رقم الترتيب:.....
رقم التسلسل:.....

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم: الكيمياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة
تخصص: كيمياء عضوية

من إعداد:
نور الهدى حبيب
الشيماء مصباحي
جهاد نيد

الموضوع

امتزاز الأصبغة الكاتيونية من المحاليل المائية باستعمال الطحالب الخضراء المحسنة بالطين

نوقشت يوم:2022/06/14

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

نغموش نصر صالح	أستاذ محاضر(ب)	رئيسا	جامعة الوادي
ربيعي عبد الكريم	أستاذ محاضر(أ)	ممتحنا	جامعة الوادي
عطية جمال	أستاذ محاضر(أ)	مؤطرا	جامعة الوادي

الموسم الجامعي:2022/2021

بسم الله الرحمن الرحيم

شكر وتقدير

نحمد الله عز وجل الذي وفقنا في إتمام هذا البحث العلمي والذي ألهمنا الصحة والعافية والعزيمة.

فالحمد لله حمدا كثيرا

نتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى الدكتور "عطية جمال" و الأستاذ " زبيدي عمار " على كل من قدموه لنا من توجيهات ومعلومات قيمة ساهمت في إثراء موضوع دراستنا في جوانبها المختلفة، كما نتقدم بجزيل الشكر لكل من الدكتور رئيس اللجنة نعموش نصر صالح والأستاذ المناقش ربيعي عبد الكريم كما نتقدم بجزيل الشكر لكل من الأستاذ رغيوة عبد الله والأستاذ ميموني مراد.

كما نتقدم بجزيل الشكر لكل من ساعدنا في هذا المشوار ونخص بالذكر الأستاذة حفيضة ترعة والمخبريات كريمة وكنزة.

وفي الأخير نشكر كل من ساهم في هذا العمل سواء من قريب أو بعيد حتى ولو بكلمة طيبة أو إبتسامة.

الإهداء

ما أجمل أن يجود المرء بأغلى ما لديه والأجمل أن يهدي الغالي للأغلى.

هي ذي ثمرة جهدي أجنيها اليوم هي هدية أهديها إلى:

والدي الغالي حفظه الله.

أمي العزيزة أطال الله عمرها.

جميع أخوتي وأخواتي وأصدقائي

وإلى من ساندني في إنجاز هذا العمل.

نور الهدى حبيب

الإهداء

الحمد لله وكفى والصلاة على الحبيب المصطفى وأهله ومن وفى أما بعد:

الحمد لله الذي وفقنا لتثمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بمذكرتنا أتقدم بإهداء ثمرة جهدي المتواضع هذا:

إلى أغلى الحبايب أمي الحبيبة رحمها الله وأسكنها فسيح جناته.

إلى من أحمل أسمه بكل إفتخار أبي الغالي أطال الله في عمره.

إلى من حبهم يجري في عروقي أخواتي وأخي و إبنة أختي أطال الله في عمرهم.

إلى كل أقاربي وإلى كل رفقاء الدراسة.

الشيماء مصباحي

الإهداء

إلى مدرستي الأولى في الحياة.

إلى سبب وجودي في الدنيا.

إلى نبع الحب والحنان أمي أطال الله في عمرها.

إلى من علمني النجاح والصبر.

إلى من شجعني على المثابرة طول عمري والدي العزيز حفظه الله ورعاه.

إلى من أعتمد عليهم في كل صغيرة وكبيرة أخوتي وأخواتي.

إلى كل من ساهم في إنجاز هذا العمل وإتمامه من الأساتذة ومشرفين ومؤطرين وكل

من ساعدنا من قريب أو بعيد ولو بدعم معنوي.... نهدي هذه الرسالة.

جهاد نيد

قائمة الأشكال

قائمة الأشكال

الشكل (I-1): رسم تخطيطي يوضح الامتزاز. 4

الشكل (I-2): رسم تخطيطي يوضح خطوات آلية الامتزاز. 7

الشكل (I-3): ايزوتارم الامتزاز بتصنيف GILES. 10

الشكل (I-4): إيزوتارم الامتزاز بتصنيف Brunauer..... 11

الشكل (I-5): امتزاز أحادي الطبقة..... 12

الشكل (I-6): امتزاز متعدد الطبقات..... 13

الشكل (I-7): طبقة رباعي الوجوه..... 17

الشكل (I-8): طبقة ثماني الوجوه. 17

الشكل (I-9): هيكل معدني من نوع1/1:معدن الكاولينيت..... 18

الشكل (I-10): هيكل من النوع المعدني 1/2: حالة ILLite. 19

الشكل (I-11): البنية البلورية لمعدن الكلوريت. 19

الشكل (II-1): مخطط يوضح موقع الطحالب في المملكة النباتية. 28

الشكل(III-1): الموقع الجغرافي لعينة الطين..... 35

الشكل (III-2): خطوات المرحلة الآولى لتنقية الطين..... 37

الشكل (III-3): خطوات المرحلة الثانية لتصفية الطين..... 39

الشكل (III-4): خطوات تنشيط الطحالب الخضراء. 40

الشكل (III-5): خطوات تحسين الطحالب الخضراء بالطين. 41

الشكل (III-6): رسم توضيحي لقانون براغ يوضح المسافة بين المستويين..... 42

الشكل (III-7): رسم تخطيطي يوضح مطيافية الشعة تحت الحمراء. 43

الشكل (III-8): محاليل مختلفة التراكيز لتحديد المنحنى الشاهد. 44

الشكل (III-9): جهاز الأشعة فوق البنفسجية –المرئية $\boldsymbol{UV - Visible}$ 45

الشكل (III-10): خطوات نمذجة إستجابة السطح RSM. 47

الشكل (III-11): مرحلة دراسة شحنة الطين. 50

الشكل (IV-1): طيف حيود الأشعة السينية الطحالب الخضراء المحسنة بالطين..... 54

الشكل (IV-2): مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورية(FT-IR) للعينات الطين(a) والطحالب الخضراء (b)..... 55

الشكل (IV-3): مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورية (FT-IR) للعينة الطحالب الخضراء المحسنة قبل وبعد عملية الامتزاز..... 55

الشكل (IV-4): صورة التحليل المجهري MEB لعينة الطحالب الخضراء. 56
الشكل (IV-5): تحليل EDS لعينة الطحالب الخضراء..... 56
الشكل (IV-6): صورة التحليل المجهري MEB لعينة الطحالب الخضراء المحسنة بالطين قبل(A)
وبعد الامتزاز(B)..... 57
الشكل (IV-7): تحليل EDS لعينة الطحالب الخضراء المحسنة بالطين..... 58
الشكل(IV-8): تحليل EDS لعينة الطحالب الخضراء المحسنة بعد عملية الامتزاز..... 58
الشكل (IV-9): منحنى تغير مجال pH..... 59
الشكل(IV-10): منحى طيف الإمتصاصية لصبغة أزرق المثيلين..... 60
الشكل (IV-11): منحنى المعايرة لصبغة أزرق المثيلين. 60
الشكل(IV -12-أ): مخطط الاحتمالية العادية للمخلفات لنموذج BBD..... 62
الشكل (IV-12-ب): مخطط للعلاقة بين القيم المتوقعة والفعلية لإزالة صبغة (BM%)..... 62
الشكل(IV-13): منحنى تغير التركيز بدلالة الزمن على الكمية الممتزة. 63
الشكل(IV-14): ترموديناميكية صبغة أزرق المثيلين على الطحالب الخضراء المحسنة. 65

قائمة الجداول

قائمة الجداول

جدول(I-1): مقارنة بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي. 6
جدول (II-1): التصنيف حسب الإستعمال..... 25
جدول (II-2): التصنيف الكيميائي. 25
جدول (II-3): خصائص أزرق المثيلين. 26
جدول (II-4): يوضح أنواع الطحالب..... 28
جدول (IV-1): نتائج EDS لعينة الطحالب الخضراء. 56
جدول (IV-2): نتائج EDS لعينة الطحالب الخضراء المحسنة بالطين..... 57
جدول (IV-3): نتائج EDS لعينة الطحالب الخضراءالمحسن بعد عملية الامتزاز. 58
جدول (IV-4): قيم الإمتصاصية لصبغة BM..... 60
جدول (IV-5): نتائج الدراسة الحركية للامتزاز..... 64
جدول (IV-6): نتائج ترموديناميكية صبغة أزرق المثيلين على الطحالب الخضراء المحسنة. 65
جدول (IV-6): نتائج إيزوتارم الامتزاز لصبغة BM على الطحالب المحسنة..... 66
جدول (IV-7): مقارنة q_{max} لصبغة BM بواسطة الممتزات المختلفة..... 67

قائمة المختصرات

قائمة المختصرات

الرموز	المصطلح باللغة الأجنبية	المصطلح باللغة العربية
BM	BLeu de MéthyLène	أزرق الميثلين
ΔG°	VariabLe d’energie Libre standard de Gibbs	التغير في الطاقة الحرة لجيبس
ΔH°	EnthaLpie	التغير في المحتوى الحراري
ΔS°	Entropie	التغير في الأنتروبي
Qe	quantité adsorbée en équiLibre	كمية المادة الممتزة(mg /g)
Ce	concentration à L’équiLibre (finaLe) dans La soLution	تركيز المادة الممتزة عند الإتزان
BET	BRUNAUER, TELLER EMMETT	مقياس مساحة السطح
K_L	La constante de Langmuir Liées à L’adsorption	ثابت التوازن ل Langmuir التجريبي
K*f*	La constante de FreundLich Liée à L’adsorption	ثابت فراندليش
K_1	constantes de vitesse d‘adsorption pour Le pseudo premier ordre	ثابت الحركية من الرتبة الشبه الأولى (min^{-1})
K_2	constantes de vitesse d‘adsorption pour Le pseudo second ordre	ثابت السرعة الحركية الرتبة الشبه الثانية (mg/g.min)
(T)	Tétraédrique	طبقات رباعي الوجوه
(O)	Octaédrique	طبقات ثماني الوجوه
TO	Le feuiLLet est constitué d'une couche octaédrique tétraédrique et d'une couche	صفيحة مكونة من طبقة رباعي الوجوه وآخرى ثمانية الوجوه
TOT	Le feuiLLet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique	صحيفة مكون من طبقتين رباعيات الوجوه تتوسطها طبقة ثماني الوجوه
TOTO	Le feuiLLet est constitué de L'aLternance de feuiLLets T/O/T et de couches octaédriques inter foLiaires	صحيفة مكونة من طبقتين رباعيات الوجوه بينهما طبقة من ثمانية الوجوه وآخرى تحتها
DRX	Diffraction des Rayons X	حيود الأشعة السينة
IRFT	Infrarouge à Transformation de Fourier	الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريية
UV	ULtravioLet-visibLe spectroscopy	مطيافية الضوء المرئي وفوق البنفسجي
MEB	Microscopie éLectronique à baLayage	المجهر الإلكتروني الماسح
BBD	Box Behnken Design	/

فهرس المحتويات

فهرس المحتويات

شكر وتقدير .....

الإهداء .....

قائمة الأشكال..... i

قائمة الجداول..... iii

قائمة المختصرات v

فهرس المحتويات..... vii

الملخص 7

مقدمة 1

الجانب النظري

الفصل الأول: عموميات حول الامتزاز والطين

تمهيد 4

I-1- الامتزاز 4

I-1-1- تعريف الامتزاز..... 4

I-1-2- أنواع الامتزاز..... 5

I-2-1-1- الامتزاز الفيزيائي..... 6

I-2-1-2- الامتزاز الكيميائي..... 6

I-1-3- آلية الامتزاز 6

I-1-4- أهمية الامتزاز..... 7

I-1-5- العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز..... 8

I-1-5-1- العوامل المتعلقة بالماز 8

I-1-5-2- العوامل المتعلقة بالممتز..... 8

I-1-5-3- العوامل المتعلقة بظروف العمل 8

I-1-5-4- إيزوتارم الامتزاز..... 9

I-1-6- تصنيف إيزوتارم الامتزاز 9

I-1-6-1- تصنيفGilles..... 10

I-1-6-2- تصنيف Brunauer وجماعته (تصنيفBET)..... 11

I-1-7- نماذج إيزوتارم الامتزاز..... 12

I-1-7-1- نموذج لانغمير(Langmuir) 12

I-1-7-2- نموذج فراندليش(Freundlich)..... 13

I-1-7-1- نموذج تمكين(Temkin)..... 14
I-1-8- حركية الامتزاز 14
I-1-8-1- نموذج حركية شبه الرتبة الآولى..... 14
I-1-8-2- نموذج حركية شبه الرتبة الثانية..... 15
I-1-9- الدراسة الترموديناميكية..... 15
I-2- الطـين..... 16
I-2-1- تعريف الطين..... 16
I-2-2- مكونات الطين..... 16
I-2-3- المعادن الطينية..... 17
I-2-3-1- بنية المعادن الطينية..... 17
I-2-3-2- تصنيف المعادن الطينية..... 18
I-2-4- خصائص المعادن الطينية..... 19
المراجـع العـربية..... 20
المراجـع الأجـنبية..... 21
الفصل الثاني: عموميات حول أصباغ والطحالب
تمهيد..... 24
II-1- الأصباغ..... 24
II-1-1- تعريف الأصباغ..... 24
II-1-2- تعريف صبغة أزرق المثيلين..... 26
II-1-3- الخصائص الفيزيائية والكيميائية..... 26
II-1-4- مخاطرالأصباغ..... 27
II-1-5- طرق معالجة المياه..... 27
II-2- الطحالب..... 27
II-2-1- تعريف الطحالب..... 27
II-2-2- مواقع الطحالب في المملكة النباتية 27
II-2-3- أنواع الطحالب 28
II-2-4- العوامل المؤثرة على الطحالب..... 29
II-2-5- المشاكل التي تسببها الطحالب في المياه المعالجة 29
II-2-6- أهمية الطحالب..... 30
II-2-7- إستعمالات الطحالب..... 30

II-3- الطحالب الخضراء 30
II-3-1- البيئة والتواجد 30
II-3-2- الصفات المميزة 30
المراجع العربية 31
المراجع الأجنبية 32

الجزء التطبيقي

الفصل الثالث: الأجهزة والطرق

تمهيد 35
III-1- الموقع الجغرافي 35
III-1-1- تصفية وتنقية الطين 36
III-2- الطحالب الخضراء 39
III-2-1- تحضير الطحالب الخضراء 39
III-2-2- تحسين الطحالب الخضراء بالطين 40
III-2-3- تحديد خصائص الطين والطحالب الخضراء 41
III-2-3-1- مبدأ عمل تقنية إنعراج الأشعة السينية 42
III-2-3-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورية 43
III-2-3-3- المجهر الإلكتروني الماسح 43
III-3- تحضير المحاليل 43
III-3-1- تحضير محلول أزرق المثيلين الأم 43
III-3-2- طريقة تحضيرالمحلول 44
III-3-3- تحديد المنحنى المعايرة 44
III-4- الامتزاز بطريقة الدفعات 46
III-4-1- نمذجة بإستعمال برنامج منهجية إستجابة السطح (Response Surface MethodoLogy) 46
III-4-2- تعيين قيم نسبة الامتزاز وكمية المادة المازه 48
III-4-3- تعيين إيزوتارم الامتزاز 48
III-4-4- دراسة تأثير درجة الحرارة وحساب الدوال الترموديناميكية 49
III-4-5- دراسة حركية الامتزاز 50
III-4-6- دراسة شحنة السطح الماز 50
المراجع العربية 51

المراجع الأجنبية..... 52

الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

تمهيد..... 54

IV-1- خصائص(الطحالب الخضراء / الطين)..... 54

IV-1-1- حيود الأشعة السينية(DRX)..... 54

IV-1-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه(FT-IR)..... 55

IV-1-3- التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح(MEB/EDX)..... 55

IV-1-3-1- التحليل المجهري لعينة الطحالب الخضراء..... 56

IV-1-3-2- التحليل المجهري لعينة الطحالب الخضراء المحسنة بالطين قبل وبعد الامتزاز .. 57

IV-2- دراسة شحنة السطح (pHzc)..... 59

IV-3- المعالجة..... 60

IV-3-1- طول الموجة الأعظمي لصبغة BM..... 60

IV-3-2- المنحنى الشاهد لصبغة BM..... 60

IV-3-3- نمذجة إستجابة برنامج BBD-RSM..... 61

IV-3-4- دراسة تغير التركيز بدلالة الزمن..... 63

IV-3-5- حركية الامتزاز..... 64

IV-3-6- ترموديناميكية الامتزاز..... 64

IV-3-7- إيزوتارم الامتزاز..... 66

المراجع العربية..... 68

المراجع الأجنبية..... 69

الخلاصة..... 71

الملاحق.....I

مقدمة

يُـعد التلوث من المشاكل الكبيرة التي تواجه الإنسان والبيئة خاصة بعد التطور التكنولوجي المرافق للحياة المعاصرة، ويحدث التلوث بأشكاله المختلفة سواء كان تلوث الهواء أو الماء أو التربة نتيجة وجود بعض المواد العضوية واللاعضوية الضارة أو بسبب الإزدياد أو النقص في نسب بعض المكونات الأساسية في البيئة عن النسب الطبيعية لها، ويحصل ذلك من جراء تدخلات الإنسان أو بفعل بعض الظواهر الطبيعية [1]. ومن أنواع التلوث نجد تلوث المياه في صورة متعددة كالتسمم بالفضلات العضوية أو المنظفات أو المبيدات أو التلوث الناتج عن المواد النفطية، وغيرها[2]. ومن بين أهم الملوثات نجد الأصباغ والتي تستعمل في شتى المجالات حيث نجد أن الأصباغ النسيجية تستخدم أكثر من 700.000طن سنويا يتم ترك أكثر من 15-20% منها في النفايات السائلة أثناء عملية الصباغة مما تسبب في تلوث المياه، تطرأ عليها عدة تغيرات كيميائية وبيولوجية يستهلك الأكسجين المذاب مما يؤدي إلى قتل المكونات المائية، كما نجد أن بعض الأصباغ لديها سموميه خطيرة على الحياة المائية وكذلك مشاكل خطيرة للإنسان[3]، فإزالة الملوثات من الماء أمر ضروري، حيث هناك عدة طرق لإزالتها حيث يعتمد المبدأ الأساسي لهذه الطرق على خصائصها الفيزيائية والكيميائية والكهربائية والحرارية والبيولوجية وبعض الطرق منها التخثر التلبيد [4] ، التبادل الأيوني[5]، التحلل الضوئي[6] و الامتزاز[7]. هذه الطرق ممتازة إلا أنها مكلفة بإستثناء طريقة الامتزاز[8].يعتبر الامتزاز أفضل طريقة لمعالجة المياه بسبب التكلفة المنخفضة والكفاءة العالية وكونها بسيطة من حيث التشغيل، ومع ذلك فإن إختيار الممتزات يعتمد على أسباب إقتصادية وعملية[9].

يُعتبر الامتزاز على الكربون المنشط هو العملية الأكثر استخدامًا والموصى بها لمعالجة مياه الصرف في الصناعات. على الرغم من فعاليته، يظل الكربون المنشط مادة باهظة الثمن ومعظمها مستورد. لذا من المفيد العثور على منتجات جديدة تأتي من مصدر رخيص و متوفر[10].يتم اعتبار بعض المواد الطبيعية مثل الطين كممتزات بديلة منخفضة التكلفة[9].

في الوقت الحاضر، يتم دراسة الطين على نطاق واسع من قبل العديد من الباحثين. الإهتمام الذي أولي في السنوات الأخيرة لدراسة الطين من قبل العديد من المختبرات حول العالم مبررة بوفرته في الطبيعة، وحجم الأسطح التي تطورها. ولزيادة فعالية الطين المستخدم ورغبة في الحصول على نتائج أفضل في إزالة الملوثات وخاصة الأصباغ بمختلف أنواعها توجه الباحثون إلى تعديل الطين بطرق مختلفة منها عن طريق إضافة مواد أخرى بإستخدام الطحالب الخضراء وهذا ما توجهنا إليه في عملنا هذا.

تهدف الدراسة الحالية بشكل أساسي إلى استخدام الطين كمُعدل للطحالب الخضراء لتحسين خصائص فيزيائية وكيميائية فريدة من نوعها لإزالة صبغة أزرق المثيلين(BM)، تم الإستعانه بتصميم

Box – Behnken (BBD) لتحسين وضبط الخصائص الفيزيائية والكيميائية والامتزازية للطحالب المُحسنة بالطين تجاه إزالة صبغة أزرق المثيلين(BM) من محاليلها المائية، وكما تم فحص الحركية والتوازن والديناميكا الحرارية وآلية امتزاز صبغة BM.

ولتحقيق الأهداف المذكورة سابقا، إعتمدنا خطة عمل قسمت إلى جزئيين نظري وتطبيقي تسبقهما مقدمة عامة وتليهما خلاصة تتضمن بعض التوصيات.

- **الجزء النظري:**

الفصل الأول: عموميات حول كل من الامتزاز وكذا المعادن الطينية.

الفصل الثاني: حيث تناولنا فيه نظرة عامة على الملوثات العضوية (الأصباغ) والطحالب.

- **الجزء التطبيقي:**

الفصل الثالث: الأجهزة والطرق، وقدمنا فيه كل الوسائل والأجهزة والمواد المستخدمة لتحضير وكذا طرق تحليل الخصائص الفيزيائية الكيميائية للطين والطحالب.

الفصل الرابع: النتائج والمناقشة عرضنا فيه جميع النتائج المتوصل إليها حيث قمنا بتحليلها ومناقشتها وكذا مقارناتها بدراسات ذات علاقة.

المراجع العربية

[2] أ.م.د. حسين وحيد عزيز وآخرون، تلوث المياه في جدول الكفل، مجلة كلية التربية الأساسية للعلوم التربوية والإنسانية، جامعة بابل شباط العدد19.

