

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 البيئة

من إعداد: سرحاني مصطفى والشيخ أحمد

تحت عنوان

**دراسة فعالية إمتزاز لامركبات النانوية القائمة من المعادن الطينية في إزالة
الأصبغ من المحاليل المائية: مقارنة المراجع للامتزاز ولأليته (2010 - 2020)**

نوقشت علنا يوم: 17/06/ 2021

أمام لجنة المناقشة:

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

السنة الجامعية : 2021/2020

الإهداء

ولله نعماء علينا عظيمة والله إحسان وفضل عطاء

(أبي العتاهية)

إلى أمينا الغاليتين اللتان سهرتا الليالي من أجل راحتنا....

إلى أبويننا العزيزين اللذان تعبنا من أجل تعليمنا وتربيتنا....

إلى إخواننا وسندنا في الحياة.....

إلى أصدقائنا رفاق دربنا.....

إلى كل من أعاننا في مشوارنا بتعليم أو دعاء أو نصيحة...

إلى العائلتين الكريمتين

إلى روح النعمة المهداة والرحمة المسداة

سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

الشكر والتقدير

الحمد لله الذي وفقنا إلى إتمام هذا البحث، وأمدنا بالعون والتوفيق لإنجازه فنحمده سبحانه وتعالى أولاً وأخيراً.

ونتقدم بوافر الشكر في حق من بدلا معنا جهدهما، وأفادنا بخبرتهما وعلمهما الواسع الأستاذ المشرف " **زبيدي عمار** " والذي زاد إشرافهما علينا في رسالتنا جمالا وشرفا، ونسأل الله العظيم أن يجازيه عنا كل الخير ويجعل عمله في ميزان حسناته.

كما نشكر رئيس اللجنة الأستاذ " **شاوش خولة** " على ترأسه لجنة المناقشة، ونوجه الشكر الجزيل للأستاذ " **عطية سالم** " لتحمله أعباء قراءة ومناقشة العمل وعلى قطع جزء من وقتهم الغالي للنظر فيما يصلح هذه المذكرة، جعل الله جهدهم في ميزان حسناتهم.

ونتقدم بحمिल الشكر والتقدير إلى جميع أساتذتنا الكرام الذين علمونا الأدب قبل العلم، نسأل الله أن يبارك فيهم وفي علمهم وأن يرفعهم ويحفظهم بحفظه.

ونتوجه بجزيل الشكر لكل زملائنا الطلبة الذين آزرنا وساندونا في إتمام هذا البحث وفي المسار الدراسي ككل ولكل من ساعدنا في إخراج هذا البحث سواء بالإرشاد والنصح أو بالمراجعة، نسأل الله للجميع الإخلاص والتوفيق والسداد والقبول.

وصلى الله على سيدنا محمد وعلى آله وصحبه

وسلم تسليما

قائمة الاختصارات :

الاختصار	المدلول	الترجمة
q_{max}	القيمة العظمى للامتزاز (mg/g)	Capacité d'adsorption maximale
C_e	التركيز عند الاتزان (mg/g)	Concentration à l'équilibre de l'adsorbât
C_i	التركيز الابتدائي للصبغة (mg/L)	Concentration initiale de l'adsorbât
R_L	عامل الاتزان	Facteur de separation
K_f	ثابت تجريبي مرتبط بقدرة الربط للممتز من اجل الممتزات	Constante empirique corrélée à la capacité de fixation de l'adsorbant pour l'adsorbat
K_1	ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الأولى (min^{-1})	Constantes de pseudo-premier ordre
ΔG^0	التغير فالطاقة الحرة للتفاعل (KJ/mol)	Variation d'énergie libre

Variation de l'Enthalpie	التغير في انتالبي التفاعل (KJ/mol) ΔH^0
Variation de l'Enthalpie	التغير في انتروبي التفاعل (KJ/mol) ΔS^0
Coefficient de corrélation	معامل الارتباط R^2
Longueur d'onde maximale	الطول الموجي الاعظمي (nm) λ_{max}
Coefficient de distribution	معامل التوزيع K_d

قائمة الجداول :

الصفحة	العنوان	الجدول
6	مجموعات الكروموفور و لأكسوكروم الأساسية مصنفة حسب الشدة	1
12	خصائص كل من الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي	2
20	التمييز بين الطين والمعادن الطينية	3
31	الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة السانسييت الصفراء (SY)	4
32	الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة النيل الأزرق (NB)	5
33	الخصائص الفيزيوكيميائية للطين الطبيعي المدروس	6
39	المعلمات الديناميكية الحرارية لامتناس SY و NB	7
41	الحصول على الثوابت الحركية لعملية الامتزاز SY و NB	8
43	الثوابت المحسوبة لنماذج متساوي الحرارة	9
44	مقارنة قدرة امتصاص أحادي الطبقة للطين والطين / النشا / $MnFe_2O_4$ المركب النانوي مع المميزات الأخرى المستخدمة في الامتزاز SY و NB.	10

قائمة الاشكال :

الصفحة	العنوان	الشكل
3	مدرج تكراري يوضح عدد المنشورات لإزالة الأصباغ عن طريق الممتزات النانوية خلال 10 سنوات الاخيرة	1-II
9	الأصباغ القابلة للذوبان	2-II
10	الأصباغ غير قابلة للذوبان	3-II
14	الأنواع الرئيسية لإزوتارم الإمتزاز	4-II
21	تمثيل بنية ورقية رباعية الوجوه	5-II
22	تمثيل بنية ورقية ثمانية الوجوه	6-II
29	الخطوات التجريبية للمرحلة الأولى من التنصيف.	7-III
30	الخطوات التجريبية للمرحلة الثانية من التنصيف	8 -III
37	(a) تأثير الأس الهيدروجيني على كفاءة الامتزاز ($T: 25^{\circ}C$ ، الوقت: 60 min , جرعة الممتزات 0.8 g/L الصبغة الأولية التركيز mg/L (10), (b) شحنات نقطة الصفر للممتزات.	9-IV
38	المعادلة الخطية L_D مقابل $1/T$ تحديد المعلمات الديناميكية الحرارية.	10-IV
40	(a) تأثير وقت التلامس (الرقم الهيدروجيني 2 و 9 لامتصاص الأصباغ SY و NB ، على التوالي ، درجة الحرارة $25^{\circ}C$ ، جرعة الممتزات 0.8g/L ، تركيز الصبغة الأولي 10mg/L) ، قطع غير خطية لـ PSO ، PFO ، و Elovich ، نماذج لامتصاص (b) صبغة SY الأنيونية و (c) صبغة NB الموجبة ، (d) نموذج الانتشار داخل الجسيمات.	11-IV
42	المخططات غير الخطية لنماذج باستخدام الطين والطين / النشا $/MnFe_2O_4$	12-IV

قائمة الصور :

الصفحة	العنوان	الصورة
30	بعض مراحل تصفية الطين	1-III
31	الشكل النهائي للطين (2 μm)	2-III
37	صور عينات SEM (a) الطين ، (b) صبغ SY - الطين ، (c) صبغ NB - الطين، (d) الطين / النشا / MnFe_2O_4 (e) الطين / النشا / MnFe_2O_4 - صبغ SY ، و (f) الطين / النشا / MnFe_2O_4 - صبغ NB .NB	3-IV

الفهرس

I.....	الإهداء
II.....	الشكر و العرفان
III.....	قائمة الإختصارات
IV.....	قائمة الجداول
V.....	قائمة الأشكال
VI.....	قائمة الصور
1.....	المقدمة العامة

الفصل الأول : الدراسات السابقة

3.....	تمهيد
4.....	الدراسات السابقة

الفصل الثاني : البحث التوثيقي

6.....	I - الاصباغ
6.....	I - 1. نبذة تاريخية للأصباغ
6.....	I - 2. مفهوم الأصباغ
7.....	I - 3. مصادر الاصباغ
7.....	I - 3-1. الأصباغ الطبيعية

7 I-3-2. الأصباغ النباتية
7 I-3-1. الأصباغ الحيوانية
7 I-3-4. الأصباغ المعدنية
7 I-3-5. الأصباغ الصناعية
8 I-4. تصنيف الأصباغ
8 I-4-1. التصنيف الكيميائي
8 I-4-1-1. أصباغ الأزو (Azo Dyes)
8 I-4-1-2. أصباغ الأنثراكينون (Anthraquinone Dyes)
8 I-4-1-3. أصباغ الزانثين (Xanthene Dyes)
8 I-4-1-4. أصباغ نيترو و نيتروزو (Nitro and Nitroso Dyes)
9 I-4-1-5. أصباغ فثالوساتين (phthalocyanine Dyes)
9 I-4-1-6. أصباغ ثلاثي فنييل مثيل (thriphenylmethane Dyes)
9 I-4-1-7. أصباغ النيلى (Indigoid Dyes)
9 I-4-2. تصنيف الأصباغ حسب مجال الاستخدام
10 I-5. إستخدامات الأصباغ
10 I-6. مخاطر (سمية) الأصباغ
10 II الامتزاز
11 II-1. تعريف الإمتزاز
11 II-2. أنواع الإمتزاز
11 II-2-1. الإمتزاز الفيزيائي

- 11.....II 2-2. الإمتزاز الكيميائي
- 12.....II 3-2. الإمتزاز من المحاليل
- 12.....II 3. آلية الإمتزاز
- 13.....II 4. العوامل المؤثرة على عملية الإمتزاز
- 14.....II 4-1. عوامل خاصة بالماز
- 14.....II 4-2. عوامل خاصة بالمتز
- 14.....II 4-3. عوامل مرتبطة بالفيزيو كيميائية للمحلول
- 14.....II 5. الأنواع الرئيسية لإزوتارم إمتزاز سائل- صلب
- 14.....II 6. نماذج الإيزوتارم
- 14.....II 6-1. نموذج لانغمير (Langmuir)
- 15.....II 6-2. نموذج فراندليش (Freundlich)
- 16.....II 6-3. نموذج دوبينين رادوشكيفيتش (Dubinin – Radushkevich)
- 16.....II 6-4. ايزوتارم هاركينز جورا (Harkins- Jura)
- 16.....II 6-5. نموذج (Tamkin) و (Elovich)
- 17.....II 7. حركية الإمتزاز
- 17.....II 7-1. النموذج الحركي من الدرجة الأولى (نموذج Lagergren)
- 18.....II 7-2. النموذج الحركي من الدرجة الثانية (نموذج Ho et Mckay)
- 18.....II 7-3. نموذج التشتت بين الجسيمات (نموذج Weber et Morris)
- 18.....II 8. الدراسة الترموديناميكية

19	III - المعادن الطينية
19	III -1. تعريف الطين
20	III -2. مكونات الطين
20	III -3. تعريف المعادن الطينية
21	III -4. بنية المعادن الطينية
22	III -5. تصنيف المعادن الطينية
23	III -5-1. معادن 1 / 1 أو (T_0) (الكاولينايت ، هالويسيت ، دومباسيت ، ...)
23	III -5-2. معادن 1/2 أو (T_o_T)
23	III -5-3. معادن 1 / 1 / 2 أو (TOT- O)
23	III -6. خصائص المعادن الطينية
23	III -6-1. قدرة تبادل الكاتيوني (CEC)
24	III -6-2. مستوى الترطيب
24	III -6-3. السطح النوعي
24	III -6-4. الإستجابة
24	III -7. أهمية الطين واستعمالاته
25	III -8. طرق تعديل معادن الطين
25	III -8-1. التعديل عن طريق تفاعل تبادل الكاتيون (التجدد العضوي)
25	III -8-2. التعديل عن طريق المعالجة الحرارية
26	III -8-3. التعديل عن طريق رد فعل التطعيم

الفصل الثالث : البروتوكول التجريبي

- I . مراحل استخراج المادة المازة 27
- I-1. اختيار الطين 27
- I-1-2. تحضير العينة 27
- I-1-2-1. الأدوات والأجهزة 28
- I-1-2-2. طريقة العمل 28
- I-1-2-2-1. مرحلة التصفية الأولية 28
- I-1-2-2-2. مرحلة التصفية الثانوية 29
- I-2. إختيار الصبغة 31
- I-3. تحضير Fe_3O_4 / Bentonite 32
- II دراسة الإمتزاز 33
- III - العوامل المؤثرة لعملية الإمتزاز بطريقة الدفعات للطين 33
- III-1. دراسة تأثير تركيز الصبغة 33
- III-2. دراسة تأثير الدالة الحمضية 34
- III-3. حساب زمن الرج 34
- III-4. دراسة تأثير درجة الحرارة 34
- III-5. قياس شحنة نقطة الصفر (PH_{zpc}) 34

الفصل الرابع : النتائج ومناقشتها

- I. عينة الطين المدروس 36
- II. تأثير الاس الهيدروجين (pH) 37
- III. دراسة تأثير درجة الحرارة والديناميكا الحرارية 38
- IV. دراسة تأثير زمن التلامس والحركية 39
- V. دراسة الأيزوثرم 41
- VI. مقارنة الممتزات 42
- الخاتمة العامة 45
- المراجع 47
- الملحقات i

المقدمة العامة

يعد التلوث من المشكلات الكبيرة التي تواجه الانسان والبيئة ولاسيما بعد التطور التكنولوجي الذي رفق الحياة المعاصرة، يحدث التلوث بعدة اشكال منها الماء و الهواء و التربة نتيجة وجود بعض المواد العضوية او اللاعضوية المضارة او بسبب الازدياد او التناقص في نسبة بعض المكونات الاساسية المتواجدة في البيئة عن النسب الطبيعية لها، وذلك يحصل من تدخلات الانسان او بعض الظواهر الطبيعية [1].

نظرا للدور الكبير للماء في حياتنا اليومية ، يُعد تلوثه من أكبر مشاكلات ويأخذ تلوث المياه صور عديدة كالتسمم بالمنظفات او المبيدات او التلوث بالمواد النفطية او الفضلات اللاعضوية وغيرها من المخلفات الصناعية بمختلف أنواعها [2] ، حيث تعتبر الاصباغ من بين المواد العضوية الملوثة للمصادر المائية وذلك بسبب استعمالها الواسع بثتى الصناعات فهي تستعمل في الصباغة وفي الصناعات النسيجية وكمضفات في الصناعات النفطية وفي الوان التصوير الفوتوغرافي كذلك في استعمالها في العديد من مختلف المجالات الواسع [3] وكانت كمية الاصباغ التي انتجت عام 1996 م بلغت حوالي 4.5 مليون طن [4] . إذ يُستخدم في تحضيرها عدد من المركبات المختلفة التي عُدد سلوكها البيئي غير معروف بصورة كبيرة ، ويُبدد ما يقارب (10-15%) من تلك الاصباغ كمخلفات في المياه التي تنتج من مختلف الصناعات والتي تطرح الى التربة او مصادر المياه وتسبب مشكلات كثيرة للإنسان والنبات والحيوان [5] .

تم الاهتمام بصورة فعلية بدراسة السلوك البيئي لتلك الاصباغ بعد توارد اشعارات فيما يتعلق بخطورة هذه المواد وساميتها .في الأصل الاصباغ هي احدى العوامل المسببة للامراض السرطانية بسبب تحلل هذه الاصباغ، وان وجودها في مياه الصرف الصحي هو شيء غير مرغوب فيه لذلك من الأفضل معالجة هذه الاصباغ قبل طرحها الى البيئة [6] .

لجأ العديد من الباحثين بعد تفاقم مشاكل التلوث في السنوات السابقة الى التفكير في إيجاد طرائق ملائمة ومناسبة لإزالة هذه الملوثات التي أصبحت مشكلة حقيقية ، حيث تم استخدام الامتزاز الذي يعد من اهم التقنيات لمعالجة التلوث ، وأيضا بعض الطرائق الكيميائية مثل السيليكا جل ، والكربون المنشط ، التخثر - التلبد ، ترسيب ، تحلل حيوي ، تبادل أيوني ، عمليات غشاء ، أكسدة كيميائية واستخراج المذيبات. ومع ذلك، فإن جميع هذه الأساليب التقليدية لا يمكن مقارنتها بتقنية الامتزاز من حيث الكفاءة، وتكلفة التشغيل، ومرونة العملية وسهولة التشغيل. علاوة على ذلك، تم العثور على جميع هذه التقنيات غير فعالة وغير كفوة بسبب قابلية الذوبان العالية إلى حد ما للصبغات واستقرارها تجاه العوامل المؤكسدة. وقد اثبت المسح الشامل للتقنيات أن تقنية الامتزاز كانت الأكثر ملاءمة وفعالية [6] .

