلال العشر سنوات الماضية و 2710 مقالا سنة 2020.



الشكل (1.1): رسم بياني يوضح عدد منشورات الممتزات النانوية القائمة على الطين خلال 10 سنوات الأخيرة (https://www.sciencedirect.com/Dept 2020).

## 1- دراسات سابقة:

بينت الأوراق البحثية لسنة 2010 التي وضحتها (Emmanuel I et al) معالجة طين الكاولينيت باستخدام polyvinyl alcohol لإنتاج مادة مركبة مازة من طين البوليمر لامتنزاز الكاديوم  $Cd^{2+}$  حيث بلغت قدرة الامتنزاز القصوى للمادة المازة المعدلة 1236 (mg/g) [20].

أظهرت الدراسة سنة 2011 التي وضحتها (Ruihua Huang et al) أنه تم تحضير مادة مازة جديدة إنطلاقاً من البنتونيت المعدل باستخدام المركب التالي:

N-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchloridechitosan(HACC).

الذي سمي باسم بنتونيت-HACC لإزالة  $Cd(II)$  في محلول مائي، تم استخدام كل من ايزوتارم لانغموير وفرانديش و تمكين لوصف توازن الامتنزاز حيث بلغت كمية امتنزاز  $Cd(II)$  القصوى  $q_m$  حسب تقييم ايزوتارم لانغموير 22.23 (mg/l) [21].

تركز دراسة 2012 (Santhana Krishna Kumar et al) على استخدام مونتوريلاينيت الصوديوم المعدل بـ dodecylamine كمادة مازة فعالة لامتنزاز الكروم سداسي التكافؤ  $Cr(VI)$ ، وقد تم الحصول على قدرة امتنزاز قصوى من خلال نموذج ايزوتارم لانغموير تبلغ 23.69 (mg/g) [22].

وفي دراسة قام بها (Katlego Zebedius Setshedi et al) سنة 2013 أنه تم تحضير مركب متناهي الصغر من طين مونتوريلاينيت المقشر عضوياً (PPy-OMMT NC) كماز محتمل عن طريق البلزمة في الموقع لمونومار البيرو لامتنزاز الكروم السام  $Cr(II)$  من محلول مائي، تم وصف بيانات التوازن بشكل مناسب بواسطة ايزوتارم لانغموير حيث تم الحصول على قدرة امتنزاز لانغموير القصوى للكروم على NCPPy-OMMT عند  $pH = 2$  تكون  $112.3 - 119.34 - 176.2$  و 209.6 (mg/g) عند 318K, 308 K, 298K , 292K على التوالي [23].



وقد وضع (Tie Liet *al*) سنة 2014 كفاءة المونتموريلونيت الكربوني النانوي (Mt-spc) الذي تم تحضيره بتقنية الكرنة الهيدروجينية لإزالة Cr(VI) من محلول مائي، حيث بلغت السعة القصوى للامتزاز 156.25 (mg/l) [24].

وقد أشار (Manuella L *et al*) سنة 2015 لفعالية طين البنتونيت المعدل حرارياً Verde-Iodo من خلال الامتزاز الدفعي لأيونات الفضة في محلول مائي، حيث تم الحصول على قدرات امتزاز قصوى للطين المعدل عند درجة حرارة 283 K و 293 K بقيم 61.48 و 55.55 (mg/g) على التوالي [25].

كما درس الباحثون (Liangguo Yan *et al*) سنة 2016 تصنيع المركبات النانوية Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Bents عن طريق المذيبات الحرارية السهلة بخطوة واحدة باستخدام البنتونيت الطبيعي وكلوريد الحديد كمواد خام، وقد تم تقييم قدرة Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Bent-2.0 لإزالة المعادن الثقيلة (Cu<sup>2+</sup>، Cd<sup>2+</sup>، Pb<sup>2+</sup>) في محلول مائي من خلال تجارب التوازن الدفعي، حيث سجلت قدرات امتزاز لانغموير القصوى لـ Cu<sup>2+</sup> Pb<sup>2+</sup> Cd<sup>2+</sup> بقيم 19.6، 21.7، 81.5 (mg/g) على التوالي [26].

وقد هدفت دراسة (Yu Chen *etal*) سنة 2017 إلى إزالة الرصاص و النحاس على البنتونيت المعدل باستخدام المركب الشبيه بالهيدروتالسيت (HTlc) الذي يحتوي على كاتيون اللانثانوم لإنتاج مادة مازة جديدة (HTlcBen)، تم تحسين كفاءة الامتزاز بشكل كبير من خلال المادة المازة وسجلت ساعات الامتزاز القصوى لكل من Pb<sup>2+</sup> و Cu<sup>2+</sup> بقيم 384.6، 156.3 (mg/g) على التوالي [27].

أجرى الباحثون (ArmanNaderi *et al.*, 2018) دراسة تسعى إلى تصنيع طين نانوي معدل Na-bentonite (Bent) و Montmorillonite (Mt) باستخدام ثلاثة سوائيل أيونية أساسها إيميدازوليوم

3,3'(hexyle)bis (3methylimidazolium)bromide chloride ([H(mim)<sub>2</sub>][Br][Cl]).

1 – hexyle – 3 – methylimidazolium chloride ([Hmim][Cl]).

1 – octyl – 3 – methylimidazolium chloride ([Omim][Cl]).

لإزالة الكاديوم Cd(II) من محلول مائي، حيث لوحظت السعات القصوى لامتناز Cd(II)

البالغة 87.46 و 94.6 (mg/g) عند  $[H(mim)2] - Mt$  و  $[H(mim)2] - Bent$ . و هذا

يدل على أن الطين المعدل له قدرة امتزاز أفضل من الطين الطبيعي [28].

واستخدم (Chairullirawan.et al,2019) المجموعات الوظيفية السطحية للمركبات النانوية القائمة

على طين مونتوريلاينيت لإزالة الرصاص Pb(II) والزرنيخ As(V) من محلول مائي، تم تخليق

الجسيمات النانوية المغناطيسية ذات سطح وظيفي أمين (MH) بنجاح على الطبقة السطحية من

مونتوريلاينيت (Mt) كمادة صلبة معدلة عضويا Mt@MH عن طريق التفاعل الحراري المذاب في

وعاء واحد، يوفر إدخال MH على الطبقة السطحية من Mt قدرة امتزاز عالية تجاه Pb(II) و

As(V) تقدر ب 38.15 و 19.10 (mg/g) على التوالي حيث أظهر Mt@MH قدرة امتزاز أعلى

مرتين من MH و Mt [29].

وفي دراسة قام بها (Zubair Ahmed et al.,2020) تم توظيف الفيرميكوليت (VER) باستخدام أوكثيل

أمين (OCT) للحصول على طين عضوي جديد (OCT - VER) لتحسين الامتناز المتزامن ل

Cd(II) و Pb(II) من محلول مائي، كان امتزاز الكاديوم والرصاص بواسطة (OCT - VER)

أحادي الطبقة ومتجانس والذي تم وصفه جيدا بواسطة ايزوتارم لانغموير، تم تحسين قدرات الامتناز

القصوى في النظام الأحادي ل Cd(II) و Pb(II) من 45.245 و 102.289 (mg/g) إلى

69.595 و 184.603 (mg/g)، بينما في النظام الثنائي من 37.539 و 78.265 (mg/g)

إلى 61.630 و 121.986 (mg/g) [30].

# الفصل الثاني: مفاهيم عامة

## 1- المعادن الثقيلة :

تم استخدام مصطلح المعادن الثقيلة في منشورات التشريعات البيئية المتعلقة بالمخاطر الكيميائية والاستخدام الآمن للمواد الكيميائية، هناك العديد من التعاريف للمعادن الثقيلة وقد تم الإبلاغ عن أقدم استخدام علمي للمصطلح في قاموس أكسفورد الانجليزي [31]. يجمع تقرير الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) التعاريف المختلفة الموجودة في الأدبيات [32] وتلخص كالآتي:

### ✓ تعاريف مبنية على الكثافة

- قام Bjerrum بتصنيف المعادن بناء على جاذبيتها النوعية إلى معادن خفيفة ذات كثافة أقل من 4  $\text{g cm}^{-3}$  ومعادن ثقيلة ذات كثافة أعلى من 7  $\text{g cm}^{-3}$ .
- وقد عرف Thornton المعادن بأنها عناصر ذات كثافة تزيد عن 6  $\text{g cm}^{-3}$ .
- في الآونة الأخيرة عرف Berkowitz وآخرون مصطلح معدن ثقيل على أنه أي عنصر كيميائي فلزي له كثافة أكبر من 5  $\text{g cm}^{-3}$ .

### ✓ تعاريف مبنية على الوزن الذري

- قام علماء آخرون بتعريف المعادن الثقيلة بناء على وزنها الذري، عرفها Bennet على أنها معادن ذات وزن ذري أكبر من الصوديوم .

### ✓ تعاريف مبنية على الكتلة الذرية

- وفقا ل Harrison و Waites تم تعريف المعادن الثقيلة على أنها جميع المعادن ذات الكتلة الذرية العالية لاسيما تلك المعادن الانتقالية السامة مثل Hg، Cd، Pb .



### ✓ تعاريف مبنية على العدد الذري:

- هناك بعض التعاريف تستند إلى العدد الذري حيث عرفها Lyman أنها معادن ذات عدد ذري يتراوح بين 21 (scandium) و 92 (uranium) بالإضافة إلى بعض التعاريف المبنية على السمية مثل العناصر الأكثر استخداما في الصناعة [31].

حسب التعاريف السابقة فإن مصطلح المعادن الثقيلة ليس له تعريف محدد، وإنما يعتمد على التصنيف بناء على الكثافة، الوزن الذري، الكتلة المولية، العدد الذري و السمية.

### 1.1 سمية المعادن الثقيلة :

المعادن الثقيلة السامة هي الأكثر ضررا ولكنها أيضا الأكثر انتشارا في العالم من بينها الزئبق، الرصاص، الزرنيخ، الكاديوم، الكروم، النيكل، الزنك.....الخ. وقد تراكمت هذه الأخيرة بقوة منذ العصر الصناعي، سواء في التربة أو الماء أو حتى الملوثات الناتجة عن النشاط البشري والتي لها تأثير سمي قوي [33].

#### 1.1.1 تأثير المعادن الثقيلة على البشر:

كمية المعادن الثقيلة التي يمتصها البشر تؤثر بشكل مباشر على صحتهم و قد تظهر سمية حادة أو سمية بسبب التأثير التراكمي، هذه العناصر تخل بالتوازنات والآليات البيولوجية لأنها تتراكم في الكائنات الحية مما يسبب آثارا سامة غير مرغوب فيها [34] كما هي مذكورة في الجدول (1.II).

الجدول (1.II): الآثار السامة الرئيسية للمعادن الثقيلة [34].

العناصر	التأثيرات السامة
الكروم (Cr)	مادة مسرطنة Cr(VI)
المنغنيز (Mn)	تلف للكبد، إتهاب رئوي، مشاكل عصبية
الكوبالت (Co)	تهيج الرئة، فقدان الوزن، الطفورات الجينية، السرطان
النيكل (Ni)	حساسية الجلد، أمراض الجهاز التنفسي، الانسداد الرئوي، مشاكل القلب
النحاس (Cu)	سام للنباتات و الطحالب بمستويات معتدلة

### 2.1.1 تأثير المعادن الثقيلة على البيئة :

#### ✓ تلوث التربة

تكمّن المشكلة الرئيسية للمعادن الثقيلة مثل الرصاص والكاديوم في عدم إمكانية تحليلها بيولوجيا وبالتالي فهي تستمر لفترات طويلة في التربة [35].

#### ✓ تلوث الهواء

المصادر الرئيسية للمعادن في الهواء هي مصادر ثابتة، تم العثور على العديد من العناصر بكميات ضئيلة في جزيئات الغلاف الجوي نتيجة الاحتراق وذوبان المعادن .. الخ .

تعتمد التأثيرات البيولوجية، الفيزيائية و الكيميائية لهذه الجسيمات على حجمها، تركيزها وتكوينها والعامل الأكثر فعالية على البيئة هو حجم الجسيمات [36].

#### ✓ تلوث الماء

توجد المعادن الثقيلة في الماء على شكل معقدات أو جزيئات، يخضع توزيعها بشكل أساسي لعمليات : التشتت، التخفيف، الترسيب و الامتزاز/الامتصاص .

المياه الأكثر عرضة للتلوث بالمعادن الثقيلة هي المياه القريبة من مدافن النفايات التقنية، إذا كانت العصارة غير مجهزة بمحطة معالجة باستخدام عمليات مناسبة لمعالجة المعادن الثقيلة ومياه الصرف الصحي للتعيين إضافة إلى مياه الجريان السطحي التي تمر عبر الحقول باستخدام الأسمدة والمبيدات المحتوية على معادن ثقيلة [37].

## 2.1 تصنيف المعادن الثقيلة

### ✓ المعادن الأساسية

هي عناصر أساسية للعديد من العمليات الخلوية والتي توجد بنسب منخفضة جدا في الأنسجة البيولوجية، يمكن أن يصبح بعضها ساما عندما يتجاوز التركيز الحد المسموح به كما هو الحال بالنسبة للنحاس (Cu)، النيكل (Ni)، الزنك (Zn) والحديد (Fe) [38].

نذكر على سبيل المثال الزنك بتركيز (mM) هو عنصر ضئيل يتدخل في العديد من التفاعلات الإنزيمية ويلعب دورا مهما في استقلاب البروتينات، الكربوهيدرات والدهون أما في الجرعات العالية يصبح ساما مما يمنع العديد من وظائف التمثيل الغذائي للنباتات [39].

### ✓ المعادن الغير الأساسية :

المعادن الغير الأساسية لها دور بيولوجي غير معروف في الكائنات الحية وهي شديدة السمية مثل : الكاديوم، الرصاص والزنك في حين أن المنغنيز، الحديد والكوبالت هي مغذيات دقيقة أو عناصر نزر للنباتات و تعد ضرورية للنمو والتخليق الحيوي ووظائف الجزيئات الحيوية المختلفة مثل الكربوهيدرات والكلوروفيل [40].

## 1.3 خصائص المعادن الثقيلة

### ➤ الفيزيائية

المعادن الثقيلة لها الخصائص الفيزيائية العامة للمعادن:

- الحالة الفيزيائية : جميع المعادن صلبة في درجة حرارة الغرفة باستثناء الزئبق سائل
- اللمعان : معظم المعادن الثقيلة لها بريق معدني تفقده عند تعرضها لحالة انقسام كبيرة، ثم تظهر في شكل مساحيق سوداء أو رمادية.

- الصلابة: صلابة المعادن الثقيلة متغيرة للغاية بعضها طري والبعض الآخر صلب ووجود كميات صغيرة من الكربون، الزرنيخ أو الفوسفور بشكل عام يزيد من صلابة المعادن .
- التقلبات : تتطير العديد من المعادن الثقيلة في درجات حرارة عالية وسنذكر بشكل خاص الزئبق البوتاسيوم، الصوديوم، المغنيزيوم، الزنك والكاميوم.
- المسامية: المعادن الثقيلة مسامية.
- توصيل الحرارة والكهرباء: توصل المعادن الثقيلة الحرارة والكهرباء بشكل جيد [41].

#### ➤ الكيميائية :

- التكوين الإلكتروني : تحتوي المعادن عادة على إلكترون إلى ثلاثة إلكترونات في غلافها الخارجي لذلك يمكن ان تفقد من 1 إلى 3 إلكترونات مما يعطي تكافؤ بين 1 إلى 3 .
- الطبيعة الكهروكيميائية: المعادن لديها ميل لفقد الإلكترونات وبالتالي فإنها تشارك في تفاعلات الأكسدة والاختزال .
- الكهروسالبية : المعادن بشكل عام لها كهروسالبية منخفضة .
- تشكيل معقدات : يمكن ان تتشكل الكاتيونات المعدنية مع الروابط الأيونية أو التساهمية لإعطاء معقدات أكثر أو أقل ثباتا [42].

### 4.1 مصادر المعادن الثقيلة :

التوزيع البيئي له مصدران الأول طبيعي وهو نتيجة للعمليات الجيولوجية مثل التعرية والنشاط البركاني، والثاني يتعلق بالأنشطة البشرية مثل الصناعة [43].

#### ➤ مصادر طبيعية :

- توجد المعادن الثقيلة بشكل طبيعي في الصخور ويتم إطلاقها أثناء تغييرها لتشكيل الخلفية الجيوكيميائية يختلف التركيز الطبيعي لهذه المعادن حسب طبيعة الصخر، موقعه وعمره [44].