المراجع الأجنبية

[1] E.A.AL-HyLi ، O.M. Ramadhan and S.A. AL-Dobone ،(2005)، "Effect of Substituent tupe on the adsorption of aromatic carboxyLic acid and their ،Raf.jour .Sci.،VoL.16،No."reLation to concentration ،temperature and pH3،pp.68-78.

[3] A.S.Mahmoud et aL، InfLuence of temperature and pH on the stabiLity and coLorimetric measurement of textiLe dyes، JournaL of biotechnoLogy and biochemistry، 3(1) ، pp33-41، (2007).

[4] Dotto، J.، et aL.، Performance of different coaguLants in the coaguLation/fLoccuLation process of textiLe wastewater. JournaL of CLeaner Production، 2019. 208: p. 656-665.

[5] NuzuL، M.I. and S.K. AbduL Karim، Cr (VI) ions removaL from aqueous soLutions using carrot residues as an adsorbent. Science Letters (ScL)، 2019. 13(2): p. 30-36.

[6] Moradnia، F.، et aL.، Green synthesis of recycLabLe MgFeCrO4 spineL nanoparticLes for rapid photodegradation of direct bLack 122 dye .JournaL of Photochemistry and PhotobioLogy A: Chemistry، 2020. 392: p. 112433.

[7] Xu، R ،.et aL.، Preparation and performance of a charge-mosaic nanofiLtration membrane with noveL saLt concentration sensitivity for the separation of saLts and dyes. JournaL of Membrane Science، 2020. 595: p. 117472.

[8] I.ALi، M.Asim، T.A.Khan، Low cost adsorbents for the removaL of organic poLLutants from wastewater، J. Environ. Management 113، pp170-183، (2012).

[9] Tom a s Schutz، SiLvia DoLinska، PavoLHudec، AnnamariamockovCiakova، Ingrid znamenaCkova، Cadmium adsorption on manganese modified bentonite and bentonite–quartz sand bLend، InternationaL journaL of mineraL processing، 2016، 31p.

[10] 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.

الجانب النظري

الفصل الأول:
عموميات حول الامتزاز والطين

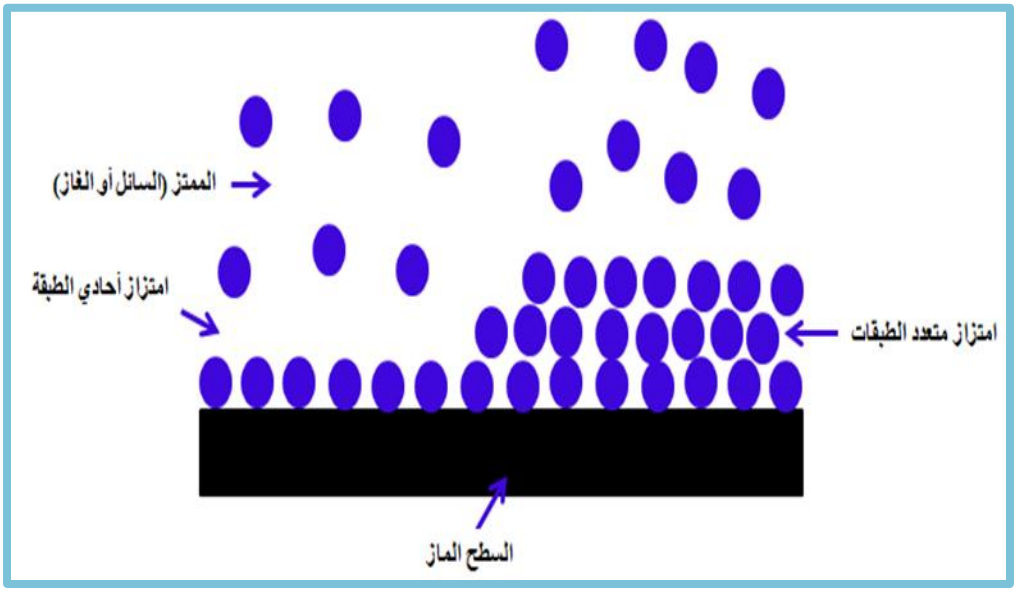
تمهيد:

إتجه العديد من الباحثين بعد تفاقم مشاكل التلوث في السنوات السابقة إلى التفكير في إيجاد طرق ملائمة ومناسبة لإزالة هذه الملوثات التي أصبحت مشكلة حقيقية ولاسيما عند مستويات وتراكيز واطئة ومن أهم التقنيات التي إستخدمت لمعالجة التلوث هي الامتزاز(Adsorption) على سطح صخري أوطيني وأيضا بعض الطرق الكيميائية، ومن إحدى أهم التقنيات المستخدمة هو الامتزاز بسبب الكفاءة العالية في تنقية المياه وإستخدامه السهل لهذا الغرض وكلفته المنخفضة إقتصاديا بمقارنته مع الطرق الأخرى في الآونة الأخيرة توجه العديد من الباحثين إلى تطوير مادة مازة جديدة باستخدام بعض المواد الطبيعية المنشأ وأي صناعة في وقتنا الحالي لاتكاد تخلو من وحدات معالجة ملوثات المياه قبل طرحها إلى البيئة[1].

I-1- الامتزاز:

I-1-1- تعريف الامتزاز:

هو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزئيات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة آخرى. قد يقتصر الامتزاز على تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز ويدعى عندئذ بالامتزاز الأحادي الجزيئية(monomoLecuLaradsrption)، ويشمل الامتزاز أحيانا تكوين عدة طبقات جزيئية على السطح الماز وتسمى هذه العملية بالامتزاز متعدد الجزيئات(muLtumoLecuLair adsorption) وتسمى المادة التي تعاني الامتزاز على السطح بالمادة الممتزة(matériau adsorbant)، كما يدعى السطح الذي يتم عليه الامتزاز بالسطح الماز(surface adsorbante)[2].



الشكل (I-1): رسم تخطيطي يوضح الامتزاز.

كما أن عملية الامتزاز تكون تلقائية بالترافق مع التناقص في الطاقة الحرة(ΔG)، الذي يعبر عنه ترموديناميكيا بتناقص الأنتروبي(ΔS)[3]، لأن الجزيئات التي تعاني الامتزاز تصبح مفيدة بسبب إرتباطها بالسطح وبذلك تفقد بعض درجات الحرية ويترتب على نقصان الطاقة الحرة والأنتروبي في وقت واحد نقصان الأنتالبي(ΔH) حسب العلاقة الديناميكية الحرارية التالية[4].

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

يمكن حساب العلاقة$(I-1)$، وذلك إنطلاقا من رسم LogXm مقابل مقلوب درجة الحرارة وإعتمادا على معادلة(Vant-Hoff-Arrhenius Equation).

$$LogXm = -\frac{\Delta H°}{2.303}RT + C \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (I-2)$$

حيث:

LogXm: لوغاريتم أعظم كمية ممتزة(mg/g).

C: ثابت معادلة فانت هوف.

R: ثابت الغازات المثالية(8.31 J/moL.K).

T: درجة الحرارة(K).

كما يمكن الحصول على قيمة الطاقة الحرة(ΔG°)، إنطلاقا من العلاقة التالية:

$$\Delta G° = -RT\, ln\left(\frac{Q_e}{C_e}\right) \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (I-3)$$

حيث:

Ce: التركيز عند الاتزان(mg/L).

Qe: كمية المادة الممتزة(mg/g)[5].

I-1-2- أنواع الامتزاز:

يمكن تصنيف الامتزاز إلى صنفين إعتمادًا على طبيعة القوى التي تعمل على تماسك جزيئات المادة الممتزة بسطح المادة المازة، والحرارة التي تصاحب الامتزاز.

I-2-1-1- الامتزاز الفيزيائي:

إذ ينطوي الامتزاز الفيزيائي على قوى تجاذب طبيعية بين السطح الماز والذرات أو الأيونات أو الجزيئات التي يتم امتزازها على السطح، وهو لا يمتاز بأي خصوصية لأن الذرة أو الجزيئة التي تعاني امتزازًا فيزيائيًا لا ترتبط إرتباطًا كيميائيًا بالسطح الماز لكنها تشغل مساحة معينة على السطح وتعتمد هذه المساحة على حجم الذرات أوالجزيئات الممتزة، بصورة عامة تكون حرارة الامتزاز الفيزيائي أقل من (40Kj/moL)، وهو لا يحتاج إلى طاقة تنشيط، يستفاد من الامتزاز الفيزيائي في تعيين المساحة السطحية للمواد الصلبة بموجب طرائق معروفة ومعتمدة في دراسة كيمياء السطح[6].

I-2-1-2- الامتزاز الكيميائي:

وتميل فيه السطوح إلى تكوين أواصر كيميائية مع الذرات أو الجزيئات أو الأيونات التي يتم امتزازها على السطح، ويمتاز هذا النوع من الامتزاز بالخصوصية، إذ يحدث في ظروف معينة على سطح معين وقد لا يحدث على سطح آخر عند الظروف نفسها، قد تصل حرارة الامتزاز الكيميائي إلى أكثر من(80 Kj/moL) وهو يحتاج إلى طاقة تنشيط، وإن حدوثه يكون موقعيا لأنه يتم على مواقع الامتزاز التي تتصف بالطاقة الكامنة الصغرى[7].

جدول(I-1): مقارنة بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي[8].

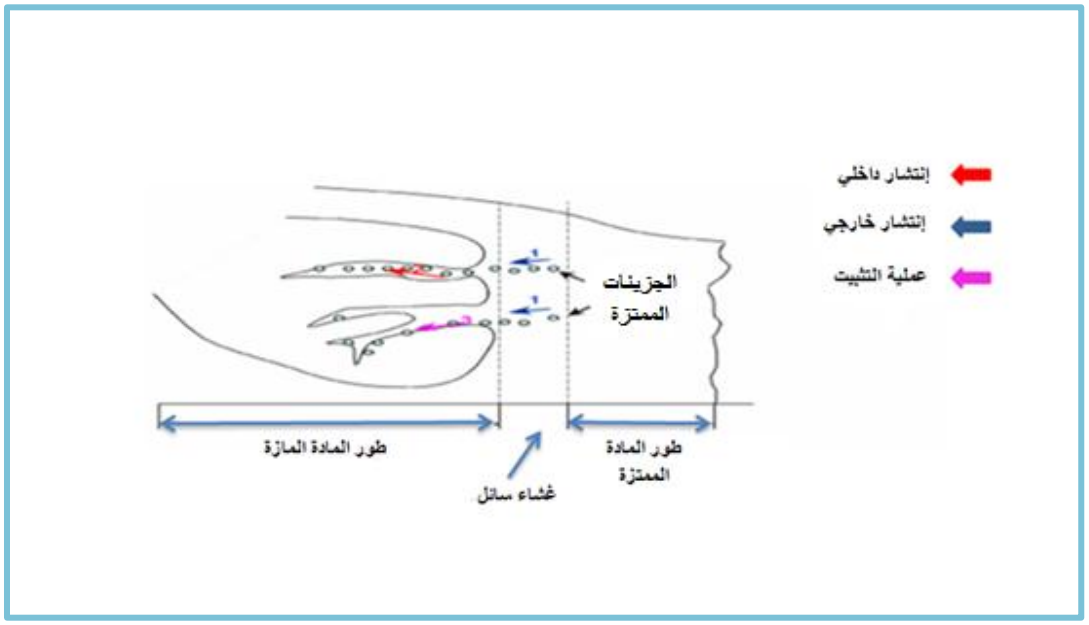
الخصائص	الامتزاز الفيزيائي	الامتزاز الكيميائي
أنواع الروابط	روابط فاند فالس	روابط كيميائية
درجة الحرارة العملية	ضعيفة نسبيا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة	مرتفعة جدا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة
الامتزاز	سهل	صعب
عدد الطبقات المتشكلة	تتكون عدة طبقات على السطح	تتكون طبقة واحدة على السطح
الحركية	سريع ومستقل عن درجة الحرارة	بطيء جدا
حرارة الامتزاز	أقل من 40Kcal/moL	أكبر من 80Kcal/moL

I-1-3- آلية الامتزاز:

قبل عملية الامتزاز، يمر المذاب(المادة الممتزة) عبر عدة مراحل، ويوضح الشكل(I-2) المادة المازة مع المناطق المختلفة التي من المحتمل أن ترتبط فيها الجزيئات العضوية أو غير العضوية مع المادة الصلبة.

يمكن تلخيص آلية الإمتزاز في الخطوات الأربعة التالية:

- **الخطوة الآولى:** إنتشار المادة الممتزة من الطور السائل إلى المنطقة القريبة من سطح المادة المازة(مرحلة سريعة جدا).
- **الخطوة الثانية:** إنتشار خارجي للحبيبات من المواد أي إنتقال المادة الممتزة من خلال غشاء سائل نحو سطح المادة المازة(مرحلة سريعة).
- **الخطوة الثالثة:** إنتقال داخلي للحبيبات من المواد أي إنتقال المادة داخل البنية المسامية للسطح الخارجي للحبيبات نحو المواقع النشطة(مرحلة بطيئة).
- **الخطوة الرابعة:** ظاهرة الإمتزاز في إتصال مع المواقع النشطة (مرحلة سريعة جدا)[9].



الشكل (I-2): رسم تخطيطي يوضح خطوات الية الامتزاز[10].

I-1-4- أهمية الامتزاز:

إن الامتزاز يعد من التقنيات القديمة فإنه يمتلك الأهمية ما يجعل أي صناعة في الوقت الحاضر لا تستغنى عنه في تطبيقاتها وإستخدامها، فهو يستخدم في صناعات البترول والأصباغ والصناعات الغذائية كالزيوت والألبان وغيرها من الصناعات[11]، في وقتنا الحاضر لا توجد صناعات قائمة على الصعيدين المدني والعسكري خالية من عمليات الامتزاز. وتستخدم عملية الامتزازلإنجاز العديد من عمليات الفصل[12]، خاصة تلك التي يتعذر إنجازها أو أن إنجازها يكون غير عملي وغير مجد بإستخدام الطرق التقليدية مثل عملية التقطير أو الإمتصاص أو حتى بإستخدام نظم ذات الأساس الغشائي[13]، وربما تكون أكثر التطبيقات المعروفة بعملية الامتزاز شيوعا هي عملية معالجة وتنقية المياه[14].

خاصة تلك الناتجة من العمليات الصناعية المختلفة ومياه الصرف الصحي وذلك لإزالة أي أثر للمواد الملوثة ذات خطورة السمية الكبيرة على البيئة والمجتمع فضلا عن معالجة اللون والطعم والرائحة الناتجة عن التلوث.

I-1-5- العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز:

تتأثر ظاهرة الامتزاز بالعديد من العوامل وتتعلق إما بالممتزات أوالمازات وكذلك ظروف العمل من أهمها[15]:

I-1-5-1- العوامل المتعلقة بالماز:

- **المساحة النوعية:** العلاقة بين السطح النوعي وسعة الامتزاز علاقة طردية، أي عندما يكون السطح النوعي كبير، كمية الممتز تكون كبيرة.
- **القطبية:** إن أهم ما يميز المادة المازة من حيث تأثيرها على عملية الامتزاز هو قطبية السطح إذ أن السطوح التي تتضمن مجموعات قطبية تميل إلى المكونات الأكثر قطبية في المحلول.

I-1-5-2- العوامل المتعلقة بالممتز:

- **الذوبانية:** تتناسب قيمة الامتزاز عكسيا مع ذوبانية المادة الممتزة في المذيب، وفقا لقاعدة لوندينيوس(Lundenius) " كلما كانت المادة أقل قابلية للذوبان في المذيب، كلما كان امتزازها أفضل ".
- **القطبية:** المذاب(المادة الممتزة) القطبي يكون أكثر ألفة بالنسبة للمذيب أو للمادة المازة الأكثر قطبية.
- **الكتلة الجزيئية:** بصورة عامة إن زيادة الكتلة الجزيئية للمادة الممتزة تؤدي إلى زيادة سعة الامتزاز.

I-1-5-3- العوامل المتعلقة بظروف العمل:

- **الرقم الهيدروجيني:** تؤثر درجة الحموضة عند تغير قيمتها على أداء وكفاءة عملية الامتزاز، وذلك لتأثيرها في كل من المادة الممتزة والسطح الماز، يتم الحصول على أفضل النتائج عندpH الحمضي للممتزات الموجبة وعند pH الأساسي للممتزات الأنيونية.
- **درجة الحرارة:** يعتبر الامتزاز بشكل عام ظاهرة طاردة للحرارة، وبالتالي يكون معدل الامتزاز أفضل عند درجة الحرارة المنخفضة. أما إذا كانت عملية الامتزاز ماصة للحرارة فإن معدل الامتزاز يزداد مع إرتفاع درجة الحرارة.

❖ **زمن التلامس بين الممتز والماز:** يعرف بزمن الإتزان وهو الزمن الذي يحصل خلاله التوازن بين المادة الممتزة والمادة المازة.

I-1-5-4- إيزوتارم الامتزاز:

يمكن وصف عملية الامتزازبإستخدام إيزوتارم الامتزاز، لهذا فإن الإيزوتارم هو منحنى يمثل العلاقة بين كمية المادة الممتزة وتركيزالمذاب في المحلول عند التوازن، يتم الحصول على هذا المنحنى من نتائج الإختبارات العملية التي أجريت في وقت معين في درجة حرارة ثابتة، يتم حساب كمية المادة الممتزة بإستخدام المعادلة التالية[16].

$$Q_e = (\mathrm{C}_0 - C_e).\frac{V}{m} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (I-4)$$

حيث:

C_0: التركيز الإبتدائي للمادة الممتزة(mg/L).

Q_e: كمية المادة الممتزة عند الإتزان(mg/g).

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

m: كمية المادة الممتزة(g).

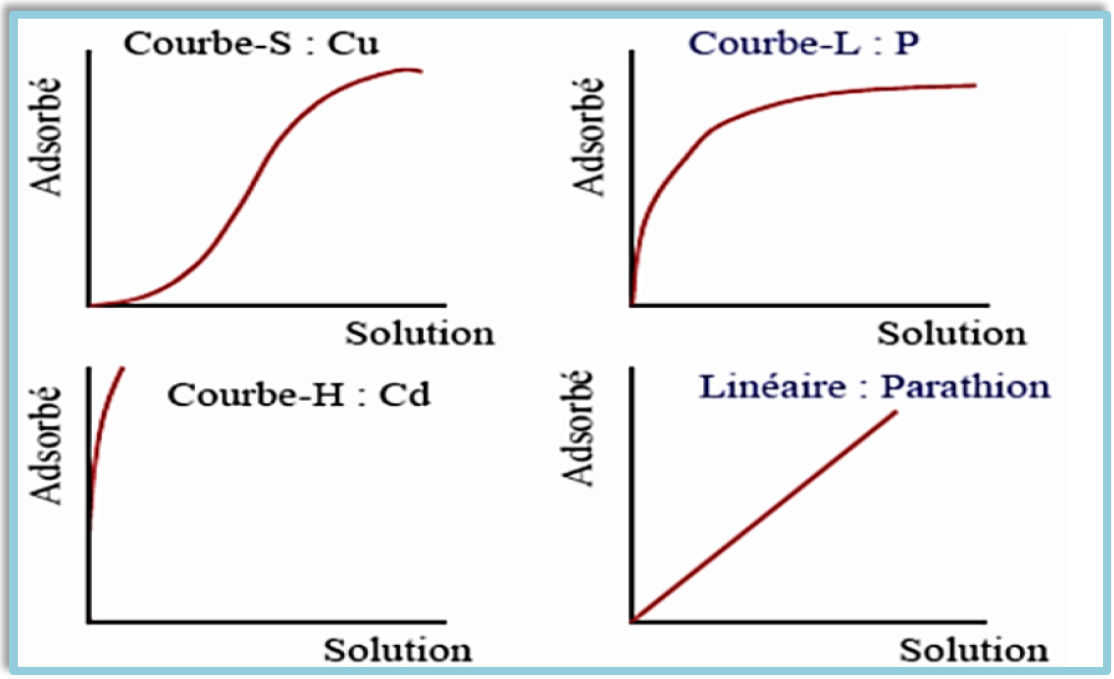
V: حجم المحلول(L).

I-1-6- تصنيف إيزوتارم الامتزاز:

هو وصف لعملية الامتزاز في حالة توزان بين المحلول والطور الصلب للسطح الماز، وتعرف أيضا العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح والضغط(في حالة الغاز) وتركيز الإتزان (في حالة المحلول) للمادة الممتزة عند درجات حرارة ثابتة(إيزوتارم الامتزاز) هناك أشكال عديدة من الإيزوتارمات الامتزاز تعددها يفيد في الحصول على معلومات تخص توجه الجزيئات الممتزة على السطح الماز، وتعيين نوع الامتزاز وتعيين سمك طبقة الامتزاز فضلا على دراسة الترموديناميكية الخاصة بعملية الامتزاز و صنفت إيزوتارمات إلى صنفين رئيسين هما[17].