في الآونة الأخيرة توجه العديد من الباحثين الى تطوير **مادة مازة** جديدة باستخدام بعض المواد طبيعية المنشأ كالطين نظرا لوفرتة في الطبيعة ، وتركيبه سطحه .

نهدف في هذا العمل الى دراسة إمكانية الامتزاز للطين في إزالة أصباغ من المحاليل المائية من خلال مناقشة ومقارنة بعض الدراسات التي اجرت في العشر السنوات الأخيرة ، حيث تمت دراسة تأثيرات تركيز

المعادن الأولي، و الممتزات ، ووقت الاتصال ، ودرجة حرارة المحلول على كفاءة الامتزاز. بالإضافة إلى ذلك، تم فحص البيانات التجريبية من خلال تقييم متساوي الحرارة الامتزاز والديناميكا الحرارية.

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

الفصل الأول : تناولنا فيه بعض الدراسات ذات صلة بالموضوع.

الفصل الثاني: كان عبارة عن بحث توثيقي تضمن عموميات حول الموضوع.

الفصل الثالث: يتضمن البروتوكول التجريبي المعتمد وفقا للمقال المختارة للدراسة.

الفصل الرابع : يعرض ومناقشة النتائج المختلفة المتحصل عليها بخصوص : الخصائص الفيزيائية والكيميائية للطين ، وامتزاز الملوثات العضوية باستخدام الممتزات النانوية القائمة على الطين.

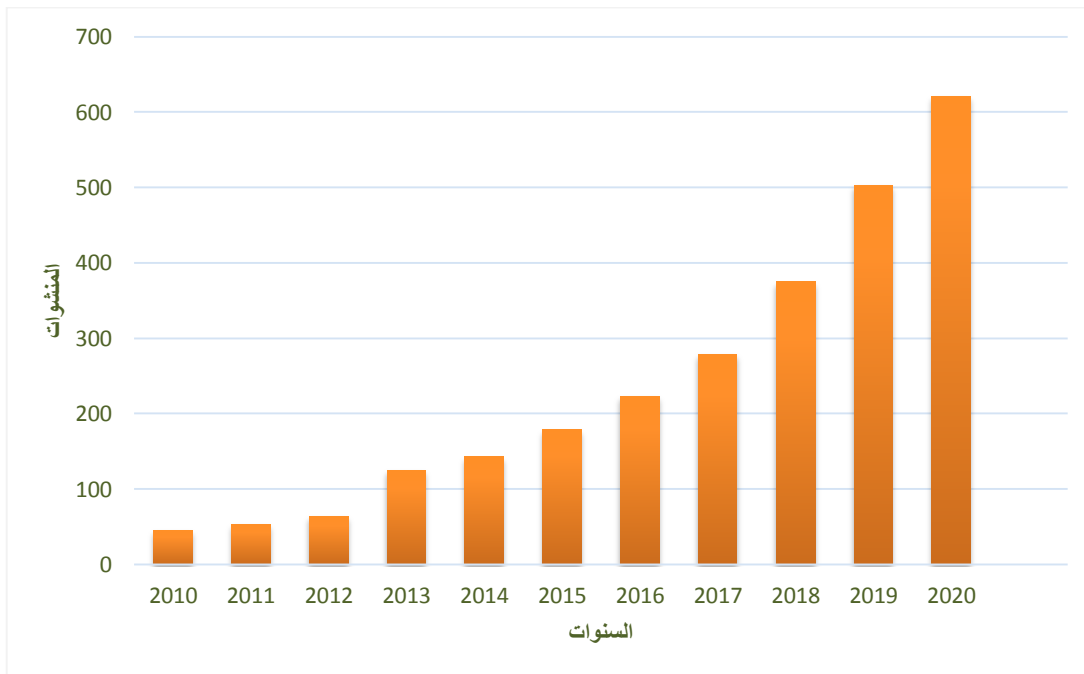
الفصل الأول

الدراسات السابقة

تمهيد :

تُستخدم الأصباغ الاصطناعية على نطاق واسع في مختلف الصناعات التحويلية مثل الجلود النسيجية والطباعة ومستحضرات التجميل والأدوية والمواد الغذائية. بناء على تركيبها، التي يمكن أن تكون مواد مسرطنة وسامة للحياة المائية [1]. ومع ذلك، فإن هذه الأصباغ مستقرة في ظل التأثيرات البيئية، مثل الضوء ودرجة الحموضة والهجوم الميكروبي تعد إزالة هذه الأنواع من الملوثات من أجل جودة أفضل للمياه لمختلف الأنشطة، قضية ناشئة وهناك حاجة إلى تقنية معالجة قوية وفعالة [2].

فقد جذبت الجسيمات النانوية الكثير من الاهتمام في العقود الأخيرة وتم بحثها على نطاق واسع بسبب خصائصها النانوية والفيزيائية الممتازة المرنة والاستقرار الكيميائي [3]. نستعرض في هذا الفصل استخدام هاته الجسيمات في امتزاز الملوثات المائية، حيث تم تجميع قائمة واسعة من المميزات المختلفة القائمة على الطين من الأدبيات وتحديد قدراتها على الامتزاز في ظل ظروف مختلفة لإزالة الملوثات المختلفة، كما هو متاح في الأدبيات. وخلال بحثنا عن المنشورات المتعلقة بإزالة الأصباغ عن طريق المميزات النانوية القائمة من الطين في محرك البحث لقاعدة البيانات (science direct) لاحظنا وجود 3436 مقال وهي تزايد خلال 10 سنوات الماضية , حيث كان عددها يقارب 45 مقلا في 2010 وخلال 10 سنوات زاد الى 621 مقالا في 2020 .



الشكل (I - 1) : مدرج تكراري يوضح عدد المنشورات لإزالة الأصباغ عن طريق المميزات النانوية

خلال 10 سنوات الاخيرة (<https://www.sciencedirect.com/> 2020)

الدراسات السابقة:

- في دراسة (Y. Mansoori and al.,2010) تم تحضير المركبات النانوية للبوليمر والطين بواسطة جذور البلمرة الحرة المشتركة للكلويزيت A20 و الأكريلاميد المغطى بالفينيل مونومر في مذيب MeOH , فعثر على المركبات النانوية في حمولات منخفضة من الطين (1PCN%) ، تمت دراسة المركبات النانوية أيضًا بواسطة TGA و DMTA. فأشير إلى وجود تفاعل فعال بين مصفوفة PAA و جزيئات الطين المطعمة (البوليمر / الطين) [4].
- كما اشار (S.R. Shirsath and al.,2011) الى تصنيع هيدروجيل PAA-B-FeCo عن طريق البلمرة بالموجات فوق الصوتية من AA و متشابكة بواسطة B-FeCo. تبين أن عملية الامتزاز لإزالة الصبغة العالية فعال كم يظهر التأثير المشترك للهيدروجيل والموجات فوق الصوتية نسبة إزالة أعلى للصبغة مقارنة بالهيدروجيل وحده. تشير القيمة الإيجابية لـ ΔH_o إلى الطبيعة الماصة للحرارة للامتزاز [5].
- وقد بين (V. Janaki and al.,2012) ان تصنيع النشا / بوليانيولين النانو بواسطة البلمرة المؤكسدة الكيميائية للأنيلين لإزالة الصبغة من محلول مائي. أظهرت نتائج التجارب إزالة مركب النانو بنسبة 99% من اللون الأسود التفاعلي 5 ، و 98% من البنفسج التفاعلي 4 ، وإزالة اللون 87% من حمام الصبغة , وعليه يمكن استخدام النشا / مركب النانو بوليانيولين بامتياز لإزالة الأصباغ من النفايات السائلة للنسيج [6].
- اظهر (L. Ai, L. Li ., 2013) تم تصميم وتصنيع الكربون المدعوم على طين المونتموريلونيت (MMT @ C) بواسطة سطح , باستخدام الكتلة الحيوية للجلوكوز كمصدر كربوني فتم تحليل المركبات النانوية بواسطة نماذج Freundlich و Langmuir ، ووجدت قدرة الامتزاز لإزالة MB فكانت 194.2 مجم / جم ومنه مميزات لإزالة الصبغة العضوية في محلول مائي بكفاءة عالية وبتكلفة منخفضة [7].
- في الاوراق البحثية ل (K. Zhou and al .,2014) كان الطين النموذجي مثل MMT و LDH أولاً تستخدم كمواد ماصة للأصباغ العضوية وكفاءة إزالة يمكن أن تصل MB و MO إلى 74% و 88% على التوالي, أظهرت نتائج TEM خصائص المركبات النانوية PS / الطين أفضل من النقي PS. ومنه نجاعة استخدام الطين لامتناس الأصباغ العضوية وتحسين الاستقرار الحراري وخصائص كبت الدخان للبوليمر في نفس الوقت [8].
- اما بالنسبة ل (EM .Sefttet and al .,2015) تم تحضير سلسلة من المركبات النانوية من نوع $TiO_2 @ LDH$ من خلال إجراء ترسيب بسيط لبذور thanatase على دعامة ذات طبقات, تظهر المركبات النانوية التي تم الحصول عليها نشاطًا تحفيزيًا ضوئيًا عاليًا يمكن مقارنته بـ TiO_2 -P25 ، في كل من الأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي في البيئة الأساسية بسبب مواقع سطح TiO_2 سالبة الشحنة والتي لها تأثير إيجابي على امتصاص جزيئات الفينول وثنائي ميغا بايت [9].
- اشار (B. Mu and al .,2016) لامكانية تكوين صلصال ثنائية الأبعاد (Mt و VMT) مقسمة جيدًا أو مقشرة تمامًا بواسطة PANI و Fe_3O_4 , استخدام المركبات النانوية كمادة ماصة معاد تدويرها للإزالة أصباغ مختلفة

من محلول مائي عن طريق الفصل النانوي يظهر نسبة امتصاص ممتازة للأصبغ الكاتيونية وكذلك الأصباغ الأنيونية [10] .

• وقد وضع (Markandeya, N. Dhiman and al.,2017) منهجية سطح الاستجابة لإزالة الأصباغ باستخدام (cenospheres) تم تنفيذ BBD المستند إلى RSM لتحسين المعلمات المتغيرة وقت الاتصال فعثر على R2 0.9409 و 0.9391 ، وإزالة الأصباغ بنسبة 97.30% و 94.22% لـ DO و DB على التوالي ، ومنه نسبة إزالة جيدة للأصباغ على أساس المنهجية المثلى [11] .

• وقد بين (Rui Xu, Jie Mao and al.,2018) ان تصنيع الكرات المجهرية مركبات النانو من الكيتين والطين من خلال انتقال بسيط من هلام محلول حرارياً. فتم الحصول على القيم القصوى لقدرة الامتزاز عن طريق الحساب والتجربة 156.7 (mg/g) حيث يمكن إزالة الكيتين المجهرية / الطين (CCM2) 99.99% ميغا بايت من محلولها المائي (10mg/g) خلال 20 min . وقد أظهرت هذه الكرات المجهرية الكيتين / الطين ثباتاً عالياً خلال 5 دورات [12] .

• (Gogoi and al.,2019) نجاح استخدام المركب النانوي المركب من أكسيد الجرافين وطين البنتونيت (-GO-CL) كمحفز ضوئي فعال للغاية لتدهور الصبغة الكاتيونية مثل الميثيلين الأزرق يعد التحلل التحفيزي للميثيلين الأزرق أفضل مما يحدث عند استخدام الطين أو أكسيد الجرافين فقط حيث كانت النسبة المئوية للتحلل 85% و 75% و 75% للدورة الأولى والثانية والثالثة على التوالي وعليه يمكن أن يكون (أكسيد الجرافين - طين النانو) محفزاً ضوئياً مستداماً في تحلل الصبغة [13] .

الفصل الثاني

بحث توثيقي

I - الاصباغ :

I-1. نبذة تاريخية للأصباغ :

إلى حد منتصف القرن التاسع عشر كانت جميع المواد الملونة مزودة من مصادر طبيعية مثل الصبغة اللاعضوية , أما الصبغة العضوية الطبيعية فلها تاريخ قديم أيضا في الاستخدام خصوصا في صباغة الأنسجة وجميع هذه الأصباغ أرومانية مصدرها من التياقات مثل صبغة Alizarin , وهناك مصدر آخر كالحشرات مثل صبغة Scarlet dye kermo [20].

في 1856 قام البريطاني "H. W , Perkin" في محاولة لتحضير "Quinine" حيث حصل على مادة زرقاء اللون ذات خصائص صباغة جيدة ثم أصبحت تعرف لاحقا Mauveine , و تم تطوير هذا العمل من خلال البحوث اللاحقة ف ظهرت صبغات جديدة وكان لاكتشاف العالم «Kekul» لتكوين الجزيئي للبنزين عام 1865 الأثر الكبير في تطور الأصباغ وقد حلت الأصباغ الصناعية المحضرة محل الأصباغ الطبيعية [20]

I-2. مفهوم الأصباغ:

الأصباغ هي عبارة عن مواد ملونة تستطيع أن ترتبط بطريقة ما بالمواد المراد صيغها ألوان زاهية بحيث لا تستقر بالغسل و الضوء و الأوكسجين و الحوامض و القواعد. وتمتاز هذه الأصباغ باعطائها امتصاصات شديدة في المنطقة المرئية بسبب توفر الأنظمة الإقرانية وعدم تمرکز الكترونات في تركيبها [21].

حيث تتكون جزيئات الأصباغ من مكونين رئيسيين Chromophores المسؤولة عن إنتاج اللون، و Auxochromes التي تثبته و أيضا تجعله قابلا للذوبان داخل الماء [22].

الجدول (II - 1): مجموعات الكروموفور و لأوكسوكروم الأساسية مصنفة حسب الشدة [23].

مجموعات الكروموفور (Chromophores)	مجموعات الأوكسوكروم (Auxochromes)
- الأزو (-N=N-)	- الأمين (-NH ₂)
- نيتروزو (-NO ou -N-OH)	- ميثيل الأمين (NHCH ₃)
- كربونيل (=C=O)	- ثنائي ميثيل الأمين (-N(CH ₃) ₂)
- فينيل (-C=C-)	- هيدروكسيل (OH)
- نيترو (-NO ₂ ou =NO-OH)	- ألكوكسيل (-OR)
- كبريت (>C=S)	- مجموعة مانحة للإلكترونات

I-3-3. مصادر الاصباغ :**I-3-1. الأصباغ الطبيعية**

يمكن تقسيم الأصباغ الطبيعية إلى ثلاث مجموعات حسب مصدر الصبغة وهي: الأصباغ النباتية والحيوانية والمعدنية [24].

I-3-2. الأصباغ النباتية :

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

I-3-1. الأصباغ الحيوانية : نذكر منها :

- **الدودة القرمزية (Cochineal):** تعتبر صبغة الدودة القرمزية من أقدم الصبغات ذات اللون الأحمر وأكثر الصبغات الطبيعية الحيوانية رواجاً وانتشاراً.
- **اللغلي (Lac - Dye) :** ويمكن الحصول على صبغة الأحمر اللغلي من المسحوق الجاف لحشرة من نوع الخنافس (Coccus Locca -Beetles) والتي تعيش في أعالي تلال نهر الكنج في الهند وفي البنغال وبرماد و بعض بلاد الشرق الأقصى [25].

I-3-4. الأصباغ المعدنية:

بما أن المعادن تستخدم لتثبيت أو تحسين ثبات الصبغة والنباتية فإن اسم الصبغة الطبيعية أكثر ملائمة والذي يغطي جميع الأصباغ المشتقة من الموارد الطبيعية بما في ذلك الأصباغ النباتية وكذلك المعادن. كما تستخدم بعض المعادن لإعطاء مادة التلوين. على سبيل المثال بول البقر، روث البقر، وألبومين البيض [24].

