



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

-ورقة -جامعة قاصدي مرباح

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء

مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

في الكيمياء

كيمياء المحيط: تخصص




من إعداد: التهامي نجاح - هامل فاطمة الزهراء

دراسة إمتزاز الأصبغة العضوية من المحاليل
المائية باستعمال الطين المحلي

نوقشت علنا يوم: 2023 / 06/14 أمام لجنة المناقشة		
رئيس اللجنة	أستاذ تعليم عالي	سالم عطية
مناقش	أستاذ محاضر - ب-	علاوي عبد الفتاح
مشرف	أستاذ محاضر	بن منين عبد القادر
مساعد مشرف (مدعو)	طالبة دكتوراه	مشري رزيقة

السنة الجامعية 2023/2022





شكر وتقدير

الحمد والشكر لله الحي القيوم أولا وأخيرا وامثالاً لقوله صلى الله عليه وسلم:
"من لا يشكر الناس لا يشكر الله"

نتوجه بجزيل الشكر وجميل العرفان للأستاذ " عبد القادر بن منين " الذي تكرم بقبول الإشراف على هذه المذكرة وعلى جميع التوجيهات والملاحظات والنصائح.

لا ننسى الأستاذة المحترمة مشري رزيقة التي تكلمت بقبول الإشراف وتقديم المساعدة كما لا يفوتنا ان نتقدم بوافر التقدير والاحترام لأعضاء اللجنة المحترمين على عناء قراءة المذكرة وقبولها وتصويبها.

وكذلك نتقدم بخالص الشكر إلى كل من درسنا من أساتذة كلية الرياضيات وعلوم المادة بجامعة قاصدي مرباح ورقلة والى كل موظفي المكتبة وجزاهم الله كل خير.
وفي الأخير نشكر كل من قدم لنا يد العون والمساعدة من قريب أو من بعيد ونسأل الله عز وجل أن يجعل ذلك في ميزان حسناتهم انه قريب مجيب.

الإهداء

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وقال سبحانه: {ووصينا الإنسان بوالديه حسنا} [العنكبوت: 8]

قبل كل شيء نحمد الله عز وجل الذي أنعم علينا بنعمة العلم ووفقنا في إتمام هذا العمل

إلى من قال فيهما الرحمن أخفض لهما جناح الذل من الرحمة:

إلى ينبوع العطاء الذي زرع في نفسي الطموح والمثابرة وكان سندا لي طول عمري وكان له الفضل في تعليمي وعمل ما بوسعه لنجاحي،

إلى قدوتي في الحياة والدي العزيز "بوجمعة" رحمه الله عز وجل وأسكنه فسيح جناته

إلى من وضع الجنة تحت قدميها إلى أملي في الحياة وقرّة عيني وسر نجاحي إلى من سهرت الليالي من أجل راحتني،

إلى من أفنت عمرها من أجل أن تراني في بهاء الصحة والعافية إلى منبع الطيبة والحنان أمي الحبيبة "أم الخير" أدامها الله وأطال في عمرها.

إلى سندي وقوتي في الصعاب إلى المصباح الذي أضاء طريقني الخير مكسب لي في هذه الحياة إلى أعلى ما املك إخوتي

إلى من كان دعائها سر نجاحي "جدتي" أطال في عمرها، إلى من ساندتني ودعمتني "خالتي" الغالية.

إلى براعم العائلة: محمد هارون ، ياسين، إيناس، عبد الرحيم، أيوب، محمد بوجمعة، نضال، أسماء، عزو...ربي يحفظهم

إلى من ضاقت السطور من ذكرهم ووسع قلبي لهم أصدقاء، الأحبة وبنات خالي، إلى كل من تذوقت معهم

أحمل اللحظات شيماء، صباح، بدرة، نور الهدى، فاطمة ، رانيا ، هبة ، رقية ، نجاح.

هامل فاطمة الزهراء

الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك، ولا تطيب الجنة إلا برويتك، الله جل جلاله

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة إلى نبي الرحمة ونور العالمين سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

إلى ملاكي في الحياة، إلى نبع الحنان الصافي، إلى مصدر الحب، إلى بسملة الحياة وسر الوجود، إلى التي مهما قلت فيها لن أكفيها إليك يحن القلب عشت به أمي الغالية* مسعودة* أطال الله في عمرها ورعاها

إلى من علمني العطاء بدون انتظار إلى من أحمل اسمه بكل افتخار ليرى ثمارا قد حلن قطافها بعد طول انتظار، وستبقى كلماتك نجوى اهتدي بها اليوم وفي الغد وإلى الأبد أبي العزيز* عبد الرزاق *

إليكما أدعوا "وقل ربي ارحمهما كما ربيان صغيرا" "25 الإسراء" الآية

إلى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البريئة إلى رياحين حياتي إخوتي وأخواتي حمزة، مختار، عبد المؤمن، محمد العيد، فاطمة، حميدة

إلى من صبر معي وشجعني لإتمام مشواري الدراسي زوجي العزيز*مرد*

إلى الكتاكيت الصغيرة ميسم، محمد الحبيب، ملاك، محمد إلياس، نرجس، سلسبيل، هديل، عبد الرزاق، خلود، والبرعم محمد أمين،

إلى من قاسموني الحياة الدراسية بأسعد اللحظات ومرها

إلى زميلات وصديقاتي : رقية خليف، رقية، نريمان، جهاد، فاطمة

إلى كل من سقط من ذاكرتنا سهوا

التهامي نجاح

الفهرس

	الإهداء
	شكرو عرفان
I	فهرس المحتويات
I	قائمة الأشكال
I	قائمة الجداول
I	قائمة المختصرات
	مقدمة عامة
الجزء النظري	
الفصل الأول: بحث توثيقي	
05	1. عموميات حول الإمتزاز
05	1-تعريف الإمتزاز
06	2-أنواع الإمتزاز
06	2-1-الإمتزاز الفيزيائي
07	2-2-الإمتزاز الكيميائي
08	3-الفرق بين الإمتزاز الكيميائي والامتزاز الفيزيائي
09	4-الإمتزاز من المحاليل
09	5-آلية الإمتزاز
10	6-الأنواع الرئيسية لإزوتارم إمتزاز سائل- صلب
11	7-نماذج الإيزوتارم
11	7-1-نموذج لانغمير (Langmuir)
12	7-2-نموذج فراندليش (Freundlich)
14	7-3-نموذج تمكن (Temkin Isotherm)
14	7-4-نموذج دوبينين- رادوشكيفيتش (Dubinin Radushkevich)
15	7-5-نموذج هاركينز- جورا (Harkins-Jura)
16	7-6-نموذج هالسي (Halsey)
16	8- حركية الإمتزاز
16	8-1-النموذج الحركي من الدرجة الأولى الزائفة
17	8-2- النموذج الحركي من الدرجة الزائفة الثانية

18	9-الدراسة الترموديناميكية
18	II. عموميات حول الأصباغ
18	1- نبذة تاريخية عن الأصباغ
19	2- تعريف الأصباغ
20	3- مصادر الأصباغ
20	3-1- الأصباغ الطبيعية
21	3-2- الأصباغ الصناعية
21	3-3 - الأصباغ التركيبية
21	3-4- الأصباغ المعدنية
21	4- تصنيف الأصباغ
25	4-1- صبغة أزرق الميثيلين
26	4-1-1- الخصائص الفيزيائية والكيميائية
27	4-1-2- استخدامات أزرق الميثيلين
27	4-1-3- مخاطره
27	4-2- صبغة الميثيل البرتقالي
29	4-2-1- استخدامات الميثيل البرتقالي
29	4-2-2- مخاطره
29	5- طرق معالجة المياه
30	III. مفاهيم عامة حول المعادن الطينية
30	1-تعريف الطين
30	2-مكونات الطين
31	3-تعريف المعادن الطينية
32	4-بنية المعادن الطينية
32	4-1- الورقات
32	4-1-1- طبقة التتراهيدرات (رباعية الوجوه)
33	4-1-2- طبقة الأكتاهيدرات (ثمانية الوجوه)(O)
33	5-تصنيف المعادن الطينية
33	5-1-معايير التصنيف

33	2-5-تصنيف المعادن الطينية البسيطة
35	6-خصائص ودور المعادن الطينية
38	7-أهمية الطين واستعمالاته
الجزء التطبيقي	
الفصل الثاني: الطرق و الأجهزة المستعملة	
41	1. التقنيات والتجهيزات المستعملة استخراج المادة المازة
41	1-الموقع الجغرافي العينة المستعملة
42	2-تصفية وتنقية الطين
42	2-1- المواد والأجهزة المستعملة
43	2-2- طريقة العمل
46	3-دراسة خصائص الطين
46	3-1- المجهر الإلكتروني الماسح
47	3-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل الفورية
48	3-3- دراسة شحنة السطح (تحليل pHzc)
49	4-تحضير المحاليل
51	5-تحديد المنحنى المعايرة
53	6-الإمتزاز بطريقة الدفعات
53	7-نمذجة استجابة السطح(Response Surface Methodology)
54	7-1- دراسة تأثير التركيز
55	7-2- دراسة تأثير درجة الحرارة
الفصل الثالث: النتائج والمناقشة	
58	1-تحديد بعض الخصائص الفيزيوكيميائية للطين
58	1-1- مجهر الإلكتروني الماسح MEB
59	1-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR) لعينات الطين
60	1-3-دراسة شحنة السطح(phzc)
61	2-المعالجة
61	2-1- تحديد خصائص الطيفية وإنشاء منحنيات المعايرة لصبغتي MO و MB بواسطة مطيافية ال UV-visible

62	2-2- منحنى المعايرة الشاهد لصبغتي
64	2-3- نمذجة إستجابة السطح (RSM)
64	2-4- دراسة تأثير التركيز بدلالة الزمن
65	2-5- دراسة إيزوتارم الإمتزاز
67	2-6- الدراسة ترموديناميكية الإمتزاز للصبغتين
71	خلاصة عامة
	قائمة المراجع
	الملاحق
	الملخص

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان
06	الشكل (I) -1) : رسم تخطيطي يوضح ظاهرة الإمتزاز
07	الشكل (I) -2) : مخطط الإمتزاز الفيزيائي
08	الشكل (I) -3) : مخطط الإمتزاز الكيميائي
10	الشكل (I)-4) : الأنواع الرئيسية لإزوتارم الإمتزاز
11	الشكل (I) -5) : إمتزاز أحادي الطبقة
13	الشكل (I)-6) : إمتزاز متعدد الطبقات
25	الشكل (I) -7) : الصيغة الكيميائية لازرق الميثيلين
28	الشكل (I) -8) : الصيغة الكيميائية للمثيل البرتقالي
34	الشكل (I) -9) : وحدة السيليكا
34	الشكل (I) -10) : طبقة السليكا التي تشكل منها المعدن السليكاتية والطينية
35	الشكل (I)-11) : وحدة الاوكتاهايدرات
36	الشكل (I) -12) : سمك الطبقة وكيفية الارتباط في معدن الكاولينيت
41	الشكل (II -1) : الموقع الجغرافي لمكان أخذ لعينة
43	الشكل II (-2) : خطوات المرحلة الأولى لتنقية الطين
46	الشكل II - (3) : خطوات المرحلة الثانية لتصفية الطين
47	الشكل II - (4) : رسم تخطيطي يوضح مطيافية الأشعة تحت الحمراء
48	الشكل (II -5) : مرحلة دراسة شحنة الطين
50	الشكل (- II 6) : صبغة أزرق الميثيلين
50	الشكل (- II 7) : محلول أزرق الميثيلين المحضر
50	الشكل (- II 8) : صبغة ميثيل البرتقالي
50	الشكل (- II 9) : محلول ميثيل البرتقالي المحضر
51	الشكل (- II 10) : محاليل مختلفة التراكيز لتحديد المنحنى الشاهد
52	الشكل (- II 11) : جهاز الأشعة فوق البنفسجية - المرئية-Visible UV
54	الشكل (- II 12) : محاليل متساوية التركيز عند درجات حرارة مختلفة أثناء التحليل، قبل وبعد الطرد المركزي
55	الشكل (- II 13) : محاليل مختلفة التركيز عند درجات حرارة مختلفة أثناء التحليل، قبل وبعد
56	الشكل (- II 14) : خطوات نمذجة إستجابة السطح RSM
58	الشكل (III -1) : صورة التحليل المجهرى MEB لعينة الطين
59	الشكل (III -2) : طيف (FT-IR) لطين

60	الشكل (III-3) : منحني تغير مجال ph
61	الشكل (III-4): منحني طيف الامتصاصية لصبغة أزرق المثلين.
62	(5-): منحني طيف الامتصاصية لصبغة مثيل البرتقالي. III الشكل)
63	الشكل (III-6):منحني المعايرة لصبغة BM
63	الشكل (III-7):منحني المعايرة لصبغة MO
64	الشكل (III-8) :منحني تأثير التركيز MB وMO بدلالة الزمن على كمية الممتزة
66	الشكل (III-9) :إيزوتارم Langmuir الإمتزاز لصبغة MB وMO على الطين
66	الشكل (III-10) :إيزوتارم Freundlich الإمتزاز لصبغة MB وMO على الطين
68	الشكل (III-11): الدراسة ترموديناميكية الإمتزاز لصبغتي MB و MO على الطين

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان
08	الجدول I-1 () : مقارنة بين الإمتزاز الكيميائي والفيزيائي
20	الجدول I-2() : مجموعات الكروموفورم و الأكسوكروم الأساسية مصنفة حسب الشدة
22	الجدول I-3 () : التصنيف الكيميائي للأصبغة
24	الجدول I-4 () : تصنيف الأصباغ حسب التطبيق
26	الجدول I-5 () : الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة أزرق المثلين
28	الجدول I-6 () : خصائص مثيل البرتقالي
31	الجدول I-7 () : التمييز بين الطين والمعادن الطينية
37	الجدول I-8 () : أصناف بعض المعادن الطينية
53	الجدول (- II 1) : قيم نمذجة استجابة السطح (R S M)
60	الجدول (III - 1) : أهم المجموعات والروابط الكيميائية المميزة لطين
62	الجدول (III - 2) : قيم الامتصاصية لصبغة BM
63	الجدول (III - 3) : قيم الامتصاصية لصبغة MO
67	الجدول (III - 4) : معاملات النمذجة إيزوتارم لصبغتي MB و MO على الطين
68	الجدول (III - 5) : معاملات الترموديناميكية لامتزاز لصبغتي MB و MO على الطين

قائمة المختصرات

الرمز	معناه
Q_{ads}	كمية ممتزة عند التوازن (mg/g) .
C_e	الإمتزاز عند التوازن (mg/g)
Q_m	قدرة الإمتصاص القصوى (mg/g).
q_e	كمية الممتز المدمصة على وحدة الكتلة للماز عند الاتزان . (mg/g)
C_e	تركيز الممتز في المحلول عند الاتزان (mg/L).
K	ثابت فراندليش (L/mg)
N	كثافة الإمتزاز ، و تكون بشكل عام بين 0 و1، وإذا كان $n=1$ ، يكون الإيزوتارم خطيا
K_t	ثابت توازن تمكن ($l.mg^{-1}$)
B	ثابت متعلق بحرارة الامتزاز حيث ($B=RT/b_t$ وحدته $J.mol^{-1}$)
T	درجة الحرارة المطلقة (K)
R	ثابت الغازات المثالية ($R=8.314J/mol.k$)
B_t	ثابت تمكن
q_{mDR}	أقصى قدرة إمتصاص في المسام الصغيرة
B	ثابت متعلق بالطاقة الإمتزاز من قبل $E = \frac{1}{\beta^{0.5}}$
ϵ	معامل بولاني $RTLn\left(\frac{C_s}{C_e}\right)$
C_s	ذوبانية المذاب .
q_t	الكمية الممتزة في الوقت t (mg/g)
q_e	الكمية الممتزة عند الاتزان (mg/g)
K_1	ثابت سرعة النظام الحركي الزائف من الدرجة الأولى (min^{-1})
K_2	ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الثانية (min^{-1})
T	وقت الاتصال (min^{-1})
$G^\circ\Delta$	مقدار التغير في الطاقة الحرة للتفاعل وحدته KJ/mol
ΔS°	مقدار التغير في إنتروبي التفاعل وحدته KJ/mol
ΔH°	مقدار التغير في إنتالبي التفاعل وحدته KJ/mol
PH	الأس الهيدروجيني
C_a	تركيز المادة الممتزة على السطح عند التوازن.
K_L	ثابت إتزان لانجمير mg/l
MO	المثيل البرتقالي
MB	أزرق المثيلين
RSM	نمذجة إستجابة السطح

مقدمة عامة

مقدمة عامة:

لا شك بأن الماء هو عصب الحياة و أهم مكون على سطح كوكبنا , و صدق الله عز و جل حين قال في كتابه العزيز(و جعلنا من الماء كل شيء حي) , و لطالما كان سعي الإنسان الدائم نحو التطور الصناعي و التكنولوجي سببا رئيسيا لتلويث البيئة بشكل عام و المياه بشكل خاص, و حيث أن مشكلة التلوث كانت و مازالت الشغل الشاغل للعالم بأسره , فقد كان البحث عن حلول لمعالجته و الحد منه من الأولويات الملحة للباحثين شريطة ألا تتوقف الأنشطة البشرية الصناعية و غيرها.

استخدمت العديد من التقنيات لمعالجة المياه الملوثة , كالإمتزاز و الترشيح و الأكسدة , و على الرغم من تنوع تقنيات المعالجة السابقة يبقى الإمتزاز أهمها وأكثرها استخداما و شيوعا نظرا لسهولة , ولكن بالمقابل فإن التكلفة المرتفعة لتحضير المادة المازة ومعالجتها كانت العقبة الرئيسية لاستخدام هذه الطريقة , لذلك اتجهت الأنظار لاستخدام المازات منخفضة التكلفة و على رأسها الغضاريات بحيث تكون داعمة أو بديلة للفحم الفعال الذي يعد مرتفع الثمن و الذي يكاد لا تخلو أي محطة معالجة منه.

ويعد تلوث المياه من اكبر مشكلات التلوث بسبب الدور الكبير للماء في حياتنا اليومية،ويأخذ تلوث المياه صورا عديدة كالتسمم بالمنظفات أو المبيدات أو التلوث بالمواد النفطية أو الفضلات اللاعضوية وغيرها من المخلفات الصناعية بمختلف أنواعها ، وتعد الإصباغ من بين المواد العضوية الملوثة للمصادر المائية وذلك بسبب استعمالها الواسع بشتى الصناعات فهي تستعمل في الصباغة وفي الصناعات النسيجية وكمضافات في الصناعات النفطية وفي ألوان التصوير الفوتوغرافي كذلك في استعمالها في العديد من مختلف المجالات الواسعة3 وكانت كمية الأصباغ التي أنتجت عام 1996م بلغت حوالي 4.5مليون طن. يستخدم في تحضيرها عدد من المركبات المختلفة التي عد سلوكها البيئي غير معروف بصورة كبيرة ويبدد ما يقارب (10- 15%) من تلك الأصباغ كمخلفات في المياه التي تنتج

من مختلف الصناعات والتي تطرح إلى التربة أو مصادر المياه وتسبب مشكلات كثيرة للإنسان والنبات والحيوان.

كان الهدف من دراستنا هو التحقق من إمكانية استغلال أنواع الطين المحلي في عمليات الإمتزاز ومعالجة المياه من الملوثات المختلفة كالأصبغ والمواد الكيميائية بطريقة تجريبية، من خلال استخدامنا لطريقة استجابة السطح RSM للسماح بدراسة العديد من المتغيرات ذات الأهمية في وقت واحد والحصول على الظروف المثلى في تحسين مردود الإمتزاز، حيث اعتمدنا في بحثنا هذا على دراسة أربع متغيرات التي تأثر على عملية الإمتزاز (الكتلة، درجة الحرارة، التركيز، درجة الحموضة، زمن التلامس) فكان من الأجر تلخيص كل هذا وتثمينه في هذه المذكرة وقد تمت العملية وفق مراحل قسمت إلى ثلاثة فصول تضمنت:

الجزء النظري ويحتوي على :

-الفصل الأول : تناولنا فيه عموميات حول كل من المعادن الطينية و الإمتزاز والأصبغ .

الجزء العملي ويحتوي على :

- الفصل الثاني : قدمنا فيه كل الوسائل والأجهزة والمواد المستخدمة خلال العمل.

-الفصل الثالث : عرضنا فيه جميع النتائج المتوصل إليها وقمنا بتحليلها ومناقشتها.

الجزء النظري

الفصل الأول :

بحثٌ توثيقي

1. عموميات حول الإمتزاز:

تمهيد:

تتعرض الجزيئات في الطبقات الداخلية من المادة لجذب متساوي وسطيًا في جميع الاتجاهات تسببه الجزيئات المحيطة ، أما جزيئات الطبقة السطحية فتخضع لجذب غير متساوي من قبل الطبقات الداخلية للمادة والوسط للطبقة السطحية، لذلك تعد عملية الإمتزاز ضمن أهم الطرق لمعالجة المياه الملوثة بطريقة الإمتزاز أعطت نتائج جيدة في عملية تنقية المياه، حيث أنه يعمل على القضاء عن المركبات السامة وفصل المركبات الكيميائية والعضوية والمعادن الثقيلة والأصبغ وغيرها عن الماء حيث يشمل الإمتزاز عملية فصل صلب عن سائل وفصل سائل عن سائل مما يجعلها طريقة جيدة ومضمونة في معالجة المياه خصوصا أن الماء من أهم العناصر التي تضمن بقاء الحياة .