I-1-6-1- تصنيف GiLLes:

صنف العالم GiLLes إيزوتارمات الامتزاز من المحاليل على مواد الصلبة إلى أربعة أصناف رئيسية وهي(S-L-H-C) تتضمن هذه الأصناف الرئيسية مجاميع ثانوية كما هو موضح في الشكل(I-3):

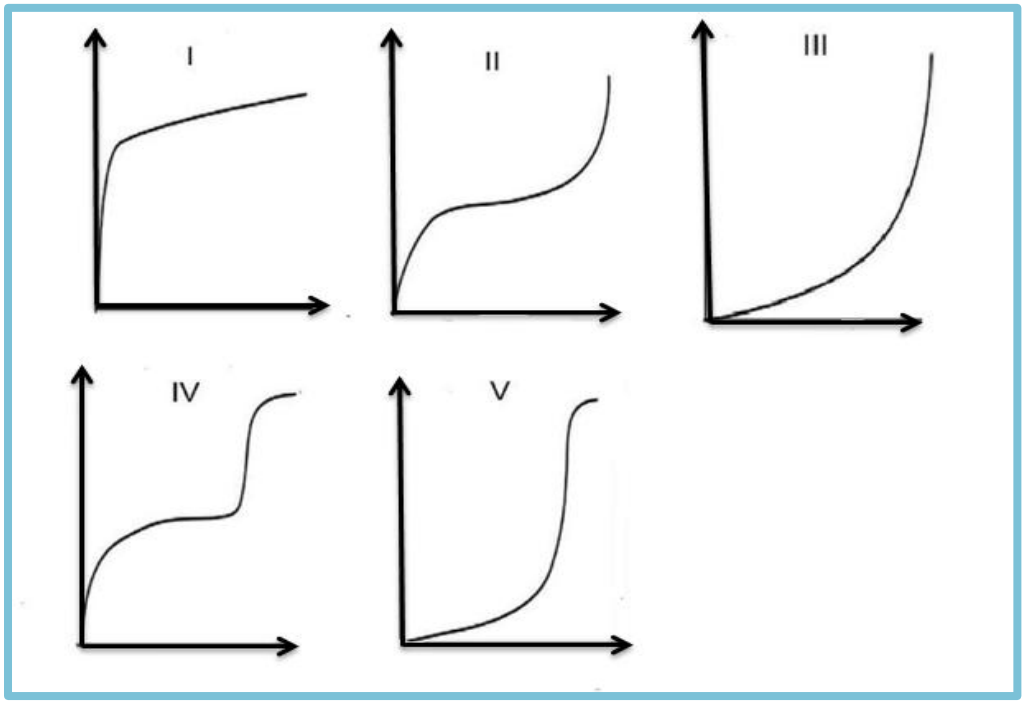


الشكل (I-3): ايزوتارم الامتزاز بتصنيف GILES[8].

- **النوع S:** يكون فيه إرتباط الجزيئات أو توجهها بنحو مائل أو عمودي على السطح الماز، وهذا أيضا يشير إلى أن للجزيئات امتزازًا عاليا بإتجاه طبقة الامتزاز.
- **النوع L:** وفيه يكون توجه للجزيئات بصورة أفقية إذ يكون محور الجزيئة بنحو موازي للسطح الماز.
- **النوعH:** يخص هذا النوع الامتزاز ذا إنجذاب عالي، ويمثل الألفة الإلكترونية أو التجاذبية العالية ما بين الممتز والماز كما في المحاليل المخففة، كما يشابه الامتزاز مركبات ذات كتلة جزيئية عالية مثل البوليمرات والبروتينات.
- **النوع C:** يحدث في هذا النوع امتزاز كيميائي، إذ يوجد حاجز ثابت ما بين المحلول مع السطح الماز من جهة وبين المادة الممتزة من جهة آخرى.

I-1-6-1-2- تصنيف Brunauer وجماعته (تصنيفBET):

إذ صنفت الإيزوتارمات إلى خمس أصناف كما في الشكل:



الشكل (I-4): إيزوتارم الامتزاز بتصنيف Brunauer.

- **النوع I:** يبين كمية المادة الممتزة من قبل كمية محددة من المادة المازة تزداد بشكل كبير بإزدياد التركيز وتتفوق هذه الزيادة عندما يغطى السطح الماز بالمادة الممتزة.
- **النوع II:** يبين الامتزاز عنده متعدد الطبقات وغالبا ما يحدث عند امتزاز الغازات إذ أنه يشير إلى أن الامتزاز يزداد زيادة كبيرة جدًا عندما يبدا تكاثف الغاز.
- **النوع III:** يكون التداخل فيه بين الطبقة الآولى وبين المادة الممتزة أضعف من تداخل الطبقة الثانية.
- **النوعIV:** يحتوي على حدين لكمية المادة الممتزة بدل الحد الواحد الموجود في النوع الأول.
- **النوعV:** إقتراح مشترك بين النوعين الأول والثاني وعلى العموم يكون الامتزاز الكيميائي من نوع I بينما الامتزاز الفيزيائي محتمل أن يمثل الأنواع الخمسة[18].

I-1-7- نماذج إيزوتارم الامتزاز:

I-1-7-1- نموذج لانغمير(Langmuir):

وضع العالم لانغمير سنة 1918 م نموذجا لعملية الامتزاز في حالة الامتزاز الكيميائي حيث أدى إلى إستنتاج نظري بسيط وهام لإيزوتارم الامتزاز يتلافى العيوب الموجودة في إيزوتارم فراندليش.

الشكل (I-5): امتزاز أحادي الطبقة.

وقد بنى هذا النموذج على الفرضيات التالية:

- جميع المناطق النشطة للسطح لها نفس الطاقة.
- الغازات الممتزة على سطح الصلب عند ضغط منخفض تكون طبقة واحدة.
- الطبقة الممتزة تعمل كأنها إمتداد للشبكة البلورية للصلب.
- جزيئات الغاز الممتز تحل محل ذرات البلورة.
- إستمرار البلورة في النمو يجعل الجزيئات الممتزة تتجه إلى فراغات امتزازية ثابتة.
- عملية الامتزاز تعتبر حالة امتزاز ديناميكي تحتوي على عمليتين متعاكستين[19].

يعبر عن إيزوتارم لانغمير بالعلاقة التالية[20]:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \times K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (I-5)$$

حيث:

Q_e: كمية ممتزة عند التوازن(mg/g).

C_e: تركيز الامتزاز عند التوازن(mg/L).

Q_m: قدرة الامتصاص القصوى(mg/L).

K_L: ثابت لانغمير المتعلق بطاقة الامتزاز(L/mg).

حيث ثابت لانغمير K_L:

$$K_L = \frac{Q_m}{C_e(Q_m - Q_e)} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (I-6)$$

I-2-7-1- نموذج فرانديش(Freundlich):

في عام 1884 نشر فرانديش معادلة الإيزوتارم الذي يحمل إسمه، وهي معادلة تجريبية تستخدم لوف الأنظمة غير المتجانسة، وتتميز بمعامل *n/1* للتغايرية، وتصف الامتزاز العكوس ولا تقتصر على تكوين الطبقة الأحادية. يمكن وصفه بالمعادلة التالية وهو الشكل الأكثر إستخداما[21].

الشكل (I-6): امتزاز متعدد الطبقات.

$$Ln\ Q_e = Ln\ K_f + \frac{1}{n} Ln\ C_e \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (I-7)$$

وذلك بإدخال اللوغاريتم على المعادلة التالية:

$$Q_e = K_f\ C_e\left(\frac{1}{n}\right) \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (I-8)$$

حيث:

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

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

K_f: ثابت فرانديش(*mg/L*).

n: عدد الطبقات.

I-1-7-3- نموذج تمكين(*Temkin*):

يفترض نموذج Temkin أن حرارة الإمتصاص لجميع الجزيئات تتناقص خطيًا مع زيادة تغطية السطح الممتز، يمكن وصف نموذج Temkin بالمعادلة الخطية[5].

$$Q_e = \frac{RT}{b} InK_T + \frac{RT}{b} InC_e \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (I-9)$$

حيث:

K_T : ثابت رابط التوازن(mol/L).

I-1-8- حركية الامتزاز:

توجد عدة نماذج حركية يمكن إستعمالها لتعبير عن ثوابت سرعة المذاب على الصلب[8].

I-1-8-1- نموذج حركية شبه الرتبة الآولى:

التعبير عن النموذج الحركي لشبه الرتبة الآولى دايما ما يتم إقتسابه من نموذج الذي وضعه العالم LAGERGREN سنة 1898[22].

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (I-10)$$

حيث:

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

Q_t: كمية المادة الممتزة عند اللحظة t(mg/g).

k_1: ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الأولى(min^{-1}).

t: زمن الامتزاز(min).

تكامل المعادلة السابقة يعطى:

$$Ln[(Q_e - Q_t)] = Ln\, Q_e - k_1 t \dots\dots\dots\dots\dots\dots (I-11)$$

I-1-8-2- نموذج حركية شبه الرتبة الثانية:

سرعة تفاعل شبه الرتبة الثانية متعلقة بالكمية الممتزة على السطح الماز والكمية الممتزة عند التوازن، التعبير الحركي لهذا لنموذج موضح في المعادلة التالية[23].

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (I-12)$$

حيث:

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

Q_t: كمية المادة الممتزة عند اللحظة t (mg/g).

k_2: ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الثانية($g/mg.min$).

t: *زمن الامتزاز*(min).

تكامل هذه المعادلة يعطى:

$$t/Q_t = 1/(k_2 [Q_e]^2) + (1/Q_e)\, t \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (I-13)$$

I-1-9- الدراسة الترموديناميكية :

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

$\Delta G°$ = الطاقة الحرة في الحالة النهائية - الطاقة الحرة في الحالة الإبتدائية.

علاقة الطاقة الحرة لجيبس تعطى من خلال العلاقات التالية[24].

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (I-13)$$

$\Delta G°$: التغير في الانتالبي الحرة($Kj.moL^{-1}$).

$\Delta S°$: التغير في الانتروبي($kj.moL^{-1}.K^{-1}$).

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

العوامل الحرارية توضح تأثير درجة الحرارة، والتي نستطيع تعينها من علاقة $\Delta G°$ وعلاقة فانت هوف (Van´tHoff)[8].

$$\Delta G^\circ = RT.\ln K_d \ldots\ldots (I-14)$$

نتحصل على معادلة (Eyring):

$$Kd = \frac{C_e}{q_e} \ldots\ldots (I-15)$$

$$Ln\ K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \ldots\ldots (I-16)$$

حيث:

R: ثابت الغازات المثالية($8.314 j.moL^{-1}.K^{-1}$).

T: درجة الحرارة(K).

I-2- الطين:

إستخدمت العديد من المواد المازة لمعالجة المياه ومن بينها الطين الطبيعي الذي يعتبر أقل تكلفة وإمتلاكه للخصائص المازة ووفرته.

I-2-1- تعريف الطين:

الطين مادة متواجدة بجميع أنحاء العالم لا يمكن أن تقتصر على تعريف واحد فقط، فمصطلح الطين يأتي من كلمة يونانية(ArgiLLa) أصلها(Argos) وتعني اللون الأبيض[25].

I-2-2- مكونات الطين:

يتكون الطين من جسيمات ناعمة جدًا تقاس أبعادها بالميكرونات صفائحية الشكل من السيليكات وألومينا مرتبطة معا بالماء[8].

ينتج الطين من الصخور الطبيعية دقيقة الحبيبات أو مواد التربة التي تجمع بين واحدة أو أكثر من المعادن الطينية والشوائب، كما يحتوي الطين الخام عموما على جسيمات أولية يقل قطرها على2µm[24].
ومن بين هذه الشوائب[26]:

- المعادن الحديدية (الهيماتيتFe_2O_3، الماغنتيتFe_3O_4).
- أكاسيد وهيدروكسيدات السيليكون(الكوارتز).
- الكربونات (الكلس $CaCO_3$، الدولميت$CaMg(CO_3)_2$).
- أكاسيد وهيدروكسيدات الألمنيوم (الجيبسيت$Al(OH)_3$).
- المواد العضوية.

I-2-3- المعادن الطينية:

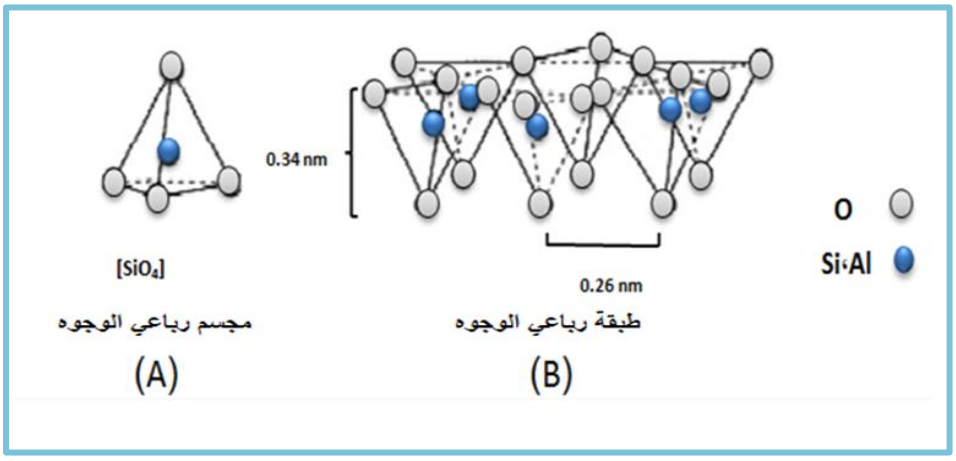
تشكل المعادن الطينية المكونات الرئيسية للمواد الطينية من السيليكات الألمنيوم المائية المهمة ذات بنية شبيهة بالصفيحة وقد تحتوي على كميات كبيرة من الحديد أو الفلزات القلوية أو الأتربة القلوية[8].

I-2-3-1- بنية المعادن الطينية:

تتكون المعادن الطينية من وحدتين رئيسيتين هما:

❖ **الطبقة الرباعية:**

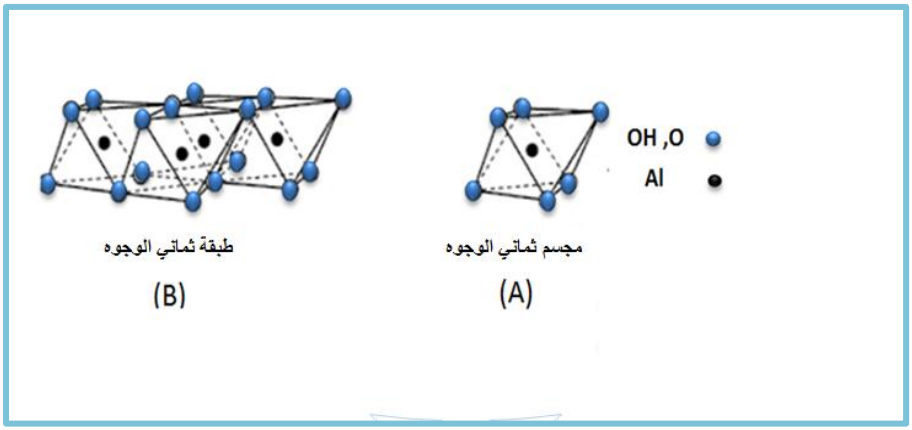
تتكون طبقة رباعية الوجوه من ذرة السيلكون(Si^{+4}) محاطة بأربع ذرات أوكسجين(O)، مرتبطة بمشاركة ثلاثة زوايا لكل رباعي وجوه لتشكل نمط شبكة سداسية متكرره لتكون صفيحة من السيلكا وهي ورقة رباعية السطوح$Si(OH)$[21].



الشكل (I-7): طبقة رباعي الوجوه.

❖ **الطبقة الثمانية:**

تتكون طبقة ثمانية الوجوه من الألمنيوم أو المغنيزيوم وتكون الوحدة البنائية محاطة بستة ذرات أوكسجين أو هيدروكسيل لتعطي شكل ثماني الوجوه[27].



الشكل (I-8): طبقة ثماني الوجوه.

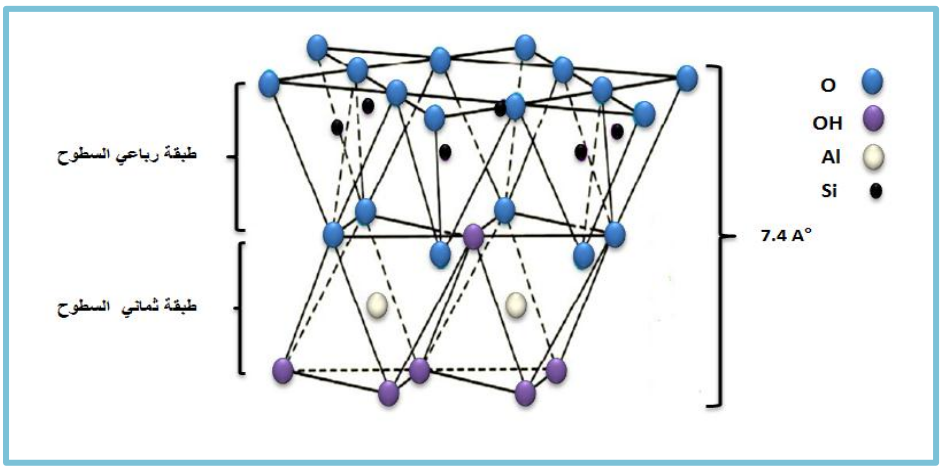
I-2-3-2- تصنيف المعادن الطينية:

تصنيف المعادن الطينية يرتكز على عدة عوامل منها: نوع تجمع الوريقات(T و O)، نوع الكاتيونات في ثماني الوجوه، شحنة الطبقة ونوع العناصر في الفراغ بين الطبقات(كاتيونات جزيئات الماء...)[8].

ومن هنا يمكننا تميز ثلاث أنواع من المعادن الطينة وهي:

❖ **معادن TO(1/1) :**

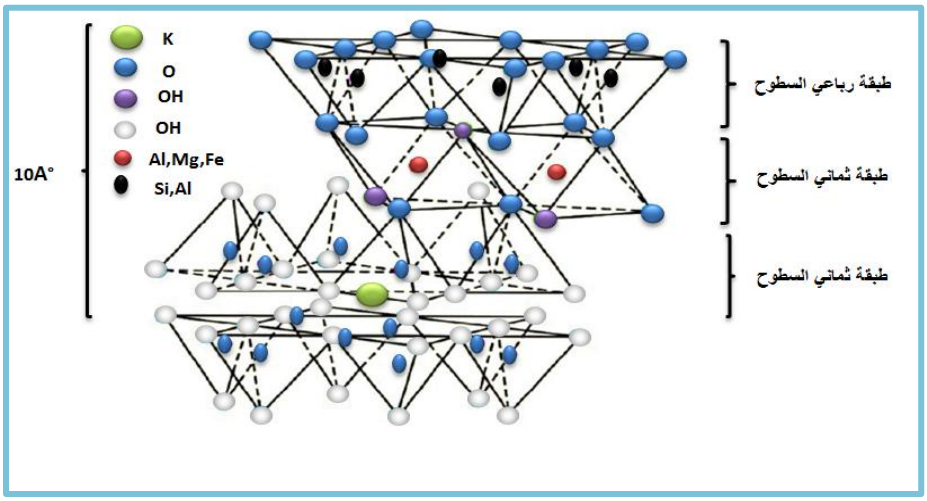
تتألف من إرتباط طبقة رباعية السطوح(T) مع طبقة ثمانية السطوح(O)، وينتج عن هذا الإرتباط تراكب طبقات بلورية فوق بعضها وتتميز ببعد بلوري في حدود 7A°، ويتطابق هذا النوع مع مجموعة عائلة الكاولين[26].



الشكل (I-9): هيكل معدني من نوع1/1:معدن الكاولينيت.

❖ **معادن TOT (1/2):**

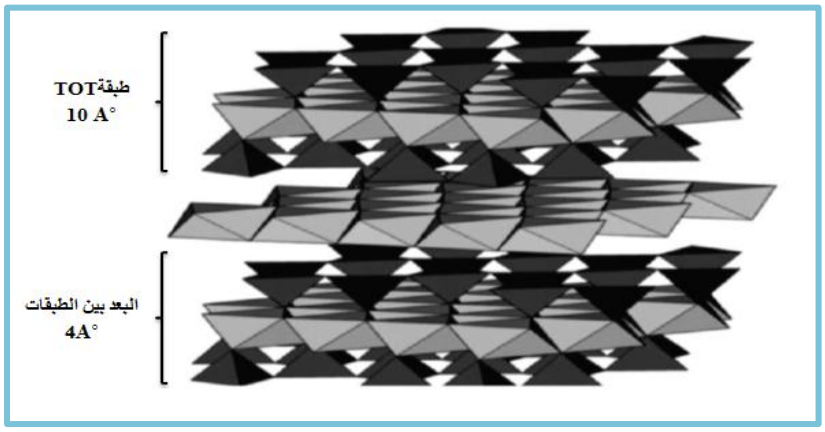
ذا النوع يتكون من طبقتين رباعية السطوح بينهما طبقة ثمانية السطوح، حيث أن الطبقة الرباعية الثانية تكون عكس الأولى وهذه الطبقات الثلاثة مرتبطة بذرات الأوكسجين فيما بينها، ويكون بعدها حوالي 10A°[28].



الشكل (I-10): هيكل من النوع المعدني 1/2: حالة ILLite.

❖ **معادن TOTO (1/1/2):**

وتشمل بالإضافة إلى تكوين طبقة من نوع TOT، وطبقة ثمانية السطوح من نوع "بريسيت " التي تناسبها في الفراغ بين الطبقات(النوع الرابع من طبقة ثمانية السطوح تتكون من الألمنيوم والمغنيزيوم أو الحديد)، البعد بين الطبقات حوالي 14A°[8].



الشكل (I-11): البنية البلورية لمعدن الكلوريت.

I-2-4- خصائص المعادن الطينية:

تتميز معادن الطين بعدة خصائص نذكر منها:

- ❖ إستخدامه في مجال تنقية المياه الملوثة عن طريق الامتزاز.
- ❖ صغر حجم جزيئاته وبنية الصفائح وشحنتها المتغيرة.
- ❖ وفرته في الطبيعة مع قلة تكلفته.
- ❖ تبادل الكاتيونات.
- ❖ الشكل والسطح النوعي[26].

المراجـع العـربية

[3] مصادر الكيمياء، موسوعة الكيميائية،https://www.chemistrysources.com ، ساعة 38: 10، 09/04/2020.