I-3-5. الأصباغ الصناعية:

اكتشفت أول صبغة صناعية عام 1856 م من قبل (وليم بيركن) طالب كلية الكيمياء الذي حاول صنع دواء الكوابنين من الالين (مادة كيميائية موجودة في الفحم) إذ انتجت التجربة مادة متخثرة سمكية داكنة اللون، وبدلاً من إهمالها خفف بيركن المادة المتخثرة باستخدام الكحول إذ كان الناتج محلولاً أرجوانياً له إمكانية التصبغ وله صفة المقاومة للغسل ثم توالى الاكتشافات التي دعمت باكتشاف التركيب الجزيئي للبنزين من

قبل (كيكول) عام 1865 وفي بداية القرن العشرين فان الصبغات الصناعية حلت محل الصبغات الطبيعية بشكل كامل [26].

I-4. تصنيف الأصباغ :

تظهر الأصباغ تنوعا هيكليا كبيرا و يمكن تصنيفها من خلال تركيبها الكيميائي وتطبيقها على نوع الألياف، و أيضا على أساس قابليتها للذوبان .

I-4-1. التصنيف الكيميائي:

I-4-1-1. أصباغ الأزو (Azo Dyes) :

تتميز بوجود المجموعة الجزئية الأزوية ($-N=N-$) تربط بين نواتين من بنزن. حاليا هذه الفئة هي الأكثر تطبيقا، حيث تمثل % (60 - 70) من إنتاج العالمي لمواد التلوين [27].

I-4-1-2. أصباغ الأنثراكينون (Anthraquinone Dyes)

هي الأكثر أهمية بعد أصباغ الأزو، صيغتها العامة مستمدة من الأنثراسين، أن الكروموفور هو نواة الكينون التي يمكن أن ترتبط بها مجموعات هيدروكسيل أو أمينية .

I-4-1-3. أصباغ الزانثين (Xanthene Dyes):

الممثل الرئيسي لهذه العائلة هو فلوريسئين، يتم استخدام القليل منها كصباغ، تستخدم لتحديد العلامات في الحوادث البحرية أو تعقب التدفق للأنهار الجوفية و مجاري النفايات وغيرها .

I-4-1-4. أصباغ نيترو و نيتروزو (Nitro and Nitroso Dyes):

تشكل فئة من الأصباغ محدودة العدد وقديمة نسبيا، لاتزال تستخدم حاليا نظر السعرا المعتدل جدا المرتبط ببساطة بنيتها الجزيئية التي تتميز بوجود مجموعة نيترو (NO_3) في موضع أورثو لمجموعة مانحة للإلكترون (مجموعات هيدروكسيل أو أمينية).

I-4-1-5. أصباغ فثالوساتين (phthalocyanine Dyes):

له هيكل معقد مع ذرة معدنية مركزية، يتم الحصول عليها من خلال تفاعل dicyanobenzene في وجود هاليد معدني (Pt، CoNiCu، ... إلخ) . [28]

I-4-1-6. أصباغ ثلاثي فنيل ميثيل (thriphenylmethane Dyes):

وهو عبارة عن هيدروكربون له ثلاث حلقات فنيل مرتبطة بالكربون المركزي، وتشكل أقدم فئة من الأصباغ الإصطناعية، يتم استخدامها في صناعات الورق والنسيج و لصبغ النايلون والصوف و الحرير والقطن وكذلك في المجال الطبي.

I-4-1-7. أصباغ النيلي (Indigoid Dyes):

الأصباغ النيلية مشتقة من لونها التيلي نفسه، يتم استخدامها في المنسوجات والحلويات وصناعة الأدوية وكذلك في التشخيص الطبي .

I-4-2. تصنيف الأصباغ حسب مجال الاستخدام :

يوضع هذا التصنيف على أساس قابليتها للذوبان إلى صنفين كل صنف يحتوي على عدة أنواع كل نوع يميز على حسب تطبيقه على نوع الألياف [29].

❖ الأصباغ القابلة للذوبان الشكل (II - 2):

• تستخدم للنايلون، الصوف، الحرير، الورق، مستحضرات التجميل	أصباغ حامضية
• تستخدم الورق، الحرير والصوف، بولي أكريلونيتريل، النايلون والبولستير المعدل ..	أصباغ كاتيونية (أساسية)
• تستخدم في المواد البلاستيكية والبنزين ومواد التشحيم والزيت والشموع	أصباغ معدنية
• تستخدم في صباغة القطن والحرير والصوف، الجلد	أصباغ مباشرة
• تستخدم للقطن والسيلولوزات الأخرى، الصوف والنايلون .	أصباغ متفاعلة

❖ الأصباغ غير قابلة للذوبان للشكل (II - 3):

• تستخدم للقطن والحريير، ألياف بولي أميد، الجلد، الورق والخشب	أصباغ كبريتية
• تستخدم للقطن في الألياف السليلوز، الصوف	أصباغ أحواض
• تستخدم أساساً على البوليستر، النايلون، سليلوز، استرات السليلوز	أصباغ منتشرة

I- 5. استخدامات الأصباغ :

المجالات الرئيسية لتطبيق الأصباغ هي كما يلي:

- في صناعة الدهانات (الأصباغ)
- في صناعة الأدوية ومستحضرات التجميل
- في الصناعات الغذائية (ألوان الطعام).
- في مختلف الصناعات المستخدمة للوقود والزيوت
- . في المطبعة (حيل، ورق) . [30]

I- 6. مخاطر (سمية) الأصباغ:

تأتي سمية الأصباغ من جهل الباحثين أو مستخدميه هيكلها الكيميائية التي تختلف من نوع إلى آخر. وكذلك تعليمات الاستخدام عند الاستخدام تكون سبب في الإصابة بالعديد من مشاكل الصدر مثل الربو، بل أن الأمر يمكن أن يصل إلى الإصابة بسرطان الرئة، تهيج الأغشية المخاطية والجلد والعينين وتسبب الصداع والغثيان، وكذلك تؤثر على البيئة وخاصة الأوساط المائية، وذلك لاحتوائها على مواد كيميائية فتعير من خصائص المياه بشكل عام . [31]

II الامتزاز :

II- 1. تعريف الإمتزاز :

الإمتزاز هو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة أخرى. والأمثلة على الإمتزاز كثيرة نذكر منها إمتزاز حمض الخليك على الفحم الحيواني وفيه تتجمع جزيئات الحمض على سطوح دقائق الفحم . [32]

أما المفهوم الأساسي للإمتزاز هو بوصفه بالإمتزاز متساوي الحرارة، وهو علاقة توازن بين كمية المواد الممتزة والضغط (إذا كان غاز) أو التركيز (إذا كان سائلاً) في درجة حرارة ثابتة.

يتعلق الإمتزاز بقوى التجاذب و الطبيعة والشدة المسئولة عن تماسك الأطوار المتكاثفة (السائلة أو الصلبة). سطح الطور الذي يجذب مكونات الطور الأخر يسمى بالماز (Adsorbent)، وتسمى الجزيئات الممتزة بالمتز (Adsorbat)، وبالتالي يحدث الإمتزاز إذا سمحت شروط الطاقوية أو الحركية للجزيء بالثبوت على سطح الطور الماز [33].

II -2. أنواع الإمتزاز:

التجاذب بين المادة الممتزة والمادة المازة يسمح بتقديم نوعين للإمتزاز [34].

II -2-1. الإمتزاز الفيزيائي:

في حالة الإمتزاز المادي، يتم تثبيت الجزيئات المميزة على سطح الممتزات بشكل رئيسي بواسطة قوى فاندر فالس والقوى الناتجة عن الاستقطاب الكهروستاتيكي، والتفاعلات ثنائية القطب والرباعية اللامتصاص مع هيكل أيوني. يحدث الإمتزاز المادي دون تعديل الهيكل الجزيئي ويمكن عكسه تماماً أي يمكن إمتصاص الجزيئات الممتزة بسهولة عن طريق انخفاض الضغط أو زيادة في درجة حرارة المرحلة صلب [35].

II -2-2. الإمتزاز الكيميائي:

الإمتزاز الكيميائي أو الإمتصاص الكيميائي هو في الأساس لا رجعة فيه و بطيء. محدد للغاية، يرافقه اختلاف كبير في طاقة التنشيط. ينتج الإمتزاز الكيميائي عن تغير عميق في توزيع الشحنات الإلكترونية في الجزيء الممتز، إن قوى الترابط هي من نفس نوع تلك المشاركة في تكوين الروابط [36]. يمكننا التمييز بين الإمتزاز الكيميائي و الفيزيائي باستخدام العديد من المعايير وهذا ما يوضحه الجدول :

الجدول (II - 2): خصائص كل من الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي [33]

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

II - 2-3. الإمتزاز من المحاليل :

إن إيزوثرام إمتزاز المواد المذابة في المحلول و إيزوثرام إمتزاز الغاز يتشابهان من حيث الشكل، إلا أن الإمتزاز من المحاليل اعقد بكثير من الإمتزاز الغازي، ويعود سبب ذلك إلى أن إمتزاز المادة المذابة على السطح الماز قد يرافقه إمتزاز أيونات أو جزيئات أخرى داخل هذا المحلول أو حتى إمتزاز المذيب نفسه ولهذا تكثر الانحرافات المختلفة عن الشكل العادي للإيزوثرام [37].

II - 3. آلية الإمتزاز:

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

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

إن سعة الإمتزاز للمادة المازة مرتبطة بخصائصها التكوينية والهيكلية كما أن طبيعة الاتصال ماز ممتز مرتبطة بوضع وظروف الاتصال [38].

II -4. العوامل المؤثرة على عملية الإمتزاز:

ظاهرة الإمتزاز تتأثر بالعديد من العوامل منها :

II -4-1. عوامل خاصة بالماز:

قدرة الإمتزاز تكون في علاقة طردية مع السطح النوعي للمادة المازة، حركية التفاعل تتأثر بحجم المسامات وشكلها وتوزعها [39].

II -4-2. عوامل خاصة بالمتز:

- تأثير طبيعة المادة على ظاهرة الإمتزاز تكتب وفقا لقاعدة لين دليوس: "أدني ما ينحل من المادة، أقصى ما يمتز" [40].

- المادة المميزة القطبية سوف تكون أكثر ألفة بالنسبة للمذيب أو المادة المازة بحسب قوة قطبيته [41].

- بصفة عامة المادة الغير منحلة أو المعتدلة تكون أحسن إمتزازا من المادة المتينة [42].

II -4-3. عوامل مرتبطة بالفيزيو كيميائية للمحلول :

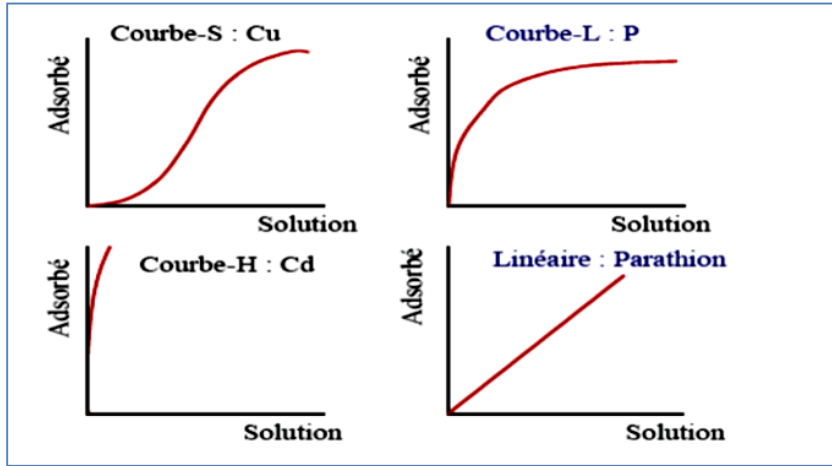
أ. درجة الحرارة : الإمتزاز الفيزيوكيميائي ناشر للحرارة (طارد للحرارة)، هذا يجعل نسبة الإمتزاز تكون جيدة عند درجة الحرارة المنخفضة، من أجل إمتزاز نشط (الإمتزاز الكيميائي) بلوغ حالة توازن يكون بطيء ومنه درجات الحرارة المرتفعة تساعد على الإمتزاز [33][42].

ب. ال (pH) : كل تغيرات ال pH تفضل نقصان الذوبانية للمادة الممتزة في محلول معين، ينتج عنه زيادة في الإمتزاز [43]. درجة الحموضة في بعض الأحيان لها تأثير كبير على خصائص الإمتزاز و في معظم الحالات يتم الحصول على أفضل النتائج في أدنى قيمة ل (PH)، هذه الخاصية تنطبق بشكل خاص على المواد الحمضية [33].

II -5. الأنواع الرئيسية لإزوتارم إمتزاز سائل- صلب:

لا تتصرف كل أنظمة ماز/ممتز بنفس الطريقة غالبا ما يتم التعامل مع ظاهرة الإمتزاز حسب سلوكها المتساوي درجة الحرارة حيث تصف منحنيات الإيزوتارم العلاقة القائمة عند توازن الإمتزاز بين كمية المادة

الممتزة وتركيز المذاب في مذيب معين عند درجة حرارة ثابتة [44] . هناك عدة أنواع من إيزوثرام الإمتزاز حسب (Sposito, 1984) حيث صنفها إلى أربعة مجموعات رئيسية كما هي مبينة في الشكل التالي:



الشكل (II - 4): الأنواع الرئيسية لإزوتارم الإمتزاز [33]:

II-6. نماذج الإيزوتارم :

II-6-1. نموذج لانغمير (Langmuir) :

وضع العالم الانغمير في العام 1916 ميلادي نموذجا لعملية الإمتزاز في حالة الإمتزاز الكيميائي حيث أدى إلى استنتاج نظري بسيط وهام الإيزوتارم الإمتزاز يتلاني العيوب الموجودة في إيزوثرام فراندليش، وقد بني هذا النموذج على الفرضيات التالية:

- جميع المناطق النشطة للسطح لها نفس الطاقة
- الغازات المميزة على سطح الصلب عند ضغط منخفض تكون طبقة واحدة
- الطبقة الممتزة تعمل كأنها امتداد للشبكة البلورية للصلب
- جزيئات الغاز الممتزة تحل محل ذرات البلورة.
- استمرار البلورة في النمو يجعل الجزيئات الممتزة تتجه إلى فراغات إمتزازية ثابتة.
- عملية الإمتزاز تعتبر حالة إمتزاز ديناميكي تحتوي على عمليتين متعاكستين [45].

يعبر عن إيزوثرام لانغمير بالعلاقة التالية[46]:

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

حيث:

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

C : تركيز الإمتزاز عند التوازن (L/mg)

q_m : قدرة الإمتصاص القصوى (L/mg)

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

حيث ثابت لانغمير K_L :

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

II -6-2. نموذج فراندليش (Freundlich):

في عام 1894، نشر فراندليش معادلة الإيزوتارم الذي يحمل اسمه، وهي معادلة تجريبية تستخدم الوصف الأنظمة غير المتجانسة ، وتتميز بمعامل $n/1$ للتغيرية ، وتصف الإمتزاز العكوس ولا تقتصر على تكوين الطبقة الأحادية. يمكن وصفه بالمعادلة التالية وهو الشكل الأكثر استخداما [47] :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K + n \text{Ln}C_e \dots \dots \dots (3)$$

وذلك بإدخال اللوغاريتم على المعادلة التالية :

$$q_e = k + n c_e \dots \dots \dots (4)$$

حيث :

q_e : كمية الممتز المد مصة على وحدة الكتلة للماز عند الإمتزان (g / mg).

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

K : ثابت فراندليش (L / mg) .

n : كثافة الإمتزاز، و تكون بشكل عام بين 0 و 1، وإذا كان $n = 1$ ، يكون الإيزوتارم خطيا .

II -6-3. نموذج دوبينين رادوشكيفيتش (Dubinin – Radushkevich) :

نموذج Dubinin - Radushkevich لا يفترض سطحًا متجانسًا أو إمكانات إمتزاز ثابتة، مثل نموذج Langmuir. تعتمد نظريته في ملء حجم المسام الصغيرة على ضوء أن إمكانات الإمتزاز متغيرة وأن المحتوى الحر للامتصاص مرتبط بدرجة ملء المسام. ويعطى إمتزاز Dubinin -Radushkevich وفق المعادلة [48]:

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

q_{mDR} : أقصى قدرة امتصاص في المسام الصغيرة

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

ϵ : معدل بولاني : $RT \ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right)$

تصبح معادلة Dubinin - Radushkevich بعد ذلك:

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

II -6-5. ايزوتارم هاركينز جورا (Harkins- Jura) :

يمكن التعبير عن متساوي حرارة إمتزاز Harkin - Jura بالعلاقة التالية [49] :

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

حيث تكون A و B معلمات متساوي الحرارة Harkin – jura الشكل الخطي لها :

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

II -6-5. نموذج (Tamkin) و (Elovich) :

يمكن استخدام نموذج Tamkin لتقييم نظام الامتزاز باستخدام العلاقة التالية:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \dots \dots \dots (9 - a)$$

ونجد نموذج Elovich بالعلاقة :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta t) \dots \dots \dots (9 - b)$$

حيث : A_T (1/g) و b_T (KJ/mol) و K ثوابت نموذج التمكن ثابت الغازات T هي درجة الحرارة المطلقة (K) [50].