1. تعريف الإمتزاز :

هو عملية التصاق أو تجمع المادة الممتزة سائلة أو غازية على سطح مادة صلبة المادة المازة أو هي عملية ارتباط فيزيائي أو كيميائي لعدد من الجزيئات مع المواقع الفعالة على سطح مادة صلبة ، وهذه العملية تؤدي إلى تكوين طبقة أو عدة طبقات من الجزيئات أو الذرات المترابطة والمتمركزة بكثافة على سطح المادة الصلبة . تعتمد درجة الإمتزاز على العلاقة بين طبيعة وحجم المادة الممتزة .

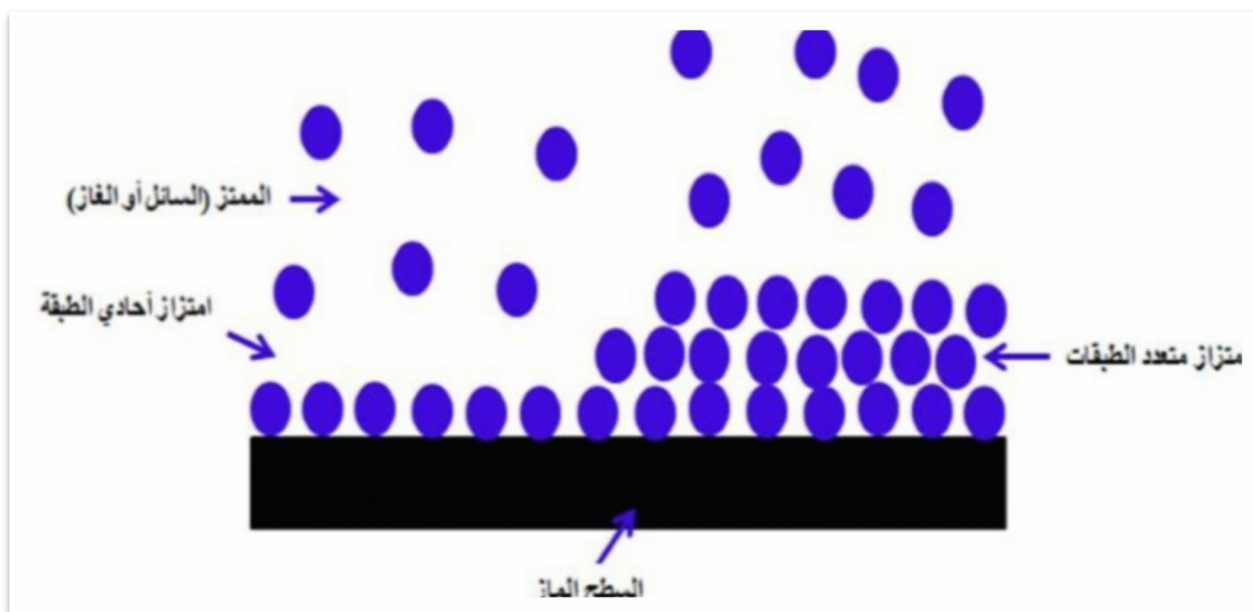
ويعرف الإمتزاز أيضا بأنه عملية تثبيت جزيئات أو جذور أو شوارد على سطح جسم ما، يسمى بالجسم الماز (**Adsorbent**)، حيث يقوم بعمله في وسط غازي أو وسط سائل، الظاهرة إذا تتعلق بسطح الجسم الماز حيث ترتبط الجزيئات الممتزة (**Absorbed**) به بقوى فيزيائية أو كيميائية مختلفة مثل قوى فاندرفالس، والروابط الهيدروجينية، والقوى الكهربائية وغيرها، وبحسب طبيعة العناصر المشاركة بهذه الظاهرة [1] .

بحسب المادة الممتازة نقول: إذا كانت غازية نقول إمتزاز غاز- صلب وإذا كانت سائل نقول إمتزاز سائل-صلب [2].

وترافق عملية الإمتزاز تناقص في الطاقة الحرة (ΔG) للسطح الماز والأنتروبي (ΔS) لأن الجزيئات المادة الممتازة مفيدة بالسطح الماز وهذا ما يترتب عنه نقص في الأنتالبي (ΔH) حسب العلاقة الترموديناميكية التالية عند درجات معينة :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots (1)$$

من خلال العلاقة نجد أن الأنتالبي يكون سالبا ومنه فعلمية الإمتزاز ناشرة للحرارة لكن هناك أنواع أخرى من الإمتزاز ماصة للحرارة.



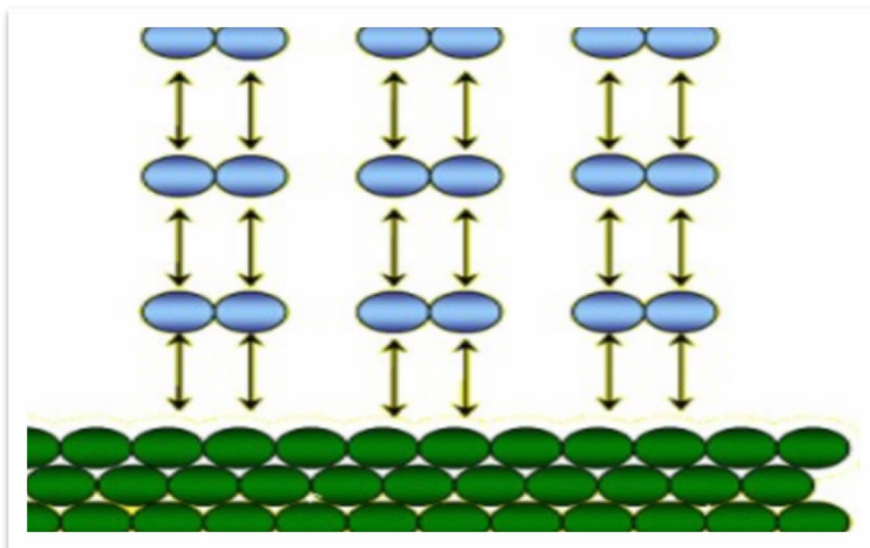
(الشكل I)-1: رسم تخطيطي يوضح ظاهرة الإمتزاز

2. أنواع الإمتزاز:

1. الإمتزاز الفيزيائي:

يعرف الإمتزاز الفيزيائي أو الإمتزاز الطبيعي أوفاندر فال (Van Der Waals) وهو عبارة عن قوى فيزيائية ضعيفة أو قوى تجاذب طبيعية تحدث بين السطح الماز وبين الذرات

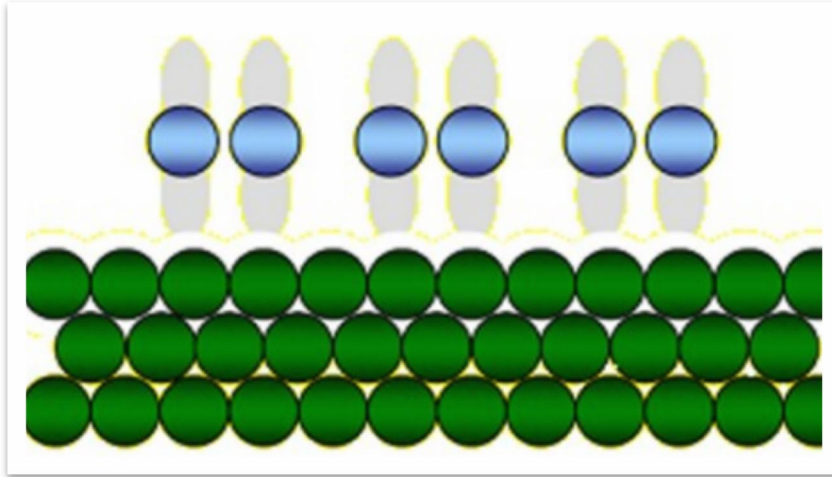
أو الأيونات التي تمتز على السطح ، والذي يكون خاملا بسبب التشبع الالكتروني لذراته نتيجة للروابط التي ترتبط بها تلك الذرات مع الجزيئات أو الايونات التي يتم إمتزازها بتكوين عدة طبقات جزئية على سطح الإمتزاز [3] .



(الشكل I) - 2: مخطط الإمتزاز الفيزيائي [4]

2. الإمتزاز الكيميائي:

تحدث هذه العملية بشكل كبير على سطح المادة الصلبة ، وهذا النوع من الإمتزاز يعد الخطوة الأولى للتفاعل الكيميائي لذلك فإنه يحتاج إلى طاقة تنشيط عالية ، حيث تتشكل روابط كيميائية بين الجزيئات الممتزة و سطح الماز ، و تحدث تغيرات في البنية الجزيئية وتحرر طاقة تقدر ما بين (40-200Kj/mol). [5 - 6]



(الشكل I)-3: مخطط الإمتزاز الكيميائي [4]

3. الفرق بين الإمتزاز الكيميائي والامتزاز الفيزيائي:

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

(الجدول I)-1: مقارنة بين الإمتزاز الكيميائي والفيزيائي [5]

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

4. الإمتزاز من المحاليل:

تعد عملية الإمتزاز بين المادة المازة والمحلول ذات أهمية بالغة ، حيث تتضمن تماس سطحي بين الطورين الصلب والسائل مع بعضهما إذ أن الطور السائل إما أن يكون نقياً أو أن يحتوي على مادة أو أكثر مذابة فيه، حيث أن العملية المعاكسة للإمتزاز هي الإبتزاز (Desorption) وهي عملية انفصال الدقيقة الملتصقة بالسطح الماز وعودتها إلى الطور المنتشر فيه، ويحدث الإمتزاز عادة عند ارتفاع درجات الحرارة لحد يكفي لكسر قوى الترابط بين الماز والممتز. أما عملية تغلغل الممتزة داخل السطح الماز وانتشارها فيه تسمى الامتصاص (Absorption) وفي بعض الأحيان يحدث الإمتزاز والامتصاص مع بعضهما وفي هذه الحالة يطلق عليه [7]. (Sorption).

5. آلية الإمتزاز:

يعتبر الإمتزاز ظاهرة سطحية ناتجة عن تكثف جزيئات أو أيونات على سطح مادة مازة صلبة سببها قوى الكترولستاتيكية، فمن المسلم به أن التفاعلات بين العناصر أو الجزيئات تتم في كل الاتجاهات حيث نجد قوى متبقية متجهة إلى الخارج .

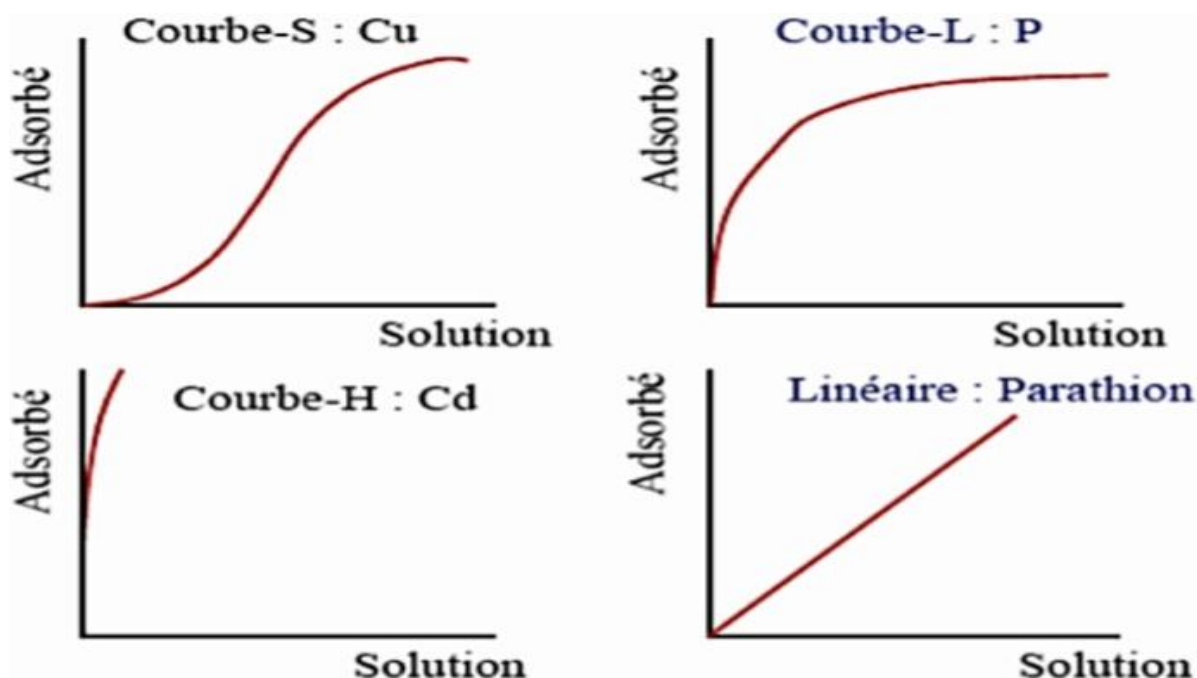
تنتج ظاهرة الإمتزاز عن اختلاف في تركيز المادة المازة بين طورين غير ممتزجين، تبقى هذه الظاهرة مستمرة حتى يحدث اتزان بين الطورين، نسمي تركيز المادة الممتزة بتركيز التوازن، والزمن اللازم لهذه العملية يسمى بزمن التلامس الذي يعطي فكرة على نوع الإمتزاز وحركيته، من الناحية الطاقوية هذه الطريقة يمكن أن تكون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

إن سعة الإمتزاز للمادة المازة مرتبطة بخصائصها التكوينية والهيكلية، كما أن طبيعة الاتصال ماز- ممتز مرتبطة بوضع وظروف الاتصال. [2]

6. 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. [8]

هناك عدة أنواع من إيزوتارم الإمتزاز حسب حيث صنفها إلى أربعة مجموعات رئيسية كما هي مبينة في الشكل التالي:

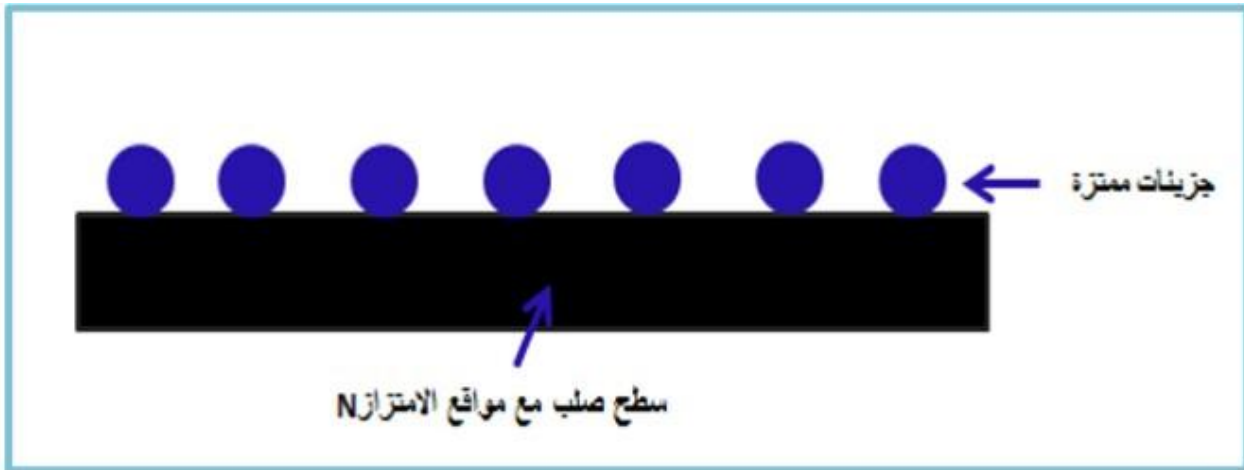


(الشكل I)-4: (الأنواع الرئيسية لإزوتارم الإمتزاز [5])

7. نماذج الإيزوتارم :

1. نموذج لانغمير (Langmuir) :

في عام 1916 ميلادي وضع العالم لانغمير نموذجا لعملية الإمتزاز، في حالة الإمتزاز الكيميائي أدى إلى استنتاج نظري بسيط وهام لإزوتارم الإمتزاز يتلافى العيوب الموجودة في إيزوتارم فراندليش ، إذ اعتبر لانغمير أن السطوح الصلبة ستكون مواقع ابتدائية من الممكن أن تمتز جزيئه غاز واحدة ، ويفترض أن المواقع الابتدائية على السطح جميعها في تقارب نع جزيئه الغاز ومتشابهة وإن وجود هذه الجزيئة في موقع ما سيعمل على التأثير في خصائص المواقع المجاورة.



(الشكل I)-5: (إمتزاز أحادي الطبقة

حيث تم بناء هذا النموذج على عدة فرضيات منها :

- ✓ جميع المناطق النشطة للسطح لها نفس الطاقة.
- ✓ الغازات الممتزة 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. [9]

يعبر عن إيزوثرم لانغمير بالعلاقة التالية: [10]

$$\frac{C_e}{Q_{ads}} = \frac{1}{Q_m \times K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \dots\dots\dots(2)$$

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

C_e : الإمتزاز عند التوازن.(mg/g).

Q_m قدرة الإمتصاص القصوى: (mg/g).

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

حيث ثابت لانغمير K_L :

$$K_L = \frac{Q_m}{C_e (Q_m - Q_e)} \dots\dots\dots(3)$$

2. نموذج فراندليش (Freundlich):

قام العالم الألماني فراندليش عام 1926 بوضع معادلة عدت من أهم المعادلات التي استخدمت بنجاح في عملية الإمتزاز في المحلول ، وهي معادلة تجريبية تستخدم لوصف الأنظمة غير المتجانسة ، وتتميز بمعامل $n/1$ للتغايرية ، وتصف الإمتزاز العكوس ولا تقتصر على تكوين الطبقة الأحادية. يمكن وصفه بالمعادلة التالية وهو الشكل الأكثر استخداما:



الشكل I-6): إمتزاز متعدد الطبقات

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (4)$$

حيث:

q_e : كمية المادة الممتزة عند الاتزان. (mg/g).

C_e : تركيز المادة الممتزة عند الاتزان (mg/L).

K : ثابت فراندليش (L/mg).

n : عامل عدم التجانس.

بإدخال لوغاريتم للطرفين تعطى المعادلة الخطية ل (Freundlich):

$$\ln(q_e) = \ln K + \frac{1}{n} \ln(C_e) \dots \dots \dots (5)$$

3. نموذج تمكين (Temkin Isotherm):

اقترح العالم تمكين سنة 1941 نمودجا يعبر عن حرارة الإمتزاز ويقوم بأخذ بعين الاعتبار التأثيرات المتبادلة بين الماز والمتمز على السطح في عملية الإمتزاز.

وعبر عنه بالمعادلة التالية:

$$q_e = B \ln K_t + B \ln C_e \dots\dots\dots(6)$$

q_e : كمية المادة الممتزة عند التوازن (mg/g).

C_e : تركيز المادة الممتزة عند التوازن (mg/l).

K_t : ثابت توازن تمكين (l.mg⁻¹).

B : ثابت متعلق بحرارة الامتزاز حيث ($B=RT/b_t$ وحدته $J.mol^{-1}$).

T : درجة الحرارة المطلقة (K).

R : ثابت الغازات المثالية ($R=8.314J/mol.k$).

Bt : ثابت تمكين .

4. نموذج دوبينين-رادوشكيفيتش (Dubinin Radushkevich)

لا يفترض هذا النموذج سطحاً متجانساً أو إمكانات إمتزاز ثابتة، مثل نموذج لانغمير تعتمد نظريته في ملء حجم المسام الصغيرة على ضوء أن إمكانات الإمتزاز متغيرة وأن المحتوى الحر للامتصاص مرتبط بدرجة ملء المسام. ويعطى إمتزاز دوبينين- رادوشكيفيتش وفق

المعادلة: [11]

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = \exp (- \beta \epsilon^2) \dots\dots\dots(7) \dots\dots$$

حيث:

q_{mDR} : أقصى قدرة إمتصاص في المسام الصغيرة

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

ϵ : معامل بولاني $RTL \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right)$

C_s : ذوبانية المذاب

تصبح معادلة Radushkevich Dubinin بعد ذلك:

$$\ln q_e = \ln q_{mDR} - \left(\frac{RT}{E} \right)^2 \cdot \left(\ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right)^2 \right) \dots\dots\dots (8)$$

5. نموذج هاركينز-جورا ((Harkins-Jura):

يمكن التعبير عن متساوي حرارة إمتزاز بالعلاقة التالية [12] :

$$q_e = \left(\frac{A}{B + \log C_e} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (9)$$

حيث تكون A و B معلمات متساوي الحرارة هاركينز - جورا.