- البراكين (As، Ni، Hg، Zn).
- تاكل قشرة الارض (Al، As، Cr، Fe، Ni، V).
- حرائق الغابات (Zn).
- الانبعاثات الحيوية من الغطاء النباتي (Mn، Cu، Cd، Pb).
- رذاذ البحر (Hg، Na) [45].

#### ➤ مصادر بشرية :

- تتجاوز المدخلات البشرية المنشأ على المستوى العالمي الانبعاثات التي تحدث بشكل طبيعي
- للعديد من العناصر مثل الزنك، الزرنيخ و الزئبق، وبمجرد تداول هذه المعادن يتم توزيعها في جميع
- أجزاء الغلاف الحيوي : الأرض، الهواء والماء [46].
- ✓ الممارسات الزراعية بسبب انتشار المبيدات الحشرية، مبيدات الفطريات، الأسمدة والنفايات المنزلية
- ...الخ
- ✓ تخزين النفايات الحضرية أو الصناعية الناتجة عن مخلفات أنشطة التعدين وسبك المعادن، ومرافق
- تخزين النفايات وما إلى ذلك .
- ✓ التلوث الناجم عن تداعيات الغلاف الجوي مثل الصناعات الاستخراجية والمعدنية، ممارسات الحرق،
- استخدام الوقود الأحفوري ...الخ [47].
- ✓ النقل (المركبات والمحركات البرية وغير البرية ) .
- ✓ المنتجات (الكهربائية، الإضاءة الفلورية) [48].

## 5.1 معلومات عامة عن معدن الكوبالت :

### 1.5.1 تعريف الكوبالت (Co) :

اكتشف الكيميائي السويدي كيوركبرانت (G.Brandt) الكوبالت عام 1735 م، وهو أحد العناصر الكيميائية الإنتقالية المهمة في الطبيعة يصنف في زمرة الحديد التي تشمل إضافة إلى الكوبالت في هذه الزمرة : Fe (Z=26) و النيكل Ni (Z=28)، يتواجد الكوبالت بنسبة 0.00023 % من القشرة الأرضية وترتيبه 30 من حيث الإنتشار[49].



الشكل(1.II): عينة من معدن الكوبالت (Co)[49].

### 2.5.1 مصادر الكوبالت

أ. طبيعي : التربة، ثوران بركاني.

ب. بشري : عوادم السيارات، النفايات البشرية[49].

### 3.5.1 استعمالات الكوبالت

يستخدم الكوبالت بنطاق واسع في الصناعة والعلاج الإشعاعي فسبائكه المقاومة حراريا تستخدم في محركات التوربينات الغازية للطائرات والمحركات النفاثة وغيرها، أما فولاذ الكوبالت يستعمل لصنع المغناط الدائمة المستعملة في أجهزة الراديو والتلفاز، ونظرا لصلابته فله العديد من الاستخدامات كالقطع والثقب إضافة إلى إنتاج الأحبار، الأصباغ، مجففات الطلاء والسيراميك، واستخدمت مركبات الكوبالت حديثا في صناعة بطاريات الهواتف الذكية والأجهزة الإلكترونية المحمولة وغيرها[34].

### 4.5.1 الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت

الجدول(2.II) : خصائص معدن الكوبالت(Co)[49].

خصائص معدن الكوبالت Co	
الإسم الكيميائي - الرمز الكيميائي - العدد الذري	الكوبالت - $^{27}\text{Co}$ - (Z=27)
التوزيع الإلكتروني	$[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$
تصنيف العنصر	فلز انتقالي
البنية البلورية	نظام بلوري سداسي
اللون	رمادي فلزي
الكتلة المولية	58.933195 g/mol
نصف القطر الذري	125 pm
المظهر	صلب بلوري
درجة الانصهار	1495 °C
الذوبانية	غير منحل في الماء
المقاومة الكهربائية	62.4 nΩ.m (عند T=20 °C)
الكثافة(عند درجة حرارة الغرفة)	8.90 g/cm <sup>3</sup>
السعة الحرارية المولية(عند T=25 °C)	24.81J/mol.K

## 2- ظاهرة الامتزاز

### 1.2 تعريف الامتزاز:

الامتزاز هو ظاهرة ناتجة عن قوى الترابط الناشئة بين جزيئات أو ذرات أو أيونات مادة ما تسمى بالمادة الممتزة (adsorbate) وسطح صلب مسامي يسمى (adsorbent)، وتعتمد درجة الامتزاز على العلاقة بين المساحة السطحية للمادة المازة وطبيعة وحجم المادة الممتزة.

ويعرف الامتزاز بأنه تجمع جسيمات مادة على السطح البيني لمادة أخرى يمكن حدوثه بين جزيئات المادة المازة و الممتزة بغض النظر عن طبيعة الطور الموجودة فيه المواد كأن تكون حالات الامتزاز ما بين الطور الصلب-السائل أو الصلب-الغاز [50].

### 2.2 أنواع الامتزاز:

اعتمادا على نوع و طبيعة القوى التي تصل بين جزيئات المادة الممتزة بالسطح الصلب يقسم الامتزاز الى نوعين :

#### أ. الامتزاز الفيزيائي :

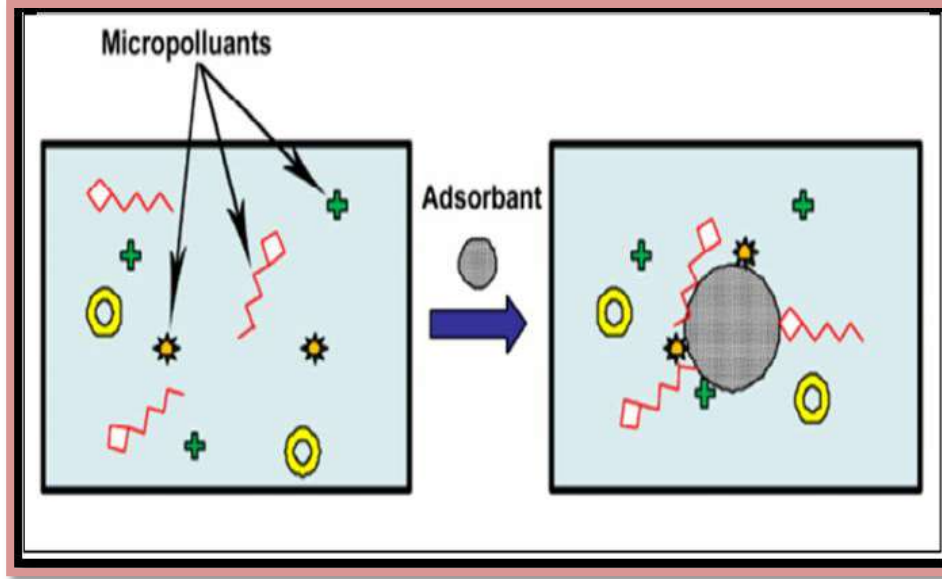
يتحقق الامتزاز الفيزيائي بواسطة قوى فاندروالس (Vander waals)، التفاعلات ثنائية القطب والرابطة الهيدروجينية . في الامتزاز المادي لا يوجد تبادل الكتروني بين الجسم الماز والجزيئات الممتزة لعدم وجود طاقة تنشيط مطلوبة، زمن حدوث التوازن في هذه العملية قصير جدا [51] حيث تتم في طاقات ضعيفة تقدر ما بين  $(5-40) \text{ kJ/mol}$  [52].

#### ب. الامتزاز الكيميائي :

في حالة الامتزاز الكيميائي تتشكل روابط كيميائية بين الماز والممتز عن طريق التبادل الالكتروني بين الجزيء الممتز و سطح الماز، هذه الروابط أقوى بكثير من التفاعلات الفيزيائية .



التفاعلات الكيميائية محددة يصعب عكسها تتميز بطاقة امتزاز أكبر من (80 kJ/mol)[52].



الشكل (2. II) : الامتزاز الكيميائي [52].

- يمكن التمييز بين نوعي الامتزاز باستخدام المعايير الموضحة في الجدول (3. II) :

الجدول (3. II): مقارنة بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي [53].

الامتزاز الكيميائي	الامتزاز الفيزيائي	الخصائص
روابط كيميائية	روابط فاندروالس	أنواع الروابط
مرتفعة جدا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة	ضعيفة نسبيا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة	درجة الحرارة العملية
تدمير انفرادية الجزيئات	انفرادية الجزيئات محفوظة	انفرادية الجزيئات
صعب	ضعيف	الامتزاز
بطيء جدا	سريع، مستقل عن درجة الحرارة	الحركية
أكبر من 10kcal/mol	أقل من 10kcal/mol	حرارة الامتزاز
مرتفعة جدا	ضعيفة	الطاقة المطبقة
تكوين أحادي الطبقة	تكوين متعدد و أحادي الطبقة	نوع التكوين

### 3.2 وصف آلية الامتزاز:

الامتزاز ظاهرة سطحية ناتجة عن تجمع جزيئات أو أيونات على سطح مادة مازة صلبة بسبب القوى الإلكترونية، أي أن التفاعلات بين العناصر لا تتم في كل الاتجاهات لوجود قوى متبقية متجهة إلى الخارج، تحدد هذه القوى عند تثبت جزيئات المادة المتحركة على سطح المادة المازة حيث نقول أنها امتزت.

نتيجة الاختلاف في تركيز المادة المازة بين طورين غير ممزوجين تنشأ ظاهرة الامتزاز تبقى هذه الأخيرة مستمرة حتى حدوث التوازن بين الطورين، تركيز المادة الممتزة يسمى بتركيز التوازن والزمن اللازم لهذه العملية بزمان التلامس الذي يعطي فكرة عن نوع الامتزاز وحركيته ويمكن اعتبار هذه الطريقة من الناحية الطاقوية ماصة أو ناشرة للحرارة.

سعة الامتزاز للمادة المازة مرتبطة بخصائصها التركيبية والهيكلية، كما أن طبيعة الاتصال ماز - ممتز مرتبطة بوضع وظروف الاتصال [54].

### 4.2 العوامل المؤثرة على توازن الامتزاز

تتأثر عملية الامتزاز بعدة عوامل نذكر منها :

#### 1.4.2 طبيعة المادة المازة

تعتمد كفاءة الامتزاز على الخصائص الكيميائية والفيزيائية وبصفة أساسية على التركيب الكيميائي والمساحة السطحية لسطح الماز، في ما يتعلق بوجود المجاميع القطبية أو غير القطبية ووجود المجاميع القاعدية أو الحامضية وتوزيع وحجم المسامات على السطح فتأثيرها ظاهر في عملية الامتزاز إذ أن للمساحة السطحية تأثير كبير في عملية الامتزاز أي كلما زادت المساحة السطحية ازداد عدد المواقع الفعالة على السطح الماز ومنه زيادة في سعة الامتزاز [55].

## 2.4.2 طبيعة المادة الممتازة

تلعب الخواص الفيزيائية والكيميائية للمادة الممتازة دورا مهما خلال امتزاجها على السطح الصلب في تحديد كفاءة الامتزاز و التداخل مع سطح المادة المازة، فمن بين هذه الخواص نجد على سبيل المثال الشكل والحجم والاستقطابية إضافة إلى المجاميع الفعالة [56].

## 3.4.2 تأثير درجة الحرارة

لا تتعقد عمليات الامتزاز بالتفاعلات الكيميائية المرافقة دائما بنشر حرارة (طاردة للحرارة)، عندها ترتفع درجة الحرارة وتصبح ظاهرة الانتزاز سائدة، من ناحية أخرى بالنسبة للامتزاز النشط (الامتزاز الكيميائي) فإن بلوغ حالة توازن الامتزاز يكون بطيء ومنه زيادة درجة الحرارة تساعد على الامتزاز [57].

## 4.4.2 تأثير درجة الحموضة (pH)

تغير حموضة المحلول لها دور رئيسي في عملية الامتزاز وذلك يتم بسبب تأثير الدالة الحمضية على المادة الممتازة والسطح الماز والمذيب، ويظهر هذا التأثير من خلال تنافس المادة الممتازة والسطح الماز والمذيب على أيونات  $(H^+)(OH^-)$  ونتيجة لذلك فإنها تؤثر إيجابا أو سلبا على عملية الامتزاز وسلوك ايزوتارم الامتزاز و كذلك سعة المادة الممتازة على السطح الماز من مركب لآخر [58].

## 5.4.2 تأثير زمن الإتران

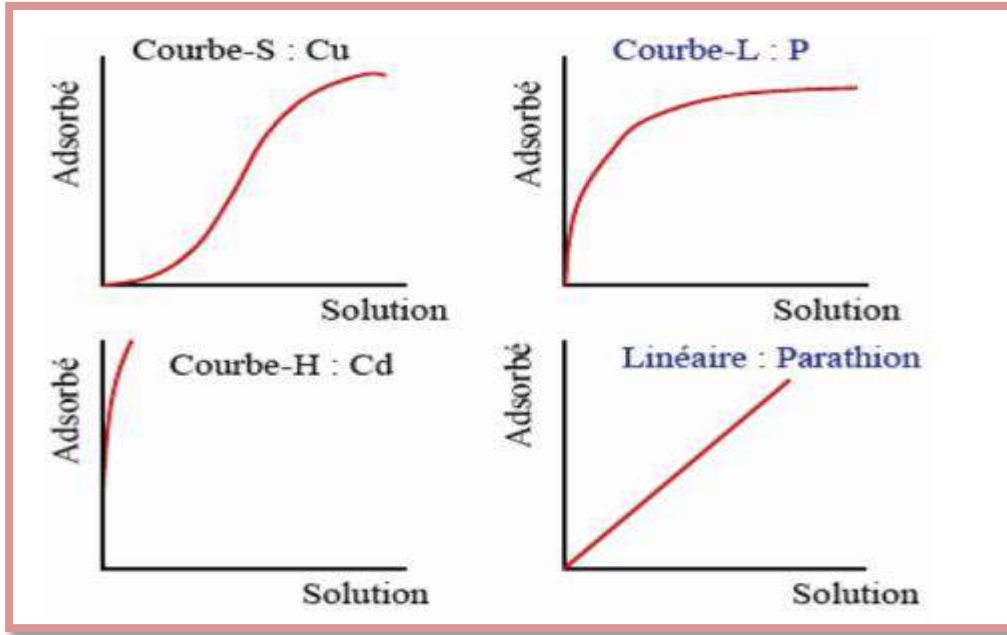
هو زمن حدوث التوازن بين المادة الممتازة والمادة المازة أو بمعنى آخر هو الفترة الزمنية التي لا ينخفض تركيز المحلول بعدها، قد يقدر الوقت بساعات أو أيام أو حتى أسابيع [58].

## 5.2 الأنواع الرئيسية لايزوتارم الامتزاز :

غالبا ما يتم معالجة ظاهرة الامتزاز حسب سلوكها حيث تعكس منحنيات الايزوتارم العلاقة القائمة عند توازن الامتزاز بين كمية المادة الممتازة وتركيز المادة المذابة في مذيب معين عند درجة حرارة ثابتة [59].

تجريبيا يمكننا التمييز بين أربع فئات رئيسية تسمى:

.C (Partition constante) ، H (Haute affinité) ، ( L Langmuir) ،S (Sigmoide)



الشكل (3.II): الأنواع الرئيسية لايزوتارم الامتزاز [59].

✓ ايزوتارم شكل S :

يتميز هذا الشكل بتقعر موجه الى الاعلى ويظهر بتركيز منخفض، تفضل الجزيئات الممتزة

الامتزاز التعاوني للجزيئات الاخرى ويرجع ذلك أن الجزيئات ترتبط ببعضها بقوى فاندروالس ( Vander waals).

✓ ايزوتارم شكل L :

يتميز بتركيز منخفض في المحلول له تقعر موجه الى الأسفل مما يعكس انخفاضا في عدد مواقع

الامتزاز تحدث هذه الظاهرة عندما تكون قوى الجذب بين الجزيئات الممتزة ضعيفة.

### ✓ ايزوتارم شكل H :

يكون الجزء الأول من ايزوتارم الامتزاز عمودي تقريبا وتظهر الكمية الممتزة بشكل كبير عند تركيز الصفر تقريبا من المذاب في المحلول، تحدث هذه الظاهرة عندما تكون التفاعلات بين الجزيئات الممتزة وسطح المادة الصلبة قوية جدا.

### ✓ ايزوتارم شكل C :

يظهر هذا الشكل بتقسيم ثابت بين المحلول والركيزة حتى أقصى قيمة للامتزاز، يوضح المنحنى الخطي أن مواقع الامتزاز تبقى ثابتة [60].