II -7. حركية الإمتزاز:

تمثل حركيات الإمتزاز الاختلاف في كمية المواد المذابة الممتزة بواسطة مادة ماصة كدالة لوقت الإتصال المذاب / الممتز , إن نمذجة يجعل من الممكن تحديد الآليات التي تتحكم في سرعة الإستزاز [51].
لتحديد سرعة وآلية التحكم في إمتصاص الملوثات، يتم استخدام العديد من النماذج الحركية [52].

II -7-1. النموذج الحركي من الدرجة الأولى (نموذج Lagergren) :

النموذج الحركي من الدرجة الأولى المعروف من معادلة Lagergren يعتمد على افتراض أن معدل الاحتفاظ بالمذاب، بمرور الوقت، يتناسب مع الفرق بين الكمية المميزة عند التوازن و إمتز في لحظة ، و يترجم بالمعادلة التالية :

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

حيث:

q_t : قدرة الإمتزاز عند الزمن t (mg/g)

t : وقت الإتصال (min).

q_e : كمية الإمتزاز عند التوازن لكل جرام من الممتزات (mg/g).

k_t : ثابت معدل الإمتزاز من الدرجة الأولى (min^{-1})

تكامل المعادلة (10) يعطي :

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

II -7-2. النموذج الحركي من الدرجة الثانية (نموذج Ho et Mckay):

كما استخدم العديد من الباحثين هذا النموذج الأخير لتحديد حركات امتصاص الباراسيتامول باستخدام ممتزات مختلفة، يتم تمثيل هذا النموذج بالصيغة التالية [53]:

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

$q_e q_t$: يمثلان على التوالي قدرة الإمتصاص (g / mg) عند التوازن وفي الزمن .
و k_2 هو ثابت معدل الإمتزاز لنموذج الرتبة الثانية الزائفة (mg/g.min)

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

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

يمكن تحديد قيم k_e, k_2 من خلال رسم منحنى t / q كدالة ل t .

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

غالبا ما يتم تقديم التعبير الحركي للانتشار داخل الجسيمات ببساطة عن طريق المعادلة [54]:

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

حيث:

k_{id} : ثابت معدل انتشار الجسيمات.

C : ثابت.

II 8- . الدراسة الترموديناميكية :

على العموم، تغير أو تحول نظام يرافقه تغير في الطاقة الحرة لجيبس، هذا التغير يتعلق بالحالة الابتدائية والنهائية [35]

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

علاقة الطاقة الحرة لجيبس تعطى من خلال العلاقات التالية [31]:

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

(kj/mol.k) التغير في الانتروبي ΔS , ΔH (kj/mol): التغير في الأنتالبي الحرة G

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

قياس حرارة الإمتزاز ΔH هي المعيار الأساسي الذي يسمح بتمييز الإمتزاز الكيميائي والفيزيائي، تغيير الطاقة الحرة في الإمتزاز الفيزيائي تتراوح بين (0kj/mol) و (-20kj/mo) أما الإمتزاز الكيميائي تتراوح بين (-40020kj/mol) و (-80kj/mol).

العوامل الحرارية توضح تأثير درجة الحرارة، والتي نستطيع تعيينها من علاقة AG وعلاقة هانت هوف (Van't Hoff) [31].

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

ومنه معادلة (Eyring) :

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

حيث:

R : ثابت الغاز المثالي (8.314j/mol.k)

T : درجة الحرارة (K)

k_d : معامل توزيع الامتزاز

ΔS : التغير في الاونتالبي

III - المعادن الطينية :

III-1. تعريف الطين :

اختلفت تعريفات الطين باختلاف العصور وتتنوع استخداماتها، فالطين مادة متواجدة بجميع انحاء العالم لا يمكن أن تقتصر على تعريف واحد فقط ، فمصطلح الطين مصدره الكلمة اليونانية ارجيلا (argilla) أصلها ارجوس Argos وتعني "اللون الأبيض"، وهو لون طين الكاولين المستخدم في صناعة السيراميك على الرغم من أن معظم الطين ليس له اللون الأبيض [21] .

III-2. مكونات الطين:

قبل وجود الطرق التحليلية المتبعة وطرق دراسة الحبيبات المتناهية الصغر كالطين لم يكن هناك اتفاق عام على طبيعة وحدات البناء الأساسية [54].

يتكون الطين الخام عموماً من مكون معدني أساسي (الكاولينايت، مونت موريلونيت، إلخ) وبعض الشوائب الثانوية مثل الكوارتز والكالسيت والمواد العضوية [55]. تتكون الشوائب من:

- أكاسيد و هيدروكسيدات السيليكون: (كوارتز وكريستوبالت).
- معادن الحديد: الهيماتيت Fe_2O_3 والمغنتيت Fe_3O_4 .
- الكربونات: كالسيت $CaCO_3$ ، دولوميت
- أكاسيد و هيدروكسيدات الألومنيوم: جيبسيت و مواد عضوية [56].

III-3. تعريف المعادن الطينية:

تؤدي تجوية التربة و عدة أنواع مختلفة من الصخور إلى تكوين معادن طينية ، تعتمد نوعية المعادن الطينية المتكونة على العديد من العوامل هي: نوعية الصخور الأصلية، المناخ، التضاريس، النباتات والزمن. تشكل المعادن الطينية المكونات الرئيسية للمواد الطينية هي: فيلوسيليكات الألومنيوم المائية، تحتوي أحيانا على كميات متفاوتة من الحديد والمغنيسيوم والمعادن القلوية والقلوية الترابية وغيرها من الكاتيونات، كما في الجدول [33].

جدول : (II - 3) التمييز بين الطين والمعادن الطينية [33]:

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

III -4. بنية المعادن الطينية:

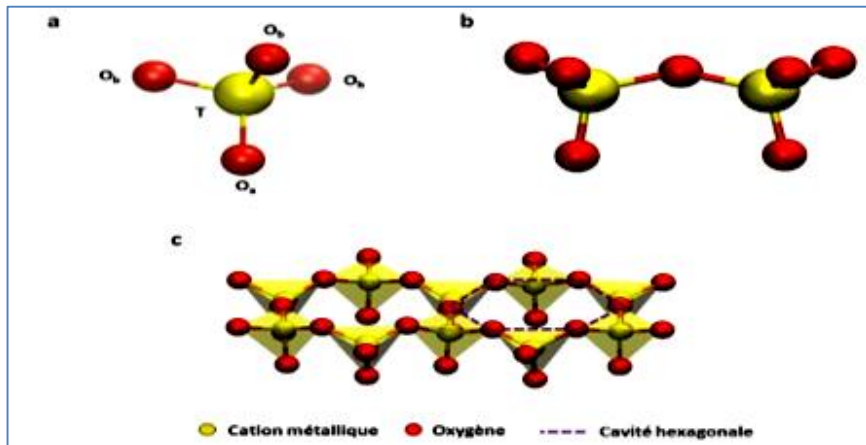
تنتمي المعادن الطينية لعائلة الالفيلوسيايكات وهي عبارة عن بلورات متكونة من تكديس عدة طبقات حيث تميز لهذه البنية ما يلي: المستويات: تتكون من ذرات مثل O ، Si ، Fe ، Al ، Mg...

- الوريقات: تنتج من تراكم عدة مستويات مشكلة وريقات رباعية الوجوه (tetrahedral) أو ثمانية الوجود (octahedral).
- الطبقات: تراكم عدة وريقات.
- الفراغ البيني: هو الفراغ بين طبقتين يمكن أن يحتوي على كاتيونات أو جزيئات...
- البلورات: ناتجة عن تكديس عدة طبقات [33].

وتتشكل الوحدة البنائية للطين من تكديس عدة طبقات حيث تميز ما يلي :

❖ ورقة التتراهيدرات (رباعية الوجوه):

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



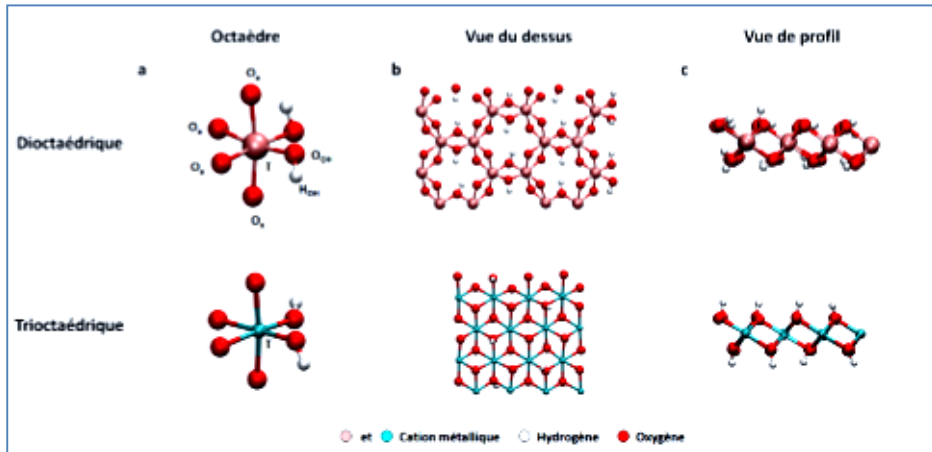
الشكل (II - 5) : تمثيل بنية ورقية رباعية الوجوه [57] .

❖ ورقة الاوكتاھيدرات (ثمانية الوجود):

تحتوي الشريحة على الألمنيوم أو المغنيزيوم أو الألمنيوم والمغنيزيوم معا، وتسمى شرائح الألمنيوممغنيزيا الثمانية. وتكون الوحدات البنائية محاطة بستة ذرات أكسجين لتعطي شكل ثماني الأوجه يسمى الأوكتاھيدرا [58].

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

يقال أن الطبقة ثلاثية السطوح إذا كانت الكاتيونات من الأوكتاھدرا ثلاثية التكافؤ بشكل رئيسي، فإن موقعين من أصل ثلاثة مشغولين؛ يتم مشاركة كل أنيون بين اثنتين من الأوكتاھدرا المجاورة. تسمى الطبقة ثنائية السطوح [59].



الشكل (II - 6): تمثيل بنية ورقية ثمانية الوجوه [57]:

III- 5. تصنيف المعادن الطينية :

تنتمي معادن الطين إلى عائلة الفيلوسيليكات. هيكلها عبارة عن كومة من طبقات رباعي السطوح وثمانى السطوح التي تشكل الصفائح. ترتبط رباعي الرؤوس ببعضها بواسطة ذرات الأكسجين. وبالتالي فهي تشكل شبكة مستوية من سداسي ذرات الأكسجين. ترتبط الأوكتاھدرا بجانب. يتيح ترتيب الطبقات التمييز بين ثلاثة أنواع رئيسية من المعادن [60]:

III-5-1. معادن 1 / 1 أو (T_0) (الكاولينايت ، هالويسيت ، دومباسيت ، ...) :

تتكون الورقة من طبقة رباعي السطوح وطبقة ثماني السطوح، وهي مؤهلة مثل T/O أو النوع 1/1 سمكها حوالي $7A^0$ [61].

III-5-2. معادن 1/2 أو (T_o _ T) :

تتكون الورقة من طبقتين رباعي السطوح وطبقة ثماني السطوح. وهي مؤهلة ك (T : 0 : T) أو النوع 1 : 2 ، ويختلف سمك الورقة من $9.3 A^0$ إلى $15 A^0$ و تنقسم هذه السلسلة إلى مجموعتين:

- مجموعة ذات مساحة بينية ثابتة، حالة ميكا $d = 10 A^0$ مع كاتيونات K^+ في الفضاء بين الأوراق.
- مجموعة ذات مساحات متباينة، حالة سمكتيت والفيرميكوليت مع $d = 15 A^0$ [62] .

III-5-3. معادن 1 / 1 / 2 أو (TOT- O) :

تحتوي معادن الطين من النوع 1 / 1 / 2 على بنية معقدة تتكون من ورقة نوع TOT وطبقة ثماني السطوح. طبقة الثماني السطوح، التي تشغل الفضاء بين الأوراق، هي هيدروكسيد المغنيسيوم، مثلالبرسيت $Mg(OH)_2$ ، أو هيدروكسيد الألومنيوم، مثل gibbsite $Al(OH)_3$. تنتمي هذه المعادن الطينية بشكل خاص إلى مجموعة كبيرة من الكلوريت [63].

III-6. خصائص المعادن الطينية :

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

III-6-1. قدرة تبادل الكاتيوني (CEC) :

الخاصية الأساسية للطين هي التشتت عند التلامس مع الماء لتشكيل معلقات أكثر أو أقل استقرارا عموما الكاتيونات interfoliar قابلة للتبادل مع الكاتيونات العضوية أو المعادن الموجودة في المحاليل الملامسة للسليكات، يتميز كل نوع من الصلصال ب "سعة تبادل الكاتيونات" (CEC) التي يتم تعريفها على أنها عدد الكاتيونات أحادية التكافؤ (المكافئات الكيميائية) التي يمكن استبدالها بتعويض الكاتيونات للتعويض عن شحنة g من المعادن . هناك سببان رئيسيان لقدرة التبادل الأيوني، أحدهما داخلي والآخر خارجي [64].

III -6-2. مستوى الترطيب:

درجة الماء تختلف من عائلة طينية إلى أخرى. بعض المعادن الطينية لديها القدرة على دمج جزيئات الماء في هيكلها. يغير هذا الماء حجم المساحة بين الأوراق من خلال التورم. يسمى هذا الصلصال طيناً متورماً مما يشكل احتياطياً مائياً يمكن استبداله بسهولة. Smectites و vermiculites توفر قدرات توسع أكبر بكثير من تلك الأنواع الأخرى من الطين [62].

III -6-3. السطح النوعي:

يستخدم الطين على نطاق واسع كميزات بسبب سطحه المحدد الكبير. يتم تقدير هذا السطح باستخدام طريقة BET (Teller و Emmett و Brunauer) عن طريق الإمتزاز المادي لغاز النيتروجين عند درجة حرارة تساوي 77 كيلو (196- درجة مئوية)، ولكن لا تتضمن هذه الطريقة تفاعلات محددة. إنه يؤدي إلى قيم سطحية محددة أقل بكثير، والتي لا تمثل سوى السطح الخارجي للوسيليكات. وبالتالي، فإن مساحة السطح المحددة من montmorillonites تتراوح من 600 إلى 800 m^2/g بينما يعطي قياس BET قيمة بترتيب m^2/g [64].

III -6-4. الإستجابة:

يفسر الحجم الصغير لبعض معادن الطين وجزيئات هيكلها وتفاعلها القوي المرتبط بسطح نوعي عالي وبسعة متغيرة عند تبادل العديد من الكاتيونات والأيونات الموجودة في الشبكة البلورية أو الممتصة على السطح. تختلف التفاعلات العديدة بين الماء والطين مع متغيرات البيئة: التركيب الكيميائي، التركيز، ودرجة الحرارة، ودرجة الحموضة، و ما إلى ذلك [62].

III -7. أهمية الطين واستعمالاته :

للطين أهمية كبيرة في حياتنا اليومية من عدة نواحي و تكمن هذه الأهمية في استعمالاتها المتعددة و المختلفة منها [65].

- مبيض ومطهر للملابس والأقمشة .
- تنقية المياه والزيوت .
- تستعمل كعلاج مضاد.
- إزالة المواد العضوية و المعادن الثقيلة من المياه.
- تصنيع السيراميك و العظام الاصطناعية

■ له قدرة عالية على الإدمصاص.