الشكل الخطي لهذه المعادلة هو:

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{A}{B} - \frac{1}{A} \log C_e \dots\dots\dots (10)$$

6. نموذج هالسي (Halsey):

يمكن استخدام نموذج هالسي لتقييم نظام الإمتزاز متعدد الطبقات لامتناسص أيونات المعادن على مسافة كبيرة نسبيا من السطح، والتي يمكن حسابها باستخدام:

$$\ln q_e = \left[\left(\frac{1}{n_H} \right) \ln(K_H) \right] - \left(\frac{1}{n_H} \right) \ln \left(\frac{1}{C_e} \right) \dots\dots\dots(11)$$

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

8. حركية الإمتزاز:

تمثل حركيات الإمتزاز الاختلاف في كمية المواد المذابة الممتزة بواسطة مادة ماصة كدالة لوقت الاتصال المذاب / الممتز، إن نمذجته يجعل من الممكن تحديد الآليات التي تتحكم في سرعة الإمتزاز [13].

لتحديد سرعة وآلية التحكم في إمتصاص الملوثات، يتم استخدام العديد من النماذج الحركية. [14]

1. النموذج الحركي من الدرجة الأولى الزائفة :

تم اقتراح هذا النموذج الحركي من قبل Lagergren، حيث افترض أن سرعة الإمتزاز في وقت t تتناسب مع الفرق بين الكمية الممتزة عند الاتزان وذلك في وقت t .

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \dots\dots\dots(12)$$

حيث:

q_t : الكمية الممتزة في الوقت t (mg/g).

q_e : الكمية الممتزة عند الاتزان (mg/g).

K_1 : ثابت سرعة النظام الحركي الزائف من الدرجة الأولى (min^{-1}).

t : وقت الاتصال (min^{-1}).

بعد التكامل، تصبح المعادلة السابقة :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \dots\dots\dots (13)$$

2. النموذج الحركي من الدرجة الزائفة الثانية :

سرعة تفاعل شبه الرتبة الثانية متعلق بالكمية الممتزة على السطح الماز والكمية الممتزة عند التوازن، يتم تمثيل هذا النموذج بالصيغة التالية:

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots (13)$$

تكامل هذه المعادلة :

$$\frac{1}{q_e + q_t} = K_2 t + \frac{1}{q_e} \dots\dots\dots (14)$$

حيث:

K_2 : ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الثانية ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

q_t : سعة الإمتزاز عند اللحظة t بوحدة (mg/g).

q_e : سعة الإمتزاز عند التوازن بوحدة (mg/g).

9. الدراسة الترموديناميكية:

لطريقة الإمتزاز دراسة ترموديناميكية تشمل على تحديد الثوابت التالية:

• ثابت الاتزان : K_c

يكتب بدلالة التركيز بالعبرة التالية :

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \dots\dots\dots (16)$$

C_a : تركيز المادة الممتزة على السطح عند التوازن .

C_e : تركيز المادة الممتزة عند توازن الإمتزاز .

• الأنتالبية الحرة : ΔG° تفاعلات الإمتزاز هي تفاعلات تلقائية لأن الأنتالبية الحرة سالبة.

القيمة المعتمدة للأنتالبية الحرة تعكس ارتفاع الألفة بين المادة الممتزة و المادة المازة .

$$\Delta G^\circ (\text{Kj/mol}) = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \dots\dots\dots (17)$$

• الأنتروبي ΔS° : الذي يعبر عن ترتيب وتعديل الجزيئات في الطور السائل على السطح.

• الأنتالبي ΔH° : الذي يعبر عن طاقة التفاعل بين الجزيئات والسطح الماز.

II. عموميات حول الأصباغ :

1. نبذة تاريخية عن الأصباغ:

عرف الإنسان الصباغة منذ أكثر من 5000 عام، حيث قام الإنسان قديماً بالاستفادة من عملية الصباغة في تلوين جلد الحيوان، أو الخامات المختلفة التي كان يستعملها لأغراض مهمة في حياته، ومن أهمها الملابس حيث قام بتلوين هذه الملابس لأول مرة من خلال دعمها بالثمار والنباتات ذات الألوان الجميلة، ومن هنا بدأت عملية الصباغة تكبر وتنتشر ، كما أن

الإنسان أيضاً عمل على الاستفادة الأصباغ الموجودة في بعض النباتات، والتي من أشهرها نبات الرمان والبصل وبعد التوسع في هذه العملية، أصبح الإنسان يستخدم مواد كيميائية لتثبيت هذه الصبغة لفترات أطول، وقام أيضاً بتطوير أنواع أخرى من هذه الأصباغ، ومن الأمثلة على ذلك إنتاج حامض البكريك، والذي عمل على توفير صبغة صفراء للملابس [15].

وتم اكتشاف أول صبغة صناعية بواسطة العالم وليام بيركن Perkin William في عام 1856 ، عندما كان يحاول تخليق دواء الكوانين من اللنين وهي مادة كيميائية موجودة في الفحم حيث نتج عن التجربة مادة متخثرة سميكة داكنة اللون، وبتخفيف المادة المتخثرة بالكحول تحصل بيركن على محلول أرجواني اللون له إمكانية التصبغ ومقاومة الغسل، ثم توالى الاكتشافات في مجال الأصباغ، وفي بداية القرن العشرين حلت الصبغات الصناعية محل الصبغات الطبيعية بشكل كامل [16].

2. تعريف الأصباغ:

هي عبارة عن مواد ملونة تستطيع أن ترتبط بطريقة ما بالمواد المراد صبغها ألوان زاهية بحيث لا تتأثر بالغسيل والأكسجين والأحماض والقواعد وتمتاز هذه الأصباغ بإعطائها إمتصاصات شديدة في المنطقة المرئية بسبب توفر الأنظمة الاقترانية وعدم تمركز الكترونات في تركيبها [16].

يطلق كلمة صبغة على مصطلحين هما (Dyes) و: (Pigment) حيث تمتاز المواد الملونة (Pigments) بتركيب كيميائي معروف وشكل بلوري خاص حيث تحتفظ بتركيبها البلوري أو الجزيئي خلال عملية استخدامها، في حين تطلق كلمة (Dyes) على الصبغات التي تفقد صفاتها التركيبية خلال عملية استخدامها. ويستخدم مصطلح (Dyes) على الأصباغ المستخدمة لتلوين المواد الغذائية والصناعات النسيجية أما (Pigments) فتطلق على الأصباغ المستخدمة في صناعة الحبر ومواد الطلاء ومستحضرات التجميل. [18]

تحتوي الأصباغ في جزيئاتها على مجموعات تسمى:

✓ مجموعة الكروموفور (**Chromophore**): فهو الجزء المسؤول عن لون الأصباغ

حيث

✓ أنه عند امتصاص الضوء يؤدي إلى إثارة الإلكترونات من الحالة المستقرة إلى الحالة المثارة، وبالتالي فإن اللون الذي نراه هو اللون الذي لا يمتصه الكروموفور وذلك بطرق التالية (الانعكاس، الإرسال، الانتشار).

✓ مجموعة الأكسوكروم: (**Auxochromes**) ذات الطبيعة الحمضية أو الأساسية، وهو الجزء المسؤول على تكثيف اللون وتثبيتته.

(الجدول I-2): مجموعات الكروموفورم و الأكسوكروم الأساسية مصنفة حسب الشدة

مجموعات الأكسوكروم	مجموعات الكروموفورم
-Amino(-NH ₂)	-Azo(-N=N-)
-Methylamine (NHCH ₃)	-Nitroso(-NO ou -N-OH)
-Dimethylamino (-N(CH ₃) ₂)	-Carbonyl(=C=O)
-Hydroxyl(OH)	-Vinyl(-C=C-)
-Alkoxy(OR)	-Nitro(-NO ₂ or =NO-OH)
-Group communautaire de lelectronique	-Sulfure (C=S)

3. مصادر الأصباغ:

تصنف الأصباغ حسب مصدرها إلى أربعة:

3-1- الأصباغ الطبيعية:

ذات أصل طبيعي مستمدة مباشرة من النباتات أو الحيوانات، تمتاز بضعف ارتباطها بالأنسجة وصعوبة فصلها واستخلاصها من مصادرنا الطبيعي [17].

3-2- الأصباغ الصناعية: والتي تشمل الأصباغ النيتروجينية، الأصباغ الحمضية، الأصباغ الأساسية، الأصباغ المعدنة مسبقاً، حيث تمتاز بثباتها وسهولة استعمالها وقابليتها الكبيرة على التلوين كما إنها الأرخص ثمن وأكثر تنوعاً. تنتج هذه الأصباغ بكميات كبيرة وبأنواع عديدة تقدر ب (1000 نوع) تختلف في تركيبها ومكوناتها ، وهي تستخدم على نطاق واسع في العمليات الصناعية المختلفة ،لذلك تحتوي مياه الصرف الصناعي على تراكيز عالية من هذه الأصباغ، وتعتبر نواتج تفكك هذه الأصباغ خاصة المشتملة على مجموعة الأمين (2NH أو بشكل معقدات فلزية خطراً على الصحة والبيئة ما يجعل عملية إزالتها ومعالجتها من المهام الحيوية [17].

3-3 - الأصباغ التركيبية :

يعود أصل هذه الأصباغ إلى اكتشاف صبغة تعرف باسم الموف ،وأثار تصنيع هذه الصبغة إلى ثورة علمية كبيرة في مختلف دول العالم،وتعتبر مادة قطران الفحم من أهم المواد الأولية التي استخدمت لتصنيع الأصباغ التركيبية.

3 - 4 - الأصباغ المعدنية :

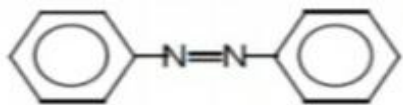
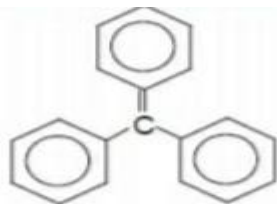
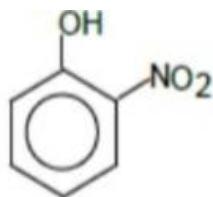
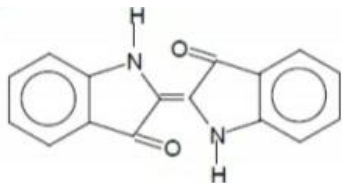
اكتشف الإنسان هذا النوع من الصبغات من خلال طريقة بسيطة وهي وضع الملابس في ينابيع من الماء، مما أدى إلى حدوث تغيير في لون الملابس، بسبب مركبات حديد المتواجد في الماء، والتي أدى تفاعلها مع الملابس إلى خلق ألوان وأصباغ مختلفة.

4. تصنيف الأصباغ :

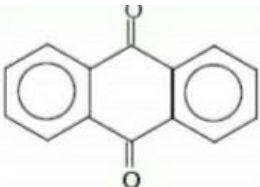
هناك نوعان من تصنيف الأصباغ ، تصنيف كيميائي يعتمد على التركيب الكيميائي للأصباغ ، وتصنيف الذي يعتمد على طريقة تطبيق الأصباغ على الركائز (النسيج ، الورق، الجلود....الخ).

❖ التصنيف الكيميائي :

الجدول (I) -3: (التصنيف الكيميائي للأصبغة

تعريفها وبنيتها	الصبغة
<p>تتميز بوجود داخل الجزيء مجموعة الأزو(-N=N-) التي تربط حلقتين من البنزين ، لها تأثير خطير على البيئة وعلى صحة الإنسان لأنها مستقرة ومقاومة للتحلل البيولوجي. [19] [20]</p> 	<p>أصباغ الأزو</p>
<p>وهو عبارة عن هيدروكربون له ثلاث حلقات فينيل مرتبطة بكاربون مركزي يتواجد في عدد كبير من المركبات العضوية الملونة .</p> 	<p>أصباغ ثلاثي فينيل ميثان</p>
<p>بنيتها الجزيئية تتميز بوجود مجموعة نيترو (-NO₂) في موضع أورثو(Ortho) لمجموعة مانحة للإلكترون (مجموعات هيدروكسيل أو أمين) [19].</p> 	<p>أصباغ نيتروسيت و نيتروساتيد</p>
<p>اسمها استنبط من لونها ، تستخدم أصباغ النيل كأصباغ النسيجية وكمادة مضافة في منتجات الصيدلانية والحلويات وكذلك في تشخيص الطبي [22].</p> 	<p>أصباغ النيل</p>

<p>هذه المركبات تشكل مشتقات الفلورسين، تستخدم كألوان الطعام ومستحضرات التجميل والمنسوجات والطباعة. [23]</p>	<p>أصباغ الزانثين</p>
<p>صيغتها الكيميائية $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$، تستخدم في الأنسجة كما أعطت نجاح كبير في تلوين الخلايا اليوزينية وخلايا العشاء المخاطي في المعدة. [24]</p>	<p>أصباغ أحمر الكونغو</p>
<p>تستخدم بشكل واسع في العديد من الأنشطة الصناعية مثل صبغ الجلود والورق والمنسوجات والخشب والحريير والبلاستيك إضافة إلى مستحضرات التجميل والمواد الغذائية والأدوية. [25]</p>	<p>أصباغ أزرق الميثيلان</p>
<p>صيغتها العامة مستمدة من الأنتراسين ، وتستخدم في تلوين ألياف البولبيستر و أسيتات السليلوز وثلاثي أسيتات ، كما يكون الكروموفور فيها عبارة عن نواة أيونية يمكن أن ترتبط مع مجموعات الهيدروكسيل أو الأمين. [19]</p>	<p>أصباغ الأنثراكينون</p>

	<p>ومن بين هذه الأصباغ</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ احمر البازثران: صيغته الكيميائية $C_{15}H_{12}N_2O_3$ ▪ أخضر البازثران: صيغته الكيميائية $C_{28}H_{22}N_2O_2$ ▪ أزرق البازثران: صيغته الكيميائية $C_{28}H_{14}N_2O_4$ [12]. <p>تستخدم هذه الأصباغ على نطاق واسع في معالجة مختلفة الصناعات النسيجية والجلود والطباعة ومستحضرات التجميل والأدوية [27].</p>
---	--

❖ التصنيف حسب التطبيق :

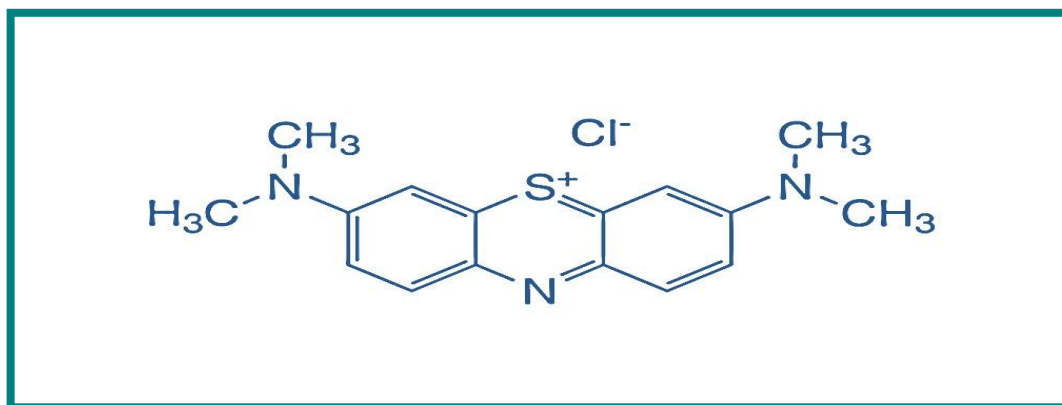
(الجدول I) - 4: تصنيف الأصباغ حسب التطبيق

الصبغة	تعريفها
أصباغ حمضية	هي أملاح الصوديوم لأحماض السلفونيك والنثرو وفينولات وتستخدم هذه للأنسجة والأقمشة الحيوانية فقط وتستعمل بشكل واسع على الحرير وصوف وهي قابلة لذوبان في الماء [28].
أصباغ مباشرة	تتميز هذه الأصباغ بهياكل جزيئية طويلة ومسطحة مما تسمح لها بالتوافق مع الجزيئات الكبيرة المسطحة من السليلوز والصوف والقطن، تربطها قوى فاندر فالس وروابط الهيدروجينية. وهي قابلة للذوبان في الماء وتستخدم لصبغة الخيوط الصوفية والسجاد.
أصباغ	وهي أملاح الأمينات العضوية ، لها قابلية جيدة للذوبان في الماء ،تشكل روابط

الكاتيونية	بين المواقع الكاتيونية للأصباغ والمواقع الأنيونية للألياف .
أصباغ المعدنية	تنتمي إلى الأصباغ الأزو الأنثراكينون ، وهي مركبات عضوية لها مجموعات متشابهة بما يكفي لتشكيل مجموعات مع الأملاح Sn، Co، Cr ، Ca. [29].
أصباغ تفاعلية	تحتوي على مجموعات كروموفور بشكل رئيسي من عائلة أنثراكينون والأزو والفتالوسيانين ، يرتبط اسمها بوجود وظيفة الكيميائية تفاعلية من نوع triazine أو Vinyl Sulfone التي يكون رابطة تساهمية قوية مع الألياف ، قابلة للذوبان في الماء كما تستخدم في صباغة القطن والصوف والبولي أميد. [30].
أصباغ مشتتة	ليست قابلة للذوبان في الماء ، كما تحتوي على ذرات الهيدروجين التي تسمح لها بتشكيل روابط هيدروجينية مع ذرات الأوكسجين والنتروجين على الألياف ، كما تلعب قوى فاندر فالس دورا.
أصباغ متطورة	عبارة عن أصباغ أزو تم تطويرها على ألياف وهي غير قابلة للذوبان. [31]

4-1- صبغة أزرق المثلين:

هو مركب كيميائي عطري غير متجانس ، ذو الصيغة الكيميائية $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ، هي من الأصباغ الكاتيونية (القاعدية)، وهي عبارة عن مسحوق اخضر داكن عديم الرائحة ، يعطي لون أزرق عندما يذوب في الماء ، و تستخدم صبغة أزرق المثلين في العديد من التطبيقات وبشكل كبير. [32][33]



الشكل (I)-7: (الصيغة الكيميائية لصبغة ميثيلين (Méthylène Bleu)

4-1-1- الخصائص الفيزيائية والكيميائية :

(الجدول I)-5: (الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة أزرق الميثيلين [34]

Méthylène Bleu	الاسم التجاري
chlorure de bis-(dimethylamino)- 3 phenazaathionium	الاسم في IUPAC
Basic blue 9	الاسم الكيميائي
$C_{16}H_{18}ClN_3S$	الصيغة الجزيئية
$M=319.05g/mol$	الكتلة المولية
$\lambda_{max}=664nm$	الطول الموجي الأعظمي
6g/l at 25C°	ذوبانته في الماء
1g/ml at 20C°	الكثافة
3.8	Pka

4-1-2-استخدامات أزرق الميثيلين:

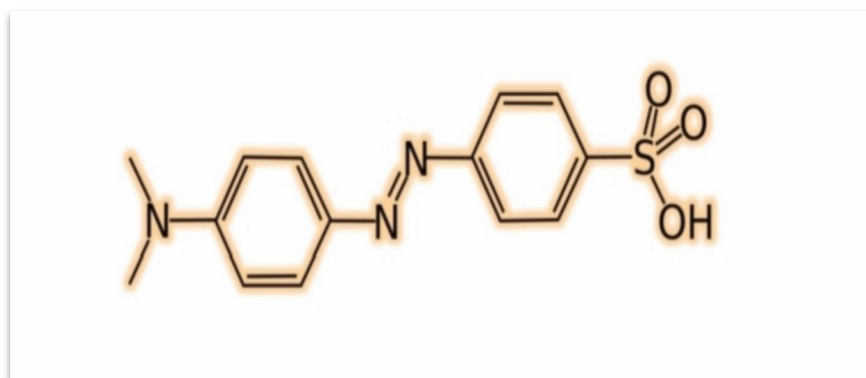
- تستخدم كدواء في معالجة العديد من الأمراض.
- تستخدم في تطهير النباتات والأشياء مثل شبكة الهبوط والديكور.
- تستخدم في الفحص المجهرى ، حيث تكون النتائج ممتازة على الأنسجة العصبية أو الخلايا الحية المعزولة أو الكائنات الحية الكاملة .
- تستخدم كترياق ضد التسمم بالنترات و الأمونيا. [35][36]

4-1-3- مخاطره:

- تكون سبب في الإصابة بالعديد من مشاكل الصدر مثل الربو، بل أن الأمر يمكن أن يصل إلى الإصابة بسرطان الرئة.
- فهي تهيج الأغشية المخاطية والجلد والعينين و تسبب الصداع والغثيان.
- تؤثر على البيئة وخاصة الأوساط المائية و ذلك لاحتوائها على مواد كيميائية فتغير من خصائص المياه بشكل عام. [37]

4-2- صبغة الميثيل البرتقالي:

هو مركب عضوي سام يستخدم في عمليات المعايرة، وهو عبارة عن مسحوق برتقالي اللون صيغته الكيميائية هي $(C_{14}H_{14}N_3NAO_3S)$ ، قابل لذوبان في الماء وغير قابل لذوبان في الكحول، له خواص مذبذبة ضعيف القلوية، ويأخذ اللون الوردى عند قيم pH أقل أو تساوي 3.1 الشكل الحمضي متاين، ويأخذ اللون الأصفر عند قيم pH أكبر من أو يساوي 4.4 الشكل القلوي غير متاين، ويأخذ اللون البرتقالي في المجال المحصور بين (3.1-4.4). [38].