[5] د.م.ع. كاظم، م، ح، عبيد، ا. ياسيفن، تحضير ودراسة ترموديناميكية لامتزاز صبغة سطح الفحم النباتي علىbis-Resorcinol - [4،(azo)-diylbis-4]-[1، 1-Bi phenyl]،مجلة كلية التربية للنبات جامعة الكوفة.

[6] مولود براهم، خضير حسين، علي السعدي، وحسين احمد شريف الاعضمي (علم البيئة وتلوث)، جامعة بغداد (1991).

[7] ميادة عيسى، التخلص من الاصبغة الملوثة للمياه الصناعية بواسطة ازالتها بالحفر الضوئي لثنائي أوكسيد التيتانيوم في محلول معلق، رسالة ماجستير، كلية العلوم، دمشق (2005).

[8] عطية جمال، إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي الوادي باستخدام المعادن الطينية، أطروحة محضرة لنيل شهادة الدكتوراه، كلية الرياضيات وعلوم المادة، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ،2018.

[13]. ر. ك يوسف (1988)،"تحضير الفحم المنشطمن تفاعل المخلفات النفطية الثقيلة مع الفضلات الصناعية الناتجة من تنقية كبريت المشراق "، رسالة ماجستير، جامعة الموصل.

[19] د. حاتم بن محمد الطس، كمياء السطوح، المحاضرة الثامنة، الإمتزاز ،2019/01/22.

[25] الزهراء إسماعيل حسن، التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الامتزاز، بحث مقدم إلى مجلس كلية العلوم، قسم الكمياء، العراق ،2017.

المراجع الأجنبية

[1] C. N. Sawyer، (1979). "Chemistry for Environmental Engineering"، 3rd ed.، McGraw-Hill، New York، 1161-1165.

[2] Asla M.M .،Hassan I .،MaLik M.and Asif Matin ،"Remoal of copper form industrial effluent by adsorption with economil viable material INSTITUTE of Environmentl Sciences and Enginering (IESE) ،National University of Sciences and Technology (NUST) .Tamiz-Ud-Din Road.Raqalpindi Cantt.Pakistan،E-mail :masud 92 pak @hotmail .com،p1-8(2003).

[4] N.I. levine ،PhysicalChemistry،3rdedition،MEgraw-Hill،Sinapore ،1988.

[9] HAMOUCHE A ،Etude cinetique et thermodynamique de L'adsorption des mètaux Lourds par l'utilisation des adsorbants naturels .2013.

[10] ABBAS.M، et aL، Removal of gentian violet in aqueous solution by actibqted carbon equilibrium،kinetics ،qnd ther;odynq;icstudy . Adsorption Science & Technology، vol .37،no7-8،2019،p.566-589.

[11].T.O.Ryabukhova، S.Arzamaa،A.B.OKishevqnq and S.N.KonovaLova،(2000)،of Physical Chemistry،74،2،281-283.

[12].S.Knaebel Kent،(2003) ،"Adsorbent.selection'،Adsorption Research ،Inc. ، DUBlIN ،Ohio، 43016 ،pp.1-23.

[14].F.H.Frimmel ، (2000) ، " Water Chemistry at the EBI"،Annual Report of the Water Chemistey Division ،Englera –Bunte-Intitute،pp.1-15.

[15] Abdal Kareem M.A Dawagreh ،Environmental Pollution ،AL-Balqa'Applied University،ReseachGate،11DecBMer 2017،p36.

[16] N.Sedirq،Eude de L'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes ،Magister ،Souk- Ahras ،Université Chérif Massaadia،2013.

[17] T.A .Al-Banis، D.G.Hela،T.M.Skellaridis ، &T.G.Danis ،(2000 "Removal of Dyes from Aqueous Solution by Adqorption on Mixtures of Fly and Soil in Batch and Column Technique " ،Global Nest .،The Int.

[18] S.Brunauer،" The Adsorption of gases and vapours"،Vol. l،Princeton University Press،Princeton(1974).

[20] Boughqitq Imen،Essais de dépollution des eaux contaminées par un compose organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants .Théseprésentée en vue de l'obtention du diplôme de doctorat .Université20 aout 1955-Skikda،2018،p17،18.

[21] 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.

[22] Fadi Al mardini،Etude de L'adsorption du bromacil sur chrbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matiéres organiques naturelles، Master en Chimi et Microbiologie de L'universite de poitiers ،16 septemper 2008.

[23] S. Hoy ،G. Mckay، Kinetic model for Lead (II) sorption onto peat، Adverting Science and Technology، 1998، 16، PP 943-955.

[24] Belbachir ihssan ،Modification de La bentonite de Maghnia et applications dans L'adsorptiuo de colorants textiles et de métaux Lourds،Thése doctorat. Universite Abou-Bekr Belkai- Tlemcen،2018،p89;90.

[26] choufa،N. Epuration des eaux usées :L'éLimination des micropolluants Diplôme de Magister. Chimie Analytique et Physique. Souk Ahras Universté Mohammed Chérif Messaadia، 2012.

[27] Scott، C.R. An introduction to soiL mechanics and foundation AppLication science PubLishers. London، edition 3rd، 1980.

[28] F. Bergaya and G. LagaLy، Handbook of cLay science voL. 5: Newnes، 2013.

الفصل الثاني:
عموميات حول الأصباغ والطحالب

تمهيد:

تدهورت نوعية المياه بشكل كبير بسبب الأنشطة البشرية النمو السكاني والإستخدام غير العقلاني للموارد المائية الطبيعية، لذلك فإن الوعي المتزايد بأهمية توفير المياه، دفع بالباحثين نحو تطوير عمليات قوية وممكنة إقتصاديا وصديقة للبيئة قادرة على إزالة الملوثات من المياه(الأصباغ). مما أدى إلى ضرورة تحضير وتطوير مواد مازة جديدة بالإستعانة ببعض المواد ذات المنشأ الطبيعي، ومنها الهائمات المائية(الطحالب) والمعادن الطينية... التي إكتسبت مكانة بارزة خلال العقود القليلة الماضية بسبب توفرها وقابليتها على إزالة وحجز كميات كبيرة من الملوثات.

II-1- الأصباغ:

II-1-1- تعريف الأصباغ:

عرف العديد من الأصبغة منذ القديم، وقد تم الحصول عليها من مصادر حيوانية ونباتية، أما الأصبغة اليوم فهي أصبغة صناعية ومحضرة من مركبات عضوية عطرية[1].تتميز الأصباغ بقدرتها على إمتصاص الإشعاع الضوئي في الطيف المرئي 380-750نانومتر[2].

تصنف الأصباغ الصناعية حسب الشدة اللون على مجموعتين وهما:

- **مجموعة الكروموفور:** وهي المسوؤلة عن تحويل الضوء الأبيض إلى ضوء ملون وذلك بطرق التالية(الإنعكاس، الإرسال، الإنتشار) منها:

الآزو(*-N=N-*)، نيتروز(*N-OH*أو*NO*)، كربونيل(*C=O*)، فينيل(*-CH=CH-*)، نيترو(*NO-OH=*أو*-NO₂*)، كبريتيد(*C=S*).

- **مجموعة الأكسوكروم:** وهي مجموعات تسمح بتثبيت اللون منها:

الأمين(*-NH₂*)، مثيل الأمين($NHCH_3$)، ثنائي ميثيل الأمين($N(CH_3)_2$)، هيدروكسيل(OH)، مجموعات المانحة[3].

كي تكون المادة صباغية لابدا من بعض الشروط الواجب توفرها فيها:

- يجب أن يكون لها لون محدد ومستقر.
- تكون قادرة على صباغة النسيج بطريقة مباشرة أو غير مباشرة.
- تكون ثابتة اللون تجاه الضوء.
- تكون مقاومة لتأثيرات مفعول الماء[1].

تصنيف الأصباغ: تصنف الأصباغ الإصطناعية إلى صنفين.

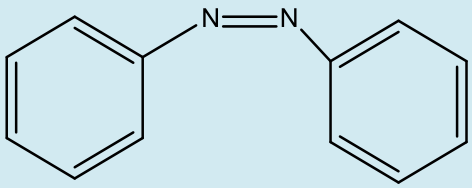
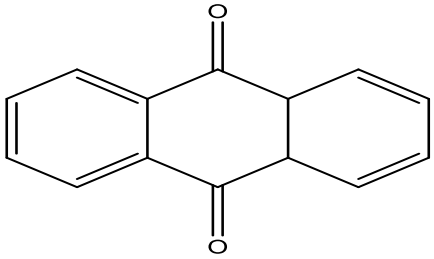
❖ **الصنف الأول حسب الإستعمال:**

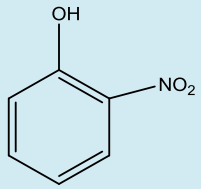
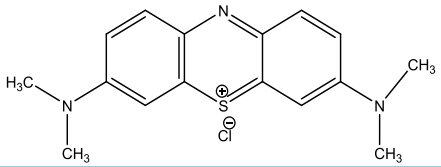
جدول (II-1): التصنيف حسب الإستعمال[4].

التصنيف	تعريفه
الأصبغة الحمضية	هي أملاح الصوديوم لأحماض السلفونيك والنيترو وفينولات وتستخدم هذه الأنسجة والأقمشة الحيوانية فقط وتستعمل بشكل واسع على الحرير وصوف وهي قابلة لذوبان في الماء[1].
الأصبغة المباشر	وهي تستخدم الأصبغة الأنسجة الحيوانية والنباتية مباشرة وهي قابلة للذوبان الماء[1].
الأصبغة الكاتيونية	هي أملاح الأمينات العضوية وتستخدم الأنسجة الحيوانية والنباتية مباشرة وهي قابلة للذوبان في الماء[5].
الأصبغة الحوض	تختزل بواسطة هيبوسلفيت الصوديوم القلوي إلى مركبات ذوابة في القلوي، وتستخدم للأنسجة الحيوانية والنباتية وغالبا ما تستعمل هذه الأصبغة في الأنسجة القطنية وهي غيرقابلة للذوبان في الماء[1].

❖ **صنف الثاني الكيميائي:**

جدول (II-2): التصنيف الكيميائي[4].

الصيغة	تعريفها وبنيتها
أصباغ الآزو	تحتوي على مجموعة الآزو واحدة أو أكثر azo(-N=N-) مرتبطة بحلقتين بنزن[5]. 
أصباغ الأنثراكينون	تعتبر هذه الصبغات لأهم من الناحية التجارية، حيث أن صيغتهم العامة المشتقة من لانتراسين تتكون من حلقة كينون مرتبطة بمجموعة هيدروكسيل أو أمين[6]. 

أصباغ نيتروونتروز	عبارة عن جزئ يتميز بوجود مجموعة نيترو(NO_2^-) في الوضع أورثو مجموعة المانحة للإلكترون لمجموعة هيدروكسيل أومجموعة الأمينية[7]. 
أصباغ أزرق المثيلين	تصنف من الأصبغة الكاتيونية وتستخدم في الأنشطة الصناعية مثل مستحضرات التجميل والأدوية[8]. 

سنرتكز في دراستنا على الأصبغة الكاتيونية ومن بينها أزرق المثيلين الذي له قابلية الذوبان في الماء ويشكل روابط تساهمية مع ألياف نسجية[9]. ولإزالة الأصباغ من مياه الصرف الصحي وغيرها على العديد من العوامل(صبغة الكيميائية، هيكل، التحميل، الزمن ودرجة الحموضة.....إلخ).

II-1-2- تعريف صبغة أزرق المثيلين:

صبغة أزرق المثيلين تعتبر من الأصبغة الكاتيونية القاعدية، إكتشفها العالم كارو سنة 1978م وتستخدم بشكل شائع في مصانع النسيج[10].

II-1-3- الخصائص الفيزيائية والكيميائية:

جدول (II-3): خصائص أزرق المثيلين[6].

الإسم التجاري	أزرق المثيلين(Methylene Blue)
الإسم في IUPAC	7-(dimethylamino)phenothiazin-3-ylidene]-dimethylazanium;chloride
الإسم العلمي	Basic Blue 9
الصيغة الجزيئية	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
الكتلة المولية	319.05 g/mol
الطول الموجي الأعظمي (λmax)	664nm
ذوبانيته في الماء	6 g/L at 25°C،43
الكثافة	1g/mL at 20°C

II-1-4- مخاطر الأصباغ:

- ❖ الأصباغ هي مركبات لها سمية كبيرة على الكائنات الحية.
- ❖ الأصباغ الإصطناعية هي مواد مسرطنة.
- ❖ الصبغات هي المسؤولة عن تلوث البيئة المائية.
- ❖ الأصباغ الأمينية تسبب تهيج في الجلد وإلتهابه[11].

II-1-5- طرق معالجة المياه:

هناك العديد من الطرق لمعالجة المياه، من بين هذه الطرق[12]:

- ❖ التحفيز الضوئي.
- ❖ التخثر الكهربائي.
- ❖ التناضج العكسي.
- ❖ الامتزاز.
- ❖ الترشيح الغشائي.

لكن طريقة الامتزاز هي الأفضل والأكثر فعالية لمعالجة التلوث المياه الناتج من الأصباغ.

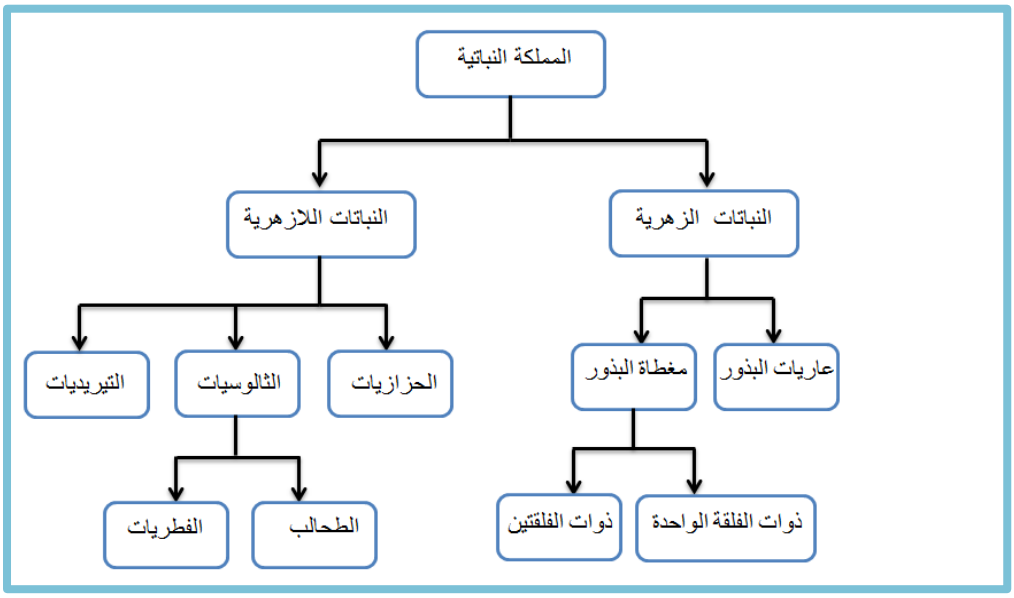
II-2- الطحالب:

II-2-1- تعريف الطحالب:

وهي كائنات حية حقيقية النوى، لا يحتوي جسمها لا على جذور ولا ساق ولا أوراق ولا أزهار ولا ثمار ولا بذور، كما أنها خالية من الأوعية الناقلة[13]، تحتوي الطحالب على نسبة عالية من الصبغات الغذائية، أهمها الكلوروفيل والذي يقوم بعملية التركيب الضوئي، يوجد العديد من الأصباغ الآخرى، تصنف إعتمادًا على اللون الأحمرأو الأخضر أو البني وهذه الألوان إنعكاسات لمكوناتها من الكلوروفيل والكاروتينات والبروتينات النباتية[14].

II-2-2- مواقع الطحالب في المملكة النباتية:

مرت مرحلة تصنيف الطحالب بمراحل معينة إعتمدت في البداية على تقسيم النباتات إلى أشجار وأعشاب إعتمادًا على الصفات المظهرية للنبات، ثم تم الإدراك بعد ذلك بأن تركيب الزهرة يعد أكثر أهمية بالنسبة لتصنيف النباتات من الصفات الخضرية وذلك قسمت المملكة النباتية إلى مجموعتين[15].



الشكل (II-1): مخطط يوضح موقع الطحالب في المملكة النباتية [15].

II-2-3- أنواع الطحالب:

تنقسم إلى مجموعتين:

- **طحالب كاذبة النواة:** وتضم مجموعة واحدة هي مجموعة الطحالب الخضراء المزرقة، وتمت تسميتها نتيجة وجود صبغات ثانوية، وهي التي تعطيها اللون الأخضر المزرق المميز لهذه المجموعة[14]. تسمىPhycocyanin.
- **طحالب حقيقية النواة:** تندرج تحت هذه المجموعة بقية مجاميع الطحالب الآخرى والتي يتم تقسيمها تبعًا لنوع الصبغات الموجودة بها.

جدول (II-4): يوضح أنواع الطحالب[16].

المملكة	تواجدها	الإسم الشائع	المجموعة
البروتستا	المياه العذبة والتربةالرطبة وقليل في البحر	الطحالب الخضراء	Chlorophyta
نباتية	البحر	الطحالب الحمراء	Rhodophyta
نباتية متعددة الخلايا وحقيقة النواة	البحر	الطحالب السمراء	Phaeophyta
البروتستا	المياه العذبة والتربة الرطبة والبحر	الطحالب الصفراء	Chysophta

II-2-4- العوامل المؤثرة على الطحالب:

هناك عدة عوامل تؤثر على الطحالب وهي[14]:

❖ **الضوء:**

يعتبر الضوء من العوامل المؤثرة على نمو الطحالب في مياه الأنهار والبحيرات ولكن الضوء في الأنهار قد يقل بسبب العكارة التي تصاحب مياه الأنهار والتي تؤدي إلى حجب الضوء.

❖ **العناصر المغذية الكبرى الغير عضوية:**

تعتبر العناصر المغذية الكبرى(النترات، الفوسفات) من العوامل الرئيسية التي تحدد أعداد وأنواع الطحالب ويضاف إلى ذلك عنصر السيليكا.

❖ **العناصر المغذية الصغرى:**

تنمو معظم الطحالب بشكل أفضل عندما يكون تركيز عنصر الحديد في الماء يتراوح ما بين 2 mg\L .بينما لوحظت سمية الحديد عندما يزيد تركيزه على 5mg\L.

❖ **درجة الحرارة:**

لأنواع الطحالب درجات حرارة مختلفة تنمو فيها فمثلا الطحالب الخضراء تنمو عند درجات حرارة تتراوح ما بين 30-35°C والطحالب الخضراء المزرقة تنمو عند درجات حرارة تتراوح ما بين 35-40°C.

II-2-5- المشاكل التي تسببها الطحالب في المياه المعالجة:

معظم الطحالب لا تستطيع النمو والتضاعف بدون وجود الضوء، لذلك فإن الطحالب الوحيدة التي نجدها في أنابيب شبكات التوزيع وهي[15]:

- ❖ الطحالب التي لم تتم إزالتها في عملية التصفية للمياه.
- ❖ عدد قليل من الطحالب التي لها قابلية النمو في الظلام.
- ❖ الطحالب التي نشأت في الخزانات التي تحتوي على مياه بعد معالجة المياه.
- ❖ زيادة حجم المواد العضوية في الماء.

II-2-6- أهمية الطحالب:

تشكل الطحالب الغذاء الرئيسي للحيوانات البحرية، فهي تشكل الحلقة الآولى من السلسلة الغذائية، نتيجة لأعدادها الضخمة التي تعيش في مساحة مائية كبيرة، تلعب الطحالب دورًا كبيرًا في توفير الأوكسجين الجوي للكائنات الحية بفضل عملية التمثيل الضوئي التي تقوم بها[1].

II-2-7- إستعمالات الطحالب:

من بين أشهر إستعمالات الطحالب:

- ❖ إستعمال في التغذية الحيوانية(أعلاف الماشية والدواجن).
- ❖ إستعمال زراعي(الأسمدة).
- ❖ صناعة النسيج والورق.
- ❖ معالجة المياه من الملوثات[1].

II-3- الطحالب الخضراء:

هي المجموعة الأكبر تصنيفا بين عائلة اليخضورات حيث تعيش الطحالب الخضراء في المياه العذبة وعدد قليل منها يعيش في المحيطات وهناك نوعان برية وبحرية، تحتوي على الكلورفيل(أ و ب) والكاروتين وزانثوفيل وتتميز عن بقية الطحالب الآخرى بأشكالها وأحجامها المتغيرة، يمكن أن تكون مجهرية ووحيدة الخلية أو كبيرة ومتعددة الخلايا[13].

II-3-1- البيئة والتواجد:

تنتشر أفراد هذه الشعبة في البيئات المختلفة، وتضم 425 جنس و6500 نوع، وغالبيتها تتواجد في المياه العذبة، منها 10%تقريبا تتواجد في المياه البحرية. وتنمو إما بصورة هائمة أو ملتصقة على الصخور أو التربة أو على النباتات او الطحالب الآخرى[17].

II-3-2- الصفات المميزة:

- ❖ تنتمي الطحالب الخضراء إلى حقيقيات النواة.
- ❖ يخزن الغذاء بشكل مركبات عضوية(النشأ، السكريات...الخ).
- ❖ تظهر في أشكال مختلفة(جدارية، نجمية، حلزونية...إلخ) ومتماثلة في لكلوروفيل[17].

المراجع العربية

[1] كتاب الأصبغة العضوية، طارق إسماعيل كاخيا، ص3.

[3] الزهراء إسماعيل حسن، التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الامتزاز، بحث مقدم إلى مجلس كلية العلوم، قسم الكيمياء، العراق، 2017.