زيادة على ذلك علاج الأمراض الداخلية والخارجية (مكافحة مسببات الأمراض المختلفة, فعاليته في طرد العديد من السموم متواجدة داخل الجسم وتهدئة الالتهابات الجلدية , استخدامه كقناع طيني على الجلد . تعزيز عملية الهضم) [66].

III-8- طرق تعديل معادن الطين : نذكر منها :

III-8-1.التعديل عن طريق تفاعل تبادل الكاتيون (التجدد العضوي)

تبادل الكاتيون هي طريقة التعديل كيميائيا الأكثر شيوعا لصنع محبات عضوية متوافقة مع المركبات العضوية من معادن الطين المحبة للماء في الطبيعة فيكون بتبادل الكاتيونات التعويضية لمعادن الطين بواسطة الكاتيونات التي تحمل سلاسل الألكيل، مثل الأيونات الألكيلونيوم , ومنه زيادة المسافة القاعدية d_{001} والتي يمكن ملاحظتها بواسطة حيود الأشعة السينية حيث تعتمد الزيادة في هذه المسافة على تنظيم سلاسل الهيدروكربونات، الناتجة بشكل كبير عن طول وتركيز الأخير, لأهميته من زيادة طول وتركيز سلاسل الألكيل [67].

III-8-2.التعديل عن طريق المعالجة الحرارية:

المعالجة الحرارية هي عملية تعديل فيزيائية يمكن تعريفها على أنها مزيج من عمليات التدفئة والتبريد المطبقة على المواد ، للحصول على الظروف أو الخصائص المطلوبة من خلال هذا العلاج بحث تخضع معادن الطين لزيادات في درجة الحرارة مما يؤدي إلى تعديلات في تركيبها الكيميائي أو تركيبها البلوري.

يرجع هذه التعديلات بشكل أساسي إلى التخلص من المادة العضوية الموجودة في المادة والظواهر الثلاث التي تحدث كدالة لدرجة الحرارة : الجفاف وإزالة الهيدروكسيل وإعادة التبلور. تختلف درجات الحرارة التي تحدث فيها هذه الظواهر بشكل كبير من مجموعة من معادن الطين إلى أخرى. يمكن تقدير درجات الحرارة المختلفة هذه من منحنيات التحليل الوزني الحراري (ATG) ، والتي تكون في شكل خطوات تعزى إلى خسائر كتلة مختلفة كدالة لدرجة الحرارة [67].

III-8-3.التعديل عن طريق رد فعل التطعيم:

يتم استخدام هذه الطريقة بشكل أكبر في تشغيل معادن الطين الليفي ، في هذه الحالة بسبب النسبة الكبيرة من مجموعات palygorskite , السيلانول من الحواف التي تحتوي عليها والناتجة عن توقف (SiOH) من

الحواف التي تحتوي عليها والنتيجة عن توقف طبقات السليكات يمكن لمجموعات السيلانول الواقعة على الأسطح الخارجية وعلى حواف القنوات الهيكلية للمعادن الليفية أن تتفاعل مع عوامل اقتران قائمة على السيلان ($X \equiv \text{OR}, \text{Cl}$ and $\text{Si-X} \equiv$) عن طريق إنشاء جسور سيلوكسان مستقر [68].

الفصل الثالث

البروتوكول التجريبي

تمهيد :

في هذا الجزء سنقوم بذكر خصائص طين البينتونيت ، ومن تم تتبع حركية إمتزاز صبغة السانيسيت الصفراء (SY) و النيل الأزرق (NB) عليها وتسجيل القيم المثلى للعوامل المؤثرة (التركيز، و pH ودرجة الحرارة) على كمية إزالتها من المحاليل المائية.

I . مراحل استخراج المادة المازة :**I-1. اختبار الطين :**

للظروف القاهرة لهذا العام الجزء العملي تم اقتباسه من مقال [1] نشر سنة 2020 ، حيث تم اخذ عينة الطين في الدراسة الاخيرة من منجم في مدينة دشتستان ، بوشهر (إيران) وتم تحضيرها وفقا للمراحل التي اقرها المؤتمر الدولي للزراعة.

I-1-2. تحضير العينة

من اجل استخراج المواد المعدنية من التربة الطينية المأخوذة تم استعمال طريقة الماصة و هي طريقة متفق عليها و التي اقرها المؤتمر الدولي للزراعة حيث تعتمد في أساسها النظري على قانون ستوكس (Stocks)، وتعتمد في أساسها العملي على تقدير التغير في تركيز المزيج عند عمق ثابت مع الزمن اللازم t لسقوط حبيبة ما (s) على عمق L باستخدام قانون ستوكس .

$$t = \frac{L}{36000 \times r^2}$$

حيث:

t: الزمن اللازم لسقوط الحبيبة بوحدة (Sec) .

L: عمق سقوط الحبيبة من السطح بوحدة (cm) .

r: نصف قطر الحبيبة بوحدة (cm) .

بعد حساب الزمن اللازم لسقوط آخر حبيبة قطرها $1\mu\text{m}=10^{-4}\text{cm}$ على عمق 10cm هو 7h و 43 min ومنه فإن الحبيبات ذات القطر $2\mu\text{m}$ فما اقل تبقى عالقة في 10 cm العلوي للمحلول [33] .

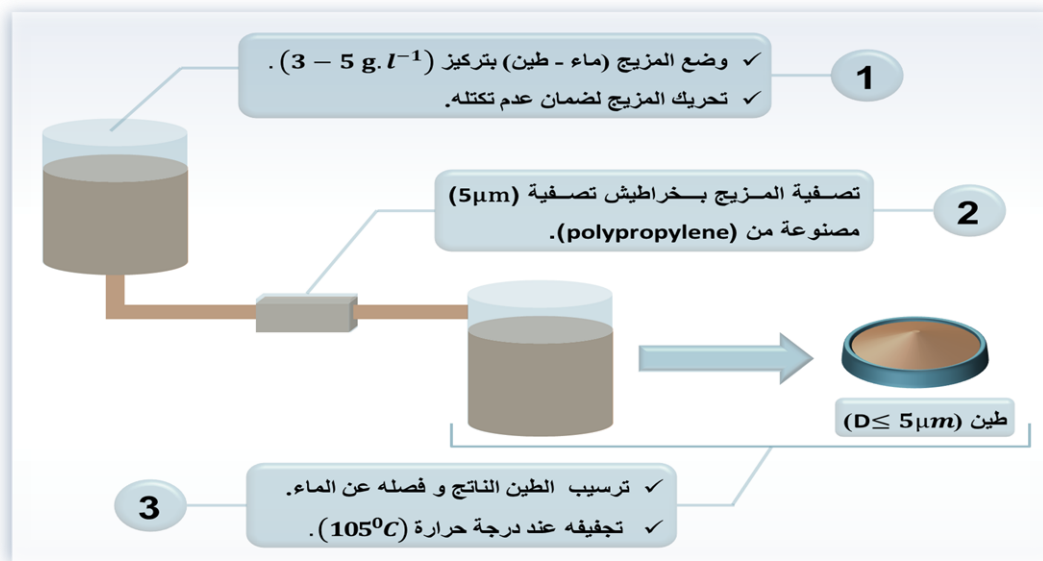
I-1-2-1. الأدوات والأجهزة :

- ماء أكسجيني (H_2O_2) (6%) : يحضر بتمديد (H_2O_2) (30%).
- محلول حمض الهيدروكلوريك (HCl) (1N) : يحضر بتخفيف 80 مل من الحمض المركز في لتر ماء مقطر.
- محلول كالجون ($NaPO_3$)₆) بتركيز (5%) : يحضر بإذابة (5g) منه في (100ml) ماء.
- محلول نترات الفضة ($AgNO_3$) (P= 98%) .
- جهاز الرج المغناطيسي طراز (HANNA).
- جهاز الطرد المركزي طراز (Hettich).
- جهاز الترشيح تحت الفراغ.
- ميزان الكتروني حساس.
- فرن (Etuve) طراز (J.P.SELECTA,s.a.) .
- كأس بيشر (250، 500، 1000)ml عمود مدرج (100ml)، ماصة.
- خراطيش تصفية تجارية مصنوعة من (polypropylene) الشيفرة (A4260270P).

I-1-2-2. طريقة العمل:

في العمل على العينة يتم المرور بمرحلتين أساسيتين :

I-1-2-2-1. المرحلة الأولى للتصفية :



الشكل (III - 7) : الخطوات التجريبية للمرحلة الأولى من التصفية.

I-1-2-2-2-1. المرحلة الثانية للتصفية :

- يتم وزن (20g) من الطين الجاف المتحصل عليه ووضعه في بيشر ثم يضاف له ما بين $ml (50 - 60)$ من الماء الأكسجيني (6%) ، مع الرج جيدا لمدة $min (5 - 10)$ وذلك من أجل نزع المواد العضوية.
- يوضع البيشر على سخان مسطح عند درجة حرارة $(80C^\circ)$ لمدة (15min) مع الرج ، حيث يحدث جلاء أكسدة المادة العضوية فوران وانطلاق غاز ثاني أكسيد الكربون . ويدل توقف الفوران على إنهاء التفاعل.
- يترك البيشر حتى يبرد ويضاف له $ml (25)$ من حمض الهيدروكلوريك (1N) للتخلص من كربونات الكالسيوم $(CaCO_3)$.
- يخفف المزيج بالماء المقطر حتى $ml 250$ مع الرج لمدة تزيد عن ساعة لزيادة التفاعل. ويترك بعدها لمدة معينة من أجل فصل الطبقة المائية عن الطين ثم تعاد العملية 3 مرات بهدف التخلص من الكلوريدات.
- يضاف $ml 7$ من المحلول المفرق كالجون (هكسا ميثا فوسفات الصوديوم $(NaPO_3)_6$) للبيشر مع إتمام حجمه (الى $1000ml$) ماء مقطر مع الرج لمدة $min 10$ ، يترك المزيج لمدة $h 7$ و $min 43$ مع الحرص على عدم تحريك البيشر.
- بعد انتهاء الزمن اللازم بواسطة ماصة يتم سحب المزيج على عمق $cm 10$ وتمريه على غربال ذو مسامات $2\mu m$ باستخدام جهاز الطرد المركزي $(rpm 4500)$ ، تغسل العينة (3 - 4) مرات للتخلص من الكلوريدات يستدل على ذلك بنترات الفضة $(AgNO_3)$ بتشكيل راسب أبيض . يتم تجفيف الطين في فرن عند درجة حرارة $105 C^\circ$ [33] .



1

✓ بعد التجفيف توضع (20g) منه في بيشر وتضاف لها (50 – 60 ml) من (H_2O_2) بتركيز (6%) مع الرج جيدا لمدة (5 – 10min) ✓
 ✓ يسخن المزيج حتى (80°C) بعد انتهاء القوران توقف العملية ويترك ليبرد.



2

✓ تضاف له (25ml) من (HCl) و(250ml) ماء مقطر ثم تتركه في الرج لمدة ساعة ✓
 ✓ يغسل الطين ثلاثة مرات بإضافة الماء وسحبه بعد الترسيب ثم التأكد بنترات الفضة من عدم وجود الكلوريدات.



3

✓ يضاف للطين (8ml) من محلول كالجون مع 1 لتر من الماء المقطر برج المحلول جيدا ويوضع في عمود مدرج. ✓
 ✓ بعد انتهاء (8h) ساعات يسحب بحذر على عمق (10cm). ✓
 ✓ يمرر المحلول على غربال ذو مسامات (2µm).



4

باستعمال جهاز الطرد المركزي يغسل الطين ثلاثة مرات بالماء المقطر



5

بعد التجفيف في فرن عند درجة حرارة (105°C) يتم الحصول على معادن طينية ذات قطر (D ≤ 2µm)



جهاز الطرد المركزي

الشكل (III - 8) : الخطوات التجريبية للمرحلة الثانية من التصفية



الصورة (III - 1) : بعض مراحل تصفية الطين



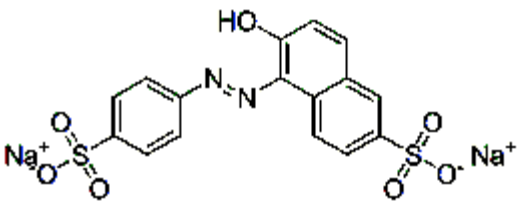
الصورة (III - 2) : الشكل النهائي للطين (2 µm)

I - 2. إختيار الصبغة

تم إختيار في هاته الدراسة صبغة النيل الأزرق (NB) و أخرى أيونية (SY) صبغة صفراء السانسييت من شركة Merck وشركة Sigma Aldrich .

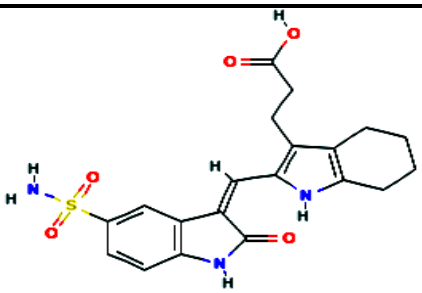
حيث تم تلخيص أهم الخواص الصبغيتين في الجدول التالي:

الجدول (III - 4): الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة السانسييت الصفراء (SY)

(SY) Sunset Yellow	الاسم الشائع
(5E)-6-oxo-5-[(4-sulfonatophenyl)hydrazinylidene]naphthalene-2-sulfonate	الاسم النظامي
صبغة أيونية	نوع الصبغة
	البنية الجزيئية
$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$	الصيغة الجزيئية
452.37 (g/mol)	الكتلة المولية
480	λ_{max}

الجدول (III - 5): الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة النيل الأزرق (NB)

Nile blue dye(NB)	الاسم الشائع
3-[2-[(Z)-(2-oxo-5-sulfamoyl-1H-indol-3-ylidene)methyl]-4,5,6,7-tetrahydro-1H-indol-3-yl]propanoic acid	الاسم النظامي

نوع الصبغة	صبغة كاتونية
البنية الجزيئي	
الصيغة الجزيئية	$C_{20}H_{21}N_{32}O_{5}S$
الكتلة المولية (g/mol)	415.46 g /mol
λ_{max}	638

I-3. تحضير Fe_3O_4 / Bentonite :

- تجفيف الطين الطبيعي المحضر أولاً لمدة 24 ساعة عند $105^\circ C$ ويسحق بمطحنة .
- يتم تمرير الطين المسحوق من خلال منخل ASTM E 11 وتخزينه في زجاجة بها مادة مقاومة للرطوبة في درجة حرارة الغرفة. لتوليد المركب النانوي **للطين / الطين الناشئ**.
- يتم تحضير محلول مائي من أيونات الحديد (3) والمغنيز (2) بنسبة (2 - 1) M ، ثم تضاف كمية معينة من الطين الطبيعي و**الطين الناشئ** بنسبة وزن (0.5 - 1) إلى المحلول ويبقى في درجة حرارة الغرفة لمدة 40 دقيقة باستخدام محرك مغناطيسي.
- يسخن المحلول في درجة $(60 - 70)^\circ C$. ويضاف المحلول (5 M) بالتدريج و يحرك الخليط لمدة 1 ساعة.
- فصل المركب النانوي وغسله بواسطة الماء المقطر لتحييده.
- يجفف المركب المحضر عند $105^\circ C$ لمدة 24 ساعة.

II- دراسة الإمتزاز:

- نستخدم الامتزاز على شكل دفعات لأصباغ SY و NB بدراسة تأثير الطين / **الطين الناشئ** / $MnFe_2O_4$ المركب المغناطيسي والطين وحده وكذلك تأثير معاملات مثل PH (2 - 10) ، التركيز الأولي للصبغة (10 - 140) mg/L ، وقت التلامس (5-200)min ، و جرعة الامتصاص (0.4 - 2) g/L ودرجة الحرارة $(25 - 50)^\circ C$.

أجريت تجارب لعينة 5mL من المحلول المعالج لفصل مادة الامتصاص في PH (2-10) وظروف عملية اخرى مثل درجة الحرارة 25°C ، وزمن التلامس 60 دقيقة ، وجرعة الممتزات 0.8 g/l ، وتركيز الصبغة الأولي 10 mg/l ، والخلط بمعدل 500 rpm . تم استخدام UV-vis مقياس الطيف الضوئي ، (Varian Cary 100) لقياس التركيز المتبقي لأصبغ SY و NB بأقصى طول موجي 480nm و 638nm ، على التوالي. اما نسبة الإزالة (R%) وقدرة الامتزاز ($q_e, mg/g$) لجميع العينات تعطى وفقا للعلاقات التالية:

$$R\% = \left(\frac{C_i - C_0}{C_i} \right) \times 100$$

$$q_e = \left(\frac{C_i - C_0}{m} \right) \times V$$

حيث ان C_i و C_0 (mg/L) هما التركيز الأولي وتركيز التوازن لـ SY و NB ، V هو حجم المحلول (L) ، و m وزن المادة الماصة (g) .