(الشكل I)-8: الصيغة الكيميائية للمثيل البرتقالي

يصنف كيميائيا ضمن مجموعة أصباغ ازو [39]

(الجدول I)-6: خصائص مثيل البرتقالي [40]

الاسم التجاري

Methyl Orange

Sodium 4-[(4-dimethylamino)phenyldiazenyl] benzenesulfonate	الاسم في IUPAC
Gold Orange	الاسم الكيميائي
$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	الصيغة الجزيئية
327.33g/mol	الكتلة المولية
463nm	الطول الموجي الأعظمي $\lambda(\max)$
5g/l at 25C°	ذوبانته في الماء
1.28g/ml at 20C°	الكثافة
300C°	درجة الإنصهار

4-2-1- استخدامات الميثيل البرتقالي :

- تستخدم بشكل أساسي كمؤشر للأس الهيدروجيني (PH) في عملية معايرة الأحماض القوية نظرا للتغير الواضح في لونه خلال هذه العملية ، حيث يتغير لونها من الأحمر إلى الأصفر البرتقالي كلما قلت حامضية المحلول.
- تستخدم في الصناعات النسيجية ، كما تدخل في الطباعة وصناعة الورق .
- تستخدم في نطاق واسع في الصناعات الدوائية والغذائية ، وفي المختبرات . [39] [41]

4-2-2- مخاطره:

- تنتمي لمركبات الأزو شديدة السمية ، وقد تكون قاتلة إذا تم استنشاقها بكميات كبيرة نسبيا .
 - قد تتحلل عند التسخين لإنتاج أبخرة سامة ، كما تعتبر من المواد المسرطنة .
- يمكن تفادي الآثار السمية من الصبغة MO من خلال تجنب التعرض المباشر لها سواء عن طريق كمامة الجلد أو الاستنشاق ، وفي حالة ملامستها للجلد يجب تجنب ملامسة العين والفم . [42]

5. طرق معالجة المياه :

هناك العديد من الطرق لمعالجة المياه ومن بين هذه الطرق :

- ❖ التحفيز الضوئي.
- ❖ التخثر الكهربائي.
- ❖ التناضح العكسي .
- ❖ الترشيح الغشائي.
- ❖ الإمتزاز.

لكن طريقة الإمتزاز هي الأفضل والأكثر فعالية لمعالجة التلوث المياه الناتج عن

الأصبغ [43]

1.1. مفاهيم عامة حول المعادن الطينية:

تمهيد:

تعتبر إزالة المركبات من أنظمة المياه إلى حدود منخفضة مشكلة صعبة، ولكن من بين أهم الطرق المستخدمة لهذا الغرض هو الإمتزاز على الأسطح المختلفة مثل activated carbon، silica gel، و manganeseoxide، إضافة إلى الفحم الحيواني والطين المقاوم للحرارة وبعض المواد منخفضة التكلفة المصنعة على أساس كونها مواد إمتزاز صناعية. [5]

1. تعريف الطين:

اختلفت تعريفات الطين وفقا لعصور مختلفة وتنوع استخداماته، الطين هو مادة متواجدة في جميع أنحاء العالم ولا يمكن أن تقتصر على تعريف واحد فقط، فمصطلح الطين مصدره الكلمة اليونانية ارجيلا (argilla) أصلها أرجوس Argos وتعني "اللون الأبيض"، وهو لون طين الكاولين المستخدم في صناعة السيراميك، ولكن معظم الطين ليس له اللون الأبيض. [44]

2. مكونات الطين :

قبل وجود طرق وأساليب تحليلية لدراسة الحبيبات المتناهية الصغر مثل الطين لم يكن هناك اتفاق عام على طبيعة المكونات الأساسية. [45]

يتكون الطين بشكل أساسي من جزيئات دقيقة جدا ، ويتم قياس أبعاده بالميكرونات صفائحية الشكل من ألومينا والسيليكات و المواد العضوية مرتبطة معا بالماء .

يظهر تحليل الأشعة السينية تباين الصفات البلورية لكل نوع فلزي منها وكلها تشترك في طبقات متناوبة من السيليكات والألمنيوم على المستوى الذري، وأشهر المعادن هي (الكاولينيت، الإلييت، المونتموريلونيت...). [46]

وبعض الشوائب أخرى تتمثل في ما يلي :

- ❖ أكاسيد وهيدروكسيدات السيليكون (الكوارتز).
- ❖ المعادن الحديدية (الهيماتيت Fe_2O_3 ، الماغبيت Fe_3O_4).
- ❖ الكربونات (الكلس $CaCO_3$ ، الدولميت $CaMg(CO_3)_2$).
- ❖ أكاسيد وهيدروكسيدات الألمنيوم (الجيسيت $[47]AL(OH)_3$).
- ❖ المواد العضوية.

3. تعريف المعادن الطينية:

تعتمد جودة المعادن الطينية على العديد من العوامل وهي: نوعية الصخور، الأصلية، المناخ، التضاريس، النباتات، الزمن.

تحدد هذه العوامل بيئة التجوية وبالتالي جودة المعادن الطينية التي يمكن أن تحدث ، وتشكل المعادن الطينية المكونات الرئيسية للمواد الطينية، وهي عبارة عن فيلوسيليكات ألومنيوم مائية، تحتوي على كميات مختلفة من الحديد والمغنيزيوم والمعادن القلوية والقلوية الترابية، وغيرها من الكاتيونات. [5]

(الجدول I) - 7: التمييز بين الطين والمعادن

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

4. بنية المعادن الطينية :

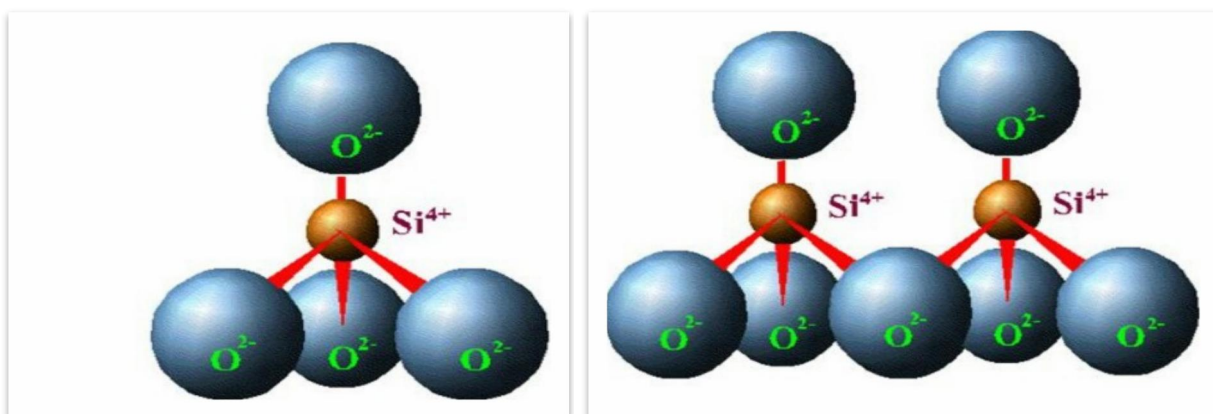
تتنتمي معادن الطين إلى عائلة الفيلوسيليكات وهي بلورات تتكون من تراكم عدة طبقات ، حيث نميز لهذه البنية ما يلي :

- ❖ **المستويات:** تتكون من ذرات مثل Fe ، O ، Si ، Al ، Mg .
- ❖ **الورقات:** تنتج من تراكم عدة مستويات مشكلة وريقات رباعية الوجوه (Tetraèdrique) أو ثمانية الوجوه (Octaèdrique).
- ❖ **الطبقات:** تراكم عدة وريقات.
- ❖ **الفراغ البيني:** هو الفراغ يمكن أن يحتوي على كاتيونات أو جزيئات.
- ❖ **البلورات:** ناتجة من تكس عدة طبقات . [5]

1-4- الورقات:

1-1-4- طبقة التتراهيدات (رباعية الوجوه) :

تتكون من ذرة سيلكون واحدة (Si^{+4}) محاطة بأربع ذرات أكسجين السليكا (O^{2-}))، وتشكل شكلا رباعي الأوجه ، لذلك تسمى الشريحة بشريحة السليكا الرباعية ، ترتبط وحدات رباعي السطوح السليكا بسلسلة أفقية عن طريق ربط أيونات الأكسجين مكونة شريحة السليكا الرباعية. [48]

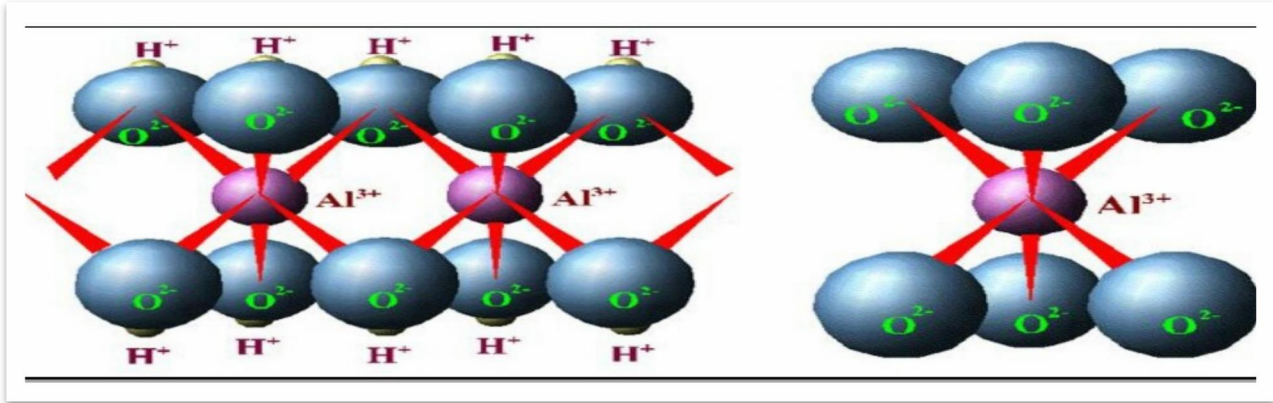


(الشكل I) -10- طبقة السليكا التي تشكل منها المعدن السليكاتية والطينية. [49]

(الشكل I) -9- : وحدة السليكا [49]

2-1-4- طبقة الأكتاهيدرات (ثمانية الوجوه O):

تحتوي الطبقة على الألمنيوم أو المغنيزيوم أو الألمنيوم والمغنيزيوم معا , تسمى طبقات "الألمنيوم- مغنيزيا " الثمانية . وتكون الوحدة البنائية محاطة بستة ذرات الأوكسجين لتعطي شكل ثماني الأوجه يسمى "الأوكتاهايدر ."[50]



(الشكل-I)-11 : وحدة الاوكتاهايدرات

5. تصنيف المعادن الطينية :

1-معايير التصنيف: تصنيف المعادن الطينية يرتكز على عدة عوامل منها : نوع تجمع الوريقات(O) و (Tنوع الكاتيونات في ثماني الوجوه ,شحنة الطبقة ونوع العناصر في الفراغ بين الطبقات (كاتيونات ،جزيئات الماء.) [5]

2- تصنيف المعادن الطينية البسيطة :

يتم تصنيف المعادن الطينية حسب عدة عوامل متمثلة فيما يلي :

نوع TأوO نوع الكاتيونات في رباعي أو ثماني الوجوه، شحنة الطبقة ونوع العناصر في ، تجمع الطبقات (الفراغ بين الطبقات (كاتيونات، جزيئات الماء) والتصنيف الأبسط والأكثر استعمالا هو طريقة ترتيب رباعي وثمانى السطوح .

ومن هنا يمكننا تميز ثلاث أنواع من المعادن الطينة وهي كتالي :

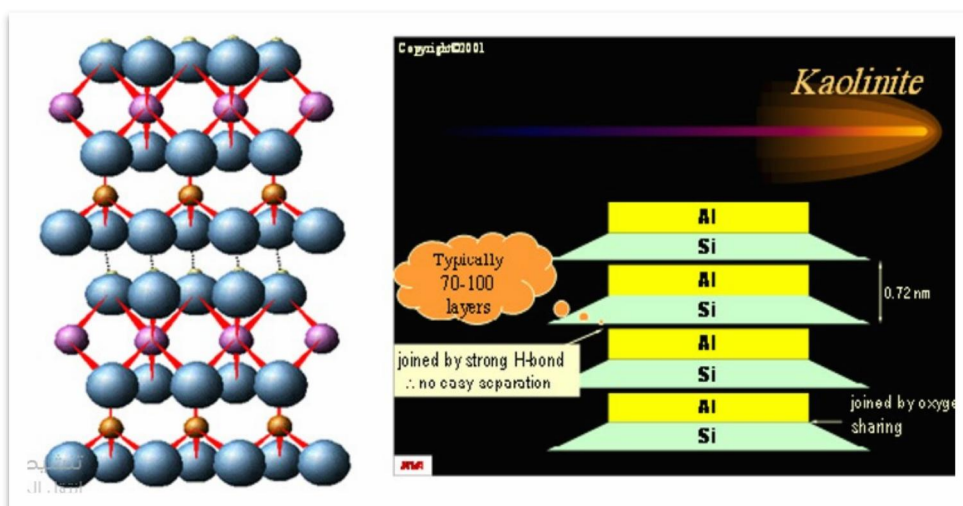
➤ معادن $TO(1/1)$:

يتم تشكيل هذه الطبقة من ارتباط طبقة رباعية الوجوه و اخرى ثمانية الوجوه وتكون هذه المعادن البلورية مكدسة فوق بعضها البعض ، و تتميز ببعد بلوري في حدود $A7$ ، وهذا النوع يتوافق مع مجموعة عائلة الكاولين التي تحتوي على كلا من (الكاولينيت، الديكيت، والنافيت).

[51]

➤ معادن $TOT(1/2)$:

ينتج هذا النوع من المعادن عن مجموعة من طبقة ثماني السطوح وضعت بين طبقتين رباعي السطوح أو يمكن القول بأن طبقة ثمانية السطوح محصورة بين طبقتين رباعية السطوح ، بحيث أن الطبقة الثانية من رباعي السطوح تكون عكس الطبقة الأولى ، هذه الطبقات الثلاث مرتبطة بذرات الأكسجين ، المعادن مع هذه البنية كثيرة جدا ، لأن البدائل شائعة في كل من طبقة رباعي السطوح وطبقة ثماني السطوح هذا ما يسبب وجود الكاتيونات المؤثرة اللازمة للتحديد الشحنة الكهربائية ، و يتفاوت الفراغ المميز بين خصائصها حسب محتوى الطبقة البينية [51] .



(الشكل I) - (12) : سمك الطبقة وكيفية الارتباط في معدن الكاولينيت

حيث يمكن أن يتواجد هذا النوع من الطين بثلاثة حالات مختلفة:

-لا وجود لاستبدال متماثل.

-الاستبدالات ثماني السطوح.

-الاستبدالات رباعي السطوح.

➤ معادن TOTO(1/1/2):

وتشمل بالإضافة إلى تكوين طبقة من سلسلة 1/2, وريقة ثمانية السطوح من نوع "بريسيت" التي تناسبها في الفراغ بين الطبقات (النوع الرابع من ورقة ثماني السطوح تتكون من الألمنيوم والمغنيزيوم أو الحديد), المسافة بين طبقات متتالية هو . A14 [5]

6. خصائص ودور المعادن الطينية :

تتميز معادن الطينية بخصائص خاصة جدا نظرا لصغر حجمها الصغير وبنية الجسيمات الفريدة وشحنتها السالبة .

✓ طريقة التبادل الكاتيوني .

✓ حجم مساحة السطح.

✓ القدرة على امتصاص الماء و الانتفاخ .

✓ وفرة في الطبيعة.

- طريقة التبادل الكاتيوني:CEC) (

تعرف قدرة تبادل الكاتيوناتCEC على أنها التركيز الكلي للمواقع السطحية المتاحة للكاتيونات .وهو قياس إجمالي لكمية الكاتيون المؤشر الذي تم إدخاله بشكل زائد في تعليق الطين ، وغالبا ما يتم إجراء هذا القياس عند درجة الحموضة الثابتة (pH ثابت) نظرا لأن CEC أيضا على الرقم الهيدروجيني . [52]

-حجم مساحة السطح :

تشتمل المساحة الإجمالية للطين على سطح خارجي يمكن الوصول إليه ، و سطح داخلي يتوافق مع تلك التي طورتها المساحة البيئية خلال التمدد .

تتميز المعادن في عائلة "Sectitesm" بمساحة كبيرة جدا مقارنة بأنواع الطين الأخرى بسبب خصائص التورم .

يمكن أن تصل إلى 800 m^2 إذا كانت الجزيئات رطبة بالكامل . [53]

- القدرة على امتصاص الماء و الانتفاخ:

بشكل عام تتمتع جميع أنواع الطين بالقدرة على الاحتفاظ بجزيئات الماء في الفضاء البيئي ، "Sectitesm" مما يؤدي إلى عدم تطابق حجمها ويؤدي إلى انتفاخها.

وتجدر الإشارة إلى أن انتفاخ الطين يعتمد أيضا على تكوينه، لأن هذه المواد تتكون من معادن طينية ومعادن أخرى مرتبطة بها.

تلعب جودة الطين أيضا دورا مهما في عملية التوسع هذه، بالنسبة للطين الطبيعي، ترتبط هذه الخاصية أيضا بموقع أخذ العينات وفقا لبيئة التنظيم و التدريب .

يحتوي المعدن المنتفخ على بنية أساسية، وهذه المسافة متغيرة حسب حالة الماء ،مما يؤدي إلى زيادة الحجم إلى حوالي 95 %،بالإضافة إلى احتوائه على ماء ممتص. [54]

الجدول(8-I): أصناف بعض المعادن الطينية

أنواع المعادن الطينية	نوع المعدن	نوع الطبقة التتراهيدرات T الاوكتاهيدرات O
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	T-O-T
Illites	Illite	T-O-T
Chlorites	Chlorites	T-O-T-O
Sepiolite Palygorskites	Sepiolite (écume de mer)	T-O-T

7. أهمية الطين واستعمالاته:

الطين مهم جدا في حياتنا اليومية من نواحي كثيرة ، و تكمن هذه الأهمية في استخداماته المتعددة و المختلفة. [54]

- مبيض ومطهر للملابس والأقمشة .
- تنقية المياه والزيوت .
- تستعمل كعلاج مضاد .
- إزالة المواد العضوية و المعادن الثقيلة من الماء .
- صناعة السيراميك و العظام الصناعية .
- لديها قدرة امتصاص عالية .
- علاج الأمراض الداخلية والخارجية (مكافحة مسببات الأمراض المختلفة , ويهدئ التهابات الجلد , ويستخدم كقناع طيني للبشرة , ويعزز عملية الهضم) . [55]

الجزء التتطبيقى

الفصل الثاني :الطرق و

الأجهزة المستعملة

تمهيد:

الهدف من هذه الدراسة تتبع إمتزاز صبغة أزرق المثلين الميثيل البرتقالي على الطين المحلي (بعد تنقيته عبر مرحلتين للحصول على عينة ذات قطر اقل من $2\mu\text{m}$) وتسجيل القيم المثلى لبعض العوامل الحركية المؤثرة (التركيز، زمن التلامس، درجة الحرارة ، pH) على مردود إزالة الملوثات العضوية من المحاليل المائية ، وكذلك حساب الدوال الترموديناميكية للعينة .

II. التقنيات والتجهيزات المستعملة استخراج المادة المازة:

1. الموقع الجغرافي لعينة الطين :

أخذت العينة من منطقة تقرت التي تقع في الجنوب الشرقي الجزائري ،تبتعد عن العاصمة Km 620 ،تحدها من الشمال ولايتي المغير و أولاد جلال و من الشرق ولاية الوادي ومن الجنوب ولاية ورقلة ومن الغرب ولايتي الجلفة وغرداية.



الشكل-1) : II (الموقع الجغرافي لمكان أخذ لعينة الطين

2.

تصفية وتنقية الطين:

2-1- المواد والأجهزة المستعملة:

- محلول حمض الكلور الماء المركز (1M) (HCl).
- ماء الأوكسجين H₂O₂ (6%) يحضر بتمديد H₂O₂ (30%).
- محلول موقى (أسيتات الصوديوم 2M + حمض الأستيك 2M).
- محلول كالجون (هكسا ميتا فوسفات الصوديوم (PO₃NaO) بتركيز 6%، يحضر بإذابة و 6g منه في 100mL من الماء المقطر .
- محلول نترات الفضة (0.1M) AgNO₃.
- محلول حمض الكبريت H₂SO₄.
- خراطيش تصفية تجارية قطر ثقبها 5mμ مصنوعة من (Polypropylene) نوع (A4260270P).
- غربال قطر ثقبه 2mμ.
- جهاز الرج المغناطيسي.
- جهاز الطرد المركزي.
- جهاز الترشيح تحت الفراغ.
- ميزان إلكتروني حساس.
- فرن.
- كؤوس بيشر MI (10000 ، 500 ، 250).
- مخبار مدرج 1L.

- ماصات.