[11] العابد إبراهيم، معالجة مياه الصرف الصحي لمنطقة تقرت بواسطة نباتات منقية محلية، أطروحة محضرة لنيل شهادة دكتوراه علوم، جامعة قاصدي مرباح، 2015، ص3.

[12] حازم ناجي مهند، دراسة امتزاز صبغة Methylene BLue من محاليلها المائية بإستعمال طين الإتبلغايت بطريقتي الدفعات وعمود الفصل، مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرف، المجد الثالث، العدد الثالث لسنة2009.

[13] كتاب النباتات البدائية(الثالوسيات)، أ.د. العربي بو غديري، ص56**.**

[15] د. يوسف جبار الشاهري- مرا أسامة الكاتب- زينة وجيه الجادر، الطحالب والأركيكونات العملي، جامعة الموصل، كلية التربية، قسم علوم الحياة، 2009.

[16] د. محمد سعيد المصري، الكيميائية يسر أمين، إستعمال الكتلة الحيوية في إزالة المعادن الثقيلة من الأوساط المائية، الجمهورية العربية السورية هيئة الطاقة الطاقة الذرية، تقرير عن دراسة علمية مكتبية قسم الوقاية والأمان872، ص31.

[17] أ.د. حسين علي السعدي، أ. نضال إدريس سليمان، علم الطحالب، 2006.

المراجع الأجنبية

[2] H. Sahraoui، H. Yahia mohammed، Etude de La degradation du colorant bleu de méthyléne par L'électrocoguLation، Mémoire de Master، Khemismiliana، Université DjiLali Bounaama، 2018.

[4] M.Kone، Cinitique d'élimination du blue méthyline(BM) par échange ionique، Diplôme de Master،Université badji mokhtar-Annaba،P25،(2018).

[5] CareyFA،(1996)،"Organic Chzmistry"،The McGraw-Hill Companies،Inc،3rd،United stqtes،pp 928-935.

[6] M. Stolte، M. Vieth، Acta Endose. 31(2) (2001)125-130.

[7] Mme.S.Attouti، Activation de deux algues mediterraneennes par diverses méthodes pour L'élimination de colorants، Thèse de doctorat، Université Abdelhamid ibn badis-Mostaganem،(2013).

[8] K.M.Kifuani، Adsorption d'un colorant basique، Blue de méthylène، on solution aqueuse، sur un bio adsorbant issu de déchets agricoles de cucumeropsis mannii noudin.Vol.12.No.1(2018)، 558-575.

[9] Melle Miloudi Wissam Amina، « Etude de l'adsorption de colorants textiles (le bleu et le rouge Bezathren) par des bentonites activées»، mémoire master en chimie université ABOU-BEKR BELKAID – Tlemcen، 2018.

[10] Allègre، C ; Moulin، P; Maisseu، M; Charbit، F Treatment and reuse of reactive dyeing effLuents J MeBMr Sci 2006،269، 15-34.

[14] Phytoplankton(Algae)، Prof. Dr. GamiLa H. Ali، National Research Center June-2008.

الجزء التطبيقي

الفصل الثالث: الأجهزة والطرق

تمهيد:

في هذا الفصل يتم تنقية الطين عبر مرحلتين أساسيتين للحصول على الطين الذي يكون قطر حبيباته أقل من 2µm، وكذلك تنشيط الطحالب الخضراء، ومن ثم نقوم بدراسة سلوك امتزاز صبغة أزرق المثيلين في المحاليل المائية بإستعمال الطحالب الخضراء المحسنة بالطين المحلي لمنطقة الجلفة من خلال تتبع العوامل المؤثرة على كفاءة امتزازها المُـتمثلة(درجة الحموضة، التركيز، الكتلة، زمن التلامس ودرجة الحرارة)، وكذلك متابعة نتائج الإتزان لإيزوتارم الامتزاز ومقارنته مع بعض النماذج الترموديناميكية والحركية.

III-1- الموقع الجغرافي:

أخذت عينة الطين من منطقة الجلفة التي تبعد عن الجزائر العاصمة ب 300 كم، يحدها شمالا ولاية المدية وشرقا ولاية المسيلة، ومن الشمال الغربي ولاية تيسمسيلت من الجنوب الشرقي ولاية بسكرة وولاية ورقلة ومن الجنوب ولاية غرداية من الجنوب الغربي ولاية الأغواط ومن الغرب ولاية تيارت.

الشكل(III-1): الموقع الجغرافي لعينة الطين.

III-1-1- تصفية وتنقية الطين:

المواد والأجهزة المستعملة:

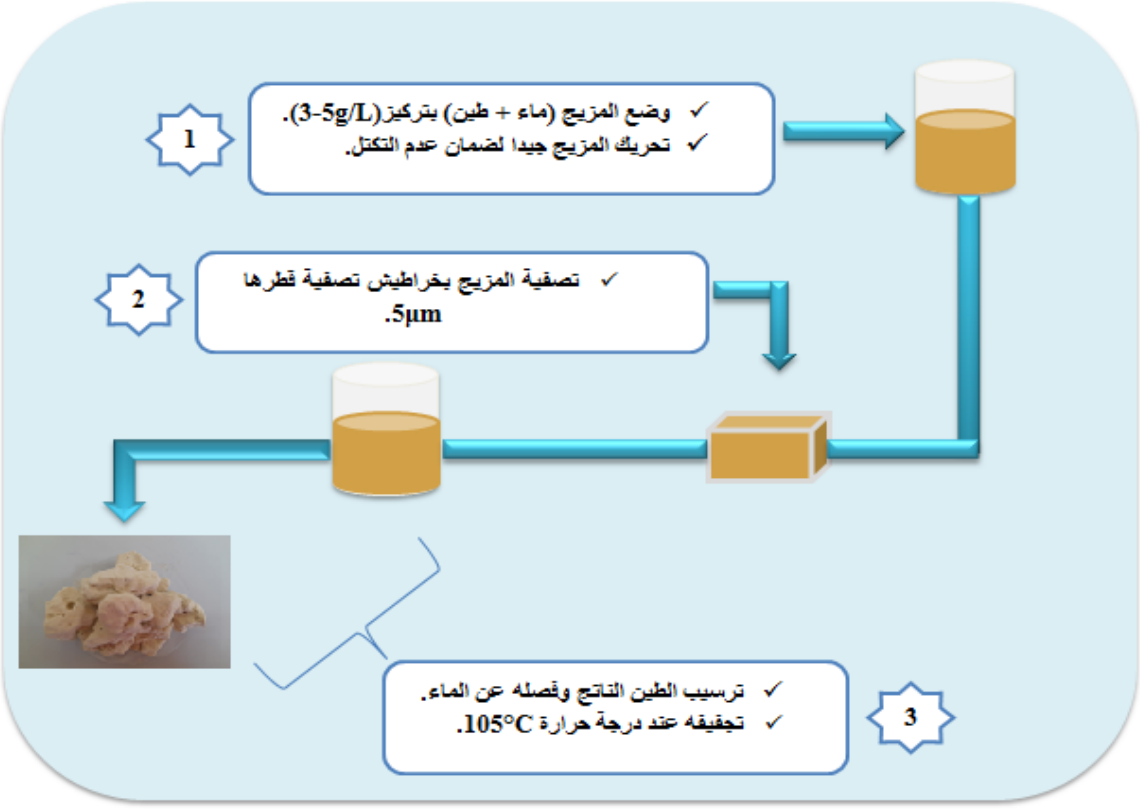
- خراطيش تصفيه تجارية قطرثقوبها 5 µm مصنوعة من(Polypropylène) نوع(A4260270P).
- محلول موقي(أسيتات الصوديوم 2M+حمض الأستيك2M).
- محلول حمض الكلور الماء المركز HCl(1M).
- ماء الأوكسجين H_2O_2(6%) يحضر بتمديد H_2O_2 (30%).
- محلول كالجون(هكساميتا فوسفات الصوديوم $(NaPO_3)_6$ بتركيز 6%، يحضر بإذابة 6g منه في100mL من الماء المقطر.
- محلول نترات الفضة $AgNO_3$(0.1M).
- محلول حمض الكبريتH_2SO_4.
- جهاز الرج المغناطيسي.
- جهاز الطرد المركزي.
- جهاز الترشيح تحت الفراغ.
- ميزان إلكتروني حساس.
- فرن.
- كؤوس بيشرmL(1000، 500، 250).
- مخبار مدرج 1L.
- ماصات.
- خلاط مغناطيسي.

طريقة العمل:

نمر بمرحلتين أساسيتين للحصول على الطين النقي وفقا لدراسة قام بها الأستاذ عطيه جمال و أخرون[1].

❖ **مرحلة التصفية الآولية:**

نأخذ كمية من الطين الخام الذي قطره أكبر من 5 µm وإذابته في الماء، ثم يمرر بتركيب تجريبي على غربال قطره 5 µm مصنوع من(Polyropyléne)، يترك الطين ليركد حتى يصبح المحلول شفاف، ثم تسحب الكمية العلوية للماء، ويجفف الطين الراكد المتحصل عليه عند درجة حرارة 105°C الشكل(III-2):



الشكل (III-2): خطوات المرحلة الآولى لتنقية الطين.

❖ **مرحلة التصفية الثانوية:**

- نأخذ ثلاثة كؤوس بيشر سعتهم 1000mL ونضع في كل بيشر 40g من الطين الجاف ونضيف له 800mL من الماء المقطر و80mL من المحلول الموقي(حمض الأستيك + 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 pH=4.8، تترك 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(H_2O_2) لكل بيشر مع الرج لمدة 10min.
- توضع 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(H_2O_2) من الطين الجاف.

- نضيف لكل بيشر1L من الماء المقطر و20mL من المحلول كالجون وترج جيدًا.

قانون ستوكس:

من أجل إستخراج المواد المعدنية(الطين) التي يكون قطرها أقل من 2 µm نستعمل الطريقة التي إتفق عليها والتي أقرها المؤتمر الدولي لعلوم الأراضي، وهي طريقة الماصة(Pipette méthode) تعتمد هذه الطريقة على قانون ستوكس(Stockes)، ينص هذا القانون على تقدير التغير في تركيز المزيج عند عمق ثابت والزمن يحسب بإستخدام قانون ستوكس.

$$t = \frac{L}{36000 \times r^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (III-1)$$

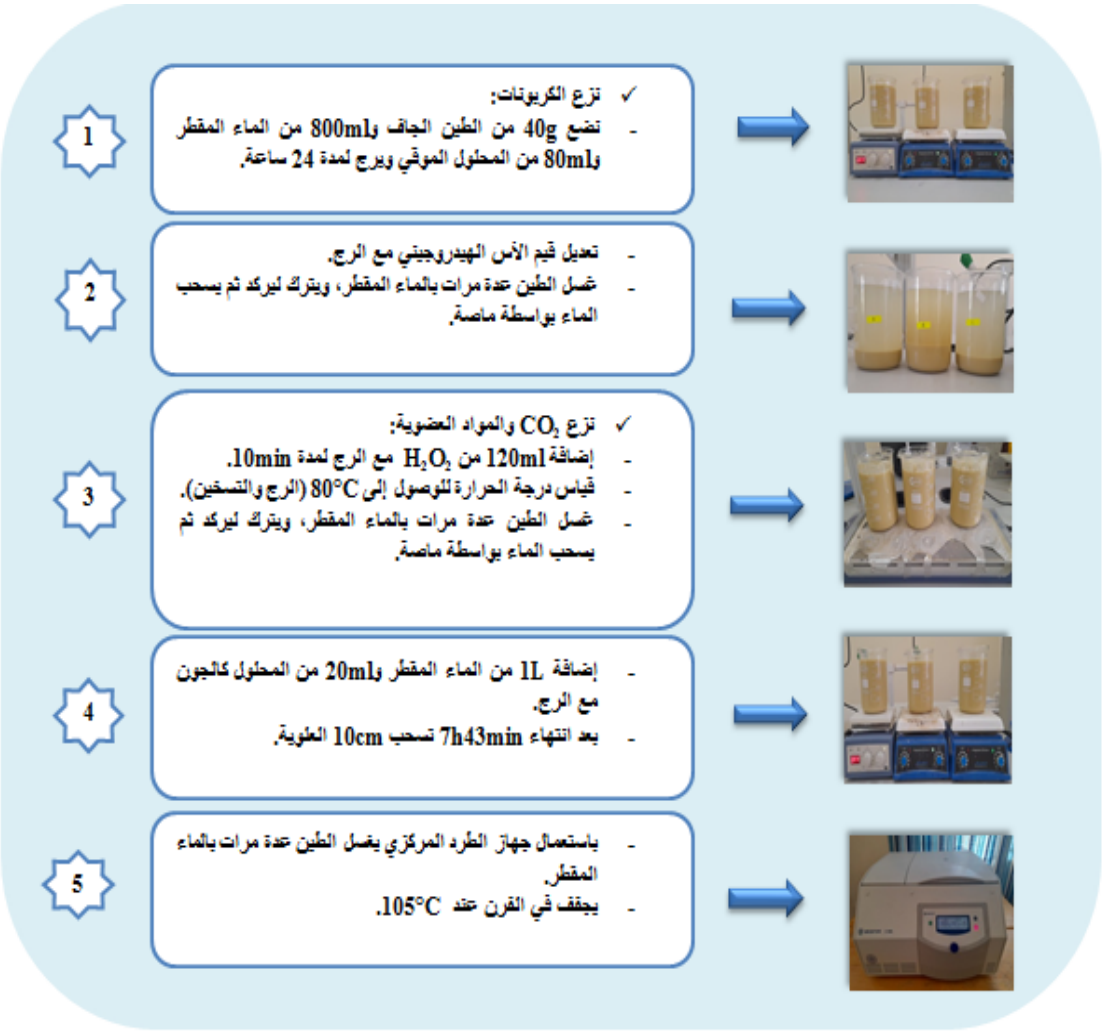
t: الزمن اللازم لسقوط الحبيبة(sec).

L: عمق سقوط الحبيبة من السطح(cm).

r: نصف قطر الحبيبة(cm).

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

- ثم نترك كؤوس بيشر تركد لمدة 7h43min وبعد ذلك تسحب 10cmبواسطة ماصة وتكرر العملية عدة مرات، وذلك للحصول على الطين الأقل من 2 µm.
- يؤخذ الخليط المتحصل عليه إلى جهاز الطرد المركزي عند 5000 دورة في الدقيقة لترسيب الطين، ثم يغسل عدة مرات متتالية وذلك من أجل نزع الكلوريدات التي يتم الكشف عليها بواسطة نترات الفضة($AgNO_3$) بتشكيل راسب أبيض، ثم يوضع في الفرن تحت درجة حرارة105°C.



الشكل (III-3): خطوات المرحلة الثانية لتصفية الطين.

III-2- الطحالب الخضراء:

أخذت عينة الطحالب الخضراء من ولاية الوادي بالضبط من بلدية قمار.

III-2-1- تحضير الطحالب الخضراء:

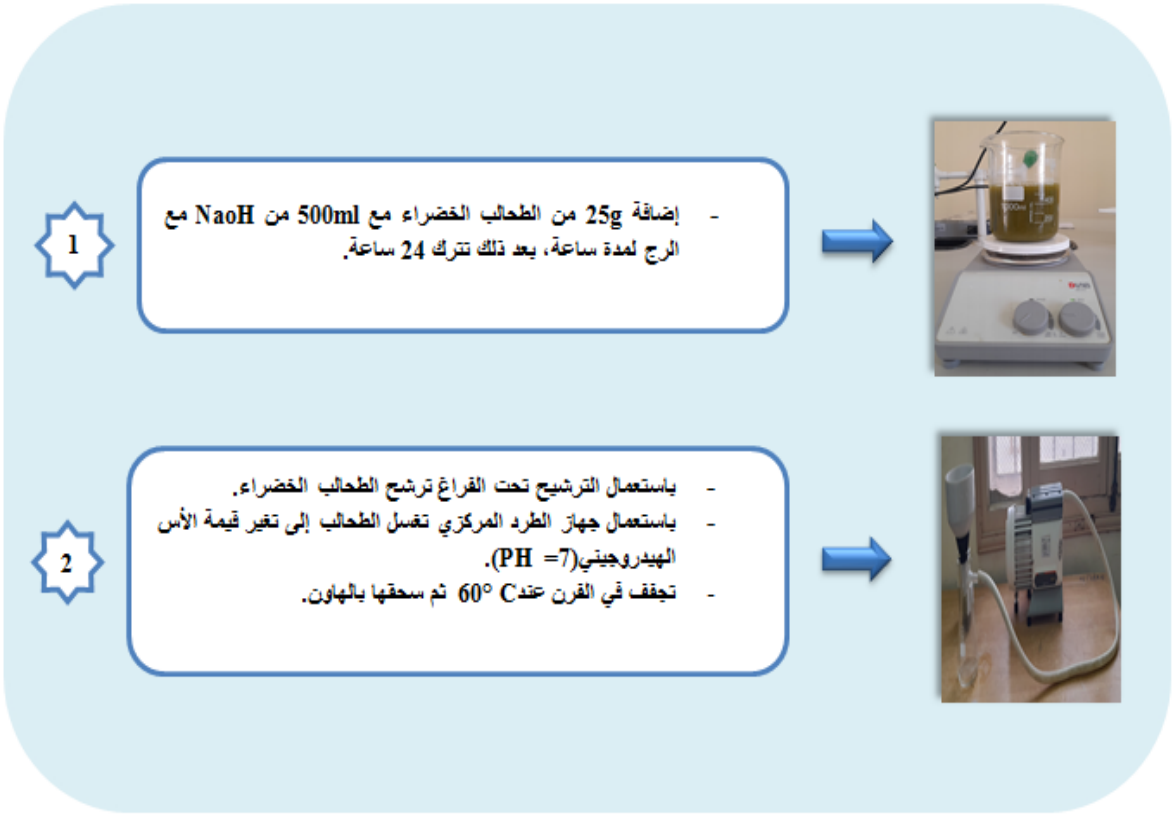
يتم تحضير الطحالب الخضراء وتنشيطها عبر مرحلتين[2][3].

❖ **المرحلة الأولى:**

نأخذ الطحالب الخضراء من البرك أو المستنقعات نغسلها عدة مرات بالماء المقطر وذلك لإزالة الشوائب والجسيمات الغبار، نجففها في الفرن عند درجة حرارة 70°C لمدة 10 ساعات ثم بعد ذلك نقوم بسحقها وغربلتها حتى يصل قطر حبيباتها أقل من 1.5mm، ثم تجفف الكتلة المتحصلة عليها في المجفف.

❖ **المرحلة الثانية:** مرحلة تنشيط الطحالب الخضراء

- نأخذ 25g من مسحوق الطحالب الخضراء مع 500mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم(NaOH) بتركيز 0.5M مع الرج الميكانيكي لمدة ساعة، تترك 24 ساعة.
- بعد مرور 24 ساعة يتم ترشيحها بواسطة جهاز الترشيح تحت الفراغ.
- يتم غسل الطحالب المتحصل عليها بالماء المقطر في جهاز الطرد المركزي وتعاد العملية حتى الوصول إلى درجة حموضة متعادلة(pH =7)، وتجفف في المجفف عند 60°C ثم سحقها بالهاون.



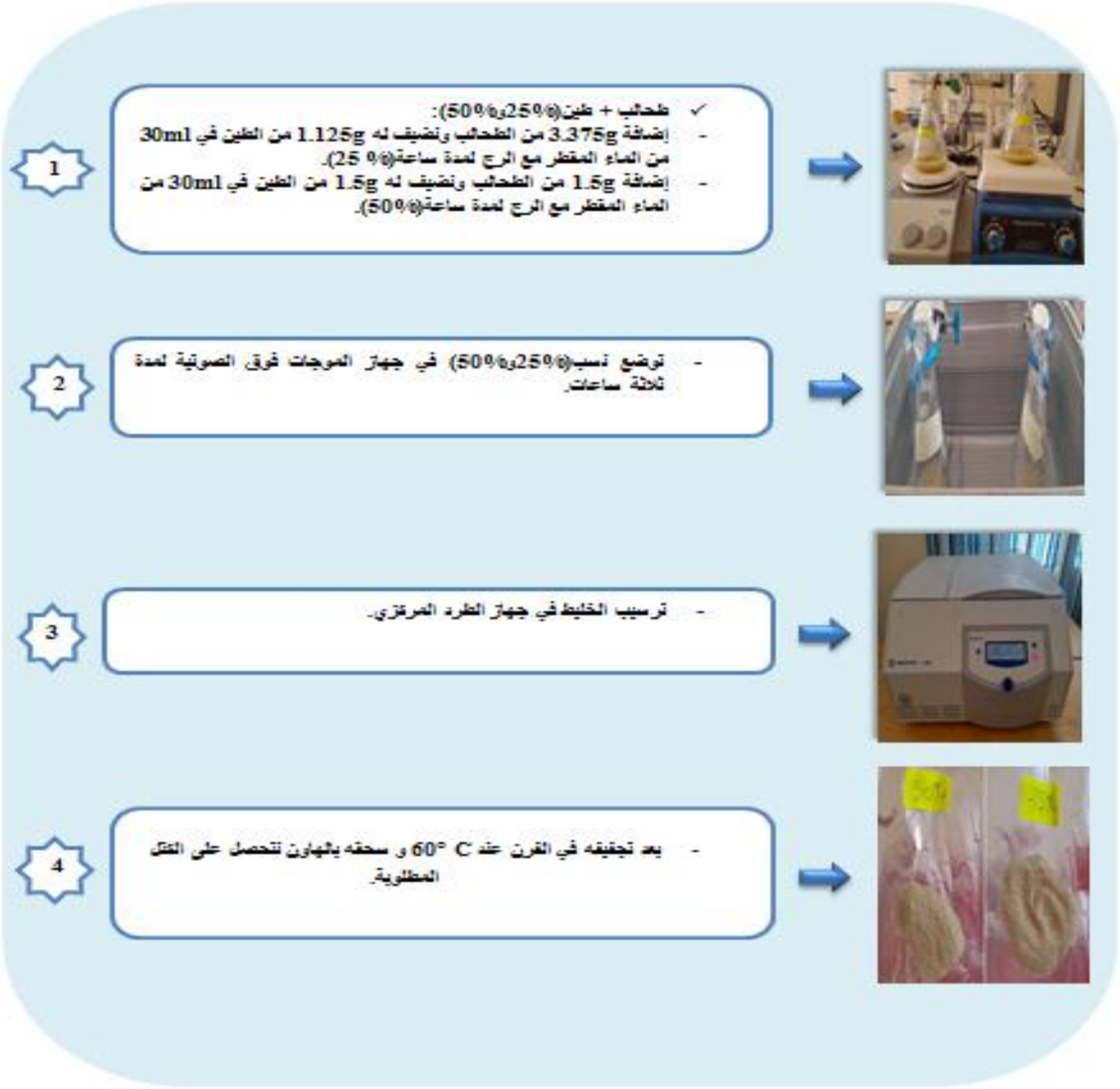
الشكل (III-4): خطوات تنشيط الطحالب الخضراء.