## 6.2 نماذج الايزوتيرم :

نهتم بدراسة نوعين من النماذج :

### 1.6.2 نموذج لانغمير (Langmuir)

نشر لانغموير في 1916 ايزوترم جديد لايزال يحمل اسمه وهو ايزوتارم مشتق من آلية حركية مقترحة هذا النموذج يسمح بحساب الكمية القصوى الممتزة وثابت الامتزاز، وقد تم تطويره في البداية لتفسير امتزاز الغازات على سطح متجانس وهو مبني على الفرضيات التالية [61]:

- سطح الممتزات متجانس اي جميع مواقع الامتزاز متساوية.
- الجزيئات الممتزة لا تتفاعل مع بعضها البعض.
- كل الامتزاز يحدث بنفس الآلية .
- عند الحد الأقصى للامتزاز تتشكل طبقة واحدة .
- عدد مواقع الامتزاز على السطح محدود.

• يمتاز الموقع جزيء واحد فقط.

• تفاعل الامتزاز قابل للعكس.

يتم التعبير عن معادلة لانغموير كالتالي :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} K_L} + \frac{C_e}{Q_{max}}.$$

حيث  $Q_{max}$  و  $Q_e$  يعبر عنهما بوحدة (mg/g) و  $C_e$  بوحدة (mg/l)، الثابت  $K_L$  يعبر عنه بوحدة [61](L/mg).

## 2.6.2 نموذج فراندليش (Freundlich)

في عام 1894 نشر فراندليش معادلة الإيزوتارم التي تحمل اسمه وهي معادلة تجريبية تستخدم لوصف الأنظمة غير المتجانسة وتتميز بالمعامل  $\left(\frac{1}{n}\right)$  عدم التجانس، تصف الامتزاز العكوس ولا تقتصر على تكوين الطبقة الأحادية يمكن وصفه بالمعادلة التالية [61]:

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}.$$

حيث:

كمية الممتز على وحدة الكتلة للماز عند التوازن (mg/g)

$C_e$ : تركيز الممتز في المحلول عند التوازن (mg/l)

$K_F$ : ثابت فراندليش (l/mg)

$\frac{1}{n}$ : معامل عدم التجانس

-إذا كان  $\frac{1}{n}$  يساوي 1 يكون الامتزاز خطيا هذا يعني أن مواقع الامتزاز متجانسة.

-إذا كان  $\frac{1}{n}$  أقل من 1 يكون الامتزاز جيد، في هذه الحالة تزداد سعة الامتزاز و تحدث مواقع امتزاز

جديدة.

-إذا كان  $\frac{1}{n}$  أكبر من 1 تصبح رابطة الامتزاز ضعيفة و الامتزاز غير مناسب بسبب إنخفاض سعة الامتزاز.

يمكن الحصول على شكل خطي من المعادلة السابقة بإدخال اللوغارتم [61]:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e.$$

## 7.2 حركية الامتزاز:

### 1.7.2 نموذج الدرجة الأولى الزائفة

تعبير نموذج الدرجة الأولى الزائفة دائما ما يتم اقتباسه من النموذج (LAGERGREN 1898) [62].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t).$$

$q_e$ ،  $q_t$ : قدرات الامتزاز في حالة التوازن (mg/g).

$K_1$ : ثابت معدل الامتزاز من الدرجة الأولى .

$t$ : الزمن (min).

بعد تطبيق الشروط الأولية ( $q_t = 0$  عند  $t=0$ ) تكامل المعادلة يؤدي إلى الشكل الخطي التالي :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t.$$

يتم تحديد الثابت  $K_1$  و  $q_e$  بيانيا عن طريق اتخاذ  $\ln(q_e - q_t)$  كدالة للزمن [62] .

## 2.7.2 نموذج الدرجة الثانية الزائفة

التعبير الحركي عن نموذج الدرجة الثانية مقترح من طرف McKay and Ho، يكتب بالعلاقة التالية [62]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2.$$

$K_2$ : ثابت سرعة امتزاز الدرجة الثانية الزائفة ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )

الشكل الخطي للمعادلة [62]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}.$$

## 8.2 الدراسة الديناميكية الحرارية

على العموم، تغير أو تحول نظام يرافقه تغير في الطاقة الحرة لجيبس، هذا التغير يتعلق بالحالة الابتدائية والنهائية:

$$\Delta G^\circ = \text{الطاقة الحرة في الحالة الابتدائية} - \text{الطاقة الحرة في الحالة النهائية}.$$

علاقة الطاقة الحرة لجيبس تعطى من خلال العلاقة التالية :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

بشكل عام، ظاهرة الامتزاز مصحوبة دوماً بعملية حرارية يمكن أن تكون ناشرة للحرار ( $\Delta H^\circ < 0$ ) أو ماصة للحرارة ( $\Delta H^\circ > 0$ ).

قياس حرارة الامتزاز  $\Delta H^\circ$  هي المعيار الأساسي الذي يسمح بتمييز الامتزاز الكيميائي والفيزيائي [63].  
العوامل الحرارية توضح تأثير درجة الحرارة، والتي نستطيع تعيينها من علاقة  $\Delta H^\circ$  وعلاقة هانت هوف (Van'tHoff).

$$\Delta H^\circ = -RT \ln K_d.$$



تحصل على معادلة ( Eyring ) :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}.$$

يمكن تعيين قيمة  $\Delta S^\circ$  من المعادلة التالية :

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{T} - \frac{\Delta G^\circ}{T}.$$

حيث :

$\Delta G^\circ$ : التغير في الطاقة الحرة ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

$\Delta H^\circ$ : التغير في الأنثالبي ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

$\Delta S^\circ$ : التغير في الانتروبيا ( $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

$R$  ثابت الغازات المثالية ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

$K_d$ : معامل توزيع الامتزاج.

$T$ : درجة الحرارة (K) [63].

### 3 المعادن الطينية

#### 1.3 تعريف الطين

الطين عبارة عن مركبات معدنية دقيقة طبيعية، موجودة منذ تكوين الأرض و قد إستخدامها البشر لآلاف السنين. تأتي كلمة "clay" من اللاتينية "argilla" وهذه الكلمة نفسها مشتقة من الكلمة اليونانية "argillos" والتي أصلها "argos" وتعني أبيض مبهر [64].

إن لون المادة المستخدمة في السيراميك هو الذي جعل القدماء يطلقون عليه هذا الاسم، على الرغم من أن معظم الطين ليس له اللون الأبيض [65].

يشير مصطلح الطين إلى الصخور الطبيعية دقيقة الحبيبات أو مواد التربة التي تجمع بين واحد أو أكثر من المعادن الطينية مع آثار من أكاسيد المعادن و المواد العضوية، يتكون أساسا من معادن من عائلة فيلو سيليكات الناتجة عن التحلل الكيميائي للمكونات (الجرانيت و الباولت و الفلسبار) [66].

يكتسب الطين لدانة عند احتوائه على الماء و يصبح قاسي و غير لدن عند تجفيفه أو حرقه. و كذلك يتميز الطين بحجم جسيمات أقل من  $(2\mu\text{m}-4\mu\text{m})$  .

#### 2.3 تعريف المعادن الطينية

تؤدي تجوية التربة وعدة أنواع مختلفة من الصخور إلى تكون معادن طينية، تعتمد نوعية المعادن الطينية على العديد من العوامل هي: نوعية الصخور، الأصلية، المناخ، التضاريس، النباتات، الزمن. هذه العوامل تحدد بيئة التجوية وبالتالي نوعية المعادن الطينية التي يمكن أن تتشأ، تشكل المعادن الطينية المكونات الرئيسية للمواد الطينية، فهي فيلوسيليكات ألومنيوم المائية، تحتوي أحيانا على كميات متفاوتة من الحديد والمغنيزيوم والمعادن القلوية والقلوية الترابية، وغيرها من الكاتيونات [67].

الجدول (4.II): التمييز بين الطين و المعادن الطينية [68].

المعادن الطينية	الطين
طبيعي و صناعي	طبيعي
لا يوجد معيار للحجم	دقيق الحبيبات أقل من (2µm-4µm)
قد تحتوي صفائح على غير سيليكات	مكوناته الرئيسية سيليكات
يتصلب عند التجفيف أو الحرق	يتصلب عند التجفيف أو الحرق

### 3.3 بنية المعادن الطينية

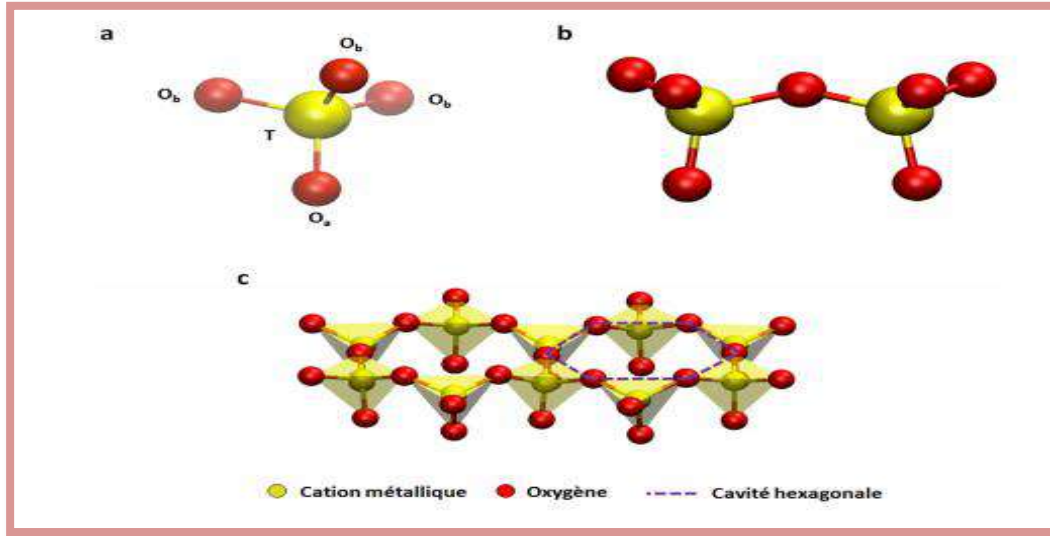
تتنتمي المعادن الطينية لعائلة الفيلوسيليكات و هي عبارة عن بلورات متكونة من تكدس عدة طبقات حيث نميز لهذه البنية ما يلي :

- المستويات: تتكون من ذرات مثل O ، Si ، Fe ، Al ، Mg .... الخ
- الورقات : تنتج من تشكل عدة مستويات مشكلة وريقات و تكون هذه الورقات إما رباعية الوجوه (Tetraèdrique) أو ثمانية الوجوه (Octaèdrique)
- الطبقات: تراكم عدة وريقات
- الفراغ البيني : هو فراغ يمكن أن يحتوي على الكاتيونات أو الجزيئات.....
- البلورات : ناتجة من تكدس عدة طبقات.

### 1.3.3 الوريقات

أ- وريقة رباعية الوجوه (T) :

تتكون هذه الوريقة من تكرار الوحدة أساسية  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ، تتشكل هذه الوحدة من ارتباط 4 أيونات من الأكسجين السالبة ( $\text{O}^{2-}$ ) مرتبطة بروابط تكافؤية مع أيون السيليكون الموجب ( $\text{Si}^{4+}$ ) مكونة مجسم رباعي الأوجه. هذه الوحدة الأساسية المكونة للوريقة عبارة عن أيون سالب، تشترك رباعيات الوجوه بذرات أكسجين القاعدة ( $\text{O}_b$ ) وكذلك مع ذرات السيليكون المجاورة للحصول على التعادل حيث تتشكل لنا فجوة سداسية بين كل 6 رباعيات مترابطة (Silanol)، عند استمرار عملية البلمرة تتشكل لنا الوريقة الرباعية، حيث يتبقى لكل رباعي وجوه ذرة أكسجين في الرأس خارج المستوي تسمى أكسجين القمة ( $\text{O}_a$ ) و نرمز للوريقة بالرمز (T)[69].



الشكل (4.II): بنية تمثيلية لوريقة رباعية الوجوه (T)[68].

ب- وريقة ثمانية الوجوه (O) :

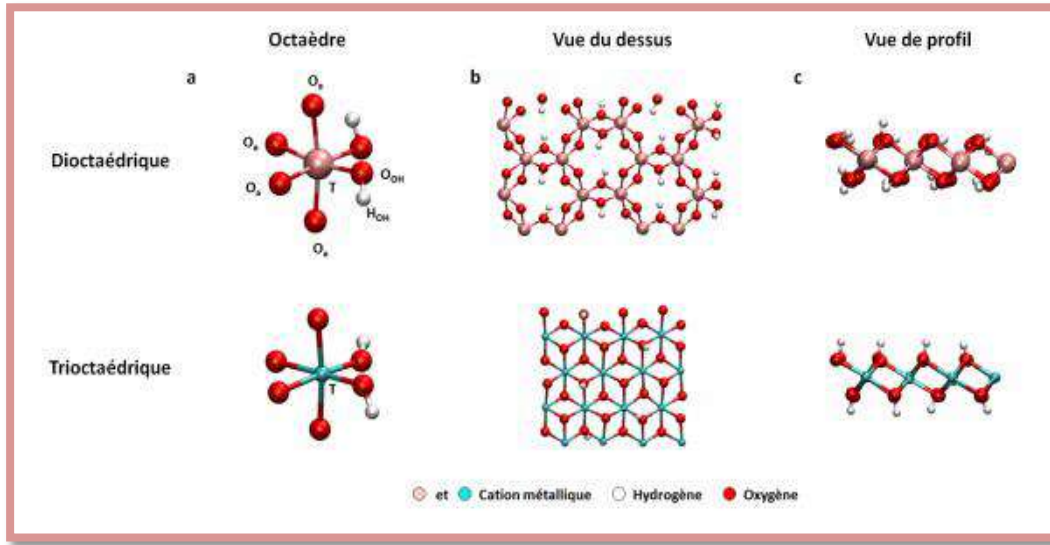
تتكون هذه الوريقة من وحدة أساسية هي عبارة عن مجسم ثماني الوجوه يتشكل من الكاتيونات الرئيسية ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) محاطة بستة ذرات من هيدروكسيد أو أكسجين، يمكن أن تترايط

هذه الوحدات فيما بينها باشتراك الأضلاع الجانبية ليتكون لدينا شكلين سداسي أو شبه سداسي من الوريقة حيث نعتد في الفصل بين الشكلين على نوع الكاتيون الرئيسي :

- إذا كانت مواقع ثماني الوجوه كلها مشغولة بكاتيونات ثنائية تكافؤ ( $M^{2+}$ )، فإن كل مجسم يتشارك في ذرتي أكسجين مع كل مجسم مجاور و التي تكون ثلاثة مجسمات و تسمى الوريقة المتشكلة dioctaédrique.

- أما إذا كانت الكاتيونات الرئيسية ثلاثية التكافؤ ( $M^{3+}$ ) فإنها تشغل ( $3/2$ ) أي تشارك بذرتين من الأكسجين مع كل مجسم مجاور و التي يكون عددها ستة مجسمات و تسمى الوريقة المتشكلة Trioctaédrique حيث يرمز لكلاهما ب  $[68](O)$ .

الصيغة العامة لهذا التجمع :  $n [Al 2(OH)_6]$  أو  $n [Mg 3(OH)_6]$ .



الشكل (5.II): البنية التمثيلية لوريقة ثمانية الوجوه  $[68](O)$ .