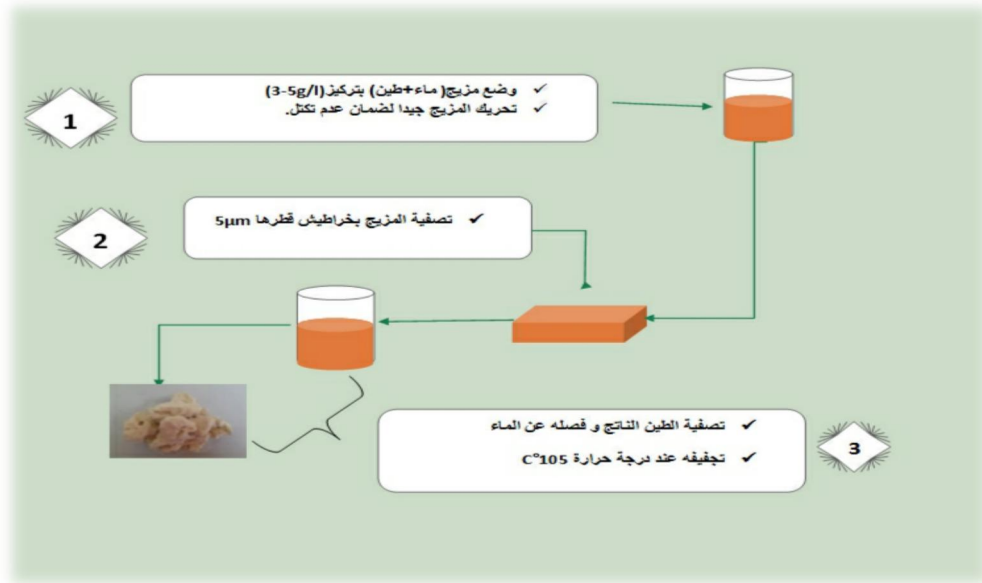
- خلاط مغناطيسي.

2-2- طريقة العمل:

للحصول على الطين النقي نمر بمرحلتين أساسيتين وفقا لدراسة قام بها الأستاذ عطيه جمال وآخرون. [56]

❖ المعالجة الفيزيائية:

نأخذ كمية من الطين الخام الذي قطره أكبر من 5µm وإذابته في الماء، ثم يمرر بتركيب تجريبي على غربال قطره 5µm مصنوع من (Polypropylene) يترك الطين ليتركز حتى يصبح المحلول شفاف، ثم تسحب الكمية العلوية الماء، ويجفف الطين الراكد المتحصل عليه عند درجة حرارة 105°C.



الشكل II (-2): خطوات المرحلة الأولى لتنقية الطين

❖ المعالجة الكيميائية:

- نأخذ ثلاثة كؤوس بيشر سعتهم 1000 ml ونضع في كل بيشر 40g من الطين الجاف ونضيف له 800ml من الماء المقطر و 80ml من المحلول الموقى (حمض الأستنيك + أسيتات الصوديوم)، ثم يرج بواسطة جهاز التحريك المغناطيسي لمدة 24 ساعة والهدف من هذه المرحلة هو نزع الكربونات.

- بعد مرور 24 ساعة نضيف القليل من حمض الكلور (HCl) مع الرج في جهاز التحريك المغناطيسي حتى الوصول 4.8 pH، نترك بعد ذلك البيشرات تركد إلى أن ينفصل تقريبا الطين عن الماء ثم يسحب الماء بعد ذلك، ثم إضافة كمية معتبرة من الماء المقطر ونعيد نفس الخطوات السابقة مرتين يتم بعد ذلك سحب الماء من كل بيشر، ثم نضيف 120ml من ماء الأوكسجين (H₂O₂) لكل بيشر مع الرج لمدة 10min.

- نضع كؤوس بيشر على سخان مسطح مع الرج والتسخين ونقيس درجة الحرارة في كل مرة إلى الوصول إلى 80°C ، ثم نترك كؤوس بيشر 5 دقائق أخرى والهدف من هذه المرحلة نزع غاز ثاني أكسيد الكربون والمواد العضوية، نترك كؤوس بيشر لكي تبرد ثم إضافة قليل من الماء المقطر وتوضع في جهاز التحريك المغناطيسي وذلك لنزع ماء الأوكسجين (H₂O₂) من الطين الجاف.

- نضيف لكل بيشر 1L من الماء المقطر و 20mL من المحلول كالجون وترج جيداً.

❖ قانون ستوكس :

من أجل استخراج المواد المعدنية (الطين) التي يكون قطرها أقل من 2µm تستعمل الطريقة التي اتفق عليها والتي أقرها المؤتمر الدولي لعلوم الأراضي، وهي طريقة الماصة (Pipette méthode) تعتمد هذه الطريقة على قانون ستوكس (Stokes) ينص هذا

القانون على تقدير التغير في تركيز المزيج عند عمق ثابت والزمن يحسب باستخدام قانون ستوكس.

$$t = \frac{L}{36000} * r^2 \dots\dots\dots (17)$$

حيث:

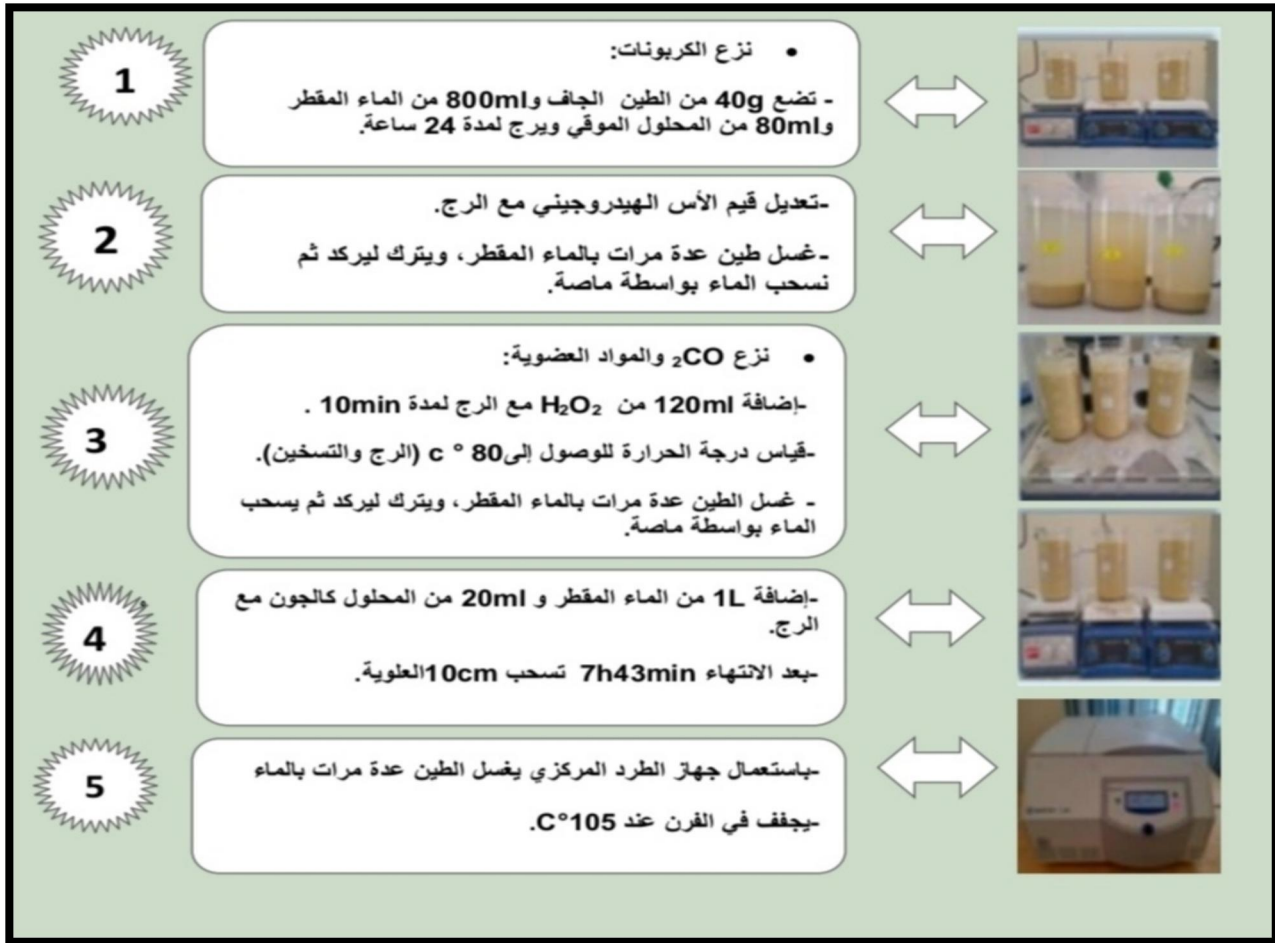
t : الزمن اللازم لسقوط الحبيبة. (sec)

L : عمق سقوط الحبيبة من السطح (cm) .

r : نصف قطر الحبيبة. (cm)

تم حساب الزمن اللازم لسقوط آخر حبيبة قطرها أكبر من 5µm على عمق 10cm فوجد 7 ساعات 43 دقيقة وبالتالي فإنه بعد هذا الزمن كل حبيبات قطرها أقل من 2µm تبقى عالقة في المحلول في العمق 10cm العلوية.

- ثم نترك كؤوس بيشر تركد لمدة 7h43min وبعد ذلك تسحب 10cm بواسطة ماصة وتكرر العملية عدة مرات، وذلك للحصول على الطين الأقل من 2µm.
- يؤخذ الخليط المتحصل عليه إلى جهاز الطرد المركزي عند 2500tro/min دورة في الدقيقة لترسيب الطين، ثم يغسل عدة مرات متتالية وذلك من أجل نزع الكلوريدات التي يتم الكشف عليها بواسطة نترات الفضة (AgNO₃) ويتشكيل راسب أبيض، ثم يوضع في الفرن تحت درجة حرارة 105°C.



الشكل- II (3) :خطوات المرحلة الثانية لتصفية الطين

3. دراسة خصائص الطين:

3-1- المجهر الإلكتروني الماسح :

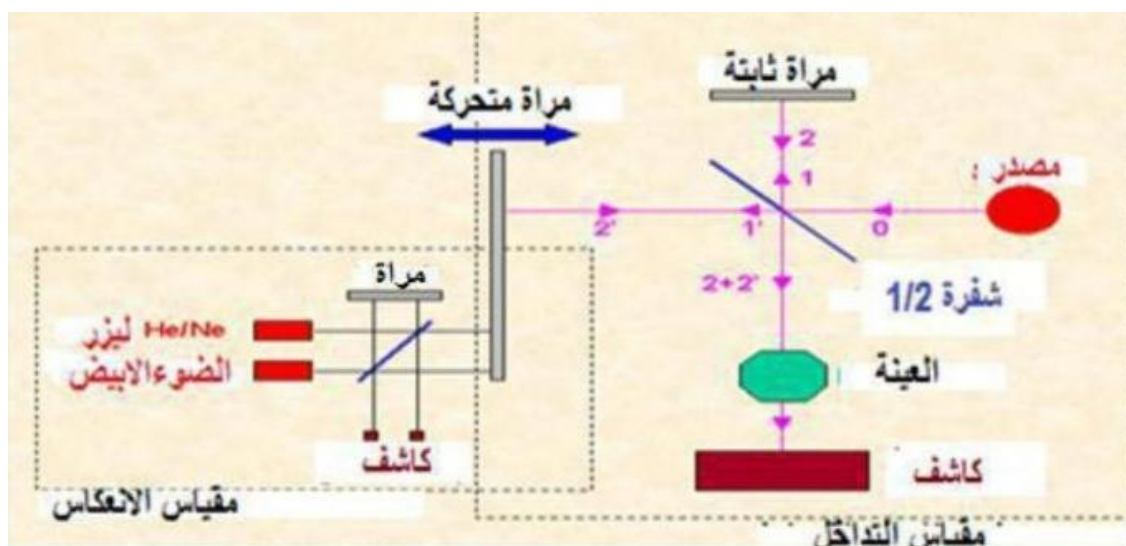
هو تقنية تحليل يمكن استخدامها لتحديد حالة شكل و سطح المادة ، حيث توفر المعلومات في شكل صورة ضوئية ناتجة عن تفاعل حزمة الإلكترونات مع حجم مجهري للعينة المدروسة.[57]

يقوم باستكشاف سطح العينة في خطوط متتالية ونقل إشارة الكاشف إلى الشاشة الكاتود التي يتم عندها مزامنة المسح بدقة مع الشعار الوارد.

2-3- مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه:

يعطي طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه للمعلومات عن نوعية الروابط الكيميائية المتواجدة بالعينة ، المنطقة تحت الحمراء المركزية التي أطوالها الموجية تتراوح ما بين 2.5 و 16 μm ، عادة ما يتم استكشافه فامتصاص الأشعة تحت الحمراء سوف تهتز مختلف الروابط الكيميائية عن طريق تغيير المسافات بين الذرات وزوايا الروابط و هناك وضعان للاهتزاز :

1. اهتزازات الاستطالة تسمى اهتزازات التكافؤ ، تحدث عندما تقترب ذرتان بشكل دوري أو تتحرك بعيدا على طول محورهما المشترك ، عادة ما تتم ملاحظة هذه الاهتزازات في مجال الطاقة العالية.
2. اهتزازات الانحناء تتوافق مع تعديل زاوية الاتصال، هناك أربعة اهتزازات محتملة (هزاز، مقص، هزولف)، فيما يتعلق بعملنا استخدمنا هذه التقنية لتحديد وجود أو عدم وجود المواد العضوية في المواد الطينية وكذلك وجود مجموعات الكربونات المحتملة [58].



الشكل- II (4): رسم تخطيطي يوضح مطيافية الأشعة تحت الحمراء [57]

3-3- دراسة شحنة السطح (تحليل pHzc):

من اجل التعرف على شحنة السطح نقوم بتتبع تغير في درجة الحموضة (ΔpH) بدلالة درجة الحموضة الابتدائية (pH) وفقا للبرتوكول التالي :

1. نحضر محلولاً NaCl ذو تركيز 0.1M وذلك بإذابة 2.92g من ملح NaCl في 500 ml من الماء المقطر.
2. نضع في مجموعة من البيشرات حجم 50 ml من محلول NaCl وتعديل قيمة (pH) بواسطة HCL، NaOH حيث أن قيم (à) تتراوح ما بين (3-11).
3. نضع البيشرات على جهاز الرج والتسخين وإضافة 0.5 g من الطين لكل بيشر مع الرج لمدة 24h، بعد ذلك يتم ترشيح الخليط عن المحلول NaCl وقياس درجات الحموضة pH .



الشكل (II -5):مرحلة دراسة شحنة الطين

4. تحضير المحاليل:

• تحضير المحلول الأم لأزرق الميثيلين:

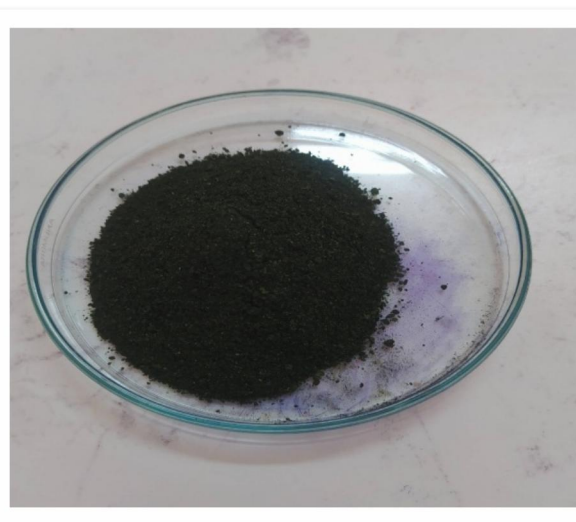
يتم في هذه التجربة تحضير محلول أزرق الميثيلين بتركيز 100 ppm وتحديد المنحنى القياسي.

➤ الأجهزة والمواد المستعملة:

- ميزان الكتروني حساس.
- جهاز الرج المغناطيسي.
- جهاز الأشعة فوق البنفسجية - المرئية. UV
- صبغة أزرق الميثيلين.
- ماء مقطر.
- حوجة عيارية 1000 ml.
- بيشر.
- ملعقة.
- قمع.

➤ تحضير المحلول لصبغة Méthylène Bleu :

- من أجل تحضير المحلول الأم بتركيز 100ppm نتبع الخطوات التالية:
- ✓ تم وزن 100mg من صبغة أزرق الميثيلين BM تم وضعها في بيشر.
- ✓ ثم إضافة ثلث كمية ماء مقطر في بيشر ونرج قليلا حتى يمتزج.
- ✓ ثم سكب محتوى البيشر في حوجة بواسطة القمع ونكمل كمية الماء المتبقية إلى خط العيار مع رجه لمدة 5-10min تحت التسخين لتأكد من ذوبان الصبغة.



الشكل (- II 7): محلول أزرق الميثيلين المحضر

الشكل (- II 6): صبغة أزرق

• تحضير المحلول الأم لمثيل البرتقالي:

نتبع نفس خطوات ازرق الميثيلين:



الشكل (- II 9): محلول مثيل البرتقالي المحضر

الشكل (- II 8): صبغة ميثيل البرتقالي

5. تحديد المنحنى المعايرة:

- ❖ نقوم بتحديد الطول الموجي الأعظمي وذلك بتمرير محلول كل من أزرق المثلين ومثيل البرتقالي في جهاز UV أخذ طيف الامتصاص في المدى المرئي (380-750 نانومتر).
- ❖ ثم نقوم بتحضير محاليل معلومة التراكيز تتراوح ما بين (2-20 ppm) انطلاقاً من المحلول الأم ثم أخذ طيف الإمتصاص لمحلول الصبغة بعد تثبيت الطول الموجي الأعظمي (max=664nmλ و (max=463nmλ على التوالي ، نقرأ الامتصاصية (A) للحصول على منحنى المعايرة.



الشكل (- II 10): محاليل مختلفة التراكيز لتحديد المنحنى الشاهد

❖ مبدأ عمل جهاز الأشعة البنفسجية - المرئية :

يعتمد التحليل بواسطة جهاز الأشعة البنفسجية المرئية-Visible UV على حقيقة أي محلول ملون يعبره شعاع من ضوء يمر بجزء بسيط من الضوء الساقط وكمية الضوء الممتصة تتناسب مع تركيز المركب الملون المرغوب كما هو موضح في قانون بير-لامبير.[59]

$$A = \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon \cdot L \cdot C \dots \dots \dots (19)$$

حيث:

A: الامتصاصية.

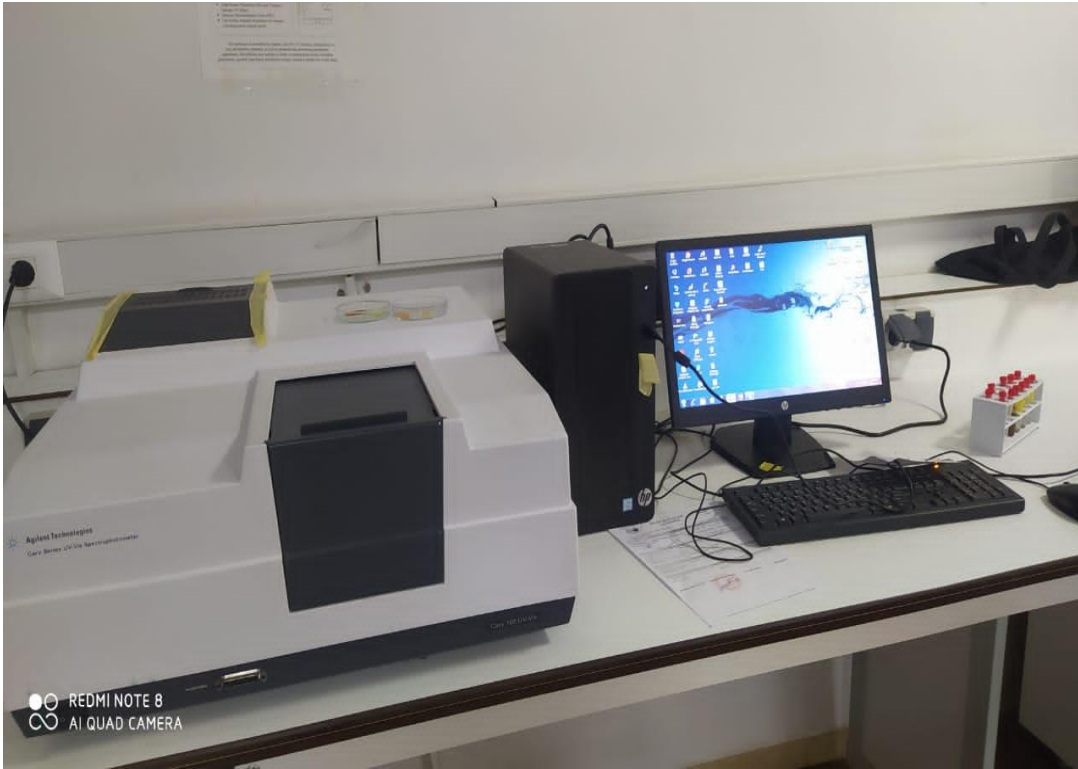
I: شدة الحزمة الضوئية الصادرة.

I₀: شدة الحزمة الضوئية أحادي الطور الموجي الساقط.