III-2-2- تحسين الطحالب الخضراء بالطين:

في السابق حضرنا الطين والطحالب الخضراء والأن نقوم بتحضيرخليط طين وطحالب معا بالنسب (25 % و50 %) عبر المراحل التالية[4].

- نضع في الأرلن مايرالأول 3.375g من الطحالب ونضيف له 1.125g من الطين في 30mL من الماء المقطر(25%)، الأرلن مايرالثاني 1.5g من الطحالب المنقى ونضيف له 1.5g من الطين في 30mL من الماء المقطر(50%).

- يرج الخليط في خلاط مغناطيسي لمدة ساعة، ثم يوضع في جهاز الموجات فوق الصوتية لمدة ثلاث ساعات.
- بعد مرور ثلاث ساعات نرسب الخليط بواسطة جهاز الطرد المركزي.
- بعد ترسيب الخليط يجفف في الفرن عند درجة حرارة 60°C ثم يتم سحقه بالهاون.



الشكل (III-5): خطوات تحسين الطحالب الخضراء بالطين.

III-2-3- تحديد خصائص الطين والطحالب الخضراء:

يتم تحديد خصائص الطحالب الخضراء والطين بإستعمال جهاز الأشعة السينية DRX وجهاز مطيافية الأشعة الحمراءFT-IR والمجهر الإلكتروني الماسح.MEB.

III-2-3-1- مبدأ عمل تقنية إنعراج الأشعة السينية:

يعتمد مبدأ تحليل هذه التقنية على توجيه حزمة أحادية الطول الموجي نحو المادة المدروسة متعددة البلورات، جزء من هذه الحزمة ينعكس عن طريق المستويات الذرية للبلورة في إتجاهات معينة وبشدات مختلفة، وهذا تبعا لتوجه المستويات وعددها، في الواقع الموجات المنعكسة من نفس عائلة المستويات تتداخل مع بعضها تداخل بناء[5].

قانون براغ(Bragg):

لقد إستطاع العالم الإنجليزي(W. L. Bragg) في سنة 1913من إيجاد علاقة رياضية مهمة لتعيين المسافة البينية للمستويات البلورية بإستخدام الأشعة السينية والصيغة الرياضية لقانون براغ للحيود هي[5]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (III-2)$$

حيث:

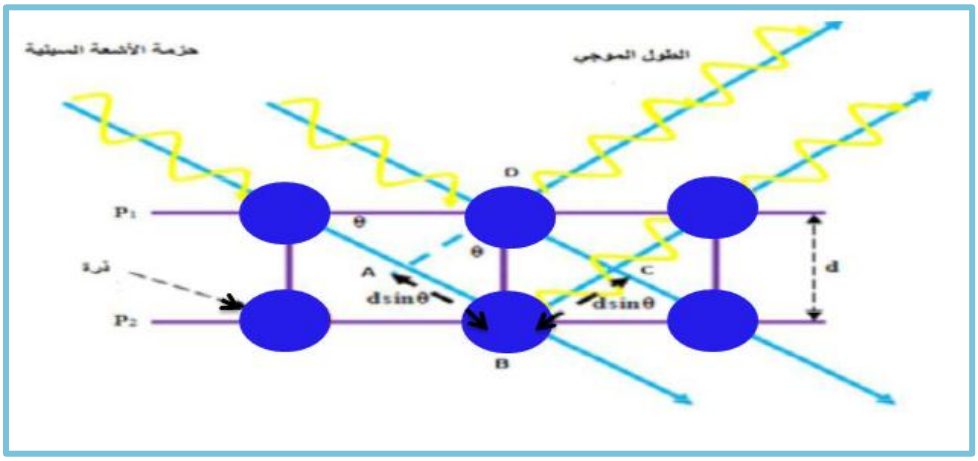
d_{hkL}: المسافة الفاصلة بين مستويات الشبكة البلورية المحددة من قبل قرائن ميلر hkl.

θ: زاوية انعراج الأشعة السينية.

n: عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.

λ: الطول الموجي لأشعة السينية.

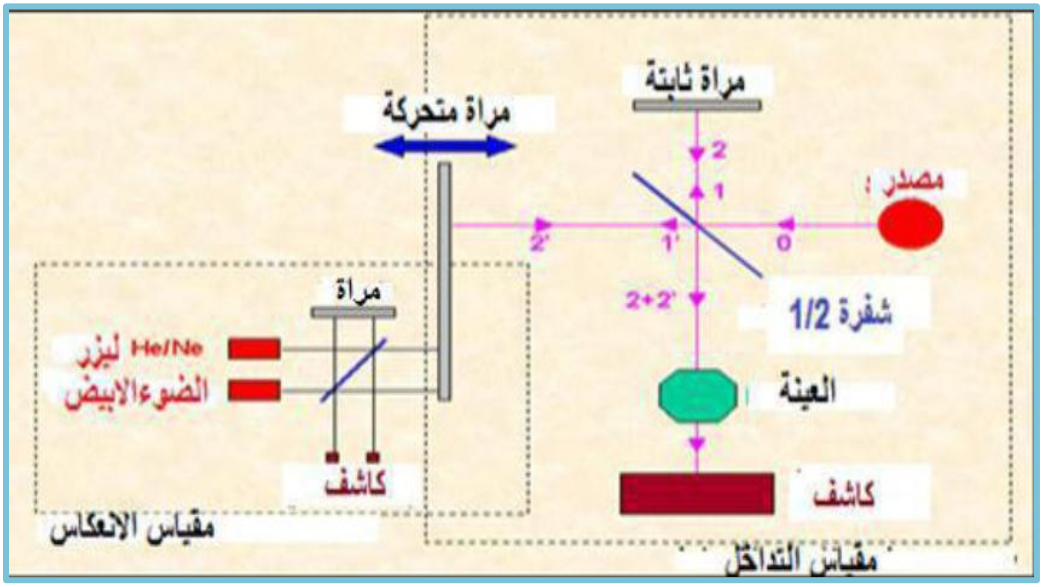
الشرط اللازم للإنعكاس براغ $\lambda \leq 2d_{hkL}$[6]، كما هو موضح في الشكل(III-6) ولهذا السبب لا يمكن إستخدام الضوء المرئي لدراسة البنية البلورية.



الشكل (III-6): رسم توضيحي لقانون براغ يوضح المسافة بين المستويين[5].

III-2-3-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورية:

مطيافية الأشعة تحت الحمراء هو تفاعل الأشعة تحت الحمراء مع المادة عن طريق الإمتصاص أو الإنبعاث أو الإنعكاس، تعتمد مطيافية الأشعة تحت الحمراء على طاقة الإهتزاز للجزيئات والتي تتمثل في طاقة الجهد والطاقة الحركية التي تمتلكها الجزيئات بسبب حركتها الإهتزازية حيث أن هذه الطاقة تكون مكممة، عندما يحدث تغيير في ثنائية الإستقطاب للمركب يحدث إمتصاص الأشعة تحت الحمراء بحيث يجب أن تكون طاقة الفوتونات مساوية لطاقة الجزئ التي تمكنه من الإنتقال من حالة طاقة منخفضة إلى حالة طاقة مثارة وتحويل هذه الطاقة إلى طاقة إهتزازو يتم إستخدامه لدراسة وتحديد المواد الكيميائية أو المجموعات الوظيفية في أشكال صلبة أو سائلة أو غازية[7].



الشكل (III-7): رسم تخطيطي يوضح مطيافية الشعة تحت الحمراء[5].

III-2-3-3- المجهر الإلكتروني الماسح:

هو تقنية تحليل يمكن إستخدامها لتحديد حالة شكل وسطح المادة، حيث توفر المعلومات في شكل صورة ضوئية ناتجة عن تفاعل حزمة الإلكترونات مع حجم مجهري للعينة المدروسة[5].

يقوم بإستكشاف سطح العينة في خطوط متتالية ونقل إشارة الكاشف إلى شاشة الكاتود التي يتم عندها مزتمنة المسح بدقة مع الشعاع الوارد.

III-3- تحضير المحاليل:

III-3-1- تحضير محلول أزرق المثيلين الأم:

يتم في هذه التجربة تحضير محلول أزرق المثيلين بتركيز 500 ppm وتحديد المنحنى القياسي.

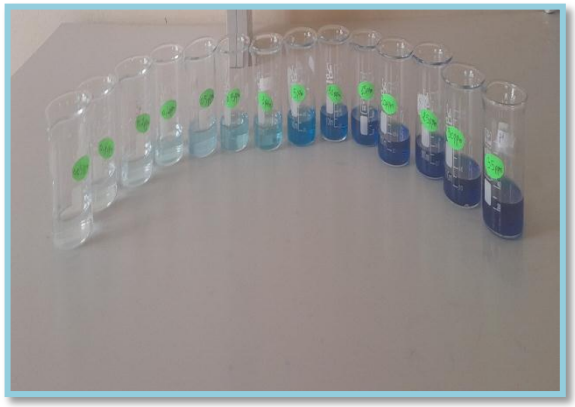
الأدوات والأجهزة المستعملة:

- صبغة أزرق المثيلين.
- ماء مقطر.
- جهاز الرج المغناطيسي.
- جهاز الأشعة فوق البنفسجية -المرئية UV.
- حوجلة عيارية 250 mL.
- بيشر.
- ميزان حساس.

III-3-2- طريقة تحضيرالمحلول:

توزن 250mg من صبغة أزرق المثيلين BM، يضاف لها حجم 500mL ماء مقطر مع رجه لمدة 10-5min تحت التسخين لتأكد من ذوبان الصبغة. نقوم بتحضير محاليل معلومة التركيز تتراوح ما بين(0.01-35ppm) إنطلاقا من محلول الأم.

ثم تم تحديد الطول الموجي الأعظمي وذلك بتمرير محلول أزرق المثيلين في جهاز UV لقياس طيف الإمتصاص في المدى المرئي(380 -750 نانومتر).



الشكل (III-8): محاليل مختلفة التراكيز لتحديد المنحنى الشاهد.

III-3-3- تحديد المنحنى المعايرة:

تم قياس إمتصاصية محلول الصبغة القياسي بإستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية أحادي الشعاع من النوع(Scan 800VSpectro) بعد تثبيت الطول الموجي الأعظمي (λ_{max}=664nm) وتغيير التركيز الإبتدائي، نقرأ الإمتصاصية (A) للحصول على منحنى المعايرة.

مبدأ عمل جهاز الأشعة البنفسجية –المرئية :

يعتمد التحليل بواسطة جهاز الأشعة البنفسجية –المرئية UV – VisibLe 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 **(Guesmia S)، 2015**.

$$A = \left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon . L . C \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (III - 3)$$

حيث:

A: الإمتصاصية.

I: شدة الحزمة الضوئية الصادرة.

I_0: شدة الحزمة الضوئية احادي الطور الموجي الساقط.

(ε) $L.moL^{-1}.cm^{-1}$: معامل الامتصاصية الجزيئي.

L: سمك الخلية المرجعية.

C: تركيز المحلول(moL/L) .

الشكل (III-9): جهاز الأشعة فوق البنفسجية –المرئية $UV - Visible$

III-4- الامتزاز بطريقة الدفعات:

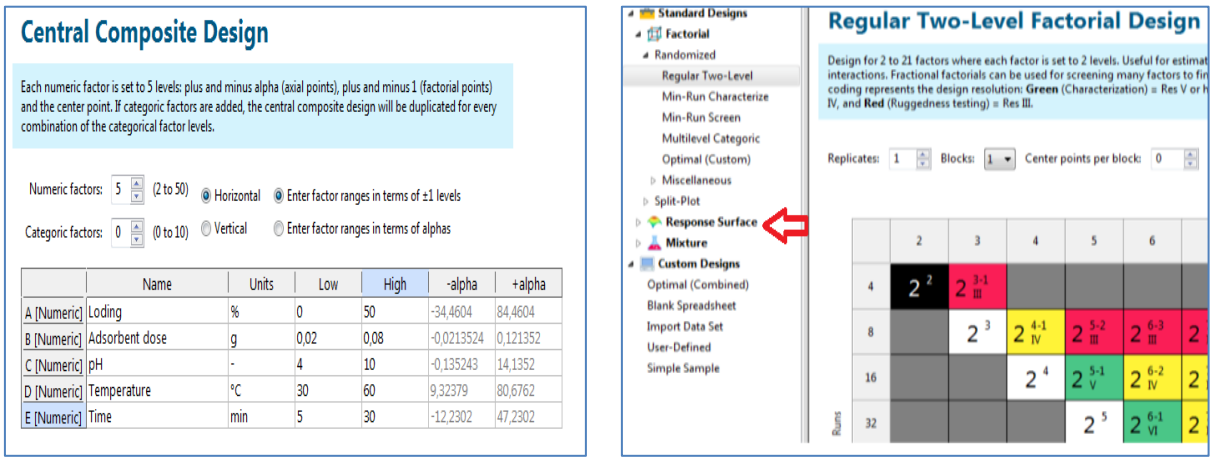
تم امتزاز صبغة(BM) من محاليلها المائية بطريقة الدفعات حيث إستعمل نسبة الطحالب من الطين (0- 25 -50 %) لكل(50mL) من محلول الصبغة وبعد الرج بإستعمال حمام مائي هزاز من نوع (Shaking Water Bath) لفترات محددة تم فصل الصبغة عن طريق جهاز الطرد المركزي(SIGMA) بسرعة (tro/min1500) لمدة 2 دقائق وبعدها تم قياس إمتصاصية الراشح بإستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية عند الطول الموجي الأعظمي(λ_{max}=664nm) ومنه حسب تركيز الصبغة المتبقي بالرجوع إلى منحنى المعايرة.

III-4-1- نمذجة بإستعمال برنامج منهجية إستجابة السطح (Response Surface MethodoLogy):

تم إجراء إختبار أولي من أجل تحديد العوامل المؤثرة الرئيسية ونطاق عملها، أربعة متغيرات مستقلة وهي A: التحميل(0-50%)، B: جرعة الممتزات(0.01-0.05g)، C: درجة الحموضة (pH: 4-10)، D: درجة الحرارة (30-60 °C)، E: الوقت(5-60 min) تم تحسينها بإستخدام تصميم Box – Behnken (BBD) في منهجية سطح الإستجابة Response Surface MethodoLogy (RSM).

الجدول (III-1): المستويات التجريبية للعوامل المستقلة ورموزها في BBD.

Name	Units	Low	High
Loding	%	0	50
Adsrbent dose	g	0.01	0.05
pH	-	4	10
Temberature	°C	30	60
Time	min	5	60



الشكل (III-10): الصور لبرنامج منهجية سطح الاستجابة (RSM).

الشكل (III-11): خطوات نمذجة إستجابة السطح RSM.

III-4-2- تعيين قيم نسبة الامتزاز وكمية المادة المازه:

لإيجاد قيم نسبة الامتــزاز وكمية المادة المازه بمعرفة تركيز الصبغة المتبقي بعد المعالجة بالرجوع إلى منحنى المعايرة حسب المعادلات الآتية:

$$Adsorption\% = \left(\frac{(C_i - C_t)}{C_i}\right) \times 100 \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (III-4)$$

$$Qe = \frac{V_{sol.(C_0 - C_e)}}{m} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (III-5)$$

Q_e: السعة الوزنية للمادة الممتزة (mg/g)

C_i: التركيز الإبتدائي لـصبغة BM بوحدات(mg/L).

C_e: التركيز النهائي لـصبغة BM بوحدات(mg/L).

V_{soL}: حجم محلول الصبغة(mL)

m: كتلة المادة المازة(طين / الطحالب)(mg).

III-4-3- تعيين ايزوثيرم الإمتزاز:

نقوم برسم العلاقة بين C_e وQ_e وكذلك العلاقة بين Log C_e و Log Q_e للتطبيق في المعادلة الخطيةFreundlich، Langmuir و Temkinعلى الترتيب:

$$\text{Ln } Q_e = \text{Ln}K_f + \frac{1}{n}\text{Ln}C_e \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (III-6)$$

وعند رسم Ln Q_e مقابل Ln C_e نحصل على خط مستقيم له ميل $\frac{1}{n}$ الذي يكون مقياسا لشدة الامتزاز أما تقاطع $\text{Ln}K_f$ فيعتبر مقياسا لسعة الامتزاز.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} \times k_L} + \frac{1}{Q_{max}} C_e \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (III-7)$$

حيث:

k_L : ثابت Langmuir.

Q_{max}: تمثل أقصى كمية من المادة الممتزة، التي يمكن الحصول عليها برسم $\frac{Ce}{Qe}$ مقابل C_e نحصل على خط مستقيم ميله $\frac{1}{Q_{max}}$ و تقاطعه $\frac{1}{Q_{max} \times k_L}$

يفترض نموذج Temkin أن حرارة الإمتصاص لجميع الجزيئات تتناقص خطيًا مع زيادة تغطية السطح الممتز، يمكن وصف نموذج Temhin بالمعادلة الخطية

$$Q_e = \frac{RT}{b} lnK_T + \frac{RT}{b} lnC_e \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (III-8).$$

حيث:

K_T : ثابت رابط التوازن(moL/L).

R: ثابت الغازات المثالية(8,31J/moL.K).

T: درجة الحرارة(K).

يمكن الحصول على K_T برسم Q_e مقابل LnC_e نحصل على خط مستقيم ميله $\frac{RT}{b_T}$ و تقاطعه $\frac{RT\ Ln\ K_T.}{b}$

III-4-4- دراسة تأثير درجة الحرارة وحساب الدوال الترموديناميكية:

تمت إستخدام الدوال الديناميكية الحرارية بما في ذلك التغيير في الطاقة الحرة $\Delta G°$ (kJ/mol)، الأنتاليه $\Delta H°$ (kJ/mol) والإنتروبي $\Delta S°$ (kJ/mol.K) لفهم طبيعة امتزاز صبغة(BM) على الطحالب المُحسنة بالطين، وأجريت الدراسة بتأثير درجات الحرارة تراوحت ما بين(30 - 60°C) بإستعمال حمام مائي هزاز، ثمُ حساب التركيز المتبقي وكمية المادة الممتزة.

إستخدمت هذه النتائج إستنادا للتطبيق معادلة «Vant Hoff equation»، حيث سيتم تعيين قيمة كمية الحرارة(الأنتالبي) المصاحبة للامتزاز ($\Delta H°$) برسم $(Ln\ k_d)=f(\frac{1}{T})$

$$K_d = \left(\frac{(C_i - C_t)}{C_t}\right) * \frac{V}{m}\left[\frac{mg}{ml}\right] \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (III-9)$$

$$lnK_d = -\left(\frac{\Delta H°}{RT}\right) + Con \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (III-10)$$

حيث

K_d: ثابت الإتزان.

T: درجة الحرارة.

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

أما التغير في قيمة الطاقة الحرة ($\Delta G°$) فتم حسابها من المعادلة الآتية:

$$\Delta\ G° = -RTlnK_d. \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (III-11)$$

وبذلك يمكن الحصول على قيم التغير في الانتروبي($\Delta S°$) من خلال تطبيق المعادلة الآتية

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (III-12).$$

III-4-5- دراسة حركية الامتزاز:

من أجل التحقيق في آلية الامتزاز، تم إستخدام النماذج الحركية من الدرجة الآولى والدرجة الثانية لإختبار البيانات التجريبية الديناميكية)، يتم التعبير الخطي لنموذج الحركي للرتبة الآولى[8]. بالعبارة التالية:

$$\mathrm{Ln}(Q_e - Q_t) = lnQ_e - \frac{K_1}{2.303}t \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (III.13).$$

يتم التعبير الخطي لنموذج الحركي للرتبة االثانية[9]. بالعبارة التالية:

$$\frac{t}{Q_t} = \left(\frac{1}{Q_e}\right)t + \frac{1}{K_2 Q_e^2} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (III-14).$$

حيث:

K_1: ثابت نموذج الرتبة الآولى.

K_2 : ثابت نموذج الرتبة الثانية.

t:الزمن.

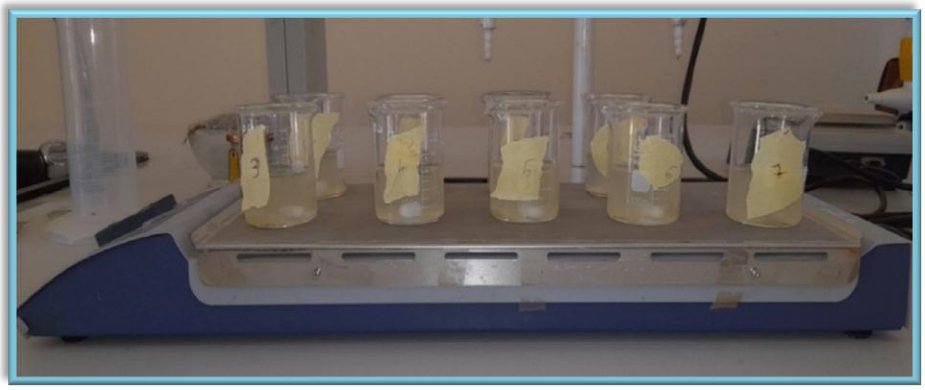
Q_e وQ_t : تمثلان كمية المادة الممتزة عند الإتزان وعند الزمن t على التوالي.