### 2.3.3 الطبقات :

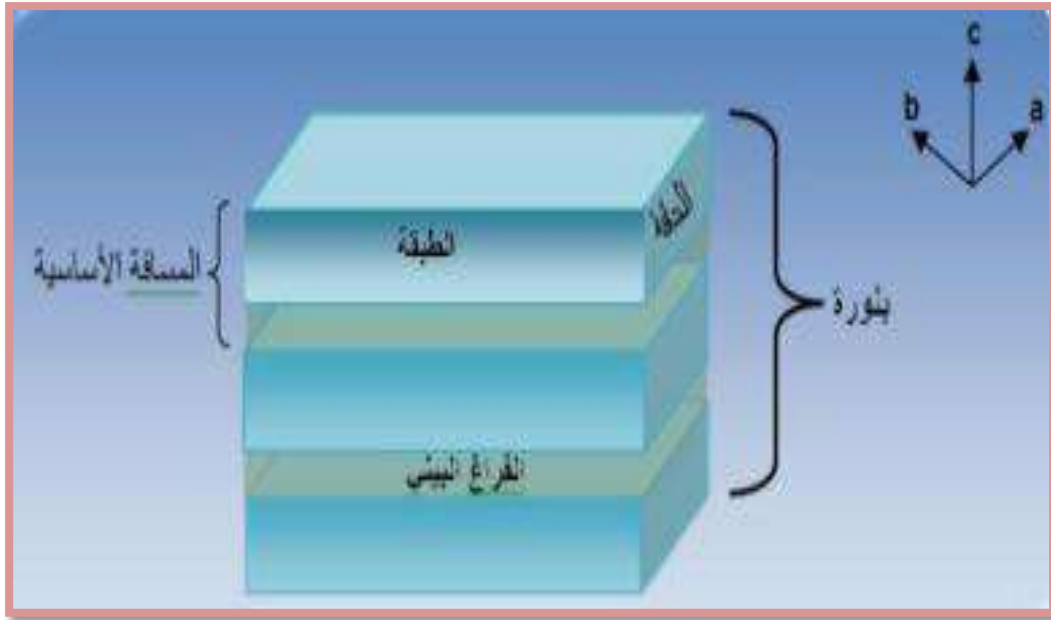
عن طريق تكديس عدد من الوريقات رباعية وثمانية الوجوه تمكننا من تشكيل بنية مترابطة للمعادن الطينية حيث كل وريقة رباعية تحمل على قممها ذرات أكسجين ( $O_a$ ) لديها القدرة على الارتباط، يكون الارتباط

بين الوريقة الرباعية و الثمانية بتشكيل مستوي عن طريق المواقع الأيونية للأكسجين، هذه الطبقات تمثل الوحدة البنائية الأساسية للمعادن الطينية[70].

- ينتج عن تكدس الطبقات فراغات بينية تحتوي على الماء والكاتيونات المعادن القلوية و القلوية الترابية.

### 3.3.3 البلورات :

تنتج من تكدس الطبقات لتتشكل لنا جسيمات معدن الطين. عدد طبقات المكدسة في جسيم واحد يعتمد على طبيعة المعادن الطينية[67].



الشكل (6. II): البنية العامة للفيلوسيليكات[67].

### 4.3 تصنيف المعادن الطينية

#### 1.4.3 معايير التصنيف :

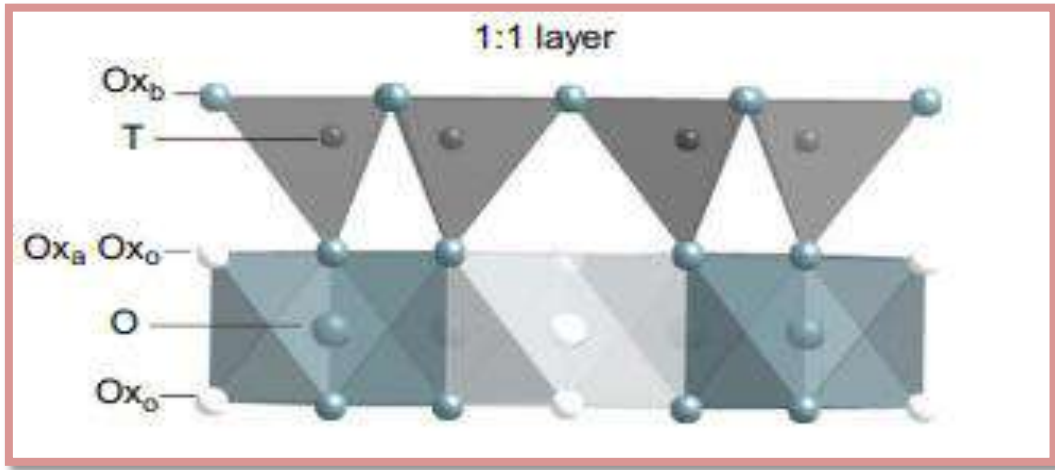
يعتمد التصنيف على عدة عوامل منها : نوع تجمع الوريقات (O و T)، الشحنة الكلية للطبقة، نوع الكاتيونات في وريقة ثمانية الوجوه، سمك و هيكل الطبقة و نوع العناصر في الفراغ[71].

### 2.4.3 تصنيف المعادن الطينية البسيطة

تتنتمي معادن الطين إلى عائلة فيلوسيليكات. تكون لهم نفس البنية الأساسية حيث تتكون من ورقة رباعية الوجوه و أخرى ثمانية الوجوه مرتبطين بطرق معينة، هذا الاختلاف في الارتباط يتيح لنا التمييز بين ثلاثة أنواع رئيسية من المعادن هي :

#### أ- معادن TO أو (1/1)

تتكون الطبقة الواحدة من ورقة رباعية و أخرى ثمانية الوجوه، تكون هذه المعادن مكدسة فوق بعضها، تتميز سمك الطبقة الواحدة حوالي 7Å، هذا النوع يتماثل مع مجموعة الكاولين التي تشمل: ديكيت، ناكرت، كاولينيت و الهلوسيت[71].



الشكل (7.II): البنية التمثيلية لموضع وريقات معادن [68](TO).

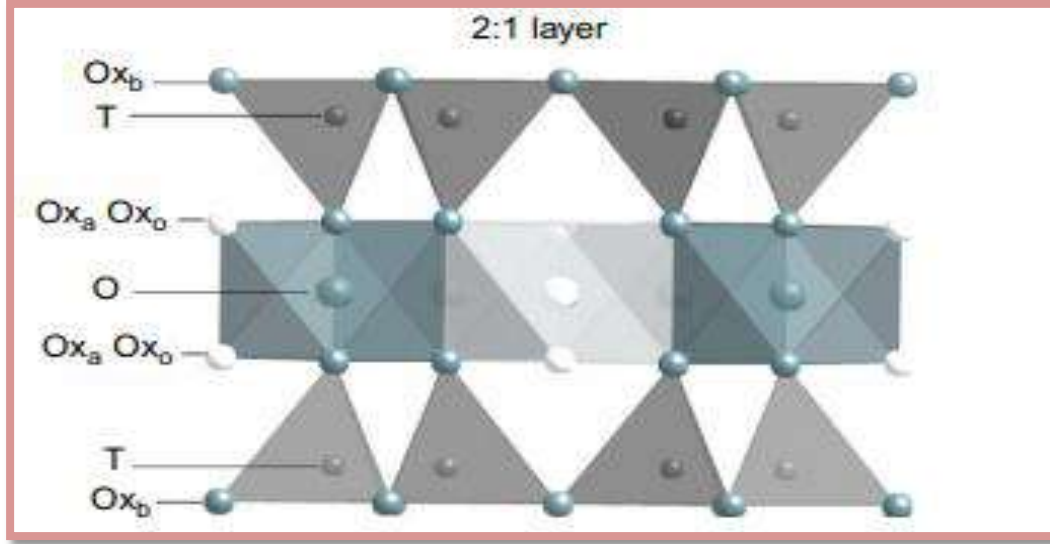
#### ب- معادن TOT أو (2/1) :

هذا النوع يتكون من ورقتين رباعية الوجوه بينهما ورقة ثمانية الوجوه، حيث الورقة الثانية الرباعية تكون عكس الأولى، و يكون سمكها حوالي 10Å[71]. هذا النوع يتمثل في :

▪ مجموعة الطالك و البيروفيليت

▪ مجموعة الفرميكوليتات

- مجموعة الميكا
- مجموعة السميكتينات



الشكل (8.11): البنية التمثيلية لتموضع وريقات معادن (TOT) [68].

ج- معادن TOT أو (2/1/1)

يتكون من طبقة TOT و بين الطبقات يكون لدينا وريقات ثمانية الوجوه، حيث هذه الوريقة يمكن أن تكون إما هيدروكسيد الألمنيوم أو هيدروكسيد المغنيسيوم مثل بريسيت. هذا النوع من المعادن يشمل مجموعة الكلوريت [69].

### 5.3 خصائص المعادن الطينية

تتميز معادن الطين بعدة خصائص نذكر منها [71] :

- السطح النوعي
- الاماهة (القدرة على امتزاز الماء)
- سعة التبادل الكاتيوني (CEC)



### 1.5.3 السطح النوعي (SS)

يسمى كذلك المساحة الكتلية، فهي تمثل مساحة السطح لكل وحدة كتلية و يعبر عنها بـ  $(m^2/g)$ ، يعرف الطين كمعادن صغيرة الحجم، حيث أن حجمها الدقيق هو الذي يكسبها سطح كبير بالنسبة لحجم الجسيمات [72].

### 2.5.3 الاماهة (القدرة على امتصاص الماء) :

تتميز معادن الطين عموماً، بدرجات متفاوتة لقدرة على امتصاص الماء من عائلة طينية إلى أخرى. يوجد هذا الماء في أشكال عديدة : ممتز على الأسطح الخارجية أو مرتبط بالكاتيونات بين القشرة أو متبلور على شكل هيدروكسيد (OH) [72].

### 3.5.3 سعة التبادل الكاتيوني (CEC)

يمتلك الطين خاصية تثبيت بعض الكاتيونات الموجودة في المحاليل المحيطة، و هذا راجع لوجود شحنة هيكلية سالبة في الطين.

سعة التبادل الكاتيوني (CEC): هي عدد الشحنات السالبة التي يمكنها تثبيت الكاتيونات، و يتم التعبير عنه بـ  $(Cmol/Kg)$ . هناك سببان رئيسيان لقدرة التبادل الأيوني، الأول داخلي و الثاني خارجي [73].

### 6.3 أهمية الطين و استعمالاته :

- للطين أهمية كبيرة في حياتنا اليومية، هذه الأهمية تتيح له الكثير من الاستخدامات نذكر منها :
- علاج الأمراض الداخلية و هذا يكون باستعمال الطين العضوي و الأمراض الخارجية مثل الأمراض الجلدية و للعناية بالبشرة [74].
- تصنيع العظام الاصطناعية [75].
- إنتاج قوالب الأسنان [75].

- إزالة الزيوت من الملابس[74].
- إزالة المواد العضوية مثل : الأصباغ و المعادن الثقيلة من المياه.
- تصنيع مواد البناء (السيراميك)[75].

### 7.3 تنشيط الطين (تعديل):

تؤثر الطبيعة الكيميائية و هيكل المسام للمواد الطينية بشكل عام على قدرتها على الامتزاز. من أجل زيادة القدرة على الامتزاز تم إجراء تعديل في بنية المسام للمواد الطينية الكيميائية و كذلك الفيزيائية. حيث تم استخدام الأحماض غير العضوية و القواعد و الأملاح و المواد الخافضة للتوتر السطحي لتعديل معادن الطين عبر عوامل مهمة تتمثل في شحنة الطبقة، قدرة الامتزاز و التشكيل و قدرة التبادل الكاتيوني[76].

### 8.3 طرق تعديل المعادن الطين

#### 1.8.3 تعديل باستخدام المواد الخافضة لتوتر السطحي :

المواد الخافضة لتوتر السطحي هي مركبات عضوية لها خصائص قطبية و غير قطبية، و هي مجموعة كبيرة من المركبات النشطة السطحية مع عدد كبير من التطبيقات. يعتمد تصنيف المواد الخافضة لتوتر السطحي على تفككها في الماء :

أ. **المواد الخافضة لتوتر السطحي الموجبة (الكاتيونية):** في أغلب الأحيان ما تكون أمينات ألكيل

خطية و مواد أمونيوم ألكيل إلى أن الأكثر شيوعا هي الأمونيوم الرباعية.

ب. **المواد الخافضة لتوتر السطحي الأنيونية:** تستخدم العديد من المواد الخافضة لتوتر السطحي حاليا

لتعديل مواد الطين من أجل تحسين الامتزاز من بين هذه المواد سلفونات ألكيلينزين، الصابون،

كبريتات لوريل و غيرها. الغرض الأساسي لهذه الطريقة هو تحويل جزيئات المعادن الطينية المحبة للماء في البداية إلى طين عضوي كاره للماء [76].

### 2.8.3 تعديل باستخدام البوليميرات :

هو أحد أكثر الطرق الفعالة لقدرته على تعديل خصائص السطح و هذا بواسطة مجموعة من البوليميرات الوظيفية. هناك طريقتان لتعديل معادن الطين باستعمال البوليميرات هما:

أ. استعمال الامتزاز الفيزيائي : هذه الطريقة التحكم فيها يكون عن طريق معايير الديناميكا الحرارية، تكمن في تحسين الخواص الفيزيائية و الكيميائية السطحية و تغيير طبيعة الأسطح المعدنية الطينية. ميزة هذا الامتزاز أن بنية المعدن الطيني لا تتغير و عيبه الأساسي هو إمكانية ضعف الجزيئات الممتزة و معدن الطين.

ب. استعمال التطعيم الكيميائي (تطعيم البوليميرات الوظيفية على سطح المعادن الطينية): يعتبر مجال مهم لقدرته على تحسين التفاعل و هذا لإمكانية التحكم في خصائص الأسطح المعدنية و ضبطها و يكون بطريقتين:

- التطعيم بخطوة واحدة: تكون بتكثيف كل من المجموعات التفاعلية للمادة الصلبة مع البوليميرات الوظيفية، حيث أن الامتزاز الكيميائي لبداية السلاسل يعيق انتشار السلاسل التالية على السطح فهذه طريقة لا تعطي تموضع بوليميري عالي الكثافة.

- التطعيم بخطوتين: الغرض من هذه التقنية الحصول على كثافة أفضل للبوليمير على الطين. يتم ربط طبقة أحادية من جزيئات البلمرة (macromonomer) تساهميا بسطح صلب. بعد التنشيط، تنمو السلاسل من الواجهة حيث الحد الوحيد للانتشار هو انتشار المونومرات (monamers) في المحيط النشط [77].

### 3.8.3 تعديل باستخدام الأحماض

التنشيط الحمضي هو معالجة كيميائية تستخدم تقليديا على الطين. عادة ما يتم استخدام حمض غير عضوي مثل حمض الهيدروكلوريك (HCl) و حمض الكبريتيك ( $H_2SO_4$ ) و حمض النيتريك ( $HNO_3$ )، الأكثر استعمال هو حامض الكبريتيك يعتمد تأثيره على الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للطين اعتمادا كبيرا على ظروف المعالجة (تركيز الحمض، درجة الحرارة، وقت التلامس و ما إلى ذلك).

إن استخدام المحلول الحمضي المركز في درجات حرارة عالية نسبيا لفترات طويلة يؤدي إلى تدمير كبير للشبكة البلورية للطين مع تكوين كمية من السيليكا المتبلورة. يتم هجوم الحمض على الطين باعتماد لآلية محددة حيث تبدأ بامتزاز حامض الكبريت على سطح المادة الصلبة ليتم تبادل الأيونات  $Fe^{+3}$  .  $Al^{+3}$  بالبروتونات  $H^+$ ، ليتم انتشار البروتونات المتبادلة إلى المواقع النشطة لحدوث التفاعلات الكيميائية لتمتص بعدها المنتجات القابلة للذوبان في المرحلة السائلة [78].

# الجزء التنظيمي

# الفصل الثالث: البروتوكول التجريبي

## تمهيد :

بسبب جائحة كورونا ( كوفيد - 19) لهذا العام الجزء العملي تم اقتباسه من مقالة [79] نشرت سنة 2015 وتضمن امتزاز الكوبالت Co(II) عن طريق الممتزات النانوية القائمة على المعادن الطينية من محاليلها المائية .

في هذا الفصل تم تنقية الطين للحصول على عينة ذو قطر أقل من (2um)، مع تحديد العوامل المؤثرة على امتزاز المعدن الثقيل Co(II) من خلال دراسة تأثير زمن التلامس، درجة الحموضة، كمية المادة المازة و كذلك تتبع حركية الامتزاز و الدوال الديناميكية الحرارية.

## 1 الطرق و التقنيات المستخدمة لاستخراج المادة المازة

### 1.1 الطين

#### 1.1.1 تحضير العينة :

من أجل استخراج المواد المعدنية من التربة الطينية المأخوذة يتم استعمال طريقة الماصة وهي طريقة متفق عليها و التي اقرها المؤتمر الدولي للزراعة حيث تعتمد في أساسها النظري على قانون ستوكس (stockes). يعتمد مبدأ هذه الطريقة على تقدير تغير تركيز المزيغ عند عمق ثابت مع الزمن اللازم (t) لسقوط حبيبة (S) على عمق (L) باستخدام قانون ستوكس :

$$t = L/36000.r^2$$

حيث :

t: الزمن اللازم لسقوط الحبيبة بوحدة (sec).

L: عمق سقوط الحبيبة من السطح (cm).

r<sup>2</sup>: نصف قطر الحبيب (cm).

تم حساب الزمن اللازم لسقوط آخر حبيبة نصف قطرها  $(10^{-4}\text{cm}) = (1\mu\text{m})$  على عمق

$(10\text{cm})$  فوجد 7 ساعات و 43 دقيقة وبالتالي فإنه بعد هذا الزمن كل الحبيبات قطرها أقل من  $(2\mu\text{m})$

تبقى عالقة في المحلول في العمق  $(10\text{cm})$  العلوي [67].