ε: معامل الامتصاصية الجزيئي. $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

L: سمك الخلية المرجعية.

C: تركيز المحلول. (mol/l)



الشكل (- II 11): جهاز الأشعة فوق البنفسجية - المرئية-UV Visible

6. الإمتزاز بطريقة الدفعات:

تم إمتزاز صبغة (BM) و (MO) من محاليلها المائية بطريقة الدفعات ، حيث استعمل كمية من الطين (0.01-0.03-0.05) لكل (50ml) من محلول الصبغة وبعد الرج باستعمال حمام مائي هزاز من نوع (Shaking Water Bath) لفترات محددة تم فصل الصبغة عن طريق جهاز الطرد المركزي (SIGMA) بسرعة (2500tro/min) (لمدة 10دقائق، وبعدها تم أخذ طيف الإمتصاص للراشح باستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية عند الطول الموجي الأعظمي (($\lambda_{max}=664\text{nm}$) و ($\lambda_{max}=463\text{nm}$) ومنه حسب تركيز الصبغة المتبقي بالرجوع إلى منحة معايرة.

7. نمذجة استجابة السطح (Response Surface Methodology) :

تم استخدام برنامج **Design-Expert** ، وهو برنامج إحصائي من شركة **stat-incEase** وهو مخصص لإجراء تصاميم تجارب ، حيث يقدم **Design-Expert** اختبارات مقارنة وفرزا وتحسينا وتصميما قويا للمتغيرات مع الاستجابة .

أدرجت النتائج المتحصل عليها في برنامج **Design-Expert** وتم الحصول على عدة تجارب بشروط مختلفة (كتلة، زمن الاتصال، درجة الحرارة ، درجة الحموضة) تم تحسينها باستخدام تصميم **Box-Behnken (BBD)** في منهجية سطح الاستجابة (**RSM**) (**Response Surface Methodology**).

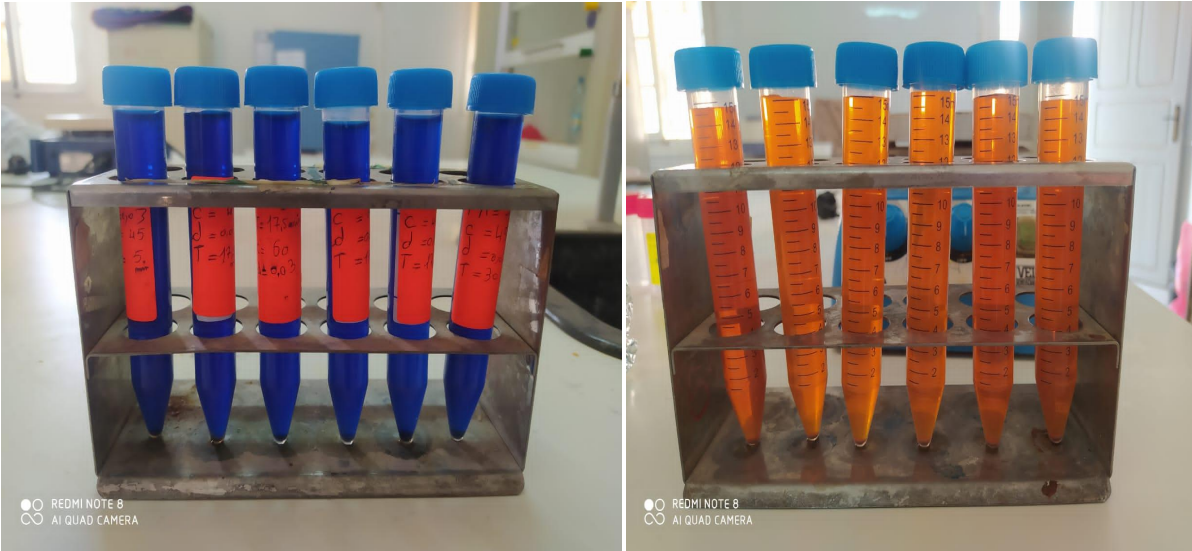
الجدول (- II 1) :قيم نمذجة استجابة السطح (R S M)

Name	Units	Low	High
Adsrbente dose	G	0.01	0.05
PH	-	5	9
Temberature	°C	30	60
Time	Min	5	30

1-7- دراسة تأثير التركيز:

- قمنا بامتزاز صبغة MB من محاليلها المائية مع تحديد التركيز الأمثل للإمتزاز ،بتحضير محاليل مختلفة التركيز من الصبغة ، واستعمال كتلة من الطين قدرها (40mg) لكل (100ml) من حلول الصبغة.

- تم الرج في جهاز الرج والتسخين لفترات زمنية مختلفة عند درجات حرارة مختلفة أيضا.
- نقوم بفصل الطين عن المحلول باستعمال جهاز الطرد المركزي مدة 10min بسرعة (2500rpm/min) وقياس امتصاصية المحاليل بواسطة جهاز UVvisible وحساب التركيز المتبقي اعتمادا على معادلة منحنى المعايرة المعدة سابقا.



الشكل (- II 12): محاليل متساوية التركيز عند درجات حرارة مختلفة أثناء التحليل، قبل وبعد

الطرد المركزي



الشكل (- II 13): محاليل مختلفة التركيز عند درجات حرارة مختلفة أثناء التحليل قبل وبعد

2-2- دراسة تأثير درجة الحرارة:

- تم دراسة تأثير درجات الحرارة المختلفة تراوحت من (30C°-60) باستعمال محاليل متساوية التركيز و بحجوم متساوية (50ml) وكتلة من الطين قدرها 40mg.

- رج المحاليل عند فترات زمنية مختلفة تتراوح من (5-30min) .

- نقوم بفصل الطين عن المحلول باستعمال جهاز الطرد المركزي مدة 10min بسرعة (2500rpm/min) وقياس امتصاصية المحاليل بواسطة جهاز UVvisible وحساب التركيز المتبقي اعتمادا على معادلة منحى المعايرة المعدة سابقا.

تحسب كمية المادة الممتزة بالعلاقة التالية:

$$Q = (C_o - C_e) \times \frac{V}{m}$$

حيث:

Q: كمية المادة الممتزة (mg/g).

C_0 : التركيز الابتدائي لصبغة MB (mg/l).

C_e : التركيز النهائي المتبقي لصبغة MB (mg/l).



الشكل (- II 14): خطوات نمذجة إستجابة السطح RSM

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

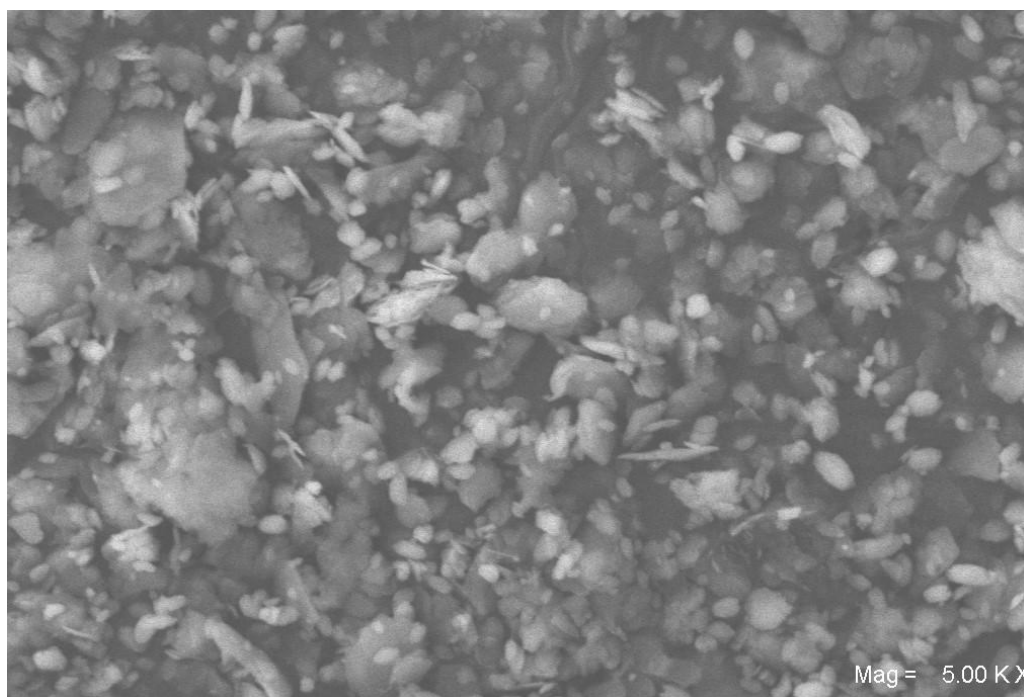
تمهيد:

يتم في هذا الفصل تحديد الخواص الفيزيوكيميائية للطين المدروس قصد استغلالها في دراسة مدى إزالة الصبغة من محاليل المائية بطريقة الدفعات ،كذا دراسة العوامل المؤثرة التي تحقق كمية إمتزاز أفضل ، ودراسة الحالة الترموديناميكية والحركية إيزوتارم الامتزاز.

1-تحديد بعض الخصائص الفيزيوكيميائية للطين:

1-1- مجهر الإلكتروني الماسح: MEB

صورة مجهرية تم الحصول عليها بواسطة جهاز المجهر الإلكتروني الماسح بتكبير 5000 تسمح بتحديد شكل وسطح الطين.

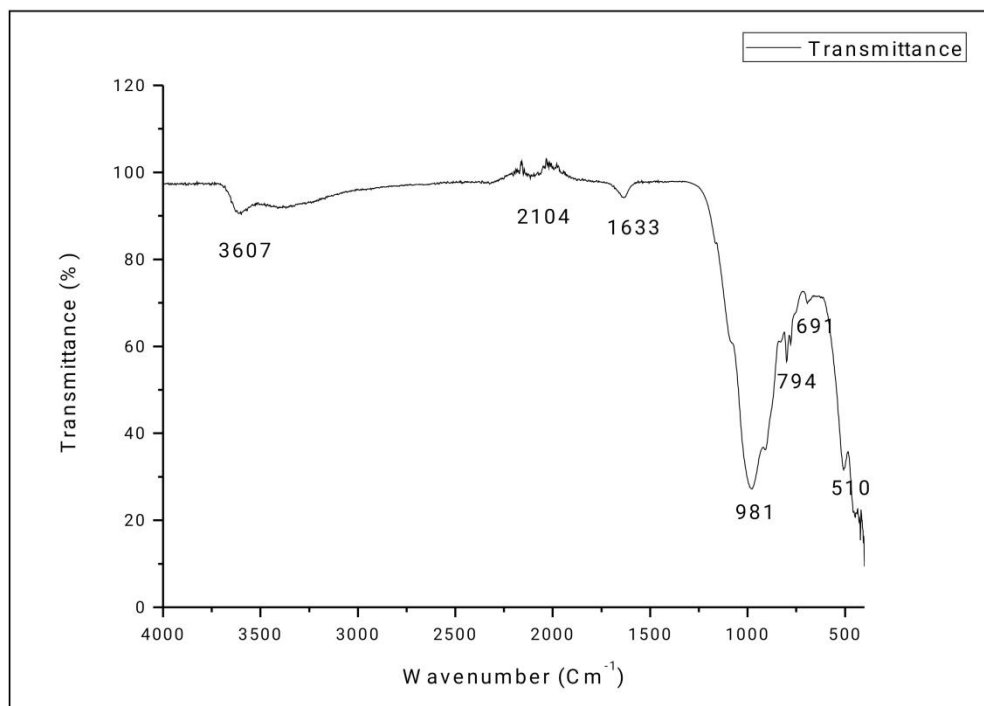


الشكل (1-III): صورة التحليل المجهرية MEB لعينة الطين

تبين لنا صورة تحليل مجهرية إن الطين بنية غير منتظمة ،حيث نلاحظ وجود فراغات مما يدل على شغور المواقع الفعالة للطين.

2-1- مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR) لعينات الطين :

تم إجراء تحليل طيفي بتقنية FTIR لطين في المجال الموجي ($400-4000\text{Cm}^{-1}$) وذلك لمعرفة أهم المجموعات الوظيفية و الروابط الكيميائية المكونة لطين.



الشكل (2-III) : طيف (FT-IR) لطين.

من خلال الطيف المعروف في الشكل (2-III) نلاحظ وجود عصابة امتصاص ضعيفة عند الطول الموجي (3607Cm^{-1}) موافقة لإهتزاز مجموعة هيدروكسيل (O-H) المميزة للكحولات او الفينولات ، وتدل الإشارة للضعيفة عند (2104Cm^{-1}) عل وجود الرابطة ($\text{N}\equiv\text{C}$) أو ($\text{C}\equiv\text{C}$)، أما اشارة الضعيفة عند (1630Cm^{-1}) فهي موافقة لإهتزاز مجموعة الكربونيل ($\text{C}=\text{O}$) في أحماض الكربولسيلية والكيونات أو الألهيدات ، او الاربطة ($\text{C}=\text{C}$) العطرية .

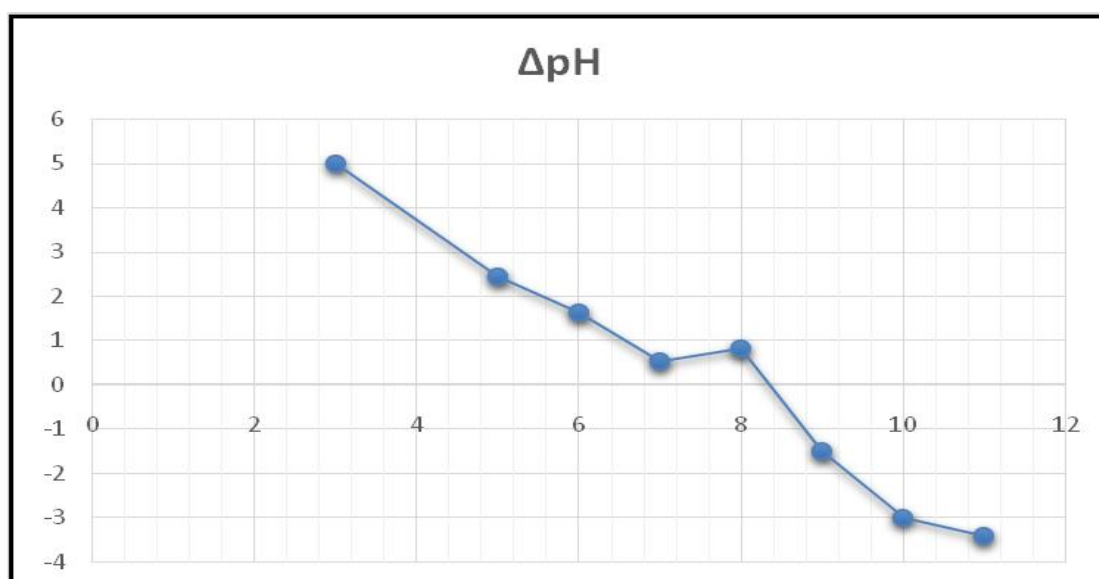
اما القمة القوية الحادة عند الإمتصاص (981Cm^{-1}) تدل على وجود الرابطة (O-Al) ، في حين ان الموجة الظاهرة عند ($510-794\text{Cm}^{-1}$) تدل على الرابطة (C-X) لمركب كلور عضوي. والجدول يلخص ما تم ذكره سابقا.

(1 -) أهم المجموعات والروابط الكيميائية المميزة لطين III الجدول

الوظيفة	نوع الرابطة	شدة الإشارة	الطول الموجي
مركب كلور عضوي	C-X	متوسطة	510-794
إيليت	O-Al	قوية	981
عطرية أو أحماض كربوكسيلية	C=O or C=C	ضعيفة	1630
ألكين	C≡C or C≡O	ضعيفة	2104
كحولات أو فينولات	O-H	ضعيفة	3607

3-1-دراسة شحنة السطح : (phzc)

الهدف من هذه الدراسة هو معرفة شحنة السطح الطين ونوع القوى الكهروستاتيكية متواجدة على السطح .



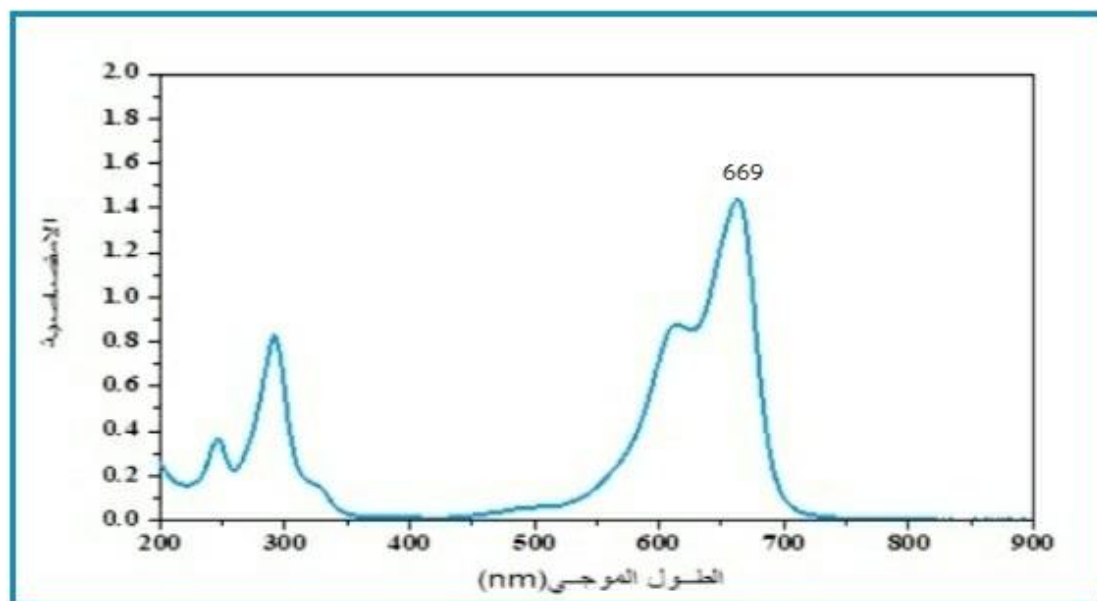
الشكل (3-III) : تغير مجال ph

تم دراسة شحنة سطح الطين بتتبع $\Delta pH = f(pH)$ الشكل (III-3) لتقييم حالة سطح الطين ، حيث كانت قيمة pH_{pzc} هي 8,5 ، فعند pH محلول أقل من pH_{pzc} (وسط حامضي) تشير في هذه الحالة إلى أن الطين يمتاز بالأصبغة الأنيونية (MO) يحدث تجاذب ، اما عندما تزداد قيمة pH للمحلول عن pH_{pzc} (الوسط القاعدي) ، يكتسب سطح الطين شحنة سالبة ، حيث نلاحظ إزالة عالية لصبغة (BM) ، ذلك بسبب تنافر بين ايونات صبغة وايونات OH^- الموجودة في المحلول ، نتيجة لذلك تسبب في جذب إلكتروناتاتيكي قوي بين شحنة السطح السالبة وكاتيونات الصبغة BM.