III-4-6- دراسة شحنة السطح الماز:

من أجل التعرف على شحنة السطح نقوم بتتبع تغير في درجة الحموضة(ΔpH) بدلالة درجة الحموضة الإبتدائية (pH) وفقا للبروتوكول التالي:

نزن 2.92g من ملح NaCl ذو التركيز 0.1M وإذابتها في حوجلة 500mLمن الماء المقطر، نضع في مجموعة من البيشرات حجم 50mL من محلول NaCl وتعديل قيمة(pH) بواسطة H_2SO_4،NaOH حيث أن قيم(pH) تتراوح ما بين(3-11).

نضع البيشرات في الخلاط المغناطيسي المسطح وإضافة الكتلة لكل بيشر 0.05g مع الرج لمدة 24h، بعد ذلك يتم ترشيح الخليط عن محلول NaCl وقياس درجات الحموضة(pH).



الشكل (III-12): مرحلة دراسة شحنة الطين.

المراجع العربية

[5] ف. خلفاوي، "تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير(SnO_2) المطعم بالكوبالت (Co)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمه لخضر، الوادي (2018).

[7] س. بوضياف، "دراسة التركيب الجزيئي لرمل كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية اللإمتصاص ما تحت الأحمر وحيود الأشعة السينية "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2014).

المراجع الأجنبية

[1] D. Atia, A A.Bebba, l. Haddad, A. Zobeidi (2018) Elimination of organic poLLutants from urban wastewater by illite-kaolinite Local clay from south-east of Algeria,Ciência e TécnicaVitivinícoLa, 33(7), 17-28

[2] P. Bangaraiah ,K. Abraham PeeLe, T. C. Venkateswarulu, Removal of Lead from aqueous solution using chemically modified
green algae as biosorbent: optimization and kinetics study (2021) 18:317–326.

[3] Laura Bulgariu, and Dumitru Bulgariu Enchancig Biosorption Charcteristics of Marine Green Algae (Ulva lactuca)for HeavyMetas Removal by Alkaline Treatment(2014),4 :146.

[4] Ahmed Hamd, Asmaa Ragab Dryaz, Mohamed Shaban, Hama ALMohamadi,
Khulood A. Abu Al-OLa, NofaL Khamis Soliman and Sayed A. Ahmed

Fabrication and Application of ZeoLite/Acanthophora Spicifera Nanoporous Composite for Adsorption of Congo Red Dye from Wastewater , (2021), *11*, 2441.

[6] M. Karima، "Etude et réaLisation de semi-conducteurs transparents ZnO dope vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour appLicatios photovoLtaïques"، thèse de doctorat، Univ MouLoud Mammeri Tizi-Ouzou، (2015).

[8] Ho YS,Mckay G. The kinetics of sorption of divaLent metaL ions onto sphagnum moss peat.Water Res 2000;34:735-42.

[9] Su J, Lin S,Chen Z, Megharaj M, Naidu R. DechLorination of p-chLorophenoL from.aqueous soLution using bentonite supported Fe/Pd nanoparticLes: synthe-sis, characterization and kinetics. DesaLin Water Treat 2011;280:167-73.

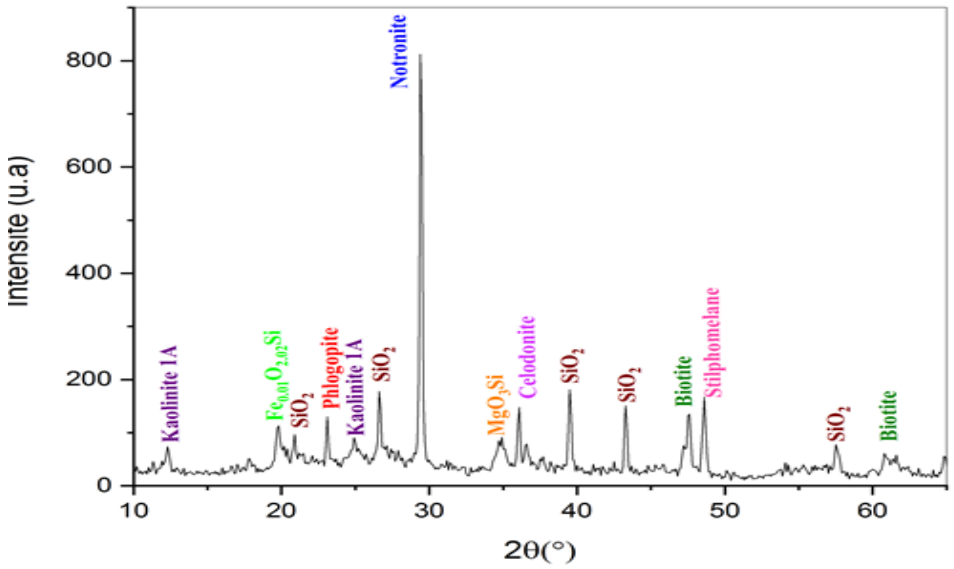
الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

تمهيد:

سندرس في هذا الفصل تحديد الخواص الفيزيائية والكيميائية للطحالب الخضراء والطين قصد إستغلالها في دراسة سلوك امتزاز صبغة أزرق المثيلين من المحاليل المائية بإستعمال الطحالب الخضراء المحسنة بالطين المحلي لمنطقة الجلفة من خلال تتبع العوامل المؤثرة على كفاءة إمتزازها وكذلك متابعة نتائج الإتزان لإيزوتارم الامتزاز ومقارنته مع بعض النماذج الترموديناميكية والحركية.

IV-1- خصائص(الطحالب الخضراء / الطين):

IV-1-1- حيود الأشعة السينية(DRX):

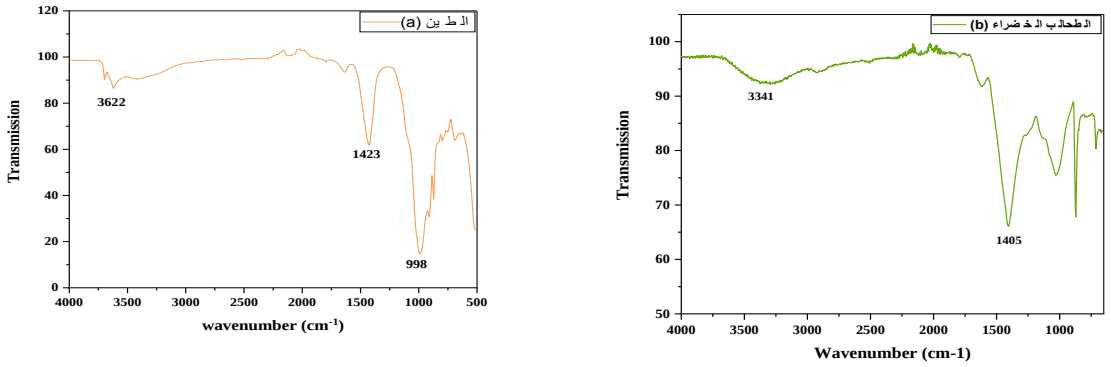


الشكل (IV-1): طيف حيود الأشعة السينية الطحالب الخضراء المحسنة بالطين.

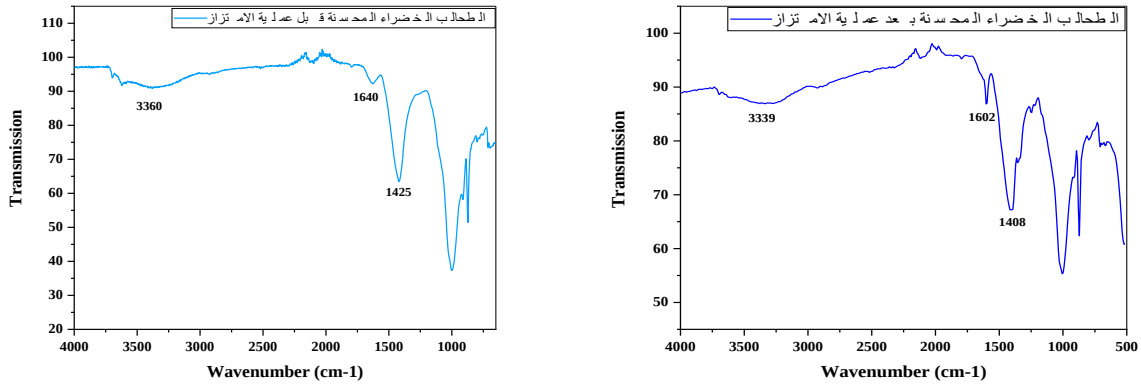
بعد معالجة طيف عينة الطحالب الخضراء المحسنة بالطين لDRX ببرنامج(Highscore)، تبين أنها تحتوي على نسبة عالية من Notronite دلت على وجودها قمة الحيود الأشعة السينية عند الزاوية 2θ: 29.4، كما يحتوي على نسب عالية من الكوارتز دلت على وجوده: 20.89، 26.59، 39.39، 43.2 و 57.69، وبعض من Kaolinite 1A ودلت على وجوده القمم:12.29، 24.89 وكذلك Biotite ودلت على وجودها القمم:47.5، 60.9. ونسب ضعيفة منPhLogopite، CeLodonite، StilphomeLane، Fe0.01O2.02Si و MgO3Si . ودلت على وجودهم في القمم على التوالي: 23.1، 36.1، 48.6، 19.7 و 34.8.

بمقارنة مع العمل السابق[1] وجد أن الطين منطقة سيدي راشد غني بكوارتز SiO_2 أكثر من طين منطقة الجلفة، أما طين الجلفة يكون غني بالمادة Notronite .

IV-1-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه(FT-IR):



الشكل (IV-2): مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورية(FT-IR) للعينات الطين(a) والطحالب الخضراء(b).



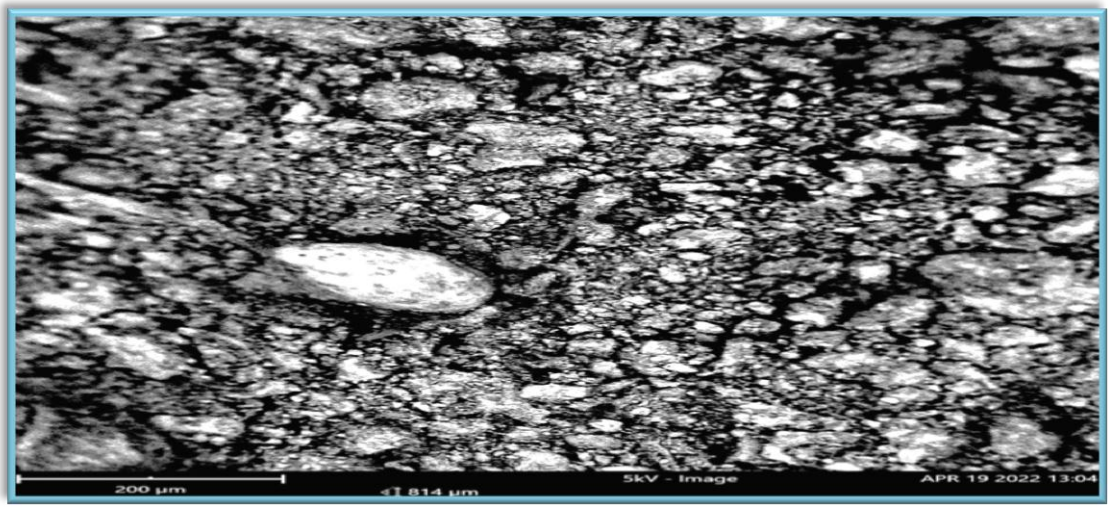
الشكل (IV-3): مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورية(FT-IR) للعينة الطحالب الخضراء المحسنة قبل وبعد عملية الامتزاز.

من التحليل الطيفي(FT-IR) للعينات المبينة أعلاه نلاحظ نقصان في الشدة لوظيفة(OH) عند $3360Cm^{-1}$ بالنسبة لطيف(b) وكذلك عند $1425\ Cm^{-1}$ على التوالي في السياق نلاحظ زيادة في الشدة للطيف عند $1602\ Cm^{-1}$ وهذا يعود لوجود الصيغة الكاتيونية BM على سطح المادة المازة وهذا يؤكد على نجاح عملية الامتزاز.

IV-1-3- التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح(MEB/EDX):

تسمح تقنية المجهر الإلكتروني(MEB) بتحديد حالة الشكل وسطح المادة، وتتوفر هذه المعلومات في شكل صورة ضوئية ناتجة عن تفاعل حزمة الإلكترونات مع حجم مجهري للعينة المدروسة.

IV-1-3-1- التحليل المجهري لعينة الطحالب الخضراء:

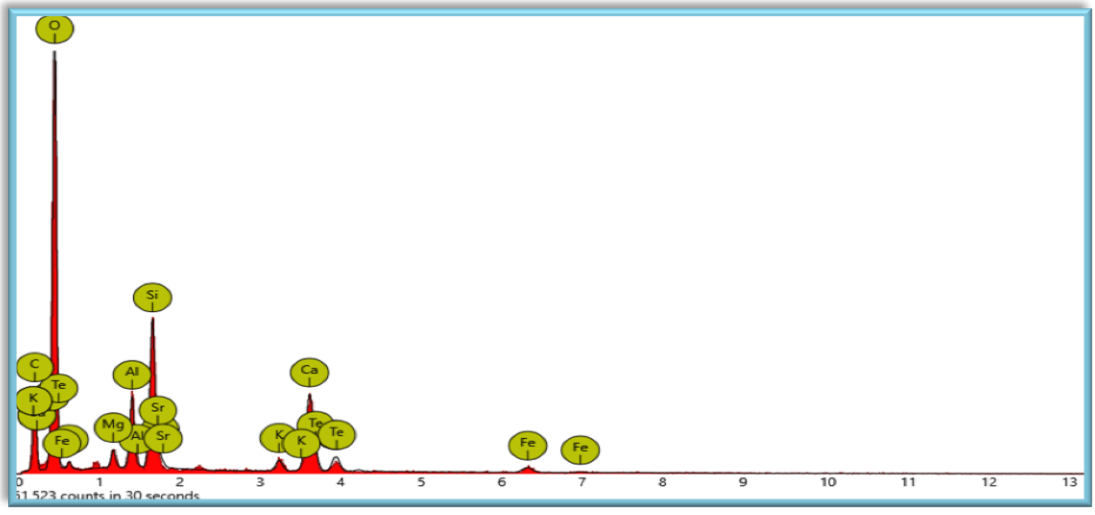


الشكل (IV-4): صورة التحليل المجهري MEB لعينة الطحالب الخضراء.

يبين لنا تحليل المجهري لعينة الطحالب الخضراء منشطة ب NaOH قبل عملية الامتزاز أنها بنية غير منتظمة.

جدول (IV-1): نتائج EDS لعينة الطحالب الخضراء.

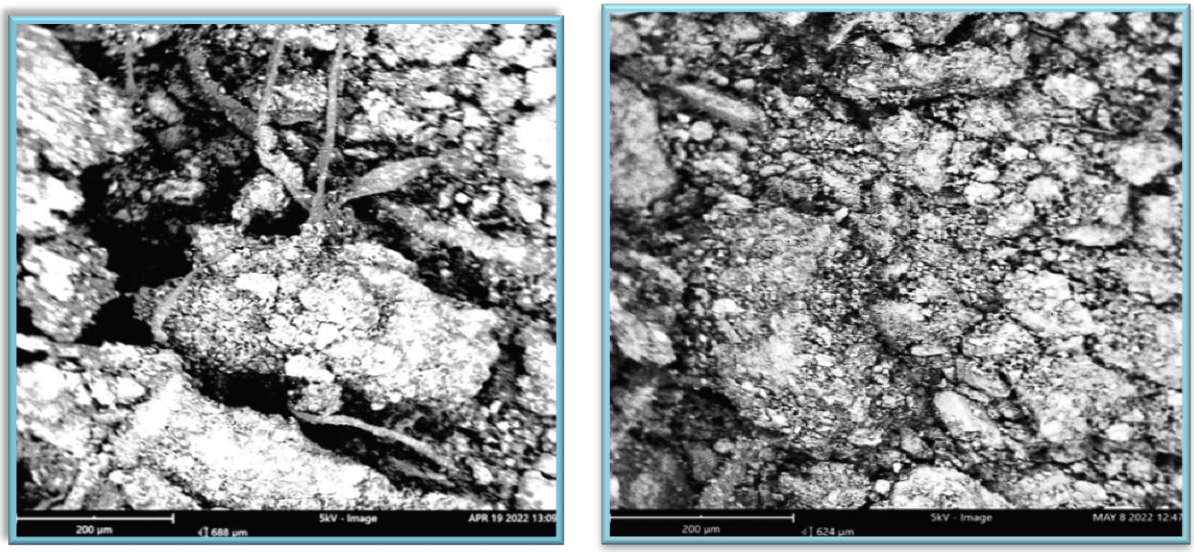
رمز العنصر	O	C	Ca	Si	Te	Al	Fe	Sr	Mg	K
النسبة المئوية %	57.40	27.58	4.10	4.88	0.84	2.83	0.72	0.33	0.82	0.50



الشكل (IV-5): تحليل EDS لعينة الطحالب الخضراء.

من نتائج تحليل EDS لعينة الطحالب الخضراء قبل عملية الامتزاز وظهور نسب كبيرة للعناصر Cو O بنسب 57.40%، 27.58% على التوالي، وإنخفاض في العناصر Ca وSi وAl بنسب 4.10%، 4.88%، 2.83% على التوالي، وظهور عناصربنسب ضعيفة جدًا Fe، Mg، Sr،K .

IV-1-3-2- التحليل المجهري لعينة الطحالب الخضراء المحسنة بالطين قبل وبعد الامتزاز:



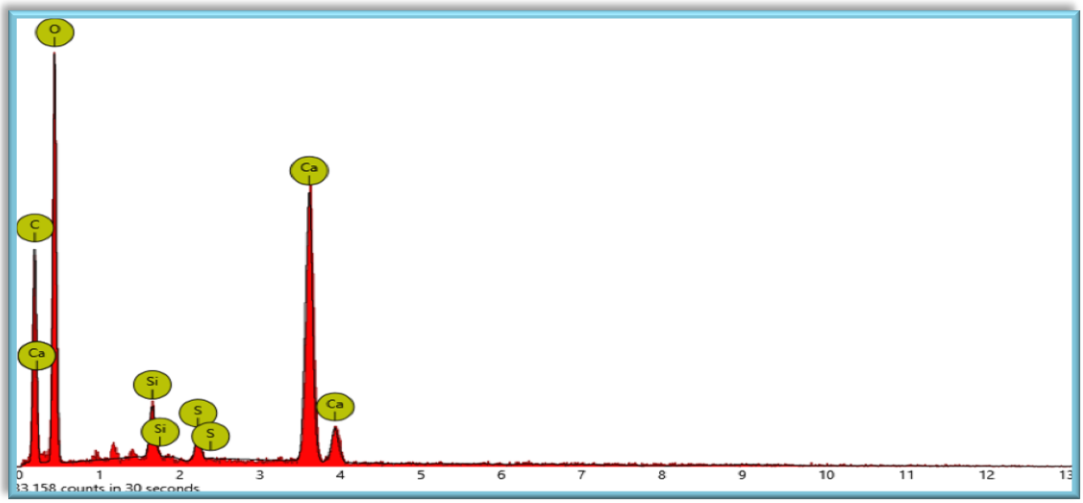
A **B**

الشكل (IV-6): صورة التحليل المجهري MEB لعينة الطحالب الخضراء المحسنة بالطين قبل(A) وبعد الامتزاز(B).

إنطلاقا من الصورة نلاحظ الفرق بين الطحالب الخضراء المحسنة قبل وبعد عملية نلاحظ وجود فراغات في الصورة(A) وهذا ما يدل على شغور المواقع الفعالة لطحالب الخضراء المحسنة، وفي الصورة(B) نلاحظ إختفاء الفراغات الموجودة على السطح وهذا ما راجع إلى نجاح عملية الامتزاز.

جدول (IV-2): نتائج EDS لعينة الطحالب الخضراء المحسنة بالطين.

رمز العنصر	O	C	Ca	Si	S
النسبة المئوية %	56.04	32.56	9.74	1.03	0.62

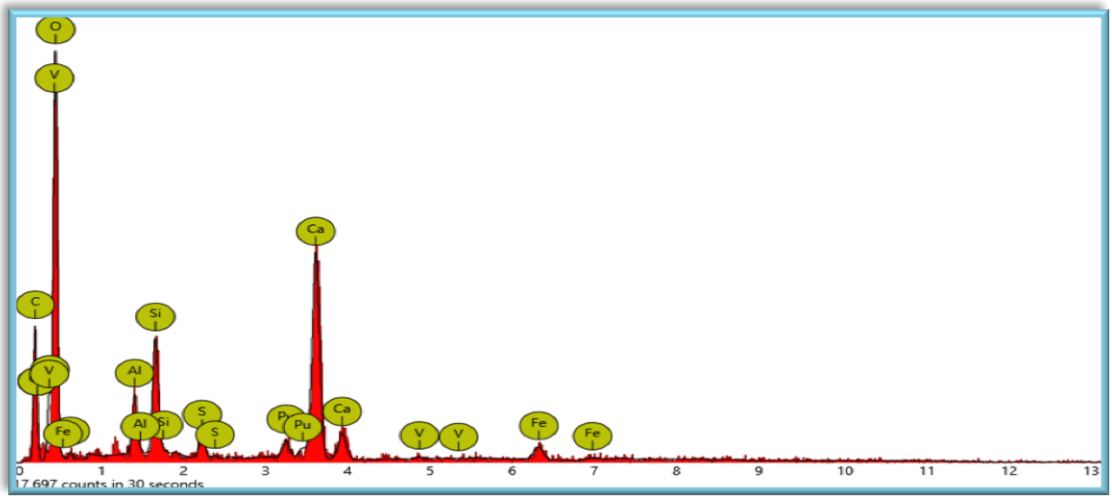


الشكل (IV-7): تحليل EDS لعينة الطحالب الخضراء المحسنة بالطين.