### 2.1.1 الأدوات و الأجهزة

في دراستنا هذه تم استعمال مجموعة من الأدوات و الأجهزة الموضحة في الجدول (1.III).

الجدول (1.III): الأجهزة و الأدوات المستعملة.

الأدوات المستعملة	الأجهزة المستعملة
- ماء أوكسجيني $\text{H}_2\text{O}_2$ (6%) يحظر بتمديد $\text{H}_2\text{O}_2$ (30%).	- جهاز الرج المغناطيسي.
- محلول موقى (أسيئات الصوديوم 2M و حمض الأستيك 2M).	- جهاز الطرد المركزي.
- محلول $\text{HCl}$ (1M).	- جهاز الترشيح تحت الفراغ.
- محلول كالجون (هكساميتا فوسفات الصوديوم $(\text{NaPO}_3)_6$ ) بتركيز (6%)، يحضر بإذابة (6g) منه في (100ml) من الماء المقطر.	- ميزان إلكتروني حساس.
- محلول نترات الفضة $\text{AgNO}_3$ (0.1M).	- فرن.
- محلول حمض الكبريت $\text{H}_2\text{SO}_4$ .	- كؤوس بيشر (250ml، 500، 1000) مخبار مدرج 1L، ماصات.
	- خراطيش تصفية قطر ثقوبها $(5\mu\text{m})$ .
	- غريال قطر ثقوبه $(2\mu\text{m})$ .

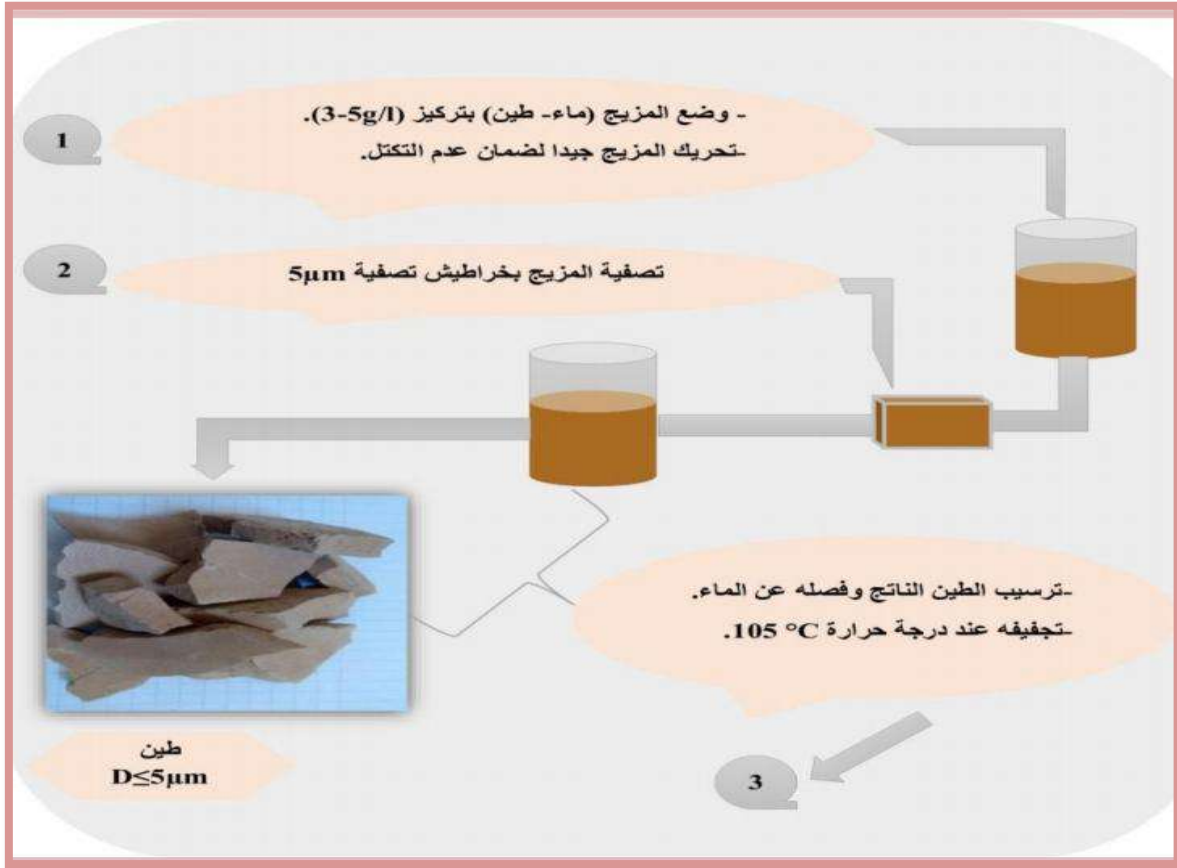


### 3.1.1 طريقة العمل :

عملية فصل و تنقية الطين تمر بمرحلتين هما :

أ. مرحلة التنقية الأولى:

إذابة كمية من الطين الخام في الماء، ثم يمرر على تركيب تجريبي يحتوي على غربال قطر ثقوبه (5µm) (مصنوع من Polypropylène)، ثم يترك الطين ليركد حتى يصبح المحلول شفاف، ثم تسحب الكمية العلوية للماء، يجفف الطين الراكد المتحصل عليه عند 105°C. فنحصل على طين قطر حبيباته أقل من (5µm) وفق الشكل (1.III) التالي [80] :



الشكل (1.III): خطوات المرحلة الأولى لتنقية الطين.

ب. مرحلة التصفية الثانية:

بعد الحصول على الطين الجاف نتبع الخطوات التالية :

- ✓ يتم وزن (20g) من الطين توضع في بيشر ، يضاف له (400ml) من الماء المقطر .
- ✓ ثم إضافة (40ml) من محلول موقى (أسيتات الصوديوم 2M و حمض الأسيتك 2M).
- ✓ التحريك باستخدام جهاز التحريك المغناطيسي لمدة 24h، وهذا لنزع الكربونات.
- ✓ بعد مرور (24min) من الرج، تضاف قطرات من محلول حمض كلور الماء المركز (HCl) لغرض تعديل قيمة الأس الهيدروجيني pH=8.4.
- ✓ يترك ليبرد، ثم يتم سحب الكمية العلوية من الماء، وإضافة (60ml) من  $H_2O_2$  (6%) مع الرج جيداً لمدة (10min)، وذلك من أجل التخلص من المواد العضوية.
- ✓ بعدها يتم وضع البيشر على سخان مسطح عند درجة حرارة  $80^{\circ}C$  لمدة (5min) مع الرج، حيث يحدث فوران وانطلاق غاز  $CO_2$  نتيجة لأكسدة المواد العضوية وتوقف الفوران يدل على الانتهاء.
- ✓ يترك البيشر حتى يبرد ثم يضاف له (500ml) من الماء المقطر و (10ml) من محلول كالجون (هكساميتا فوسفات الصوديوم  $(NaPO_3)_6$ ) بتركيز (5%) مادة مشتتة مع الرج لمدة (10min).
- ✓ يضاف الماء المقطر حتى التدرجة (1L)، يرج حتى التجانس التام وبعدها يسكب محتوى البيشر في مخبر مدرج سعته (1L) مع الحرص على عدم التحريك.
- ✓ يترك المزيج لمدة 7h43min، بعد انتهاء هذا الزمن يسحب المزيج العلوي بواسطة ماصة على عمق (10cm).
- ✓ يتم تمريره على غربال قطر ثقوبه (2um)، باستعمال جهاز الطرد المركزي عند (4500rpm).

- ✓ يغسل الطين المتحصل عليه 3 أو 4 مرات وذلك للتخلص من وجود لكلوريدات التي يستدل عنها بواسطة محلول نترات الفضة ( $\text{AgNO}_3$ ) عن طريق تشكيل راسب أبيض.
- ✓ يجفف الطين في فرن عند  $105^\circ\text{C}$  الشكل (2.III) يوضح المرحلة الثانية [80]:



الشكل (2.III): خطوات المرحلة الثانية لتصفية الطين.

### 2.1 تحضير $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (المادة المضافة) :

تم استعمال طريقة الترسيب المشترك الكيميائي لتحضير  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، و هذا من خلال جملة من الخطوات هي :

- نذيب في كمية من الماء المقطر (2mmol) من كلوريد الحديد الثنائي و (4mmol) من كلوريد الحديد الثلاثي .
- تحت التحريك المغناطيسي القوي نضيف (5%) من محلول NaOH بالتقطير لرفع درجة pH إلى حوالي 10، يستمر التحريك لمدة (1h) عند  $70^\circ\text{C}$ .
- بعد التبريد يتم غسل  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  المحضر بشكل متكرر بالماء المقطر.
- أخيرا يتم تجفيفه في فرن عند  $105^\circ\text{C}$  لمدة (2h).

### 3.1 تحضير $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$ :

استعملت طريقة الترسيب المشترك الكيميائي لتحضير  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$ ، و هذا من خلال التجربة التالية :

- في درجة حرارة الغرفة، يضاف Bentonite إلى محلول ذو سعة (400ml) مكون من (0.02mol) من كلوريد الحديد (II) و (0.04mol) من كلوريد الحديد (III).
- تم تعديل كمية Bentonite للحصول على نسبة 1:10 من كتلة  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$ ، تحت التحريك المغناطيسي القوي.
- يتم رفع درجة pH ببطء عن طريق إضافة محلول NaOH (5%) إلى حوالي 10 مع استمرار التحريك لمدة (30min) .
- تم تسخين المعلق إلى  $95-110^\circ\text{C}$  لمدة 2h.
- بعد التبريد، يغسل المركب النهائي المحضر بشكل متتالي بالماء المقطر.

- باستعمال عملية مغناطيسية بسيطة، يتم فصل المواد التي تم الحصول عليها من الماء و تجفيفها في فرن عند  $110^{\circ}\text{C}$ .

## 2. تحضير المادة الممتزة :

استعملت مادة نترات الكوبالت الثنائي  $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2)$  التي تم الحصول عليها من شركة (Merck) لتحضير المعدن الثقيل  $\text{Co}(\text{II})$  بتركيزين  $(500\text{mg/l}$  و  $800)$ .

## 3. دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز

### 1.3 تأثير زمن التلامس :

لدراسة تأثير زمن التلامس لامتزاز الكوبالت  $\text{Co}(\text{II})$  على مركب Bentonite،  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$  في المجال  $(1-90\text{min})$ . تم إجراء مختلف التجارب عن طريق رج كمية معلومة من المواد المازة في  $(50\text{ml})$  من محلول  $\text{Co}(\text{II})$  ذو تركيز أولي  $(800\text{mg/l})$  بسرعة تكون ثابتة  $(150\text{rpm})$  تحت درجة حرارة الغرفة  $(25^{\circ}\text{C})$ .

### 2.2 تأثير درجة الحموضة (pH) :

لدراسة تأثير pH على امتزاز  $\text{Co}(\text{II})$  على  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$ ، هذا يكون من خلال تغيير pH من 2 إلى 9، باستعمال  $(0.1\text{N})$  من  $\text{NaOH}$  أو  $\text{HCl}$ . تم إجراء التجارب على  $(50\text{ml})$  من  $\text{Co}(\text{II})$  بتركيز أولي قدره  $500$  و  $800$   $(\text{mg/l})$  و  $(0.1\text{g})$  من المواد المازة لمدة  $(15\text{min})$  من زمن التلامس.

### 3.3 تأثير كمية المادة المازة:

من أجل دراسة تأثير كمية المادة المازة  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$  في المجال (0.5g-1mg)، أجريت تجارب باستخدام (50ml) من  $\text{Co(II)}$  بتركيز أولي (500 و 800 و درجة حموضة 8).

### 4 حركية الامتزاز

من أجل التنبؤ بالنموذج الحركي لامتزاز محاليل  $\text{Co(II)}$  على  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$ ، تم تطبيق النماذج الحركية الزائفة من الدرجة الأولى و الثانية الزائفة على بيانات الامتزاز، وفق المعادلات التالية :

• معادلة الدرجة الأولى الزائفة :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t).$$

تكامل المعادلة عند (  $t=0$  عند  $q_t=0$  ) : يتم رسم  $\ln(q_e - q_t)$  بدلالة الزمن

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t.$$

• معادلة الدرجة الثانية الزائفة :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)^2.$$

الشكل الخطي للمعادلة : يتم رسم  $t/q_t$  بدلالة الزمن

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}.$$

حيث  $q_e$  و  $q_t$  هي كميات  $\text{Co(II)}$  الممتزة لكل وحدة كتلة من مادة الامتزاز (mg/g) عند التوازن و زمن

$t$ ، على التوالي.  $K_1$  معدل ثابت الامتزاز لمعادلة الدرجة الأولى الزائفة ( $\text{min}^{-1}$ ).

$K_2$  معدل ثابت الامتزاز لمعادلة الدرجة الثانية زائفة ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

- يتم إيجاد كل من  $K_1$  و  $K_2$  من الرسم البياني لكل نموذج.

## 5- إيزوتارم الامتزاز:

لتوضيح كفاءة و سلوك الامتزاز لـ  $\text{Co(II)}$  على كل من  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، Bentonite و  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$  بواسطة إيزوتارم الامتزاز. تم نمذجة البيانات باستعمال نماذج إيزوتارم الحرارة و Langmuir و Freundlich، حيث تكون معادلة كل نموذج على الشكل التالي :

• معادلة Langmuir :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{Q_{max}}$$

• معادلة Freundlich :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

حيث أن :

$Q_{max}$ : الحد الأقصى لكمية الممتز لكل وحدة وزن من المادة المازة لتغطية أحادية الطبقة كاملة (mg/g).

$Q_e$ : كمية الممتز على وحدة الكتلة للماز عند التوازن (mg/g).

$C_e$ : تركيز الممتز في المحلول عند التوازن (mg/l).

$K_L$ : ثابت Langmuir (l/mg).

$K_F$ : ثابت فراندليش (mg/g).

$\frac{1}{n}$ : معامل عدم التجانس.

## 6- الدوال الديناميكية الحرارية :

لتقييم معاملات الامتزاز الديناميكية الحرارية المتمثلة في  $\Delta H^\circ$ ،  $\Delta G^\circ$  و  $\Delta S^\circ$ ، حيث تأثير درجة الحرارة تعتبر عاملا مؤثرا رئيسيا في عملية الامتزاز. أجريت التجارب تكون بفحص 50(ml) من Co(II) بتركيز 800(mg/l) الممتزة على (0.1g) من  $Fe_3O_4$ /Bentonite عند التوازن في درجات حرارة مختلفة (60°C-15°C) و عند درجة حموضة (10)، يتم تكرار كل تجربة خمس مرات.

يتم تعيين قيمة  $\Delta H^\circ$  من خلال رسم منحنى  $LnK_c$  بدلالة  $\frac{1}{T}$  :

$$LnK_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}.$$

يتم تعيين القيم الأخرى من خلال المعادلات التالية:

$$\Delta G^\circ = -RTLnK_c.$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{T} - \frac{\Delta G^\circ}{T}.$$

حيث أن :

R: ثابت الغازات المثالية (8.314(J/mol.K)).

T: درجة الحرارة المطلقة (K).

$\Delta G^\circ$ : التغير في الطاقة الحرة (J/mol).

$\Delta H^\circ$ : التغير في الانتالبيا (J/mol).

$\Delta S^\circ$ : التغير في الأنتروبيا (J/mol.K).

$K_c$ : ثابت التوازن الظاهري للامتزاز يمكن حسابه ب:  $(K_c = \frac{Ca}{Cs})$ .

Ca: تركيز Co(II) الممتزة على مادة المازة من محلول عند التوازن (mg/l).

Cs: تركيز توازن Co(II) في المحلول (mg/l).



# الفصل الرابع: النتائج و المناقشة

## تمهيد :

في هذا الفصل يتم الإشارة إلى التركيب الكيميائي لطين و البعض من خصائصه و كذا نتائج العوامل المؤثرة على امتزاز المعدن المدروس و التي تتمثل في زمن التلامس، درجة الحموضة و كمية المادة المازة للحصول على امتزاز أفضل و كذلك التطرق لنتائج حركية و ايزوتارم الامتزاز و الدوال الديناميكية الحرارية.

## 1 خصائص الطين المدروس:

يظهر التركيب الكيميائي للبتونيت بواسطة طريقة حيود الأشعة السينية (XRF) حيث يشير الجدول (1.IV) إلى وجود السيليكا والألومينا كمكونات رئيسية إلى جانب آثار الصوديوم، البوتاسيوم، الحديد، المغنيزيوم وأكاسيد الكالسيوم في شكل شوائب.