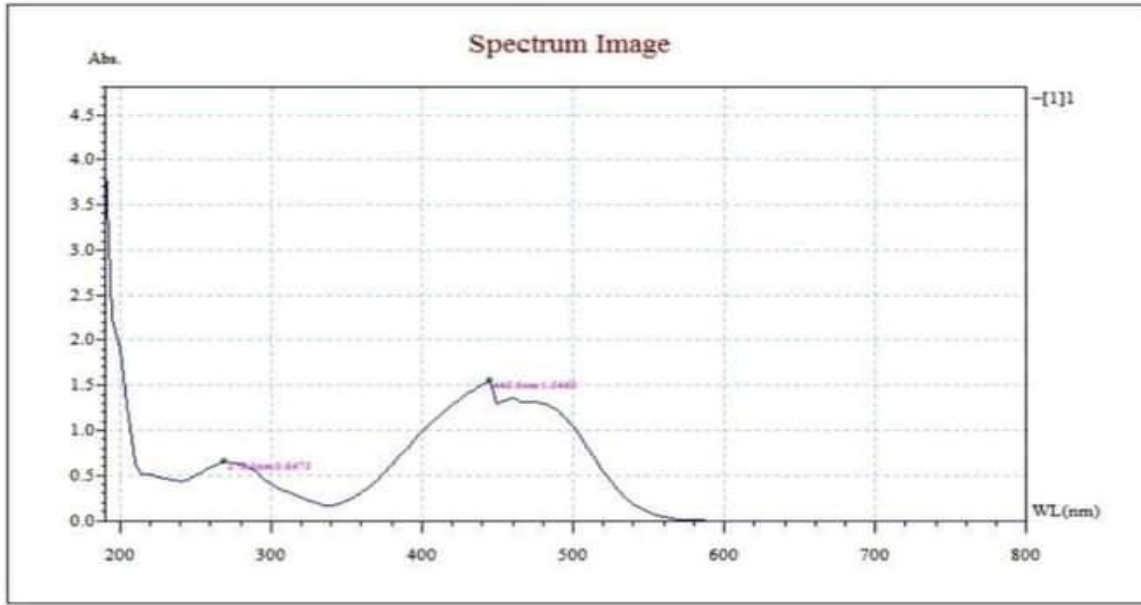
2-المعالجة :

1-2- تحديد خصائص الطيفية وإنشاء منحنيات المعايرة لصبغتي MO و MB بواسطة مطيافية ال UV-visible :

تم إجراء تحليل طيفي لصبغتي MO و MB بواسطة جهاز UV-visible وتم الحصول على الطيفين الموضحين في الشكلين (III-4) (III-5) :



(4 -) : طيف الامتصاصية لصبغة أزرق المثلين. III الشكل)



(5-) طيف الامتصاص لصبغة مثيل البرتقالي. الشكل III ()

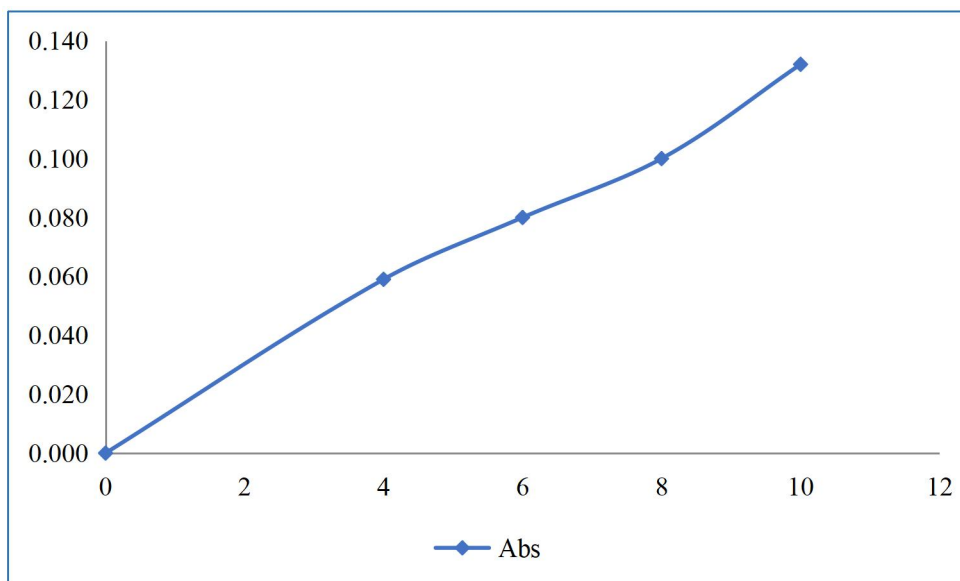
من خلال هذه المنحنيات نلاحظ أن قيم λ_{max} من أجل صبغتي MO و MB هي 466nm و 669nm على الترتيب .

2-2- منحني المعايرة الشاهد لصبغتي :

تم إنشاء منحنيات المعايرة للصبغتين بإستعمال محاليل مخففة محضرة بدقة عالية . بتطبيق λ_{max} المحددة سابقا من أجل كل صبغة ، تم تحليل عينات المحاليل بالترتيب تصاعديا ورسم منحنيين خطيين $Abs=f(t)$ الموضحين في الشكل (III-6) (III-7):

C_0 (ppm)	0	2	4	6	8	10
Abs	0	0.045	0.059	0.080	0.102	0.132

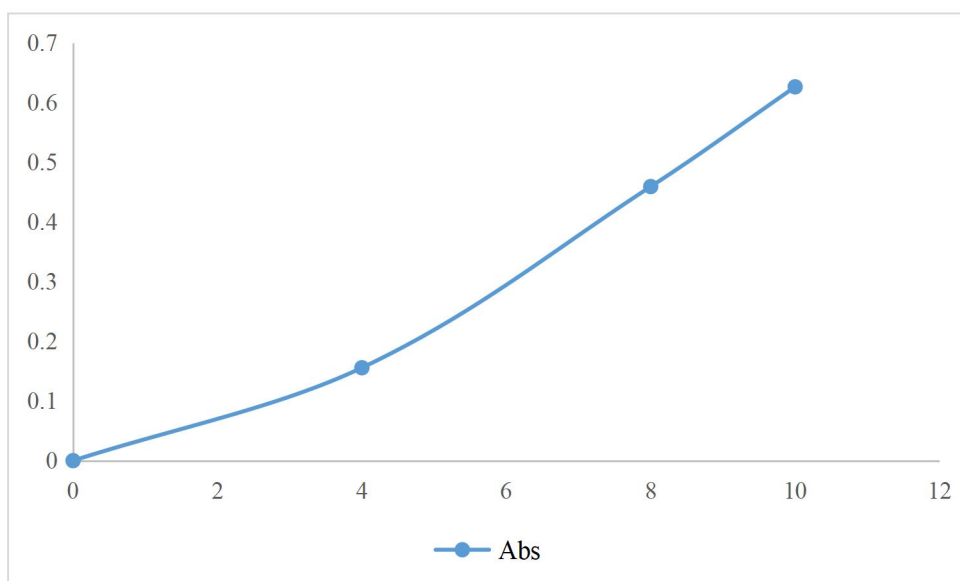
جدول (III-2) : قيم الامتصاصية لصبغة BM



الشكل (III-6): منحنى المعايرة لصبغة BM

C ₀ (ppm)	0	2	4	8	10
Abs	0	0.0894	0.1556	0.4365	0.626

الجدول (III-3) : قيم الامتصاصية لصبغة MO

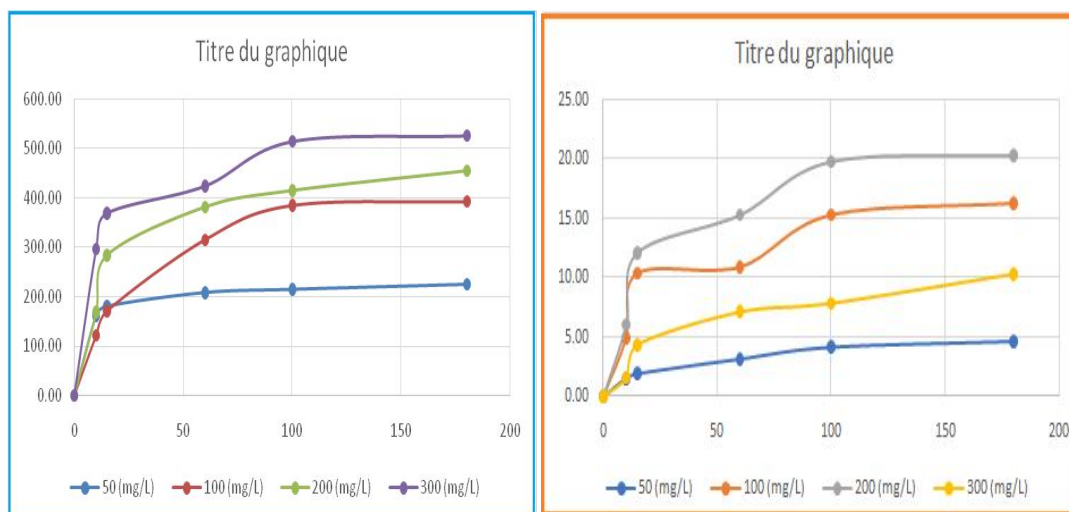


الشكل (III-7): منحنى المعايرة لصبغة MO

3-2- نمذجة إستجابة السطح (RSM):

تم إنجاز عدة تجارب تهدف إلى دراسة العوامل المؤثرة على عملية الإمتزاز (pH ، درجة الحرارة ، زمن التماس ، الكتلة)، وذلك بعد تثبيت الشروط الحديسة للمتغيرات الناتجة عن فحص الكتلة وقد سجلت النتائج المتحصل عليها في الجدولين (2 و3) في قائمة الملاحق.

4-2- دراسة تأثير التركيز بدلالة الزمن:



الشكل (8-III): منحنى تأثير التركيز MB وMO بدلالة الزمن على كمية الممتزة

نلاحظ من الشكل (8-III) ان كمية الممتزة لصبغة MB وMO تزداد بزيادة الزمن ،في بداية كانت كمية الممتزة Q_e لصبغة مرتفعة وتزداد بشكل سريع ويعود ذلك لشغور المواقع الفعالة ، ثم بدأت تتناقص لتتبع المواقع الفعالة على سطح مادة المازة . حيث حددت أفضل كمية للمادة الممتزة لصبغة MB 120.64 mg/g عند تركيز 100 mg/l بزمن 5 min .

اما بالنسبة لمثيل البرتقالي فحددت أفضل كمية للمادة الممتزة عند 1.53 mg/g عند تركيز 50 mg/l بزمن 10 min .

2-5- دراسة إيزوتارم الإمتزاز:

2-5-1- إيزوتارم: Langmuir

هذا النموذج مناسب لوصف إمتزاز أحادي الطبقة على أسطح متجانسة، يعبر عنه بالعلاقة التالية :

$$\frac{ce}{qe} = \frac{1}{KLQm} + \frac{ce}{Qm}$$

حيث:

Ce: تركيز صبغة المتبقي (mg/l).

Qe: كمية الصبغة الممتزة عند التوازن (mg/g).

k_L: ثابت Langmuir (1/mg).

Qm: السعة الأعظمية الممتزة لأحادي الطبقة (mg/g).

R_L: يسمى عامل الفصل .

تشير قيمة R_L إلى نوع الإيزوتارم :

R_L>1: غير مفضل.

R_L=1: خطي.

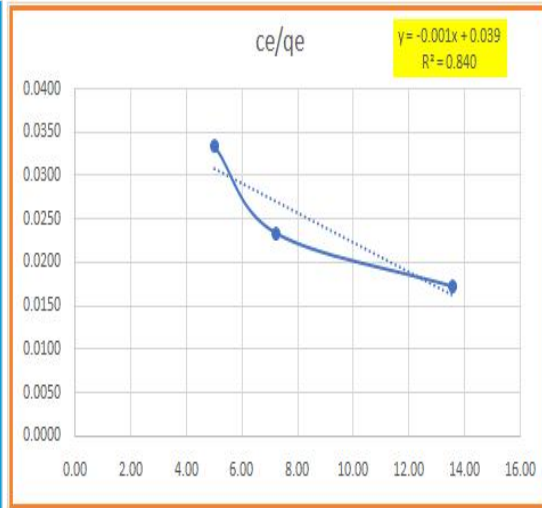
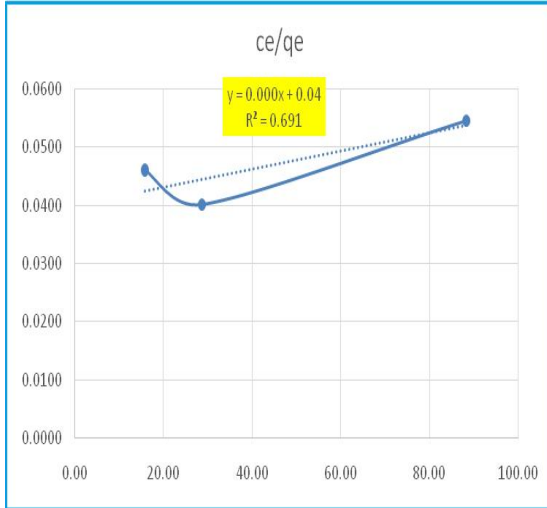
0<R_L<1: مفضل.

R_L=0: غير عكوس.

يعرف ب:

$$Rl = \frac{1}{1 + KL \cdot C0}$$

C₀: تركيز الإبتدائي لصبغة (mg/g)

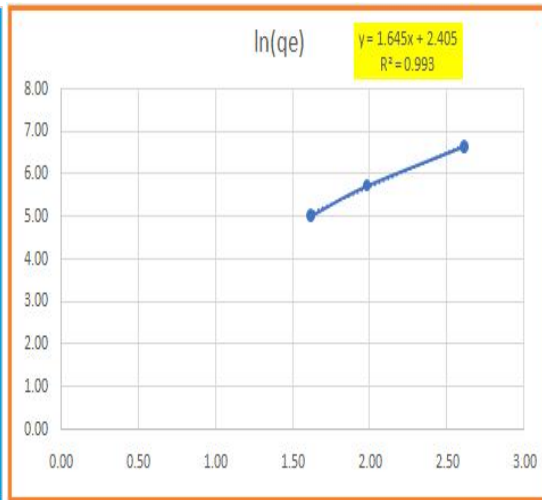
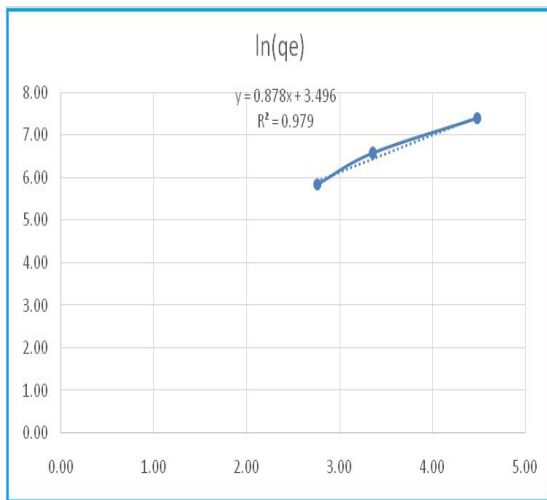


الشكل (III - 9) : إيزوتارم Langmuir الإمتزاز لصبغة MB وMO

إيزوتارم -2-5-2-Freundlich:

هذا النموذج مناسب لوصف الامتزاز المتعدد الطبقات أن سطح المادة المازة غير متجانس ويمكن نمذجته في المعادلة التالية: [60]

$$\ln(q_e) = \ln K + \frac{1}{n} \ln(C_e)$$



الشكل (III - 10) : إيزوتارم Freundlich الإمتزاز لصبغة MB وMO

الجدول (III-4): معاملات النمذجة إيزوتارم لصبغتي MB و MO على الطين

Adsorption isotherm	Parameter	MB	MO
Langmuir	$Q_{max}(mg/g)$	1617.651	788.065
	$Ka(L/mg)$	0.0506	0.246
	R^2	0.691	0.840
Freundlich	$K_f(mg/g)(L/mg)$	32.98	11.07
	N	1.13	0.60
	R^2	0.979	0.993

من خلال النتائج المتحصل عليها في الجدول (III-4) يتضح ان إيزوتارم إمتزاز صبغتي MB و MO على الطين يتبعان إيزوتارم فرنديش أفضل من لانجمير نظرا لارتفاع قيمة معامل الارتباط $R^2=0,99, R^2=0.97$ ، وتشير هذه النتيجة إلى ان الإمتزاز حدث على أسطح غير متجانسة من خلال تغطية متعددة الطبقات .

2-6- الدراسة ترموديناميكية الإمتزاز للصبغتين :

إن الدراسة الترموديناميكية أهمية كبيرة جدا ، ذلك لأنها تعطي معلومات مهمة عن طبيعة عملية الإمتزاز، كما تساهم في تفسير تأثير درجة الحرارة بشكل أفضل ، كما تطلعنا على معاملات الترموديناميكية منها: الطاقة جيبس (ΔG) ، التغير في والانتروبي (ΔS) ، الأنتالبي (ΔH) ، باستعمال المعادلات التالية :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = - RT \cdot \ln K_d$$

وبمطابقة المعادلتين نتحصل على المعادلة Van Hoff التالية:

$$K_d = \frac{C_e}{Q_e}$$

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

حيث :

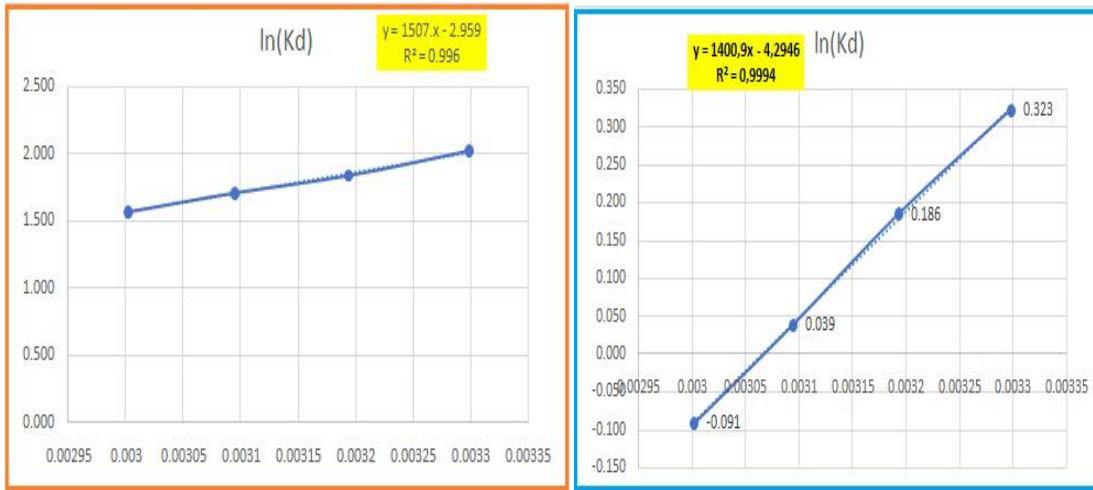
R: ثابت الغازات المثالي (8.314j/mol.K°)

T: درجة الحرارة المطلقة (k°)

K_d: معامل توزيع للإمتزاز .

نرسم منحني $\ln K_d$ كدالة ل (1/T) الشكل (III - 12) تم الحصول على العوامل

الترموديناميكية الملخصة في الجدولين (III - 4)



الشكل (III - 11): الدراسة ترموديناميكية الإمتزاز لصبغتي MB و MO على الطين

الجدول (III - 5): معاملات الترموديناميكية لامتزاز لصبغتي MB و MO على الطين

	ΔH (Kj/mol)	ΔG (Kj/mol)	ΔS (Kj/mol)	T(K)
MB	-11.65	-0.81	-0.036	303.15
		-0.48	-0.036	313.15
		-0.11	-0.036	323.15
		0.25	-0.036	333.15
MO	12.53	-5.09	0.058	303.15
		-4.78	0.055	313.15
		-4.59	0.053	323.15
		-4.34	0.051	333.15

من خلال النتائج المسجلة في الجدولين أعلاه نلاحظ أن متوسط التغير في الطاقة الحرة بالنسبة لـ MB ($\Delta G = -0.29$) سالبة مما تشير إلى أن عملية الإمتزاز المدروسة تلقائية وان المادة الممتازة تتمتع بقدرة امتصاص عالية [61]، ووجد أن قيم تغير في انتروبي ΔS ضعيفة وسالبة وذلك راجع إلى زيادة الغير منتظمة في الإمتزاز العشوائي لصبغة على السطح الماز، كما نلاحظ أن قيمة الأنتالبية ΔH سالبة فهذا يعني ان التفاعل ناشر للحرارة . من أجل الصبغة MO نلاحظ أن قيمة ΔH موجبة وهذا يعني ان إمتزاز هذه الصبغة على سطح ماز ماص للحرارة ، أي انه يحفز أكثر بزيادة درجة الحرارة. اما قيمة ΔS الموجبة تعكس التقرب ولو ضعيف بين مادة المازة وصبغة [62][63].

خلاصة عامة

تكمن غايتنا من هذا العمل من دراسة إمتزاز إزالة صبغة الميثيل البرتقالي والأزرق المثلين من المحاليل المائية باستخدام أحد الموارد الصحراوية المهمة المتمثل في الطين المعدني المحلي ، حيث تعتمد هذه الطريقة على إمتزاز الصبغة على الطين، ومن المعروف أن كفاءة عملية الإمتزاز تعتمد على خواص كلا من السطح الماز والمادة الممتزة.

مع العلم أن مادة الطين هي مادة اكتشفت منذ العصور القديمة جدا نظرا لأهميتها واستخداماتها العديدة ، بالإضافة إلى أنه كان يستخدم الطين في تصفية وتنقية المياه من الملوثات والتربة قديما حيث أنه كان يتم خلط المياه الملوثة مع الطين وتركه حتى يهدأ وبالتالي تترسب الشوائب في الأسفل مع الطين ويبقى الماء النقي فوقا.

- كمرحلة أولية تم فصل المعادن الطينية للحصول على حبيبات يصل قطرها إلى (2µm)، ثم تطرقنا إلى عملية إمتزاز الصبغة على الطين وفق تأثيرات عوامل الإمتزاز (تركيز الصبغة، زمن ، درجة الحرارة (وتم قياس الامتصاصية بجهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية pH التماس، الكتلة .

ان إيزوتارم إمتزاز صبغتي MB و MO على الطين يتبعان إيزوتارم فراندليش أفضل من لانجمير نظرا لارتفاع قيمة معامل الارتباط $R^2=0,99$ ، $R^2=0.97$ ، وتشير هذه النتيجة إلى ان الإمتزاز حدث على أسطح غير متجانسة من خلال تغطية متعددة الطبقات .

بعض التوصيات و الآفاق المستقبلية :

✓ العمل على تحسين خصائص الطين وذلك من خلال دراسة تغيير خصائصه الفيزيوكيميائية بواسطة تنشيطه كيميائيا أو فيزيائيا مما يزيد في سطحه النوعي وبالتالي زيادة في كمية المادة الممتزة .

✓ دراسة أنواع أخرى من الأطيان لها القدرة على إزالة الملوثات العضوية و اللاعضوية من مياه الصرف الصحي، الصناعية، والمستشفيات .

✓ تثمين الموارد الصحراوية واستغلالها من خلال توسيع الدراسة لتشمل مختلف مناطق الجنوب الكبير .