III - العوامل المؤثرة لعملية الإمتزاز:

III-1. دراسة تأثير تركيز الصبغة:

- نأخذ 100 mL توضع في كؤوس بيشر, ودرجة pH الوسط.
- نزن عدة كتل من الطين مقدار كل واحدة 100mg لتوضع في كؤوس بيشر.
- وضع كؤوس البيشر فوق أجهزة الرج عند سرعة ثابتة مدة 30min.
- بعد إنتهاء مدة الرج توضع العينات في جهاز الطرد المركزي مدة 20min / 350 rpm.
- بعد إنتهاء مدة الطرد المركزي نقرأ الإمتصاصية عند الطول الموجي الأعظمي λ_{max} .

III-2. دراسة تأثير الدالة الحمضية:

بنفس الخطوات السابقة يتم دراسة تأثير الدالة الحامضية باستعمال جهاز (pH mètre) على محلول صبغة بعد تثبيت أفضل تركيز وأفضل زمن وذلك ضمن مدى PH تتراوح (2-12) حيث يتم تغييرها باستعمال HCl (0.1-1) M ومحلول NaOH (0.1-1) M .

III-3. حساب زمن الرج :

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

III-4. دراسة تأثير درجة الحرارة :

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

III-5. قياس شحنة نقطة الصفر (PH_{zpc}) :

تم قياس العامل (PH_{zpc}) لفحص الشحنة السطحية للجسيمات النانوية $MnFe_2O_4$ وطین $MnFe_2O_4$ / مركب نانوي . حيث تمت إضافة 0.1 g من العينات إلى 20 mL من محلول KN_3 (N 0.01) ثم تعديل الرقم الهيدروجيني للعينات في حدود (2-11) . يتم رج المحلول لمدة 24 ساعة. بعد ذلك نقيس الرقم الهيدروجيني النهائي للعينات باستخدام مقياس الأس الهيدروجيني الرقمي (Sartorius ، PP-15 ، Germany) . تم رسم قيم الأس الهيدروجيني النهائية كدالة ليتم التعريف على الأس الهيدروجيني الأساسي والنقطة التي يتقاطع فيها المنحنى مع المحور الأفقي على أنها نقطة (PH_{zpc}) . [69] .

الفصل الرابع النتائج ومناقشتها

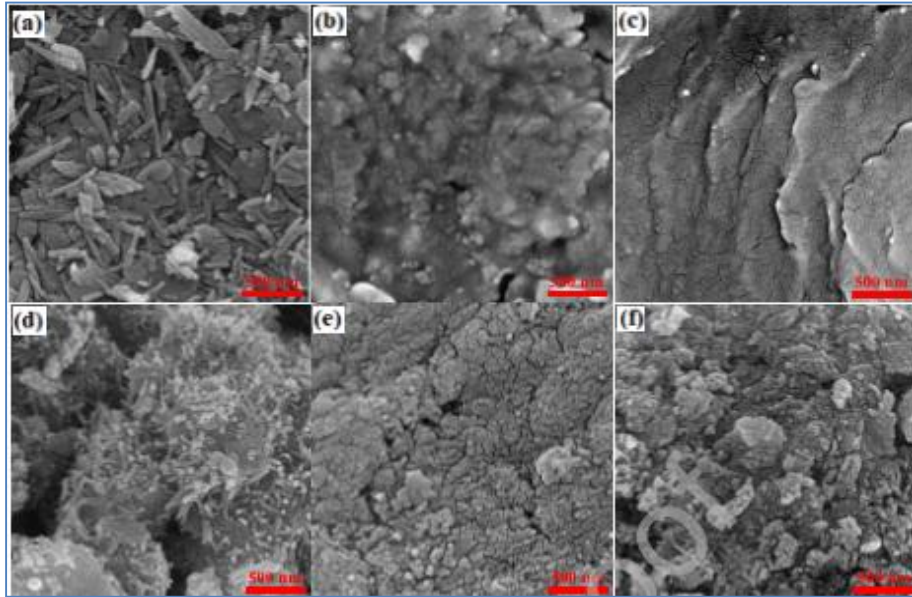
I. عينة الطين المدروس :

تم تلخيص النتائج التي تم الحصول عليها من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للطين الخام المدروس في الجدول الجدول (1-IV):

الجدول (1-IV) : الخصائص الفيزيوكيميائية للطين الطبيعي المدروس

المكونات		النسبة المئوية (%)
SiO ₂		64.49
Al ₂ O ₃		14.45
MgO ₃		4.53
Fe ₂ O ₃		4.56
CaO ₃		1.26
Na ₂ O		1.27
K ₂ O ₃		0.68
TiO ₂		0.43
SO ₃		0.25
مساحة السطح	Clay	12.85
النوعي	Clay/stach/ MnFe ₂ O ₄	66.95
(m ² /g)		
متوسط قطر	Clay	3.80
الجسيمات	Clay/stach/ MnFe ₂ O ₄	4.06
النانوية (nm)		

كما يتم التحليل SEM (JSM-6700F) للتحقق من التغييرات في سطح الطين الطبيعي والطين / الطين الناشئ / $MnFe_2O_4$ عينات الامتزاز قبل وبعد الامتزاز للأصباغ SY و NB , النتائج التي تم الحصول عليها موضحة في الصورة (3) .

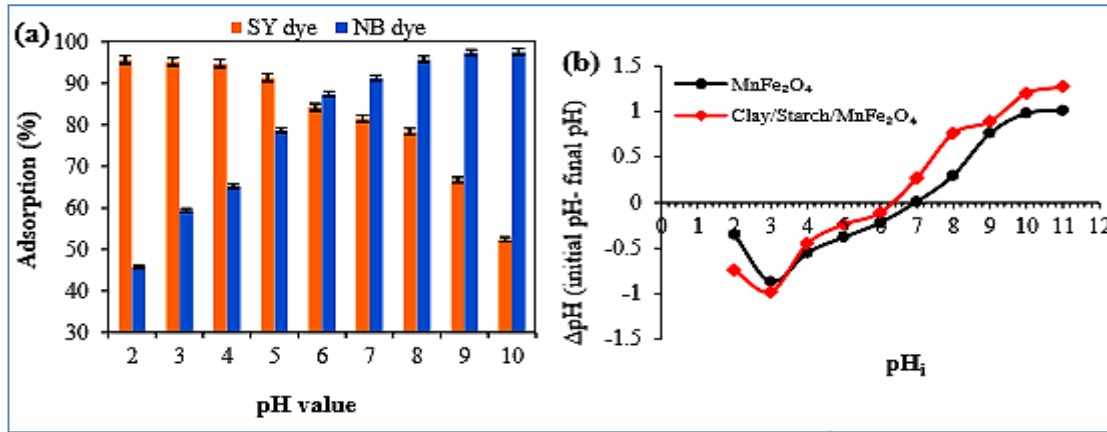


الصورة (3-IV) : صور عينات SEM (a) الطين ، (b) صبغ SY - الطين ، (c) صبغ NB - الطين، (d) الطين / النشا / $MnFe_2O_4$ (e) الطين / النشا / $MnFe_2O_4$ - صبغ SY ، و (f) الطين / النشا / $MnFe_2O_4$ - صبغ NB.

II. تأثير الاس الهيدروجين (pH):

تأثير درجة حموضة وسط العمل على كفاءة التخلص من الأصباغ SY و NB باستخدام الطين / النشا / المركب النانوي. النتائج التي تم الحصول عليها تشير الى الحد الأقصى لإزالة أصباغ SY بنسبة 95.72% و NB 97.43% عند درجة حموضة 2 و 9 على التوالي. وعليه يعتبر الأس الهيدروجيني المذكور على أنها القيم المثلى للإزالة . نرى أن امتصاص صبغة SY في الحالة الحمضية أكثر كفاءة من الصبغة القلوية.

اذ انه في الظروف القلوية يتم تشكيل المنافسة بين جزيئات الصبغة الأيونية والشحنات السالبة وبالتالي، يحدث انخفاض في كفاءة الامتزاز [70].



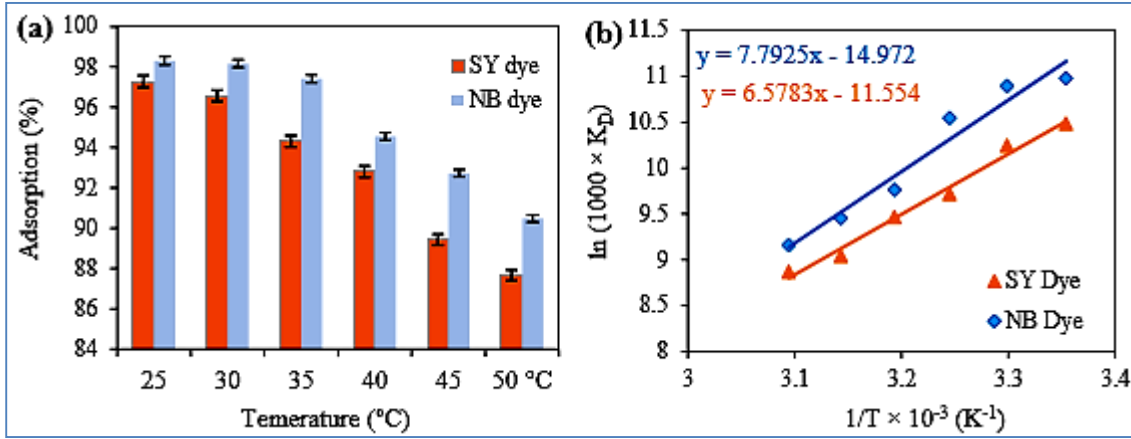
الشكل (9 -IV) : (a) تأثير الأس الهيدروجيني على كفاءة الامتزاز (T: 25°C ، الوقت: 60 min , جرعة الممتزات 0.8 g/L الصبغة الأولية التركيز 10 mg/L), (b) شحنات نقطة الصفر للممتزات.

III. دراسة تأثير درجة الحرارة والديناميكا الحرارية :

تمت الدراسة في درجة حرارة (25-50)°C وتم تمثيل النتائج في الشكل (10).

بناءً على النتائج، فإن انخفاض كفاءة امتصاص أصباغ SY و NB بزيادة درجة الحرارة راجع الى العديد من العوامل مثل زيادة ميل جزيئات الصبغة الممتصة لامتصاص من سطح الممتزات في المحلول [71] ، وزيادة في حركة جزيئات الصبغة ، وانخفاض في ناشط مساحة السطح [72]. ومنه عملية التخلص طاردة للحرارة.

تم تحديد قيم المحتوى الحراري والأنثروبييا من المعادلة الخطية لـ $\ln K_D$ مقابل $1/T$ الشكل (b - 10).



الشكل (10 -IV) : المعادلة الخطية L_D مقابل $1/T$ تحديد الديناميكية الحرارية.

القيم التي تم الحصول عليها من الديناميكا الحرارية موضحة في الجدول (7) .

تم الحصول على قيم سالبة (ΔG) في المجال (25-50) °C لعملية امتصاص أصباغ SY و NB من المحلول المائي في درجة الحرارة التي تشير إلى أن عملية الامتزاز تلقائي . أيضاً من خلال قيم (ΔH) السالبة نستنتج أن عملية امتزاز الأصباغ SY و NB ناشر للحرارة [73].

اما قيم (ΔS) السالبة تدل على التناقص العشوائي لتصادمات السطح الصلب (الممتزات) وجزيئات SY و NB أثناء العملية وأن الجزيئات الممزة منتظمة على السطح الماز [74] .

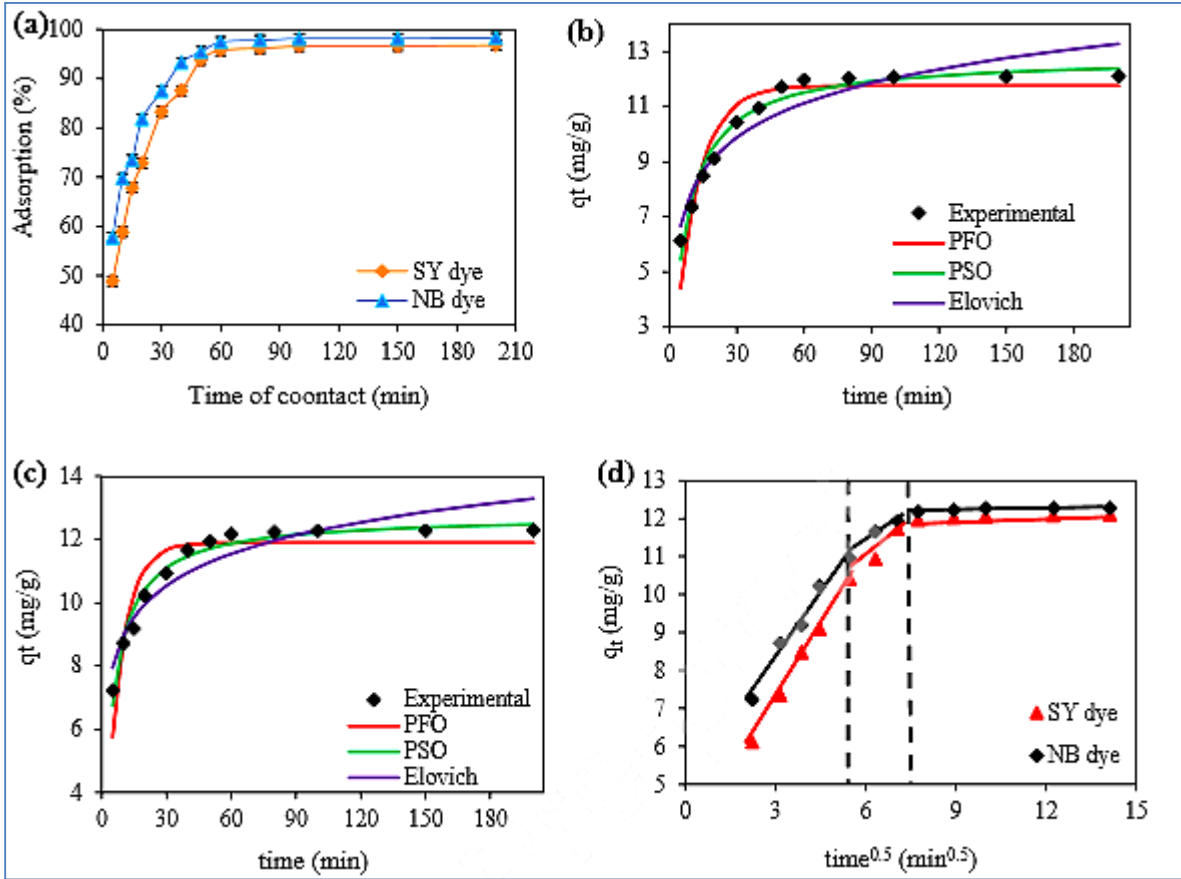
الجدول (: IV- 7) القيم الديناميكية الحرارية لامتصاص SY و NB.

Dye	T(°C)	$\Delta G^\circ(\text{kJ/mol})$	$\Delta H^\circ(\text{kJ/mol})$	$\Delta S^\circ(\text{J/mol.K})$
SY	25	-20.323	-54.692	-96.59
	30	-20.285		
	35	-19.644		
	40	-19.528		
	45	-19.033		
	50	-19.0358		
NB	25	-21.278	-64.787	-124.477
	30	-21.562		
	35	-21.313		
	40	-20.142		
	45	-19.897		
	50	-19.658		

IV. دراسة تأثير زمن التلامس والحركية:

باستخدام طين / نشا / مركب نانوي أظهرت نتائج الشكل (11) أن عملية الامتزاز يمكن أن تكون مقسمة إلى ثلاث مراحل. المرحلة الأولى (5-50) min ذات معدل مرتفع مقارنة بالمرحلة الثانية (50-80)min والمرحلة الثالثة (80-200) min.