الجدول (1.IV): التركيب الكيميائي للبتونيت (Bentonite)

الوزن %	المركب
63.91	SiO <sub>2</sub>
13.8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3.52	MgO
2.67	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1.21	CaO
1.79	Na <sub>2</sub> O
2.11	K <sub>2</sub> O
11.37	LOI
0.07	SO <sub>3</sub>

### 1.1 تحديد مساحة السطح النوعي ( $S_{BET}$ ):

كانت مساحة السطح المحددة (طريقة BET) للبتونيت،  $Fe_3O_4$  و بنتونيت/

$Fe_3O_4$  المركب 34.44، 98.44 و 140.5  $m^2/g$  على التوالي.

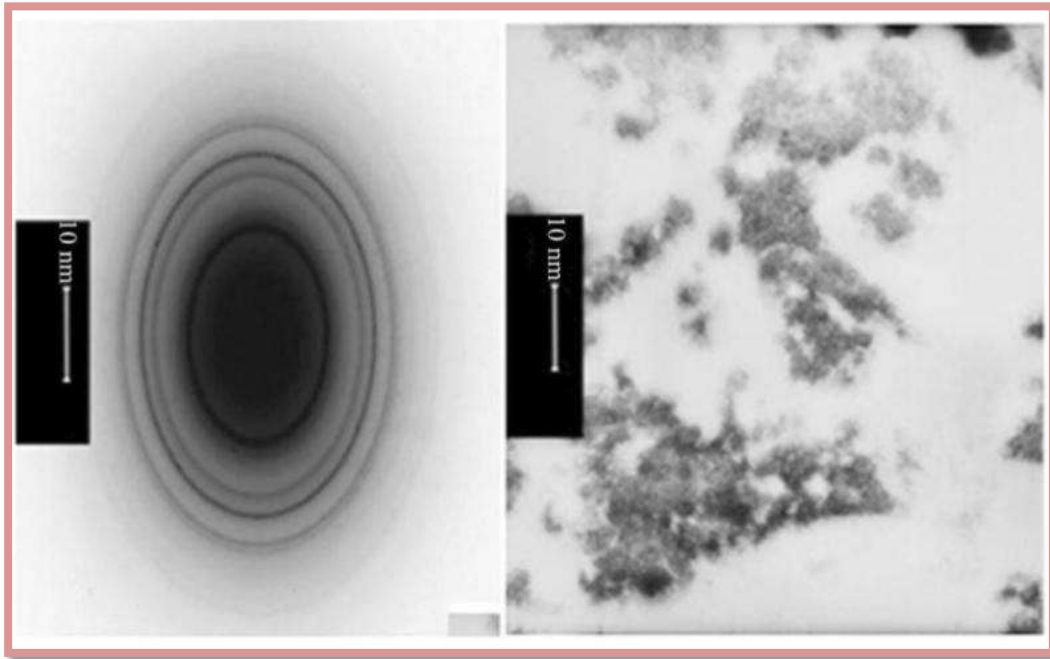
أدى وجود  $Fe_3O_4$  على البنتونيت الى زيادة مساحة سطح المركب.

### 2.1 التحليل بواسطة المجهر الالكتروني النافذ (TEM):

يوضح الشكل (1.IV) صورة مجهرية TEM النموذجية للجسيمات النانوية بنتونيت/ $Fe_3O_4$  ومن

الواضح أن متوسط قطر الجسيمات النانوية يبلغ (10nm) وهو ما يتوافق بشكل كبير مع نتائج صيغة

. Scherrer's

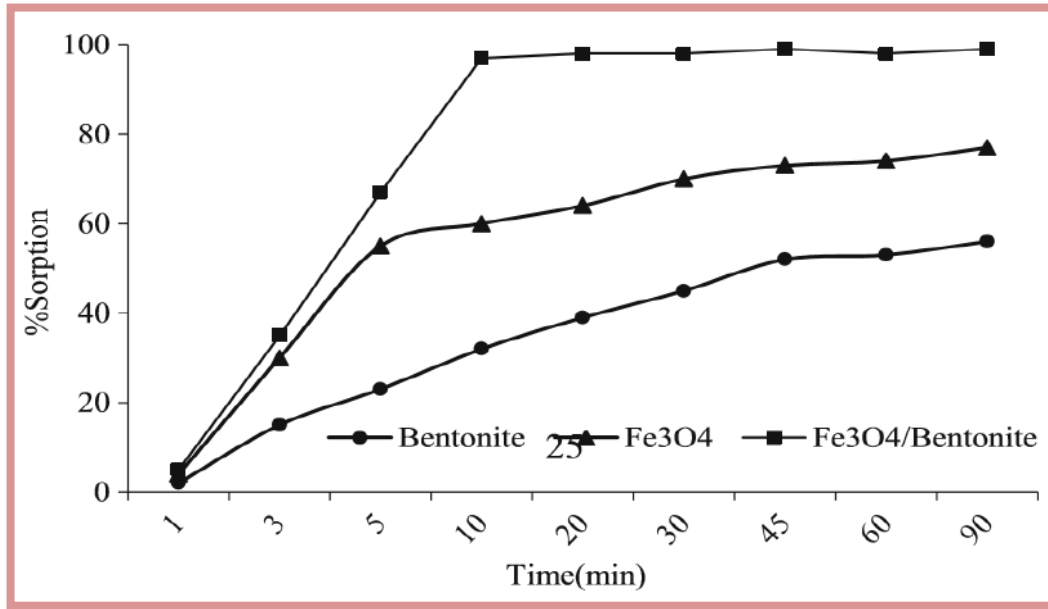


الشكل (1.IV): صورة المجهر الالكتروني النافذ للمركب النانوي  $Fe_3O_4$ /Bentonite

## 2- دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز

### 1.2 تأثير زمن التلامس:

تم دراسة تأثير زمن التلامس لامتزاز  $\text{Co(II)}$  على كل من  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، Bentonite و  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$  عن طريق تجارب تمت بعملية رج كمية معلومة من المواد المازة في (50ml) من  $\text{Co(II)}$  ذو تركيز أولى 800(mg/l) بسرعة ثابتة (150rpm) تحت درجة حرارة الغرفة ( $25^\circ\text{C}$ ) نتائج هذه التجارب تظهر في الشكل (2.IV):



الشكل (2.IV): تأثير زمن التلامس  $\text{Co(II)}$  بتركيز ابتدائي (800mg/l) على  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$ .

حيث نلاحظ :

- زيادة كفاءة الامتزاز مع زيادة الزمن.
- كفاءة الامتزاز بواسطة  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$  أعلى من كفاءة الامتزاز بواسطة  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، و هذه الأخيرة أعلى من Bentonite.
- بلوغ كفاءة الامتزاز على التوالي حوالي 56% - 70% بعد (90min) من زمن التلامس لكل من  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، Bentonite.

- كفاءة الامتزاز قريبة من 97% للمركب  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$  و هذا بعد (10min) من زمن التلامس.

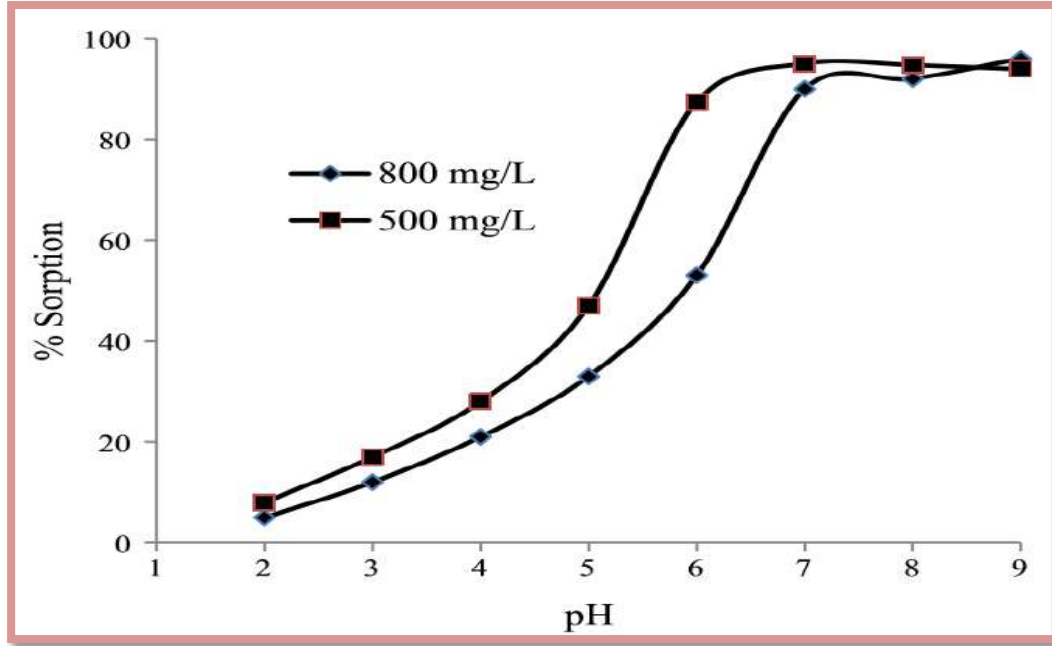
أفضل كفاءة امتزاز كانت مع المركب  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$ ، حيث قسمت عملية الامتزاز إلى خطوتين، خطوة سريعة تليها خطوة بطيئة. في الخطوة الأولى كان معدل الامتزاز سريع حيث تم تحقيق 97% من كفاءة امتزاز التوازن خلال (10min)، و هذا لزيادة مساحة السطح النوعي أي وجود عددا كبيرا من المواقع السطحية المتاحة للامتزاز.

أما في الخطوة الثانية فكان الامتزاز بطيء، بحيث وصل إلى التوازن عند (1h). لأنه بعد مرور فترة زمنية يصعب شغل المواقع السطحية المتبقية لحدوث التناثر بين الجزيئات الذائبة للمادة الصلبة. نلاحظ أن وجود  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  على Bentonite أدى إلى زيادة مساحة السطح المركب، و هذا ما أدى إلى انخفاض زمن التلامس ل  $\text{Co(II)}$  على  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$ .

للإشارة هناك دراسة تمت لإزالة  $\text{Co(II)}$  على قشر الليمون حيث تم إزالة (50%) من المعدن الثقيل خلال (2h)[81].

## 2.2 تأثير درجة الحموضة (pH)

تمت دراسة تأثير pH على امتزاز  $\text{Co(II)}$  على  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$  من خلال تغيير pH للمحلول من 2 إلى 9، أجريت التجارب على (50ml) من  $\text{Co(II)}$  بتركيز أولي قدره 500 و 800 (mg/l) و (0.1g) من المواد المازة لمدة (15min) من زمن التلامس، النتائج موضحة في الشكل (3.IV) :



الشكل (3.IV): تأثير درجة الحموضة على امتزاز  $\text{Co(II)}$  (بتركيز 500 و 800 mg/L) بواسطة

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$ .

نلاحظ :

- زيادة نسبة امتزاز  $\text{Co(II)}$  بواسطة  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$  مع زيادة قيمة pH، حيث أن الحد الأقصى لامتزاز  $\text{Co(II)}$  كان تقريبا عند pH يساوي 8. كما نلاحظ أنه عند قيم pH أعلى من 5 أي تقريبا في الوسط القاعدي يكون لدينا في المحلول أيونات هيدروكسيد ( $\text{OH}^-$ ) و  $\text{Co(II)}$  و بما أن سطح الطين ذو شحنة سالبة، فإن معظم أيونات  $\text{Co(II)}$  تتموضع في جميع مواقع التفاعلات في المادة المازة، و هذا لعدم وجود أيونات موجبة منافسة في المحلول.
- تناقص امتزاز  $\text{Co(II)}$  مع انخفاض قيمة pH أي أنه في الوسط الحمضي يكون لدينا في المحلول كل من بروتونات ( $\text{H}^+$ ) و  $\text{Co(II)}$  حيث يحدث تنافس بين الشاردين لاحتلال المواقع الفعالة في المادة المازة، و هذا ما يقلل من كمية امتزاز  $\text{Co(II)}$ .

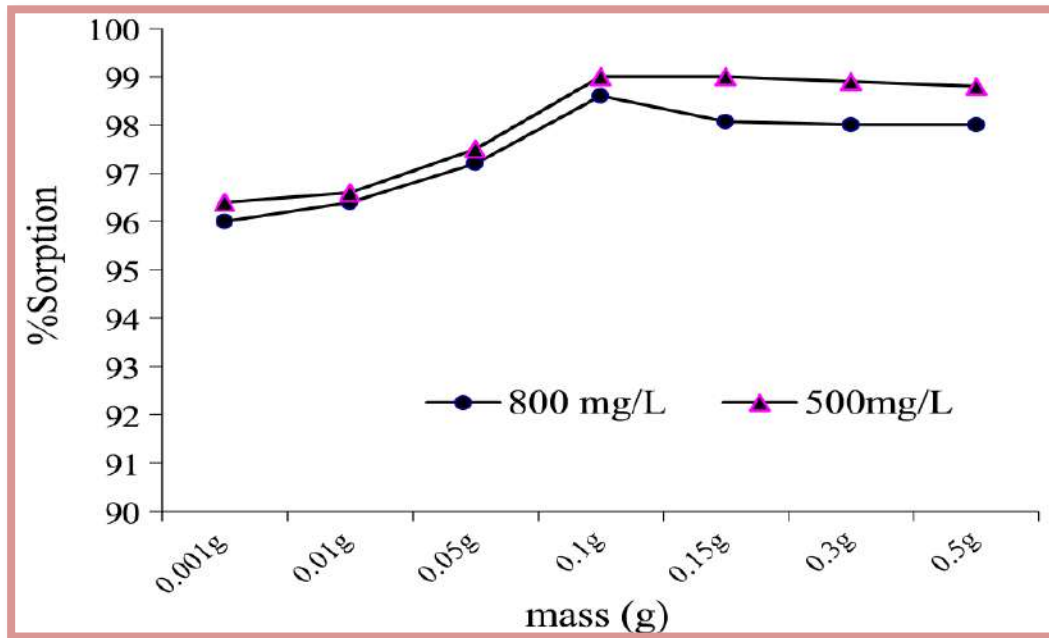
- أظهرت النتائج أيضا أنه إلى غاية قيم pH حوالي 8، يكون الشكل الغالب للكوبالت في الوسط

المائي هو  $\text{Co(II)}$ . و بعد pH تساوي 9 يصبح الشكل البارز هو  $\text{Co(OH)}_2$ .

### 3.2 تأثير كمية المادة المازة

نتائج دراسة تأثير كمية المادة المازة على التجارب التي أجريت باستخدام (50ml) من  $\text{Co(II)}$  بتركيز أولي 500 (mg/l) و 800 و درجة حموضة تساوي (10 أو 8) و (0.1g) من

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$ . النتائج موضحة في الشكل (4.IV) :



الشكل (4.IV): تأثير كمية  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$  على امتزاز  $\text{Co(II)}$ .

نلاحظ زيادة كفاءة الإزالة  $\text{Co(II)}$  حتى 99% عند (0.1g) من  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$ ، بعدها

ثبتت القيمة مهما تم زيادة في جرعة الممتزات  $\text{Co(II)}$ .

الارتباط الإيجابي بين كمية الممتزات و كفاءة الإزالة يتعلق بزيادة مساحة المواقع المتاحة لتبادل،

لأننا عند زيادة كمية المادة المازة فإننا نزيد من مساحة المواقع المتاحة لتبادل.

في دراسة تمت لإزالة معدن Co(II) بواسطة طين Bentonite المنشط وجد أن (1g) من المادة المازة (Bentonite المنشط) كافية لإزالة كل Co(II) الموجود [82].

### 3- حركية الامتزاز:

نتحصل عند رسم كل من معادلة الدرجة الأولى الزائفة و كذلك معادلة الدرجة الثانية الزائفة للامتزاز على  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$  على نتائج الموضحة في الجدول (2.IV) :

الجدول (2.IV): النماذج الحركية لامتزاز Co(II) على  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$ .

الدرجة الثانية الزائفة		الدرجة الأولى الزائفة	
$K_2(\text{g/mg.min})$	$R^2$	$K_1(\text{min}^{-1})$	$R^2$
$1.03 \times 10^{-3}$	0.991	0.0234	0.845

نلاحظ من خلال الجدول (2.IV):

أن معامل الارتباط الموافق لمعادلة الدرجة الثانية الزائفة هو ( $R^2=0.991$ )، و معامل الارتباط الخاص بمعادلة الدرجة الأولى الزائفة كان ( $R^2=0.845$ ).