- ✓ استغلال الطين المحلي كونه موردا طبيعيا رخيص الثمن ومتوفر وغير مكلف وله نتائج جيدة في معالجة أملاح المعادن الثقيلة من محاليلها المائية والملونات العضوية أو بعض المواد الأساسية للمبيدات الحشرية ، مع دراسة خواص عملية الامتزاز الترموديناميكية و الحركية .
- ✓ العمل على نمذجة تجارب الامتزاز في العديد من البرامج من أجل ربح الوقت والجهد وللحصول على الشروط المثلى لعمليات الامتزاز في اقل وقت ممكن .
- ✓ إجراء دراسة لمادة ملوثة واحدة مع عدة أنواع طينية لتبيان أي الأنواع أكثر كفاءة في إزالة هذه المادة الملوثة.
- ✓ تنشيط الطين المحلي والعمل به في عمليات الإمتزاز.

المراجع والمصادر

المراجع العربية:

- [1] الدكتور نصر الحابك، 2017، "مدخل إلى كيمياء المياه (تلوث - معالجة - تحليل)"، منشورات المعهد العالي للعلوم التطبيقية و التكنولوجيا.
- [2] كمرشو عباس، 2018، استعمال كربون نشط محضر من مشتقات نخيل التمر (نواة تمر دنقلة نور) في معالجة المياه المستعملة الحضارية. أطروحة محاضرة لنيل شهادة دكتوراه علوم، كيمياء تحليلية ومراقبة المحيط.
- [5] عطية جمال، 2018، إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي باستخدام المعادن الطينية، أطروحة محاضرة لنيل شهادة دكتوراه، كلية الرياضيات وعلوم المادة، جامعة قاصدي مرباح ورقلة .
- [6] محمد مجدي عبد الله واصل، 2004، كيمياء الحفز والسطوح، الطبعة الأولى، القاهرة .
- [7] حقيق نورة و قدوري وحيدة، 2021، إزالة الأصبغة الكاتيونية والأيونية من المحاليل المائية بواسطة الطين الطبيعي، مذكرة لنيل شهادة ماستر في الكيمياء، جامعة قاصدي مرباح ورقلة.
- [8] العابد إبراهيم، 2015، معالجة مياه الصرف الصحي لمنطقة تقرت بواسطة نباتات منقية محلية، أطروحة محاضرة لنيل شهادة دكتوراه، كلية الرياضيات وعلوم المادة، جامعة قاصدي مرباح ورقلة.
- [9] د. حاتم بن محمد الطش، كيمياء السطوح، المحاضرة الثامنة، الإمتزاز، 2019/01/22.
- [17] الزهراء إسماعيل حسن، 2017، التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الامتزاز، بحث مقدم إلى مجلس كلية العلوم، قسم الكيمياء، العراق .
- [39] كاخيا طارق إسماعيل، 2015، الأصبغة العضوية، 31. كولوفوز 2020.
- [43] حازم ناجي مهند، 2009، دراسة إمتزاز صبغة ازرق المثلين من محاليلها المائية باستعمال طين الاتبلاغيت بطريقتي الدفعات وعمود الفصل، مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرف، المجلد الثالث، العدد الثالث
- [44] الزهراء إسماعيل حسن، 2017، التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الامتزاز، بحث مقدم إلى مجلس كلية العلوم، قسم الكيمياء، العراق.
- [46] 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.

[54] حمدي أبو النجا، 2012، مخاطر التلوث البيئي، الطبعة الأولى .

[57] ف.خلفاوي، 2018، تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالكوبالت (CO)، مذكرة ماستر، جامعة حمّة لخضر ، الوادي .

المراجع الأجنبية:

[3]C, Karima,2017, Récupération du chrome hexa valent par de nouveaux procédés chimiques. Thèse doctorat LMD en chimie. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou. Algérie.

[4]T, Smaili ,2009,Adsorption du Bore en solution aqueuse essai de dépollution; mémoire de magister, Université Mentouri Constantine; Département de chimie .

[10]Bouchait Iman, 2018,Essais de dépollution des eaux contaminées par un compose organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants. Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de doctorat .Université 20 aout 1955-Skikda, p17, 18.

[11]Al- martini Fadi,2006, Etude de l'adsorption du pesticide brumai sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse pour l'obtention du grade de doctorat de l'université Poitiers,p29.

[12] Aksas Hamouche,2012, 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 Bougera-Boumer des, p26,27.

[13] Meddour Fatma,2018, Adsorption du paracétamol par-l'utilisation des différents types d'adsorbants naturels. Thèse de doctorat, Université Med Bougera Boumer des, p31,32.

[14] Kadi Samir,2013, Etude des propriétés structurale, Texturale et application d'une argile locale de type 1:1 traitée thermiquement.

Application à l'adsorption de cd^{2+} et pb^{2+} . Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badais Mostaganem, p 147.

[15] Bêlai ,2017, « Utilisation d'un carbone active préparé à Prater des noyaux de dates locales dense l'épuration des eaux usées urbaines influence de la variété de dattes, » P. dissertation, Thèse de Doctorat, Faculté des sciences appliqués, Université Kadi Mer bah Ouargla.

[16] Mekhalif.F,2009, « Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement.

[18] Papenfuhs. T,1976, "Mixtures of azo methane and diazomethane Pigment", Chem .Abst.,Vol.84.

[19] ATTOUTI Salim ,2013, Activation de deux Algues Méditerranéennes par diverses Méthodes pour l'élimination de colorants , thèse de doctorat, Université Abd Hamid ibn badis – Mostaganem.

[20] Bentahar.Y,2016, Caractérisation de physico-chimique des argiles marocaines :application a l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse ,thèse de doctorat, Université de nice-Sophia anti police p22.

[21] Khan.H,2010, Advanced Oxidative Decolonisation of Red CI-5B:Effects of Dye Concentration , process optimization and reaction kinetics , polish J, of environ stud .Vol. 19, 83-92.

[22] Alili.N,Larbi.D,2019, Valorisation des déchets de la pomme de terre en vue de leur utilisation dans l'élimination du bleu de méthylène présent en solution aqueuse, Diplôme de Master , Université'AkliMohamdOulhadj-Bouira,p23.

[23] Belaribi .K,Djeddi.L,2018,Etude de la faisabilité d'élimination du colorant « bleu de méthylène » en solution aqueuse par ceratias matériaux d'origine naturelle , Diplôme de Master, Université' AKli Mohand Oulhadj –Brouira ,p6.

[24] Ouari.W,2017, Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs a base d'argile commerciale K10modifiee , Diplôme de Master, université de Tlemcen .p5.

[25] Kifuani.m.K ,2018, Adsorption d'un colorant basique ,blue de méthylène, on solution aqueuse ,sur un bio adsorbant issu de déchets agricoles de cucumeropsis manni noud in .Vol.12No.1.558-575.

[26] Belbachir Ihssan, 2018, Modification de Bentonite de Maghnia et applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds thèse de doctorat chimie analytique et environnement ,université Abou-BEKR BELKAID-Tlemcen .

[27] Benamar Makhoukh, Belbachir Ihssan, 21 march 2017 , Adsorption of bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions ,article in press journal of the Taiwan institute of chemical engineers.

[28] Sakhri.S,2019, Exploitation des propriétés adsorbâtes de la vermiculite dans le domaine de traitement des eaux , Diplôme de Master Université Mohamed Boudiaf –Msila, p9.

[29] Ouldmoumna.M.A, 2013, Etude de la bi sorption de certains colorants basique , thèse de doctorat, Université Abd Hamid ibn badis – Mostaganem, p11.

[30]Amrouche .M.S,Arouri .T,2013, Adsorption des colorants textiles sur le minerai du phosphate noir de kef Es sennon (Tébessa. Aléria),Diplôme de Master, Université Abderrahmane Mira-Bejaia ,p8.

[31] Reguardati.S ,Barthe.W ,2012,Enseignants de physique –chimie, lés colorants organique utilises en teinturerie : aspect physico-chimiques.

[32]Rafatullah.M,Sulaiman.O,Hashim.R,Ahmad.A,2010,jornalof hazardous Materials ,1771p70-80.

[33]Singh.H, Chauhan.G,Jain .A.K, Sharma .S.K,2017,Jornal of Environmental chemica engineering ,5, p122-135.

-
- [34] Stoltek.M,Vieth.M ,2001, Acta Endose .31(2) 125-130,.
- [35]J.J,2000, le frère . «Transfusion sanguine :Une approche sécuritaire » .Jhon Libbey Euro texte .
- [36] Tebessi.S,Hafsi.S,2011, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif.
- [37] Bouzza faiza ,2019, Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose , thèse de doctorat, université Abou Bekr Belkaid –tlemcen.
- [38] Tir .M ,Kadri. S ,2018,Elimination du colorant (Méthyle orange)par les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs),(Academic Master Certificat ,université Echahid Hamma Lakhdar , faculté de la technologie) .
- [40] Sabnis. R,2010, Handbook of biological dyes and stains :synthesis and industrial applications .John Wiley &Sons.
- [41] Kaur .A,2020,Investigation of azo-bond cleavage in Methyl orange and direct yellow 12 using soybean peroxides (Doctoral dissertation ,university of Windsor –canda.
- [42] Bouanimba.N, 2019, Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organiques en solution aqueuse ,(magister certificat, université mentouri –Constantine, faculté des sciences).
- [45]F.Hernot,2016, L'argile son utilisation a l'officine. Thèse de Doctorat .
- [47] L. Ai, L. Li ,2013, Efficient removal of organic dyes from aqueous solution with ecofriendly biomass-derived carbon@montmorillonite nanocomposites by one-step hydrothermal process , Chemical Engineering Journal 223- 688–695.

[48]Bouazza Faiza,2012, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Diplôme de magister, Chimie inorganique et environnement. Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen.

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

[50]F.Hernot,2016 , L'argile son utilisation a l'officine. Thèse de Doctorat .

[51]Choufa, Nassima ;2012, Epuration des eaux usées : l'élimination des micropolluants. Thèse de Magister. Souk Ahras : Université Mohammed Chérif Messaadia.

[52] Y.Gerasimov ,1974,Physical Chemistry,Vol.1,Mir Publishers, Moscow .

[53] T. Daoud,2007, Biosorption Simultanée du plomb et du Fer sur une Biomasse Mort (la Streptomycesrimosus) . Thèse de Magister, Ecole nationale Polytechnique El – Harrch – Alger.

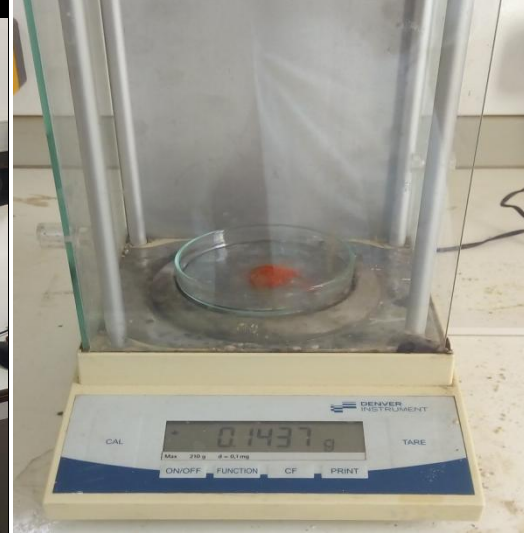
[55] Regina O. Ajemba,2012, Modification of the physico-chemical properties of udi clay mineral to enhance its adsorptive capacity. Department of Chemical Engineering .NnamdiAzikiwe University.P. M. B. 5025, Awka, Anambra. Nigeria.

[56]D.Atia,A.Bebba,L.Haddad,A.Zobeidi,2018,Eilimination of organic pollutants wastewater by illite-kaolinite Local clay from south –east of Algeria e Tecnica Vitivinico la,33(7),17-18 .

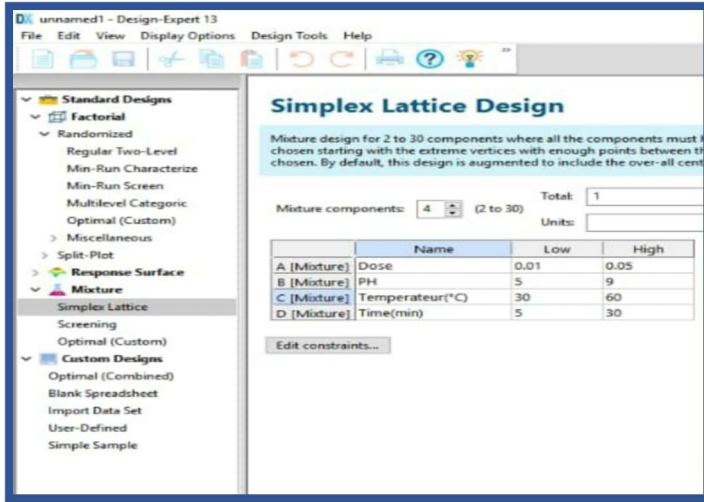
[58]Yassine Bentahar,2016,“ Caractérisation Physio –chimique des argiles marocains :Application a l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationique en solution aqueuse ” ,docteur, Université de Nice –Sophia Antipolis.

-
- [59] Rouessac.F, Rouessac.A, 2004, Analyse chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes ,6^{ème} édition ,Dunod, paris ,France .
- [60] Wang ,2005, et al .“Unburned carbon as a low –Cost adsorbent and , for S treatment of metylen blue –containing wastewater ,Journal of Colloid interface Science 292,336-343.
- [61] Wang .X, Chen.C, 2009, Nanotechnology application in metal ion adsorption . from Heavy Metals in the Environment –CRC.p: 155-200.
- [62] Sartape A.S ,Patil S.K, Salunkhe S.T, Kolekar S.S, 2015, Mahogany fruit shell : a new low –Cost adsorbent for removal of metylen blue dye from aqueous solution .Desalination water Treat.53(1) 99-108.
- [63] Vieira S.S, Magriotis Z.M,Santos N.A.V, Cardose M.D.G ,Saczka A.A,2012,,Macauba palm (Acrocomia aculeate) cake from biodiesel processing: An efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes. Chem.Eng .j.183:152-161.

الملاحق



جهاز الأشعة فوق البنفسجية - المرئية - Visible UV ميزان إلكتروني حساس



برنامج منهجية سطح الإستجابة (RSM)

جهاز الرج والتسخين

الجدول:

❖ جدول -1- دراسة شحنة السطح

pH	3	5	7	8	9	10	11
Δ pH	5	2.44	0.52	0.81	-1.51	-3	-3.43

❖ جدول -2- النتائج التجريبية لنموذج إستجابة السطح لصبغة

A :Dosage(g) B: Ph	B:Ph	C:Temperature (°C)	D :Time (min)	Abs	Ce	R%
0.05	7	60	17.5	0.677	60.431	39.569
0.03	7	30	5	0.950	85.450	14.550
0.03	9	45	5	0.960	86.404	13.596
0.05	7	45	30	0.456	40.202	59.798
0.03	7	60	5	0.930	83.688	16.312
0.03	9	30	17.5	0.303	26.110	73.890
0.03	5	45	30	1.031	92.917	7.083
0.05	7	45	5	0.905	81.394	18.606
0.01	7	30	17.5	1.093	98.642	1.358
0.03	7	45	17.5	1.000	90.073	9.927
0.05	5	45	17.5	0.887	79.734	20.266
0.05	9	45	17.5	0.073	5.000	95.000
0.03	5	45	5	0.806	72.303	27.697
0.03	7	30	30	0.901	80.991	19.009
0.03	9	45	17.5	0.330	28.624	71.376
0.03	7	45	17.5	0.941	84.651	15.349
0.01	7	45	30	0.790	70.835	29.165
0.03	7	45	17.5	0.677	60.394	39.606
0.03	7	60	5	0.876	78.697	21.303
0.03	9	60	17.5	0.809	72.587	27.413
0.03	5	30	17.5	1.005	90.486	9.514
0.01	7	45	5	0.909	81.743	18.257
0.01	9	45	17.5	0.033	1.339	98.661
0.01	5	45	17.5	0.987	88.881	11.119
0.03	5	60	17.5	0.991	89.239	10.761
0.05	7	30	17.5	1.094	98.688	1.312
0.01	7	60	17.5	0.946	85.138	14.862
0.03	7	45	17.5	1.093	98.624	1.376

❖ جدول -3- النتائج التجريبية لنموذج إستجابة السطح لصبغة

A :Dosage(g)	B:Ph	C:Temperature (°C)	D :Time (min)	Abs	Ce	R%
0.03	7	30	5	1.714	26.486	73.514
0.03	7	45	17.5	1.102	17.445	82.555
0.03	7	45	17.5	1.485	23.109	76.891
0.03	7	45	17.5	1.931	29.688	70.312

❖ جدول-4- دراسة تغير التركيز لصبغة أزرق الميثيلين

Time	50 (mg/L)	100 (mg/L)	200 (mg/L)	300 (mg/L)
0	0.00	0.00	0.00	0.00
10	161.48	120.64	167.95	294.87
15	180.75	170.64	283.33	367.95
60	208.27	314.23	380.77	423.08
100	214.69	383.46	414.10	512.82
180	224.78	391.15	453.85	524.36

❖ جدول-5- دراسة تغير التركيز لصبغة الميثيل البرتقالي

Time	50 (mg/L)	100 (mg/L)	200 (mg/L)	300 (mg/L)
0	0.00	0.00	0.00	0.00
10	1.53	4.97	6.06	1.58
15	1.92	10.39	12.11	4.38
60	3.15	10.93	15.31	7.14
100	4.14	15.31	19.79	7.88
180	4.63	16.30	20.33	10.34

❖ جدول-6- دراسة حركية الإمتزاز لأزرق الميثيلين

Time (min)	Dosage(g)	Initial Abs	Final Abs	Initial concentration, Co (mg/L)	Final reading, Ce (mg/L)	Colour removal, CR (%)	Qt (mg/g)
0	0.01	1.82	1.82	0.0000	0.0000	0.0000	0.00
10	0.01	1.82	1.59	229.0513	199.5641	12.6374	294.87
15	0.01	1.82	1.533	229.0513	192.2564	15.7692	367.95
60	0.01	1.82	1.49	229.0513	186.7436	18.1319	423.08
100	0.01	1.82	1.42	229.0513	177.7692	21.9780	512.82

180	0.01	1.82	1.411	229.0513	176.6154	22.4725	524.36
-----	------	------	-------	----------	----------	---------	--------

❖ جدول-7- دراسة حركية الإمتزاز للمثيل البرتقالي

Time (min)	Dosage(g)	Initial Abs	Final Abs	Initial concentration, Co (mg/L)	Final reading, Ce (mg/L)	Colour removal, CR (%)	Qt (mg/g)
0	0.03	0.32	0.32	0.0000	0.0000	0.0000	0.00
10	0.03	0.32	0.288	5.8996	5.4269	10.0000	1.58
15	0.03	0.32	0.231	5.8996	4.5849	27.8125	4.38
60	0.03	0.32	0.175	5.8996	3.7578	45.3125	7.14
100	0.03	0.32	0.16	5.8996	3.5362	50.0000	7.88
180	0.03	0.32	0.11	5.8996	2.7976	65.6250	10.34

جدول-8 - ترموديناميكية الامتزاز لصبغة أزرق المثلين

1/T	ln(Kd)
0.0032987	0.323
0.0031934	0.186
0.0030945	0.039
0.0030017	-0.091

جدول-9 - ترموديناميكية الامتزاز لصبغة المثيل البرتقالي

1/T	ln(Kd)
0.0032987	2.021
0.0031934	1.837
0.0030945	1.709
0.0030017	1.567

الملخص بالعربية:

تم في هذا العمل دراسة قابلية الطين المحلي لمنطقة تقرت كمادة لإمتزاز بعض الأصباغ الملوثة في محاليلها المائية ، في البداية تمت تنقية الطين لأجل الحصول على معادن طينية ذات أقطار ($2\mu\text{m}$) فما أقل ، استعملت صبغتي أزرق المثلين والمثيل البرتقالي كمثال من الملوثات مع دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية له بواسطة التحليل التجريبية (IRFT، MEB) ومناقشة تأثير العوامل على ظاهرة الإمتزاز (الكتلة ، درجة الحرارة، التركيز ، درجة الحموضة ، زمن التماس) ومع استعمال نموذج إستجابة السطح RSM.

الكلمات المفتاحية : الطين المحلي، الإمتزاز، أزرق المثلين ، برتقالي المثيل ، RSM.

Résumé :

Dans ce travail, la capacité de l'argile locale de la région de Touggourt a été étudiée comme matériau à adsorber certains colorants polluants dans leurs solutions aqueuses. Dans un premier temps, l'argile a été purifiée afin d'obtenir des minéraux argileux de diamètres (μm^2) ou inférieurs. a utilisé les colorants bleu de méthylène et orange de méthyle comme exemples de polluants, tout en étudiant leurs propriétés physico-chimiques, à travers des analyses expérimentales (IRFT, MEB) et en discutant de l'effet de facteurs sur le phénomène d'adsorption (masse, température, concentration, pH, contact temps) et en utilisant le modèle de réponse de surface RSM.

Mots clés : argile locale, adsorption, bleu de méthylène, orange de méthyle, RSM.