وذلك راجع الى وجود مواقع نشطة وسطح كافٍ لامتصاص جزيئات SY و NB في المرحلة الأول . بعد ذلك معدل الامتزاز ينخفض عن زيادة وقت الاتصال ، والذي يرتبط بتشبع مواقع نشطة وكذلك تكوين قوى كهروستاتيكية طاردة بين جزيئات الأصباغ وسطح الممتزات . وصلت عملية الامتزاز إلى حالة توازن بعد 60 دقيقة. بعد ذلك لم يتم العثور على تغير ملحوظ في الكفاءة مما يدل على ان تكون عملية الامتزاز لصبغات SY و NB باستخدام المركب المغناطيسي المركب تكون سريعة .



الشكل (11-IV): (a) تأثير زمن التلامس، الاس الهيدروجيني 9 و 2، درجة الحرارة 25°C، جرعة الممتزات 0.8g/L، تركيز الصبغة الأولي 10mg/L لامتصاص الأصباغ SY و NB على التوالي، قطع غير خطية لـ PFO، PSO، و Elovich نماذج لامتصاص (b) صبغة SY الأنيونية و (c) صبغة NB الموجبة، (d) نموذج الانتشار داخل الجسيمات.

تعتبر دراسة الخواص الحركية من المراحل المهمة في عمليات الإزالة لأن النتائج يمكن أن تستخدم في تصميم أنظمة الامتزاز [75].

نماذج الامتزاز الحركية يمكن تقييم مسار عملية الامتزاز وآلية التحكم في سرعة العملية. في هذه الدراسة، أن نموذج PSO يصف السلوك الحركي بشكل أفضل من نماذج PFO و Elovich فبناءً على النتائج الواردة في الجدول (8-IV):

لوحظت قيم (R^2) لـ PSO (SY) 0.970 و (NB) 0.969، على التوالي، والتي كانت أكثر من تلك الخاصة بـ PFO و Elovich وتعكس أيضاً القيم القصوى لسعة الامتصاص المحسوبة باستخدام النماذج مقارنة بالبيانات التجريبية. نتائج قدرة امتصاص قصوى تم تحدد السلوك الحركي لـ SY و NB عملية الامتزاز باستخدام الممتزات التي تم فحصها.

الجدول (8 -IV) : الحصول على الثوابت الحركية لعملية الامتزاز SY و NB.

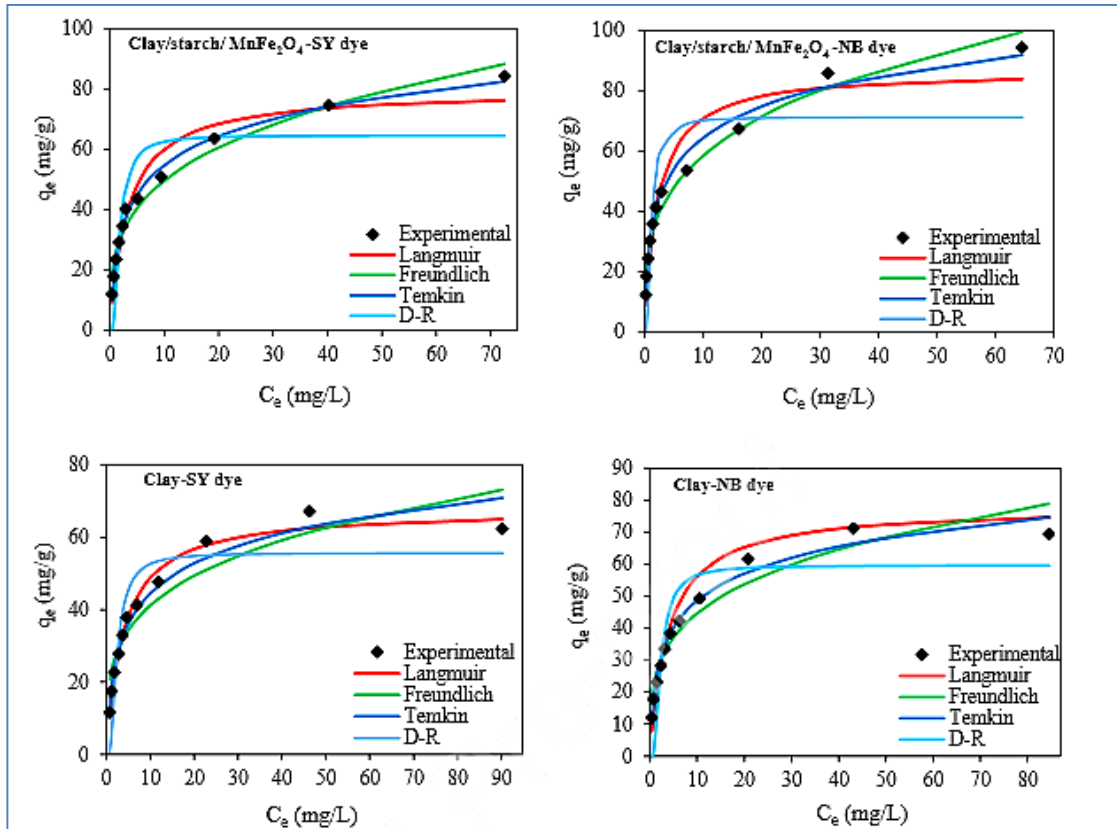
Kinetic model	SY dye	NB dye	Kinetic model	SY dye	NB dye
Pseudo-first order			R^2	0.901	0.8855
$q_{e,cal}$	11.76	11.89	Intraparticle diffusion		
k_1	0.0946	0.1323	$k_{i,1}$ (mg/g min ^{1/2})	1.3274	1.145
R^2	0.8968	0.8405	I_1 (mg/g)	3.1905	4.8576
Pseudo-second order			R^2	0.9975	0.9754
$q_{e,cal}$	12.81	12.75	$k_{i,2}$ (mg/g min ^{1/2})	0.7233	0.3658
k_2	0.0115	0.0176	I_2 (mg/g)	6.4467	9.3445
R^2	0.9704	0.9699	R^2	0.9321	1
$q_{e,exp}$	12.097	12.278	$k_{i,3}$ (mg/g min ^{1/2})	0.0126	0.0087
Elovich equation			I_3 (mg/g)	11.923	12.161
α (mg/g. min)	14.89	69.63	R^2	0.8209	0.6915
β (g/mg)	0.5582	0.6901			

تم تطبيق نموذج الانتشار الحركي داخل الجسيمات أيضًا لتحديد آلية عملية امتزاز الأصباغ SY و NB (الشكل 11 - d) حيث انها تتكون من ثلاث مراحل يمكن للواحدة منها التحكم في معدل الامتزاز [76].

V. دراسة الأيزوثرم :

توفر دراسة متساوي درجة حرارة الامتزاز منظورًا فعالًا لتحديد آلية الامتزاز. تم استخدام نماذج Langmuir و Freundlich و D-R و Tamkin لتقييم بيانات الامتزاز SY و NB من الوسائط المائية باستخدام الطين وطنين / نشا / $MnFe_2O_4$ مركب نانوي.

الانحدار الغير خطي والمعاملات والمتغيرات للنماذج المتساوية الامتزاز صيغات SY و NB باستخدام الطين والطين / النشا / موضحة في الشكل (12) والجدول (9) .



الشكل (IV - 12) : المخططات غير الخطية لنماذج باستخدام الطين والطين / النشا / $MnFe_2O_4$

وكما هو موضح في هذه الرسوم التوضيحية ، بالنسبة لعملية امتصاص SY و NB باستخدام الطين ، فإن تم تركيب نموذج Langmuir بشكل أفضل مقارنة بنموذج Freundlich ويظهر أنه متجانسة الأسطح لها دور فعال في عملية الامتزاز. أيضا تظهر النتائج ملف Freundlich كان النموذج الأفضل لوصف عملية الامتزاز باستخدام كل من الأصباغ الطين / **الطين لناشي** / $MnFe_2O_4$ من نموذج لانجموير.

التركيبات المختلفة للممتازات المغنطيسية القاعدية الصلصالية ادت إلى اختلاف في امتصاصها ، حيث كانت أقصى قدرة امتصاص أصباغ SY و NB باستخدام الطين وحده حدد 67.82 mg/g و 72.25 mg/g على التوالي ، وقيمه لامتصاص SY وتم الحصول على أصباغ NB باستخدام مركب الطين / **الطين لناشي** / $MnFe_2O_4$ النانوي 79.81 mg/g و 86.78 mg/g على التوالي .

الجدول (IV- 9) : الثوابت المحسوبة لنماذج متساوي الحرارة.

Models	Parameters	Clay		Clay/Starch/ MnFe ₂ O ₄	
		SY dye	NB dye	SY dye	NB dye
Langmuir	q _m (mg/g)	67.82	72.25	79.81	86.78
	K _L (L/mg)	0.254	0.275	0.304	0.444
	R ²	0.985	0.972	0.959	0.936
	R _L	0.027- 0.282	0.025- 0.266	0.023- 0.247	0.016- 0.183
Freundlich	n	3.817	3.739	3.428	3.500
	K _f (mg/g (L/mg) ^{1/n})	22.49	24.07	25.34	30.25
	R ²	0.880	0.929	0.967	0.971
Dubinin–Radushkevich (D-R)	E (KJ/mol)	0.709	0.732	0.920	1.287
	q _m (mg/g)	55.64	59.56	64.67	71.14
	β(mol ² /J ²)	9.926×10 ⁻⁷	9.329×10 ⁻⁷	5.901×10 ⁻⁷	3.015×10 ⁻⁷
	R ²	0.803	0.747	0.766	0.753
Temkin	b _T (kJ/mol)	205.88	202.85	176.55	168.51
	A _T (L/g)	3.995	5.303	4.946	7.963
	R ²	0.961	0.980	0.995	0.988

معامل Fendelich (n) هو مؤشر على درجة عدم تجانس السطح ويمثل أيضًا الرغبة في عملية الامتزاز، تم تحديد قيمة معامل امتصاص SY و NB بشكل أكبر من 1 ، مما يدل على أن نجاعة عملية الامتزاز [77].

VI. مقارنة المميزات:

سعة الامتزاز القصوى (q_{max}) يمكن أن تؤثر على الصناعة تطبيق قدرة المميزات في إزالة الملوثات من المياه تعتمد على عوامل مثل مواقع السطح النشطة ونوع الملوثات وطرق التعديل والمواد الأولية من المميزات.

استخدم الطين الطبيعي باعتباره مواد منخفضة التكلفة ، بوليمر حيوي ناشئ ، وجسيمات نانوية لتكوين طين / الطين الناشئ / MnFe₂O₄ مركب نانوي. أقصى قدرة امتصاص أحادية الطبقة ليبلغ امتصاص

الأصباغ SY و NB باستخدام الطين الطبيعي 67.82 mg/g و 72.25 mg/g على التوالي . بينما بعد تعديل الطين مع **الطين الناشئ** والجسيمات النانوية هذه القيم تم رفعها إلى 79.81 mg/g و 86.78 mg/g على التوالي.

قدرة امتصاص الطين والطين / النشا / $MnFe_2O_4$ المركب النانوي مع المميزات الأخرى تستخدم لامتصاص الأصباغ SY و NB حسب الجدول (IV - 10) .

الجدول (IV - 10) : مقارنة قدرة امتصاص أحادي الطبقة للطين والطين / النشا /

$MnFe_2O_4$ المركب النانوي مع المميزات الأخرى المستخدمة في الامتزاز SY و NB.

Adsorbent	SY dye (mg/g)	NB dye (mg/g)	Reference
Zn(OH) ₂ -NPAC	84.745-158.730	-----	[49]
CuS-NP-AC	122.00	-----	[50]
Cd(OH) ₂ -NW-AC	76.9	-----	[51]
Ag-NP-AC	37.03	-----	[51]
ethylenediamine-modified peanut husk	22.7-117.6	-----	[52]
AC/CoFe ₂ O ₄ magnetic composite	-----	86.24	[12]
Activated carbon	5.837-30.120	-----	[53]
Clay	67.82	72.25	Present work
Clay/Starch/MnFe ₂ O ₄	79.81	86.78	Present work

الخاتمة العامة :

تضمن البحث دراسة إمتزاز صبغة (SY) و (NB) من محاليلها المائية باستعمال طين البينتونيت (Bentonite) و Fe_3O_4 / Bentonite كمادة نانوية. إذ تم سرد كمرحلة أولية، طرق تحضير عينة من الطين للحصول على معدن طين حبيباته ذات قطر (2um)، ثم تحديد أفضل الظروف للإمتزاز من خلال تغيير في العوامل الفيزيائية والكيميائية المختلفة المتمثلة في زمن التلامس، درجة الحموضة ودرجة الحرارة. ووصف الحركية من خلال نموذجين شبه الدرجة الأولى وشبه الدرجة الثانية ، و دراسة الدوال الديناميكية الحرارية. وقد تم الحصول على النتائج التالية لإمتزاز أفضل وهي كالتالي:

- ✓ إزالة أحسن بعد (60min) من زمن التلامس.
- ✓ إزالة عالية لأصباغ SY و 95.72% و NB 97.43% عند درجة حموضة 2 و 9 على التوالي .
- ✓ حركية إمتزاز SY و NB على سطح الطين / النشاء $MnFe_2O_4$ تتبع نموذج شبه الدرجة الثانية لـ 0.970 (SY) و 0.969 (NB).
- ✓ إيزوتارم Langmuir هو الأكثر ملائمة لوصف إمتزاز SY و NB بواسطة الطين (Bentonite) ، على العكس كان النموذج Freundlich هو الافضل لوصف عملية الامتزاز لأصباغ بإستخدام الطين / النشاء $MnFe_2O_4$.
- ✓ كما وضحت النتائج الديناميكية الحرارية أن عملية الإمتزاز تلقائية وناشر للحرارة.

بعض التوصيات والآفاق المستقبلية:

إن المواضيع المتعلقة بهذه الدراسة واسعة ومتشعبة ويمكن تطويرها باتجاهات مختلفة بحيث تصبح أكثر شمولاً وتنوعاً ويمكن الإستفادة منها في إثراء المعرفة العلمية فضلاً عن معالجة التلوث بالعضوية الذي أصبح الشغل الشاغل للعديد من الباحثين.

- توسيع الدراسات النظرية لتصبح أكثر شمولاً بحيث يمكننا التنبؤ عن طرق تعديل الطين من خلال الحسابات النظرية.
- العمل على البحث عن مواد مازة أخرى مستخلصة من الكتلة الحيوية و ذات مصادر متجددة.
- العمل على نمذجة تجارب الامتزاز في العديد من البرامج من أجل ربح الوقت والجهد و للحصول على الشروط المثلى لعمليات الامتزاز في اقل وقت ممكن.

- إستغلال الطين الطبيعي كونه موردا طبيعيا رخيص الثمن ومتوفر وغير مكلف وله نتائج جيدة في إزالة الملوثات دون ضرر.
- دراسة أنواع أخرى من الاطيان لها القدرة على إزالة الملوثات العضوية واللاعضوية من مياه الصرف الصحي.
- تثمين الموارد الصحراوية واستغلالها من خلال توسيع الدراسة لتشمل مختلف مناطق الجنوب الكبير.