النموذج الحركي ذو معامل الارتباط الأعلى ( $R^2=0.991$ ) هو الأنسب، هذا يوضح أن تطبيق الخواص الحركية الزائفة من الدرجة الثانية توفر معامل ارتباط أفضل للبيانات التجريبية عكس نموذج الدرجة الأولى الزائفة.

### 4- ايزوتارم الامتزاز:

تم نمذجة البيانات من ايزوتارم الامتزاز باستخدام نماذج متساوي الحرارة Langmuir و Freundlich، النتائج المتحصل عليها موضحة في الجدول (3.IV) :



الجدول (3.IV): قيم ثوابت ايزوتارم Langmuir و Freundlich لامتماز Co(II) على Bentonite و Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Bentonite.

Sorbents	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{max}$ ( mg/g)	$K_L$ (l/m g)	$R^2$	$K_F$ (mg /g)		$R^2$
Bentonite	9.97	0.014	0.994	0.275	6.2	0.95
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15.22	0.022	0.991	0.324	24.5	0.96
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Bentonite	18.76	0.072	0.996	0.402	8.3	0.98

بالاعتماد على معامل الارتباط ( $R^2$ )، نلاحظ أن معامل الارتباط لايزوتارم Langmuir ( $R^2=0.996$ ) و كذا معامل الارتباط لايزوتارم Freundlich ( $R^2=0.98$ )، فإن الأنسب منهما لتوضيح امتزاز Co(II) على مركب نانوي Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Bentonite هو ايزوتارم Langmuir، و هذا يعني أن الامتماز أحادي الطبقة يكون على سطح متجانس.

تم إيجاد قدرة الامتماز ( $Q_{max}$ ) القصوى لهذا الامتماز تساوي 18.76(mg/g) و التي توافق المركب Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Bentonite.

## 5- الدوال الديناميكية الحرارية :

تم تحديد معاملات الديناميكية الحرارية للامتماز حيث تم حساب  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  من خلال رسم منحنى  $\ln K_c$  مقابل  $\frac{1}{T}$  و نتائج المتحصل عليها موضحة في الجدول (4.IV) :

الجدول (4.IV): قيم الدوال الديناميكية الحرارية لامتنز Co(II) على Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Bentonite.

	T(K)	Kc	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (J/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)
Co(II)	288	53.23	-9/02	5.95	-55.09
	293	62.60	-9/89		
	298	72.61	-10/60		
	313	78.26	-11/34		
	333	84.87	-12/29		

من خلال الجدول (4.IV) تبين أن :

- تظهر قيمة  $\Delta H^\circ$  الموجبة (5.95 J/mol) إلى الطبيعة الماصة للحرارة لعملية الامتنز. و بما أن  $\Delta H^\circ < 40$  (KJ/mol) فإن الامتنز فيزيائي.
- تشير القيمة السالبة ل  $\Delta G^\circ$  إلى تلقائية الامتنز.
- تشير القيمة السالبة ل  $\Delta S^\circ$  إلى أن الجزيئات الممتزة تنتظم على السطح الماز أثناء تثبيت أيون الكوبالت على المواقع النشطة للمادة المازة.

#### 6- مقارنات الدراسات:

يوضح الجدول (5.IV) مقارنة بين سعة أو كفاءة (نسبة) الإمتزاز القصوى للبواسطة Co(II) بواسطة Bentonite المعالج و غير المعالج.

الجدول (5.IV): مقارنة بين نسبة و سعة الامتنز لـ Co(II) على Bentonite المعالج و غير المعالج.

المادة المازة	المادة الممتزة	سعة الامتنز	نسبة الامتنز	المرجع
Bentonite مضاف له زيوليت	Co(II)	2.73(mg/g)	----	[83]
Bentonite طبيعي		28(mg/g)	----	[84]
Bentonite المعالج كيميائيا		138.1(mg/g)	----	[85]
Bentonite المنشط بالحمض		----	100%	[82]
Bentonite طبيعي		19.85(mg/g)	----	[86]

الخلاصة العامة

يهتم هذا البحث بدراسة امتزاز معدن الكوبالت (Co(II) بواسطة  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$ . هذه الطريقة تعتمد على امتزاز المعدن الثقيل على الطين، حيث أن عملية الامتزاز تعتمد على خواص السطح الماز و المادة الممتزة. إذ تم تحضير أولاً عينة من الطين للحصول على معادن طينية حبيباتها ذو قطر (2um)، و قد تم تحديد أفضل الظروف للامتزاز من خلال تغيير في العوامل الفيزيائية و الكيميائية المختلفة المتمثلة في زمن التلامس، درجة الحموضة و كمية المادة المازة. و كذا وصف الامتزاز بشكل جيد من خلال نموذجين Langmuir و Freundlich، و تم وصف الحركية من خلال نموذجين الدرجة الأولى الزائفة و الدرجة الثانية الزائفة، كما تم دراسة الديناميكية الحرارية. و قد تم الحصول على النتائج التالية لامتزاز أفضل و هي كالتالي :

✓ كفاءة إزالة تقدر ب(97%) بعد (10min) من زمن التلامس.

✓ كفاءة إزالة عالية و هذا تقريبا عند درجة حموضة تساوي 8.

✓ كفاءة إزالة Co(II) عالية تصل إلى (99%) عند (0.1g) من كمية المادة المازة

$(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite})$ .

✓ حركية امتزاز Co(II) على سطح  $(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite})$  تتبع نموذج الدرجة الثانية الزائفة

$(R^2=0.991)$ .

✓ ايزوتارم Langmuir هو الأكثر ملائمة لوصف امتزاز Co(II) بواسطة  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$  و

هذا بمعامل ارتباط أعلى  $(R^2=0.996)$ .

✓ كما وضحت النتائج الديناميكية الحرارية أن عملية الامتزاز تلقائية و ماصة للحرارة و أن الامتزاز

الحاصل هو امتزاز فيزيائي، و كذا بينت انتظام الجزيئات الممتزة على السطح الماز و هذا

أثناء تثبيت الكوبالت في المواقع النشطة للمادة المازة.

### بعض التوصيات و الآفاق المستقبلية

إن المواضيع التي تم تناولها في هذه الدراسة واسعة و متشعبة و يمكن تطويرها باتجاهات مختلفة بحيث تصبح أكثر شمولاً و تنوعاً و يمكن الاستفادة منها في إثراء المعرفة العلمية فضلاً عن معالجة التلوث بالمعادن الثقيلة الذي أصبح الشغل الشاغل للعديد من الباحثين.

- تطوير مواد مازة جديدة بالاعتماد على ما هو متوفر محلياً و قليل التكلفة.
- إجراء دراسة مقارنة لامتزاز أكثر من المعادن الثقيلة في أنظمة مختلفة و دراسة مختلف العوامل المؤثرة في امتزازها.
- توسيع الدراسة النظرية لتصبح أكثر شمولاً بحيث يمكننا التنبؤ عن طرق تعديل الطين من خلال الحسابات النظرية.
- دراسة أنواع أخرى من الأتيطان لها القدرة على إزالة الملوثات العضوية واللاعضوية من مياه الصرف الصحي.
- تحسين خصائص الطين و ذلك من خلال تغيير خصائصه الفيزيوكيميائية بواسطة استعمال مواد كيميائية مما يزيد في سطحه النوعي و بالتالي الزيادة في مردود الامتزاز.
- تحديد مصادر التلوث و العمل على الحد من وصولها إلى البيئة المائية.
- وضع نظام رقابة دورية لمتابعة مستويات التلوث.

المراجع

المراجع العربية:

- [1] عقيل عباس حمد الشريفي، "التلوث المحتمل لبعض العناصر الثقيلة وبعض العوامل البيئية لمياه جدول بني حسني محافظة كربلاء المقدسة-العراق"، مذكرة لنيل درجة الماجستير، جامعة كربلاء، 2014.
- [2] فؤاد منحر علكم و دنيا باهل جدعان، "تأثير بعض العناصر الثقيلة في قيم الإمتصاصية لمزارع الطحلب الأخضر"، مجلة علوم ذي قار، المجلد (2)، العدد (3) لسنة 2010.
- [3] منال محمد أكبر و أزهر محمد غالي الخز علي، "تقدير تراكيز بعض العناصر الثقيلة في مياه رواسب نهر الغراف"، مجلة علوم ذي قار، المجلد (3)، العدد (3) لسنة 2012.
- [10] هيفاء جاسم محمد، "دراسة و مقارنة امتزاز الصبغتين الكونكو الأحمر و الجنتين البنفسجية Gentine violet و cong red على سطح الصفصاف"، مجلة القادسية للعلوم الصرفة، المجلد (20)، العدد (1) لسنة 2015.
- [11] شيماء عبد الحسين جدوع، "امتزاز صبغة الكونغو الأحمر من محاليلها المائية على حصائر من الالياف النانوية المعزولة كهربائيا دراسة حركية و ترموديناميكية"، شهادة لنيل درجة الماجستير، جامعة بغداد، 2019.
- [12] أحمد صبحي يحي، "دراسة العوامل المؤثرة على قابلية استرجاع بعض المعادن الثقيلة من المحاليل المائية باستخدام الأطيان الطبيعية"، مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرفة، المجلد (10)، العدد (3) لسنة 2016.
- [14] حسين جواد حسن الدراجي، "تشغيل التعديل البايوفيزيائي لطين الاتابلكايت العراقي ودراسة كفاءته الامتزازية"، مذكرة لنيل شهادة الماجستير، جامعة بغداد، 2019.
- [49] شفاء قادي و بشرى قادي، "الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير المطعم بالكوبالت وتطبيقاتها"، مذكرة لنيل شهادة الماستر، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، 2020.
- [50] سيماء إبراهيم خليل الطائي، "تحضير أنواع جديدة من الكاربون المنشط و اختبار كفاءتها من خلال امتزاز بعض الأصباغ عليها، دراسة ثيرموديناميكية و حركية"، اطروحة دكتوراه، جامعة الموصل، 2017.
- [53] ناصري ابتسام و حمادة إيمان، "امتزاز صبغة البلورة البنفسجية من محاليلها المائية بواسطة أطيان الإيليت بطريقة الدفعات و العمود: الوادي"، مذكرة لنيل شهادة الماستر الأكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2019.

- [54] كمرشو عباس، "إستعمال كربون نشط محضر من مشتقات نخيل التمر (نواة ثمرة دقلة نور) في معالجة المياه المستعملة الحضرية. دراسة مقارنة"، أطروحة دكتوراه، جامعة قاصدي مباح ورقلة، 2017.
- [55] إسرائ محمد توفيق، "دراسة قابلية و حركية امتزاز بعض الصبغات العضوية على سطح مسحوق الصخور السليسية العراقية"، مذكرة لنيل شهادة الماجستير، جامعد بغداد، 2019.
- [56] مروة بن قدور و مسعودة بن درويش، "دراسة انتقائية امتزاز الملوثات العضوية من المحاليل المائية باستعمال استجابة السطوح RSM"، مذكرة لنيل شهادة الماستر، جامعة الشهيد حملهلخر-الوادي، 2020.
- [58] بوحاده صفاء و بن دادي عفاف، "امتزاز صبغة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية: مقارنة بين فعالية طين الإليت-كاولنيت و السيليلوز البلوري متاهي الصغر كمواد مازة"، مذكرة لنيل شهادة الماستر، جامعة قاصدي مباح ورقلة، 2020.
- [62] عموري مروة و صياد سهام، "دراسة إدمصاص صبغة أزرق الميثيلين باستعمال مخلفات نخيل التمر (قاعدة السعف)"، مذكرة لنيل شهادة الماستر، جامعة الشهيد حمه لخر. الوادي، 2018.
- [63] رحومة إسماعيل و تامة خليفة، "امتزاز صبغة النسيج (البيراترين الزرقاء) من محاليلها المائية بواسطة طين الإليت-كاولين الطبيعي: الوادي"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مباح ورقلة، 2017.
- [80] إلهام ميسي و مديحة قدوده، "امتزاز الاصبغة العضوية من المحلول المائي باستعمال الطين المحلي و المنشط"، مذكرة لنيل شهادة الماستر، جامعة الشهيد حمه لخر-الوادي-، 2020.

## المراجع الأجنبية:

- [4] A. Nalaparaju et J. Jiang, "Ion exchange in metal–organic framework for water purification: insight from molecular simulation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 6925–6931, 2012.
- [5] M. Ali, M. Hoque, S. Safdar Hossain, et M. Biswas, "Nanoadsorbents for wastewater treatment: next generation biotechnological solution," *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 17, pp. 4095–4132, 2020.
- [6] A. Anjum, "Adsorption Technology for Removal of Toxic Pollutants," in *Sustainable Heavy Metal Remediation*, ed: Springer, pp. 25–80, 2017.



- [7] W. Fu et W. Zhang, "Microwave-enhanced membrane filtration for water treatment," *Journal of Membrane Science*, vol. 568, pp. 97–104, 2018.
- [8] C. F. Chang, Q. D. Truong, et J. R. Chen, "Graphene sheets synthesized by ionic-liquid-assisted electrolysis for application in water purification," *Applied Surface Science*, vol. 264, pp. 329–334, 2013.
- [9] S. Maleki et A. Karimi-Jashni, "Effect of ball milling process on the structure of local clay and its adsorption performance for Ni (II) removal," *Applied Clay Science*, vol. 137, pp.224–3, 2017.
- [13] V. N. Thekkudan, V. K. Vaidyanathan, S. K. Ponnusamy, C. Charles, S. Sundar, D. Vishnu, S. Anbalagan, V. K. Vaithyanathan, et S. Subramanian, "Review on nanoadsorbents: a solution for heavy metal removal from wastewater," *IET nanobiotechnology*, vol. 11, pp. 213–224, 2016.
- [15] Z. Ezzeddine, "Divalent heavy metals adsorption on various porous materials: removal efficiency and application," Poitiers, 2014.
- [16] L. Ning, Y. Liyuan, D. Jirui, et P. Xugui, "Heavy metal pollution in surface water of Linglong gold mining area, China," *Procedia Environmental Sciences*, vol. 10, pp. 914–917.2011 ,
- [17] Q. Zhou, N. Yang, Y. Li, B. Ren, X. Ding, H. Bian, et X. Yao, "Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017," *Global Ecology and Conservation*, vol. 22, p. e00925, 2020.
- [18] P. Kumari, M. Alam, et W. A. Siddiqi, "Usage of nanoparticles as adsorbents for waste water treatment: An emerging trend," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 22, p. e00128, 2019.
- [19] J. U. K. Oubagaranadin et Z. Murthy, "Isotherm modeling and batch adsorber design for the adsorption of Cu (II) on a clay containing montmorillonite," *Applied Clay Science*, vol. 50, pp. 409–413, 2010.
- [20] E. I. Unuabonah, B. I. Olu-Owolabi, E. I. Fasuyi, et K. O. Adebowale, "Modeling of fixed-bed column studies for the adsorption of cadmium onto

- novel polymer–clay composite adsorbent," *Journal of hazardous materials*, vol. 179, pp. 415–423, 2010.
- [21] R. Huang, B. Wang, B. Yang, D. Zheng, et Z. Zhang, "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Cd (II) from aqueous solution onto HACC–bentonite," *Desalination*, vol. 280, pp. 297–304, 2011.
- [22] A. S. K. Kumar, R. Ramachandran, S. Kalidhasan, V. Rajesh, et N. Rajesh, "Potential application of dodecylamine modified sodium montmorillonite as an effective adsorbent for hexavalent chromium," *Chemical Engineering Journal*, vol. 211, pp. 396–405, 2012.
- [23] K. Z. Setshedi, M. Bhaumik, S. Songwane, M. S. Onyango, et A. Maity, "Exfoliated polypyrrole–organically modified montmorillonite clay nanocomposite as a potential adsorbent for Cr (VI) removal," *Chemical Engineering Journal*, vol. 222, pp. 186–197, 2013.
- [24] T. Li, J. Shen, S. Huang, N. Li, et M. Ye, "Hydrothermal carbonization synthesis of a novel montmorillonite supported carbon nanosphere adsorbent for removal of Cr (VI) from waste water," *Applied Clay Science*, vol. 93, pp. 48–55, 2014.
- [25] M. L. Cantuaria, A. F. de Almeida Neto, E. S. Nascimento, et M. G. Vieira, "Adsorption of silver from aqueous solution onto pre–treated bentonite clay :complete batch system evaluation," *Journal of cleaner production*, vol. 112, pp. 1112–1121, 2015.
- [26] L. Yan, S. Li, H. Yu, R. Shan, B. Du, et T. Liu, "Facile solvothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/bentonite for efficient removal of heavy metals from aqueous solution," *Powder Technology*, vol. 301, pp. 632–640, 2016.
- [27] Y. Chen, J. Peng, H. Xiao, H. Peng, L. Bu, Z. Pan, Y. He, F. Chen, X. Wang, et S. Li, "Adsorption behavior of hydrotalcite–like modified bentonite for Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and methyl orange removal from water," *Applied Surface Science*, vol. 420, pp. 773–781, 2017.