المراجع :

- [20] أحمد فتحي سيد أحمد، الكيمياء الحيوية ، دار الفجر للنشر والتوزيع ص 30، 2002.
- [21] الزهراء إسماعيل حسن ، التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الامتزاز ، بحث مقدم إلى مجلس كلية العلوم ، قسم الكيمياء ، العراق ، 2017 .
- [25] نعمات محجوب السيد و أ. هناء عزة أبوطالب، "الصبغة" المرحلة الثانوية. اختياري حر ، دولة الكويت، الطبعة الأولى 2007-2008، ص11-12-13.
- [26] صالح علي، "إستعمال غبار أفران الاسمنت وبعض الأطياف في إزالة صبغة المثلين الزرقاء من محاليلها المائية"، جمهورية العراق، 2016.
- [32] . د. محمد وجدي واصل، أسس كيمياء السطوح، أكاديمية الحديثة للكتاب، الكتاب الجامعي، مكتبة النيل العربية للنشر و التوزيع، 2007، ص 177.
- [33] عطية جمال، إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي باستخدام المعادن الطينية، (رسالة دكتوراه)، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر، 2018، ص19-21، 24-28.
- [34] محمد بن علي العتيبي، تحديد الجرعات الفعلية من الفحم النشط في معالجة حالات التسمم الدوائي الحاد، (رسالة ماجستير)، جامعة نايف العربية للعلوم الأمنية: الرياض، 2013، ص13-15.
- [37] شنوف نور الهدى ونعيمة بوهريرة، دراسة امتزاز صبغة الميثيل البرتقالي من محاليلها المائية باستعمال طين الابليت بطريقتي العمود والدفعات: الوادي، مذكرة الماستر ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2019.
- [38] كمرشو عباس، إستعمال كربون نشط محضر من مشتقات نخيل التمر (نواة تمر دقلة نور) في معالجة المياه المستعملة الحضارية. أطروحة دكتوراه علوم، كيمياء تحليلية ومراقبة المحيط 2018 .
- [44] العابد إبراهيم، معالجة مياه الصرف الصحي لمنطقة تقرت بواسطة نباتات منقية محلية، أطروحة دكتوراه، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2015.
- [45] د.حاتم بن محمد الطس، كيمياء السطوح، المحاضرة الثامنة، الإمتزاز، 22/01 /2019
- [54] فوزي محسن، أكرم عبد اللطيف الحديثي، أحمد مرزوق الزاوي . تقييم بعض الصخور ومعدن طيني في إمتزاز الكاديوم من المياه العادمة للمجتمع الكيميائي للفوسفات في العراق بكلية الزراعة، جامعة الأنبار.

المراجع الأجنبية :

- [1] S.N. Irving, (1974). "Industrial pollution", Van Nostrand, Reinhold Company, 203-204.
- [2] P.C. Vandervier , R. Bianchi , & W. J. Overstate, (2001). "Flutes du monde chem" , Tech. Biotechnal, 17(4) , 289-302 .
- [3] P.A. Meginn , (2002). "State of the Word" , ed1 , New York .
- [4] T. A . Albanis , D.G. Hela , T.M. Sakellarides , & T.G. Danis , (2000) . "Removal of Dyes from Aqueous Solution by Adsorption on Mixtures of Fly Ash and Soil in Batch and Column Techniques " , Journal Global Nest Int J ,3 (2) P : 237-244.
- [5] B. Zhang, X. Zeng, P. Xu, J.Chen, Y. Xu, G. Luo, M. Xu, & H.Yao, (2016). "Using the Novel Method of Nonthermal Plasma To Add Cl Active Sites on Activated Carbon for Removal of Mercury from Flue Gas", Environ Sci Technol 37(24) .
- [6] Belbachir Ihssane, Benamar Makhoukhi, Journal of the taiwan institute of chemical engineers, Adsorption of bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions, Tlemcen university, Algeria, 2016,7p.
- [7] Belbachir Ihssane, Benamar Makhoukhi, Journal of the taiwan institute of chemical engineers, Adsorption of bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions, Tlemcen university, Algeria, 2016,7p.
- [8] O. Gulnaz, A. Kaya, S. Dincer, The reuse of dried activated sludge for adsorption of Reactive dye , J. Hazard. Mater, 134, 2006, p 190–196.
- [9] Y. Xiao, J. Zai, L. Tao, B. Li, Q. Han, C. Yu, X. Qian, MnFe 2 O 4–graphene nanocomposites with enhanced performances as anode materials
- [10] Y. Mansoori ,Polymer–clay nanocomposites: Free-radical grafting of polyacrylamide onto organophilic montmorillonite, european Polymer Journal 46 (2010) 1844–1853
- [11] S.R. Shirsath , Ultrasound assisted preparation of nanoclay Bentonite-FeCo nanocomposite hybrid hydrogel: A potential responsive sorbent for removal of organic pollutant from water, Desalination 281 (2011) 429–437

- [12] V. Janak , Starch/polyaniline nanocomposite for enhanced removal of reactive dyes from synthetic effluent , Carbohydrate Polymers 90 (2012) 1437– 1444
- [13] L. Ai, L. Li , Efficient removal of organic dyes from aqueous solution with ecofriendly biomass-derived carbon@montmorillonite nanocomposites by one-step hydrothermal process , Chemical Engineering Journal 223 (2013) 688–695
- [14] K. Zhou , The integrated utilization of typical clays in removal of organic dyes and polymer nanocomposites , Journal of Cleaner Production (2014) 1-9
- [15] EM Sefret , Photocatalytic removal of phenol and methylene-blue in aqueous media using TiO₂@LDH clay nanocomposites , Catalysis Today (2014)
- [16] B. Mu ,Preparation, characterization and application on dye adsorption of a well-defined two-dimensional superparamagnetic clay/polyaniline/ Fe₃O₄ nanocomposite , Applied Clay Science (2016)
- [17] Markandeya, N. Dhiman, S.P. Shukla, G.C. Kisku , Statistical optimization of process parameters for removal of dyes from wastewater on chitosan ecospheres nanocomposite using response surface methodology , 10.1016/j.jclepro.2017.02.078
- [18] Rui Xu, Jie Mao, Na Peng, Xiaogang Luo, Chunyu Chang , Chitin/clay microspheres with hierarchical architecture for highly efficient removal of organic dyes , <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.073>
- [19] J. Gogoi, Graphene oxide clay nanocomposite as an efficient photo-catalyst for degradation of cationic dye Materials Chemistry and Physics 232(2019)438–445
- [22] V.K.Gupta, Suhas, Application of low-cost absorbents for dye removal – A Review, Journal of Environmental Management, 2009, No 902313-2342, p1.
- [23] ATTOUTI Salima, Activation de deux Algues Méditerranéennes par diverses Méthodes pour l'élimination de colorants, Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis -Mostaganem, 2013.
- [24] Mutasim A .Ahmed, Yassir A.Eltahir and haroon A.M.Saeed, Eco-Friendly utilization of banana plant extract for dyeing of textile materials and related purposes: A Review, International Journal of Recent Scientific Researc Vol. 9, Issue,4, pp. April, 2018,

- [27] E. J. R. Almeida, C. R. Corso, Decolorization and removal of toxicity of textile Azo dyes using fungal biomass pelletized, International Journal of Environmental Science and Technology, Islamic Azad University (IAU), 2018, p2.
- [28] Hadi benMansour, O. Boughzala, d.Dridi, d.Barillier, L.Chekir-Ghedira, R.Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol(24)3,2011, p209–238.
- [29] Bentahar Yassine, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université De Nice-SopHia Antipolis-UFR, 2016, p22-23-28-29.
- [30] Bouazza Faiza, Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose. Thèse de doctorat. Université Abou-Bekr Belkaid - Tlemcen, 2019.
- [31] Belbachir ihssan, Modification de la bentonite de Maghnia et applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds. Université Abou-Bekr Belkaid - Tlemcen,2018,p89,90.
- [35] Mebarki Billal, Etude des transferts de chaleur et de masse dans une machine frigorifique a adsorption solaire, Université des Freres Mentouri Constantine 1, 2017, pll.
- [36] Chouchane Toufik, Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar -Annaba, 2009, p24.
- [39] Spain.N, Etude comparative de l'activation chimique d'un composé ligno cellulosique local (noyaux d olives) par le chlorure de zinc et l'hydroxyde de potassium, Mémoire de Magistère, Université de U.S.T.H.B Alger, p20.
- [40] Krishnan.K.A.et al, Kinetic and equilibrium modeling of Cobalt(II) adsorption onto bagasse pith based sulphurised activated carbon Chemical Engineering Journal, 137, 2008,p257-264.
- [41] Gicquel, L et al, Adsorption of Atrazine by Powdered Activated Carbon: Influence of Dissolved Organic and Mineral Matter of Natural Waters Adsorption, Environmental Technology 1997 - Taylor & Francis, 2008.

- [42] Bamba, D., et al, Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron, J.Soc. Ouest-Afr. Chim 028, 2009, p41 - 52.
- [43] SEDIRA Nora, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magistère , université Mohamed Chérif Massaadi Souk-Ahras , 2013, P 36_38.
- [46] Bouazza Faiza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Diplôme de magister, Chimie inorganique et environnement. Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen, 2012.
- [47] Boughaita Imen, Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants. Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de doctorat Université 20 août 1955-Skikda, 2018, p17, 18.
- [48] Al- mardini Fadi, Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse doctorat de l'université Poitiers, 2006, p29.
- [49] Aksas Hamouche, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, L'obtention du diplôme de doctorat en génie des procédés Université Med Bougara Boumerdes, 2012, p26,27.
- [50] Zahra Esvandi, Uptake of anionic and cationic dyes from water using natural clay and clay/starch/MnFe₂O₄ magnetic nanocomposite, Surfaces and Interfaces (2020), doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100754>
- [51] Medjdoub Fatma, Adsorption du paracétamol par l'utilisation des différents types d'adsorbants naturels. Thèse de doctorat. Université Med Bougara - Boumerdes, 2018, p31,32.
- [52] Kadi Samir, Etude des propriétés structurale, Texturale et application d'une argile locale de type 1:1 traitée thermiquement. Application à l'adsorption de Cd²⁺ et Pb²⁺. Thèse de doctorat. Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2013, p 147.
- [53] Amourache-benazzouz Mounia, Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques partir de solutions aqueuses par un biosorbant non

conventionnel, *Claviceps purpurea* heberge par *elytrigia repens*: implications sur la de pollution de l'eau et cas d'études, Thèse de doctorat. Université 8 mai 1945 Guelma, 2019, p70.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- [65] F.Hernot, L'argile son utilisation a l'officine. Thèse de Doctorat , 2016.
- [66] Regina O. Ajemba. Modification of the physico-chemical properties of udi clay mineral to enhance its adsorptive capacity. Department of Chemical Engineering .NnamdiAzikiwe University.P. M. B. 5025, Awka, Anambra. Nigeria.2012.
- [67] Meziti Chafika, Mise en valeur d'un déchet provenant d'une raffinerie d'huile alimentaire. Thèse de doctorat , Université A.mira, Bejaia, 2016,p13,14, 15.
- [68] Bouna Lahcen, Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO_2 en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, Thèsedu doctorat, Université de Toulouse, 2012
- [69] H. Esmaeili, R. Foroutan, Adsorptive behavior of methylene blue onto sawdust of sour lemon, date palm, and eucalyptus as agricultural wastes, Journal of Dispersion Science and Technology (2018).
- [70] M. Ghaedi, A.H. Jah, S. Khodadoust, R. Sahraei, A. Daneshfar, A. Mihandoost, M. Purkait, Cadmium telluride nanoparticles loaded on activated carbon as adsorbent for removal of sunset yellow, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 90 (2012) 22-27.
- [71] R.A. Anayurt, A. Sari, M. Tuzen, Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution by macrofungus (*Lactarius scrobiculatus*) biomass, Chemical Engineering Journal 151 (2009) 255-261.
- [72] A. Ergene, K. Ada, S. Tan, H. Katircioğlu, Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and kinetic modeling studies, Desalination 249 (2009) 1308-1314.
- [73] R. Foroutan, F.S. Khoo, B. Ramavandi, S. Abbasi, Heavy metals removal from synthetic and shipyard wastewater using *Phoenix dactylifera* activated carbon, Desalin Water Treat 82 (2017) 146-156.
- [74] E.M. Kalhori, K. Yetilmezsoy, N. Uygur, M. Zarrabi, R.M.A. Shmeis, Modeling of adsorption of toxic chromium on natural and surface modified lightweight expanded clay aggregate (LECA), Applied Surface Science 287 (2013) 428-442.

[75] F.A. Bertoni, J.C. González, S.I. García, L.F. Sala, S.E. Bellú, Application of chitosan in removal of molybdate ions from contaminated water and groundwater, *Carbohydrate polymers* 180 (2018) 55-62.

[76] B. Hameed, R. Krishni, S. Sata, A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions, *Journal of hazardous materials* 162 (2009) 305-311.

[77] H. Bensalah, S.A. Younssi, M. Ouammou, A. Gurlo, M.F. Bekheet, Azo dye adsorption on an industrial waste-transformed hydroxyapatite adsorbent: Kinetics, isotherms, mechanism and regeneration studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2020) 103807.

Journal Pre-proof

Uptake of anionic and cationic dyes from water using natural clay and clay/starch/MnFe₂O₄ magnetic nanocomposite

Zahra Esvandi , Rauf Foroutan ,
Seyed Jamaledin Peighambardoust , Ali Akbari ,
Bahman Ramavandi

PII: S2468-0230(20)30746-X
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100754>
Reference: SURFIN 100754

To appear in: *Surfaces and Interfaces*

Received date: 19 August 2020
Revised date: 5 October 2020
Accepted date: 11 October 2020

Please cite this article as: Zahra Esvandi , Rauf Foroutan , Seyed Jamaledin Peighambardoust , Ali Akbari , Bahman Ramavandi , Uptake of anionic and cationic dyes from water using natural clay and clay/starch/MnFe₂O₄ magnetic nanocomposite, *Surfaces and Interfaces* (2020), doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100754>



المخلص: يهدف هذا العمل إلى تقييم وإمتزاز صبغة السانسييت الصفراء (SY) و صبغة النيل الأزرق (NB) من محاليلها المائية باستخدام الطين الخام والطين / النشا / $MnFe_2O_4$ كمركب نانوي . حيث تم تصنيع المركب عن طريق الترسيب الكيميائي والخصائص الفيزيائية والكيميائية بعد تنقيته للحصول على عينة ذات قطر اقل من ($2\mu m$) و كذا إمتزازها على السليلوز بعد معالجته ليصل إلى رتبة النانو بلوري (NCC) . تم تقييم الممتزاز والتشبع النانوي المحدد لـ $MnFe_2O_4$ والطين / النشا / $MnFe_2O_4$ تم الحصول على 31.88 meug و 10.33 meug على التوالي . حيث تمت دراسة تأثير العوامل في تجارب الوضع الدفعي ، لنماذج الحركية فكان للدرجة الثانية معامل ارتباط أفضل مقارنة بالترتيب من الدرجة الأولى ، اما نموذج Elovich ونماذج الانتشار داخل الجسيمات فتناسب نموذج Langmuir و Freundlich . بيانات التوازن لامتصاص كل من الأصباغ (SY و NB) باستخدام الطين والطين / النشا / $MnFe_2O_4$ على التوالي . كانت قدرة الامتزاز القصوى لامتصاص الأصباغ SY و NB باستخدام الطين 67.82 mg/g و 72.25mg/g على التوالي ، فهذه القيم زادت بنحو 15% بعد استخدام الطين / النشا / $MnFe_2O_4$. أثبتت المعلمات القيمة السلبية لطاقة جيبس الحرة والمحتوى الحراري SY و NB أن الامتزاز عفوي وطارد للحرارة. يمكن استخدام المركب النانوي كمواد ماصة لإزالة الأصباغ من المياه.

الكلمات المفتاحية: الطين ، الإمتزاز، النشا ، مركب ؛ صبغة أيونية .

Abstract :

This work aims to evaluate and explore the uptake the adsorption of sunset yellow (SY) and Nile blue (NB) of water using mud and clay / starch / $MnFe_2O_4$ magnetic composite. Where the compound was manufactured by chemical precipitation and physical and chemical properties after purification to obtain a sample with a diameter less than ($2\mu m$) As well as its adsorption on cellulose after treatment to reach the rank of nanocrystalline (NCC). Specific magnetic saturation and adsorbents were evaluated for $MnFe_2O_4$ and clay / starch / $MnFe_2O_4$ were obtained 31.88 meug and 10.33 meug respectively . In the batch mode experiments, the effect of operational factors was studied. The pseudo-second-order had a better correlation coefficient compared to the pseudo-first-order, Elovich, and intraparticle diffusion models. The Langmuir and Freundlich model fitted the equilibrium data for adsorption of both dyes (SY and NB) using clay and clay/starch/ $MnFe_2O_4$ respectively. The maximum adsorption capacity was for dye adsorption (SY and NB) using clay 67.82 mg/g and 72.25mg/g respectively.

respectively and these values increased by about 15 % after using the clay/starch/ $MnFe_2O_4$. The negative value of Gibbs free energy and enthalpy parameters proved that the SY and NB adsorption is spontaneous and exothermic. The magnetic compound can be used as an absorbent material to remove dyes from water.

Keywords : Clay, Adsorption, Starch ; Composite ; Anionic dye