- [28] A. Naderi, M. A. Delavar, Y. Ghorbani, B. Kaboudin, et M. Hosseini, "Modification of nano-clays with ionic liquids for the removal of Cd (II) ion from aqueous phase," *Applied Clay Science*, vol. 158, pp. 236–245, 2018.
- [29] C. Irawan, I. F. Nata, et C.–K. Lee, "Removal of Pb (II) and As (V) using magnetic nanoparticles coated montmorillonite via one-pot solvothermal reaction as adsorbent," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, p. 103000, 2019.
- [30] Z. Ahmed, P. Wu, L. Jiang, J. Liu, Q. Ye, Q. Yang, et N. et Zhu, "Enhanced simultaneous adsorption of Cd (II) and Pb (II) on octylamine functionalized vermiculite," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 604, p. 125285, 2020.
- [31] T. A. Elbana, "Transport and adsorption–desorption of heavy metals in different soils," 2013.
- [32] M. Abdouni, "Etude de l'adsorption et de la récupération électrochimique des métaux lourds par un matériau naturel conducteur," Mémoire de Magistère, Université M'ohamed Bougara–Boumerdes, 2013.
- [33] R. BELABBES, "Détection des métaux lourds par la voltammétrie à vague carrée," Mémoire de Magistère, Université Sétif–1–, 2014.
- [34] I. LANSARI, "Adsorption des métaux lourds en solution aqueuse par la chitine et le chitosane," Mémoire de Magistère, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2018.
- [35] F. Zahaf, "Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants," thèse de doctora, Université Mustaphastambouli De Mascara, 2017.
- [36] G. Narimen et H. Hassina, "Contribution à l'étude de la contamination par les métaux lourds (pb et cd) dans le poisson (*Sardina pilchardus*) au niveau de la cote méditerranéenne," Mémoire de Magistère, Université Mohamed ElBachir El Ibrahimy B.B.A, 2016.

- [37] K. Haroune, et Bournane, Thiziri, "Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par un biosorbant," Mémoire de Magistère, université Abderrahmane Mira–Bejaia, 2020.
- [38] C. Djebrouni, et Bouafia, Wissame, "La phytoremédiation des eaux de surface par les macrophytes aquatiques: cas des métaux lourds," Mémoire de Magistère, Université de Jijel, 2020.
- [39] e. A. N. Kammouni Ikram, "effet des métaux lourds (Cuivre et Zink) sur les paramètres morpho–physiologiques et biochimiques chez la fève (vicia faba L)," Mémoire de Magistère, Université Abdelhamid Ibn Badis–mostaganem, 2018.
- [40] M. A. Aries Fatma Zohra, et Labiad, Hind, "Adptation des microalgues aux métaux: techniques de culture et procédés de bioremédiation," Mémoire de Magistère, Université de Jijel, 2020.
- [41] m. hassiba, "Etude des conditions de récupération des métaux lourds contenus dans des solutions aqueuses par un traitement biologique," thèse de doctora, Université des Sciences et de la Technologie HouariBoumediene, 2011.
- [42] C. Amrane, "Analyse et traitement des métaux lourds des rejets industriels: développement de méthodes chimiques électrochimiques et membranaires," thèse de doctora, Université Batna 1, 2018.
- [43] b. khadidja, "Effet des métaux lourds (plomb,cuivre,zinc et cadmium) sur les caractéristiques biométriques et la synthèse de clorophylle chez el'Atriplex canescens," Mémoire de Magèster, Université de mostaganem, 2017.
- [44] H. BENDADA, et SAIDI, IKRAM, "Incorporation des Métaux Lourds dansles Pâtes de Ciment Portland," Mémoire de Magistère ,Universite Ahmed Draia–ADRAR, 2020.
- [45] K. ZIOUCHI, et LAKHDAI, Lakhder, "ETUDE DE LA POLLUTION DE L’AIR PAR LES TSP, LES PM ET ET LES METAUX LOURDS DU

- CENTRE D'ALGER," Mémoire de Magistér, Université Ahmed Draia–ADRAR, 2014.
- [46] H. BOUHADIBA, "Etude épidémiologique et impact des métaux lourds (mercure, plomb et cadmium) sur le risque de la prématurité au niveau des maternités de l'ouest Algérien," thèse de doctora, Université Djallali Liabes de Sidi Belabbes, 2020.
- [47] I. KHEDIM, "Phytoremédiation par l'Atriplex planté dans des sols enrichis en cadmium, zinc, cuivre et plomb," thèse de doctora, Université de Mostaganem–Abdelhamid Ibn Badis, 2019.
- [48] K. TIZAOUI, "Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes," Mémoire de Magistér, Université Abou Bekr Belkaid–Tlemesan, 2013.
- [51] E. Farouk Mohamed, "Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation," thèse de doctora, Université de Toulouse, 2011.
- [52] n. roukia, "Adsorption des metaux lourds(Pb et Cd) sur une poudre de keratine en millieux aqueux," Memoire de Master, Universite M'hamed Bougara de Boumerdes.2019 ,
- [57] A. BENYABA et M. ALIOUA", Adsorption isotherme et thermodynamique du colorant organique (Rhodamine B)," Memoire de Master, universite Ahmed Draia–ADRAR, 2020.
- [59] e. R. F. Z. Bennadji Fatma Zohra, "L'élimination de méthyle orange par adsorption sur l'Argile Natural," Mémoire de master, Univarsité Echahid Hamma Lakhdar.El Oued, 2018.
- [60] A. GHEZIR, "Etude de l'adsorption de la caféine par les résidus d'orange," 2015.
- [61] C. Salima, "Elimination d'acide Benzoique par Adsorption/Photocatalyse sur un film Catalytique CA/TiO<sub>2</sub>," Memoire de Master, Universite Ferhat–1, 2014.

- [64] N. Khettal, "Contribution à la synthèse d'une membrane à base d'argile pour le traitement des effluents liquides," Diplôme de Master, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN, 2017.
- [65] Y. DAOUD, "EVALUATION DU PIEGEAGE DES METAUX LOURDS DES EAUX USEES DE LA REGION DE TLEMCEN PAR ABSORPTION ATOMIQUE," Mémoire de Master, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID–TLEMCEN, 2017.
- [66] N. Abdedou et L. Djemaoune, "Etude des performances d'une membrane tubulaire à base du kaolin Algérien dans le traitement des effluents industriels," Diplôme de Master, université Akli Mouhand Oulhadje–Bouira, 2017.
- [67] D. ATIA, "elimination de la pollution orgnique des eaux usees de la region d'eloued a l'aide de matériaux a base d'argile," 2018.
- [68] F. Bergaya and G. Lagaly, *Handbook of clay science* vol. 5: Newnes, 2013.
- [69] S. p. Tesson, "Un champ de force polarisable pour l'étude des argiles à l'échelle moléculaire," Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie–Paris VI, 2016.
- [70] C. E. Weaver and L. D. Pollard, *The chemistry of clay minerals*: Elsevier, 2011.
- [71] Y. Gouichich, "Élimination d'un colorant acide textile par des argiles échangées aux métaux," Mémoire de Master, UNIVERSITE FERHAT ABBAS–SETIF, 2010.
- [72] A. EL HACHMI, "Argile et minéraux argileux: propriétés physico–chimiques et propriétés et propriétés colloàdes," *Mémoire master*, 2013.
- [73] A. Qlihaa, S. Dhimni, F. Melrhaka, N. Hajjaji, et A. Srhiri, "Caractérisation physico–chimique d'une argile Marocaine [Physico–chemical characterization of a morrocan clay]," *J. Mater. Environ. Sci*, vol. 7, pp. 1741–1750, 2016.

- [74] G. Rytwo, "Clay minerals as an ancient nanotechnology: historical uses of clay organic interactions, and future possible perspectives," *Macra*, vol. 9, pp. 15–17, 2008.
- [75] M. I. Carretero and M. Pozo, "Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry: Part I. Excipients and medical applications," *Applied Clay Science*, vol. 46, pp. 73–80, 2009.
- [76] S. Ismadji, F. E. Soetaredjo, et A. Ayucitra, *Clay materials for environmental remediation*: Springer, 2015.
- [77] P. Liu, "Polymer modified clay minerals: A review," *Applied Clay Science*, vol. 38, pp. 64–76, 2007.
- [78] S. B. Neji, M. Trabelsi, et M. H. Frikha, "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*, vol. 11, pp. 191–203, 2009.
- [79] S. Hashemian, H. Saffari, et S. Ragabion, "Adsorption of cobalt (II) from aqueous solutions by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/bentonite nanocomposite," *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 226, pp. 1–10, 2015.
- [81] A. Bhatnagar, A. Minocha, et M. Sillanpää, "Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent," *Biochemical Engineering Journal*, vol. 48, pp. 181–186, 2010.
- [82] S. Al-Shahrani, "Treatment of wastewater contaminated with cobalt using Saudi activated bentonite," *Alexandria Engineering Journal*, vol. 53, pp. 205–211, 2014.
- [83] R. A. Al Dwairi and A. Al-Rawajfeh, "Removal of cobalt and nickel from wastewater by using Jordan low-cost zeolite and bentonite," *Journal of the university of chemical technology and metallurgy*, vol. 47, pp. 69–76, 2012.
- [84] W. Mekhemer, J. Hefne, N. Alandis, O. Aldayel, and S. Al-Raddadi, "Thermodynamics and kinetics of Co (II) adsorption on natural and treated bentonite," 2008.

- [85] R. A. Shawabkeh, O. A. Al-Khashman, H. S. Al-Omari, and A. F. Shawabkeh, "Cobalt and zinc removal from aqueous solution by chemically treated bentonite," *The Environmentalist*, vol. 27, pp. 357–363, 2007.
- [86] O .K. Alduaij, M. I. Attia, L. Khezami, and K. K. Taha, "Removal of cobalt (II) from aqueous solution by local Saudi bentonite: Kinetic and equilibrium investigations," *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, vol. 35, pp. 87–96, 2016.



## Adsorption of Cobalt(II) from Aqueous Solutions by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Bentonite Nanocomposite

Saeedeh Hashemian · Hossein Saffari ·  
 Saeedeh Ragabian

Received: 7 January 2014 / Accepted: 4 November 2014  
 © Springer International Publishing Switzerland 2014

**Abstract** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/bentonite were prepared by chemical co-precipitation method. They were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), Fourier infrared spectroscopy (FTIR), and transmission electron microscope (TEM). Adsorption of cobalt(II) on the bentonite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/bentonite nanocomposite was studied. The results indicated that the metal oxides mainly occurred in the form of spinel structure of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and the presence of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> significantly affect the surface area and pore structure of the bentonite. The specific surface area (Brunauer–Emmett–Teller (BET) method) of bentonite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/bentonite were determined to be 34.44, 98.44, and 140.5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectively. TEM image of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/bentonite shows the particle diameter at 10 nm. The maximum adsorption capacity of cobalt(II) by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/bentonite nanocomposite was determined to be 18.76 mg g<sup>-1</sup>. The adsorption strongly depends on pH, where the removal efficiency increases as the pH turns to alkaline range (pH 9). The results suggest that higher adsorption capacity of composite than bentonite is attributed to the presence of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The adsorption process follows pseudo-second-order kinetics. The equilibrium data was analyzed by Langmuir model showing high correlation coefficient. The thermodynamic study of adsorption process showed that the adsorption of Co(II) onto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/bentonite was carried out spontaneously.

**Keywords** Adsorption · Bentonite · Co(II) · Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/bentonite · Nanocomposite

### 1 Introduction

One of the major problems concerning industrial wastewaters is heavy metals effluent. The presence of toxic metals in aqueous systems has become a problem due to their harmful effects on human health and other organisms in the environment (Ramakrishna and Viranaghavan 1997). Heavy metals are considered to be nonbiodegradable. These metals are introduced into natural water resources by wastewater discharged from industries such as smelting, metal plating, cosmetic, stabilizer, and alloy manufacturing (Gallions and Vaclavikova 2008; Naiya et al. 2009). Adsorption has gained favor in recent years due to proven efficiency in the removal of pollutants from effluents to stable forms (Gupta et al. 2003; Hashemian 2010). Therefore, adsorption process is one of the effective methods with the advantages of high treatment efficiency and no harmful by-product to treat water (Eren and Akin 2008; Hashemian and Foroghmoqhadam 2014). Natural clays are low cost and readily available materials functioning as excellent cation exchangers. The adsorption capacity of clays is resulted from a relatively high surface area and a net negative charge on their structure, which attracts and holds cations such as heavy metals (Hashemian 2007; Namasivayam and Sureshkumar 2008; Khenifi et al. 2007; Oliveira et al. 2003).

The application of magnetic particles technology to solve environmental problem is also considered.

S. Hashemian (✉) · H. Saffari · S. Ragabian  
 Chemistry Department, Islamic Azad University,  
 Yari, Iran  
 e-mail: Sa\_hashemian@iauyar.ac.ir

## ملخص :

تم في هذا العمل دراسة امتزاز المعدن الثقيل (Co(II)) بواسطة Bentonite و  $Fe_3O_4$  ،  $Fe_3O_4$ /Bentonite النانوي. أشارت النتائج أن وجود أكسيد المعدن ( $Fe_3O_4$ ) يؤثر بشكل كبير على مساحة السطح و بنية المسام لطين (Bentonite)، حددت مساحة السطح لكل من Bentonite و  $Fe_3O_4$ ،  $Fe_3O_4$ /Bentonite النانوي و التي تكون على التوالي  $34.44(m^2/g)$  ، 98.44 و 140.5. يعتمد الامتزاز على درجة الحموضة بحيث تزداد كفاءة الإزالة كلما مع زيادة درجة الحموضة، حيث قدرت السعة القصوى لامتزاز Co(II) بواسطة  $Fe_3O_4$ /Bentonite النانوي لتكون  $(18.76mg/g)$ . تم تحليل البيانات بواسطة نموذج Langmuir و نموذج حركية الدرجة الثانية الزائفة لإظهارهم معامل ارتباط عالي، لتبين لنا الدراسة الترموديناميكية تلقائية هذا الإمتزاز .

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز، بنتونيت، المعدن الثقيل، المركبات النانوية،  $Fe_3O_4$ /Bentonite

## Résume :

Dans ce travail, l'adsorption de métaux lourds (Co(II)) par la Bentonite,  $Fe_3O_4$  et les nanoparticules  $Fe_3O_4$ /Bentonite a été étudiée. Les résultats ont indiqué que la présence d'oxyde métallique ( $Fe_3O_4$ ) affecte grandement la surface et la structure des pores de l'argile (bentonite). La surface de la bentonite,  $Fe_3O_4$  et des nanoparticules ,  $Fe_3O_4$ /bentonite ont été déterminées, qui sont respectivement 34,44, 98,44 et 140,5 ( $m^2/g$  ). L'adsorption dépend du pH de sorte que l'efficacité d'élimination augmente avec l'augmentation du pH, où la capacité maximale d'adsorption de Co(II) par nano  $Fe_3O_4$  /bentonite a été estimée à (18,76 mg/g). Les données ont été analysées par modèle de Langmuir et modèle de cinétique de pseudo-second ordre pour montrer un coefficient de corrélation élevé, pour nous montrer l'étude thermodynamique spontanée de cette adsorption..

**Mots clés:** Adsorption, Bentonite, Heavy métal, Nanocomposite,  $Fe_3O_4$ /Bentonite.

**Abstract :**

In this work, the adsorption of heavy metal (Co(II)) by Bentonite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$  nanoparticles was studied. The results indicated that the presence of metal oxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) greatly affects the surface area and pore structure of (Bentonite) clay. The surface area of Bentonite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$  nanoparticles were determined, which are respectively 34.44, 98.44 and 140.5 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). Adsorption depends on the pH so that the removal efficiency increases with increasing pH, where the maximum capacity for adsorption of Co(II) by nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$  was estimated to be (18.76mg/g). The data were analyzed by Langmuir model and pseudo-second-order kinetics model to show a high correlation coefficient, to show us the spontaneous thermodynamic study of this adsorption.

**Keywords:** Adsorption, Bentonite, Heavy metal, Nanocomposite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$ .