من نتائج التحليل EDS لعينة الطحالب الخضراء المحسنة بالطين، نلاحظ تغير في هيكلة والعناصر المكونة لطحالب الخضراء، حيث نلاحظ زيادة في نسبة عنصر C(32.56%) وإختفاء تام لعناصر Fe، AL، Mg، k، Sr، Te ونلاحظ إنخفاض بنسبة ضعيفة ل O وإنخفاض شديد في نسبة عنصر Si، وظهور عنصر جديد S وهذا راجع إلى تغطية سطح الطحالب الخضراء بالطين المعالج وظهور عناصر جديد راجع إلى عملية التحسين.

جدول (IV-3): نتائج EDS لعينة الطحالب الخضراءالمحسن بعد عملية الامتزاز.

رمز العنصر	O	Ca	Pu	C	Fe	Si	Al	S
النسبة المئوية %	53.61	10.42	1.44	26.07	1.77	3.52	2.26	0.78

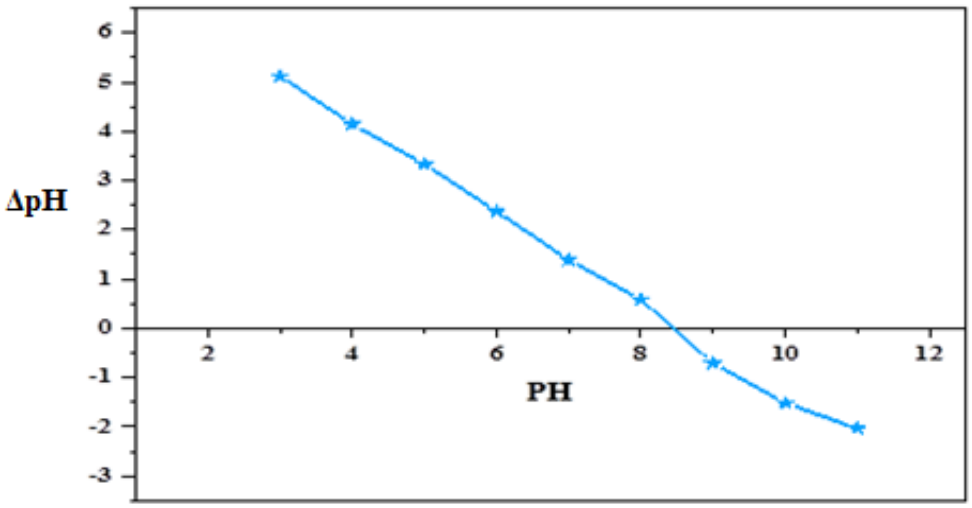


الشكل(IV-8): تحليل EDS لعينة الطحالب الخضراء المحسنة بعد عملية الامتزاز.

من خلال نتائج التحليل EDS لعينة الطحالب الخضراء المحسنة بعد عملية الامتزاز، حيث نلاحظ زيادة في نسبة عنصر Ca(10.42%) ونلاحظ إنخفاض بنسبة ضعيفة ل C، O وظهور عناصر جديد Fe، Pu وAl وزيادة في نسبة عنصر S وهذا ما يؤكد حدوث عملية الامتزاز.

IV-2- دراسة شحنة السطح (pHzc):

الهدف من هذه الدراسة هو معرفة شحنة سطح الطحالب المحسنة.



الشكل (IV-9): منحنى تغير مجال pH

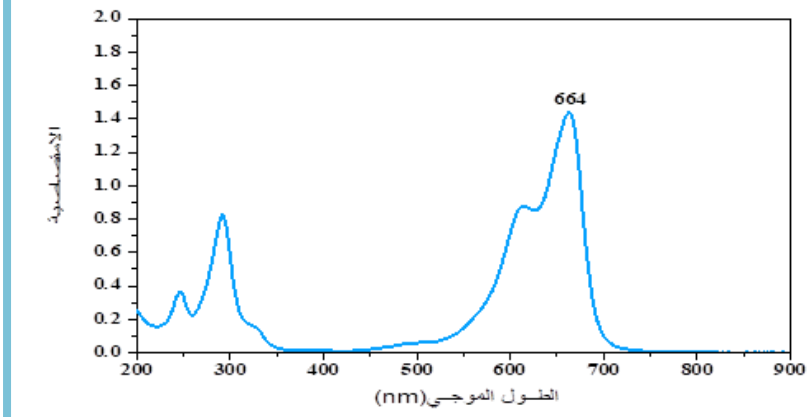
تم دراسة شحنة سطح الطحالب المُحسنة بالطين(pH_{pzc}) من خلال تتبع$\Delta pH=f(pH)$ الشكل (IV-9) لتقييم حالة سطح الطحالب الخضراء المحسنة بالطين، حيث كانت قيمة pH_{pzc} هي 8,5، فعند pH محلول أقل من(pH_{pzc}) (الوسط الحامضي) نلاحظ بصفة عامة إزالة ضعيفة لصبغة BM، يمكن أن تعزى هذه الملاحظة إلى المنافسة العالية بين أيونات BM و H^+ الموجودة في المحلول، في نفس السياق، عندما زيادة قيمة pH للمحلول عن (pH_{pzc}) (الوسط القاعدي)، يكتسب سطح الطحالب الخضراء المحسنة بالطين شحنة سالبة، حيث نلاحظ إزالة عالية لصبغة BM، وذلك بسبب التنافر بين أيونات BM و OH^- الموجودة في المحلول. نتيجة لذلك تسبب في جذب إلكتروستاتيكي قوي بين شحنة السطح السالبة وكاتيونات صبغة BM، كما هو موضح في المعادلة التالية(IV-1):

$$\boldsymbol{Algae}^{-}_{\boldsymbol{Clay^{Sio-}}} + BM^{+} \longleftrightarrow \boldsymbol{Algae}^{-}_{\boldsymbol{Clay^{Sio-}}} \text{ ---- } BM^{+} \quad \text{.....(IV-1)}$$

IV-3- المعالجة:

IV-3-1- طول الموجة الأعظمي لصبغة BM:

تم تحديد إمتصاصية صبغة أزرق المثيلين بواسطة جهاز UV-visible وقد لوحظ أن ذروتها في المجال(660 - 670nm) وقد تم إختيار الحد الأقصى لطول الموجي λ_{max}=664nm.

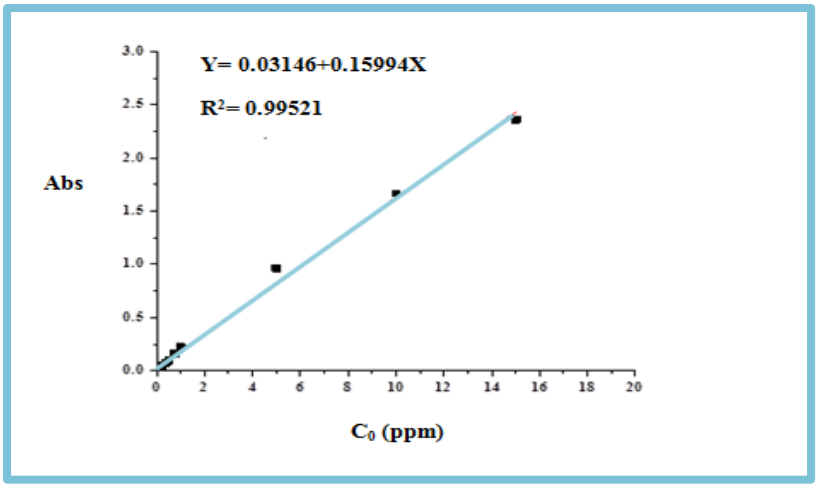


الشكل(IV-10): منحى طيف الإمتصاصية لصبغة أزرق المثيلين.

IV-3-2- المنحنى الشاهد لصبغة BM:

جدول (IV-4): قيم الإمتصاصية لصبغة BM.

C_0(ppm)	0.05	0.1	0.2	0.4	0.5	0.75	1	5	10	15
Abs	0.012	0.049	0.044	0.075	0.098	0.161	0.224	0.962	1.668	2.361



الشكل (IV-11): منحنى المعايرة لصبغة أزرق المثيلين.

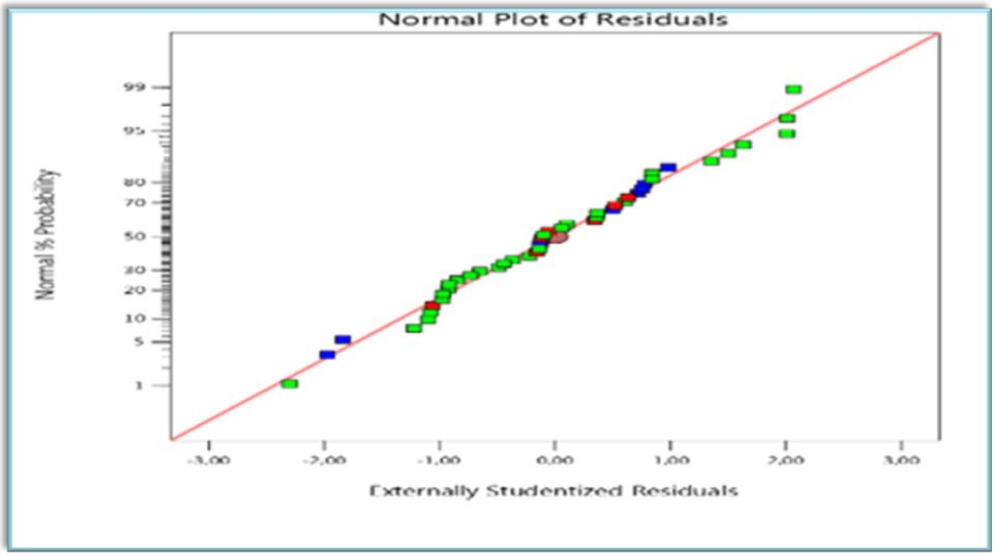
IV-3-3- نمذجة إستجابة برنامج BBD-RSM:

تمت دراسة العوامل المؤثرة وهي: التحميل(A)، الجرعة الممتزة(B)، درجة الحموضة pH(C)، درجة الحرارة(D) وزمن التلامس(E) على كفاءة إزالة الصبغة BM بواسطة برنامج BBD-RSM.تم تحليل البيانات التجريبية لإزالة صبغة BM إحصائيا بواسطة ANOVA الموضحة في الجدول(موجود في قائمة الملحق) كانت القيم (p-value) و (F-value) لنموذج 0.0001>35، 49 لتمثيل إزالة الصبغة BM الدالة على ذلك كان معامل الترابط R^2=0.96 مما يشير أن الإرتباط عالي بين الكميات الفعلية والمتوقعة من صبغة BM التي تم إزالتها. بشكل عام تم إعتبار شروط نموذج BBD ذات دلالة إحصائية (BM%) عندما تكون قيمة(p-value) أقل من 0.05(0.0500>F<Prob) في الظروف المحددة، أعتبرت الشروط BBD هي كالأتي(A، B، C، D، E، AC، AE، A^2، C^2 و E^2) ذات دلالة إحصائية لإزالة صبغة(BM%)، ومع ذلك تم تجاهل الشروط الآخرى لنموذج BBD بقيمة(p-value) أكبر من 0.05 ذات المعادلة من الدرجة الثانية للحصول على أفضل ملاءمة، ومن ثم تم تحديد علاقة المعادلة متعددة الحدود من الدرجة الثانية بين المعاملات التي تم فحصها والإستجابة إزالة صبغة (BM%) بإستخدامه النموذج التالية:

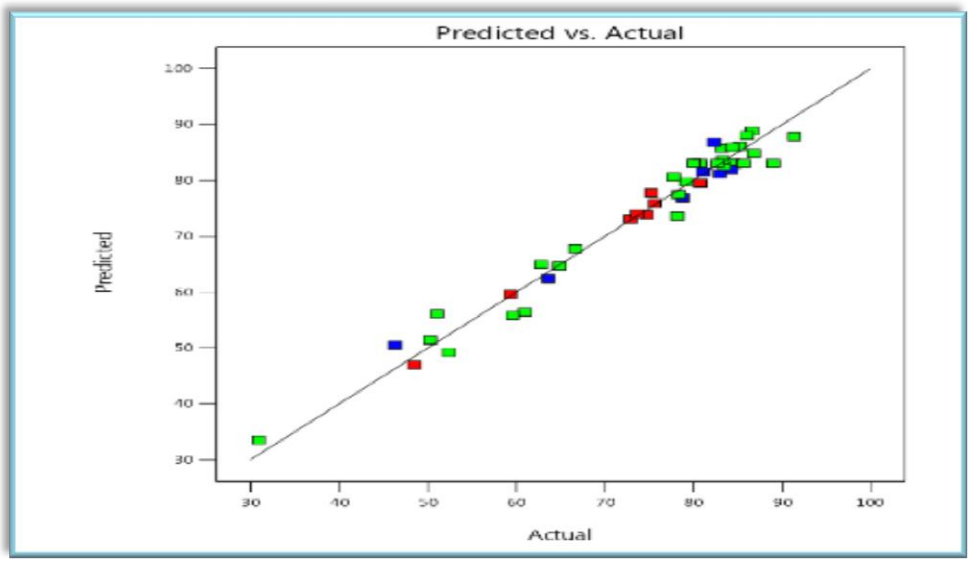
$$BM(\%)=+\ 50.68 +17.24\ A+11.23B - 18.07C+10.39\ D + 8.85E - 11.80AC-4.97A^2 -8.09B^2+10.27E^2.$$

كما يمكن إستخدام طرق البيانية لتحقق من صحة نموذج BBD من خلال تقييم طبيعة التوزيع متبقي وإرتباط بين الكميات الفعلية والمتوقعة من صبغة BM التي تم إزالتها، يظهر إحتمال طبيعي للمخلفات في نموذج BBD في الشكل(IV-12-أ).

تتبع النقاط خط مستقيم مما يشير إلى أن توزيع الطبيعي المثالي وإستقلالية المخلفات العلاقة بين القيم إزالة صبغة BM الفعلية والمتوقعة في الشكل(IV-12-ب) يتم عرض التحقق الإحصائي لنموذج BBD في الشكل(IV-12-ب) حيث تكون القيم الفعلية والمتوقعة قريبة من بعضها البعض.

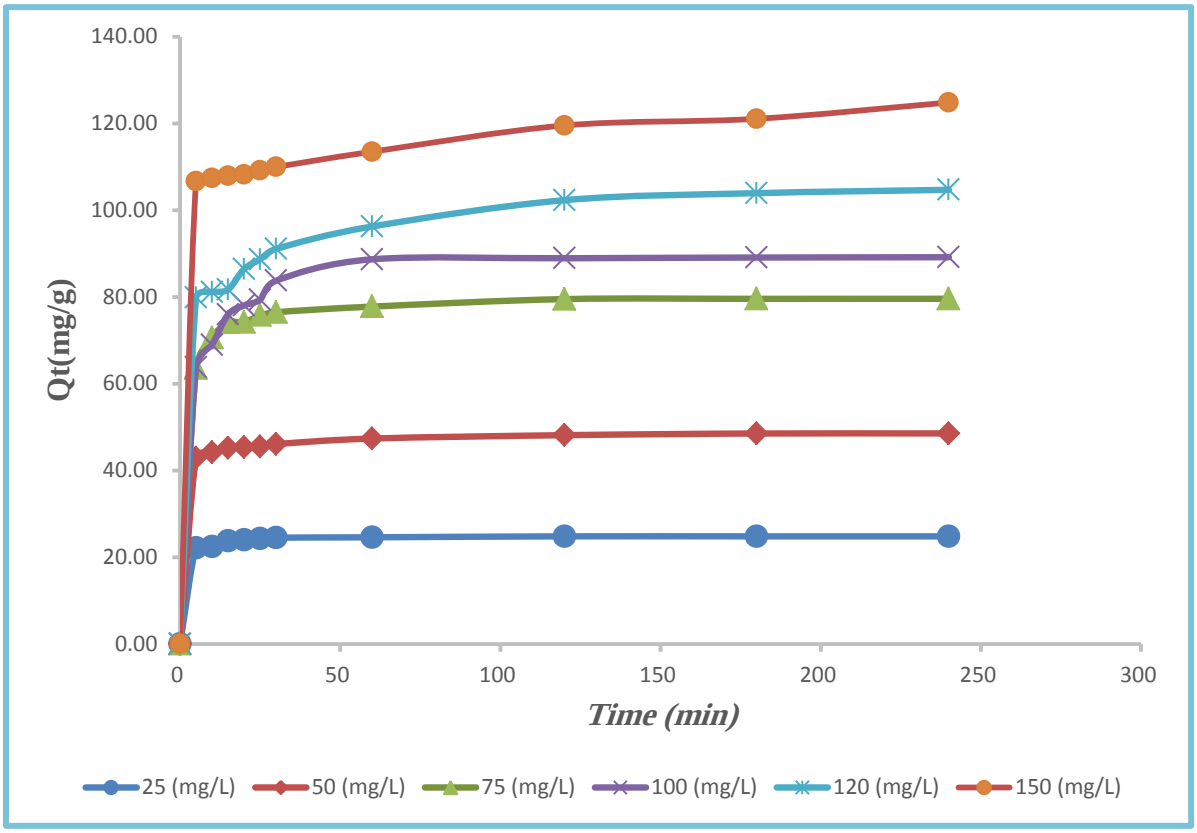


الشكل(IV -12-أ): مخطط الاحتمالية العادية للمخلفات لنموذج BBD.



الشكل (IV-12-ب): مخطط للعلاقة بين القيم المتوقعة والفعلية لإزالة صبغة (BM%).

IV-3-4- دراسة تغير التركيز بدلالة الزمن:



الشكل(IV-13): منحنى تغير التركيز بدلالة الزمن على الكمية الممتزة.

من خلال النتائج المتحصلة عليها نلاحظ أن الكمية الممتزة لصبغة BM تزداد بزيادة الزمن، ففي البداية كانت الكمية الممتزة Q_e للصبغة على سطح الطحالب المحسنة بالطين بالنسبة 50% مرتفعة وتزداد بشكل سريع ويرجع ذلك لشغور المواقع الامتزاز، أما بعدها تبدأ في التناقص لتشبع المواقع الفعالة على السطح المادة المازة.

حددت أفضل كمية للمادة الممتزة 22.14 mg/g عند تركيز 25mg/L بزمن 5min لأن عدد المواقع الفعالة للسطح أكبر بكثير من عدد الملوثات في صبغة أزرق المثيلين.

IV-3-5- حركية الامتزاز:

دونت نتائج دراسة حركية الامتزاز في الجدول أدناه.

جدول (IV-5): نتائج الدراسة الحركية للامتزاز.

Concentration (mg/L)	$Q_{e\ exp.}$ (mg/g)	pseudo-first-order			pseudo-second-order		
		$Q_{e\ cal}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	$Q_{e\ cal}$ (mg/g)	$k_2 *10^2$ (g/mg min)	R^2
25	24.00	23.50	0.55	0.99	24.49	6.993	0.99
50	45.31	44.95	0.60	0.99	46.20	5.428	0.99
75	74.16	73.66	0.38	0.99	76.40	1.017	0.99
100	83.76	78.79	0.29	0.98	86.37	0.583	0.99
120	104.7	94.04	0.21	0.92	100.3	0.489	0.97
150	124.8	113.6	0.15	0.97	117.2	0.108	0.98

تم حساب قيم ثوابت نموذج الدرجة الأولى والثانية امتزاز صبغة BM على الطحالب المُحسنة بالطين، وتم تقديمها في الجدول(IV-4) حيث لوحظ أن نموذج الرتبة الثانية قدم لنا أفضل معامل إرتباط(R^2=0.999) مقارنة مع نموذج الرتبة الآولى. إضافة الى هذا نجد تقارب في كمية الامتزاز النظرية.($Q_{e\ cal}$) والتجريبية($Q_{e\ exp}$) نموذج الرتبة الثانية مقارنة من نموذج الرتبة الآولى، تكشف هذه النتائج بوضوح أن امتزاز صبغة BM على الطحالب المُحسنة بالطين قد تم وصفه جيدًا بواسطة نموذج حركي من الدرجة الثانية، مما يشير إلى الميل نحو عملية الإمتزاز الكيميائي[2].

IV-3-6- ترموديناميكية الامتزاز:

من المهم جدا تحديد المعاملات الديناميكية من أجل معرفة أجل معرفة تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز، فهذه الظاهرة يمكن أن تكون ماصة، ناشرة للحرارة وهذا راجع إلى طبيعة المادة الماز والممتزة.

والمعاملات الديناميكية التي يجب مراعاتها لتحديد عملية الامتزاز هي التغيرات في المحتوى الحراري القياسي($\Delta H°$)، الأنتروبي القياسي($\Delta S°$)، الطاقة الحرة القياسية($\Delta G°$).

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (IV-2)$$

$$\Delta G° = -RTlnK_d \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (IV-3)$$

وبمطابقة العلاقتين نتحصل على معادلة Van Hoff التالية:

$$K_d = \frac{C_e}{Q_e} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (IV-4)$$

$$\text{Ln } K_d = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (IV-5)$$

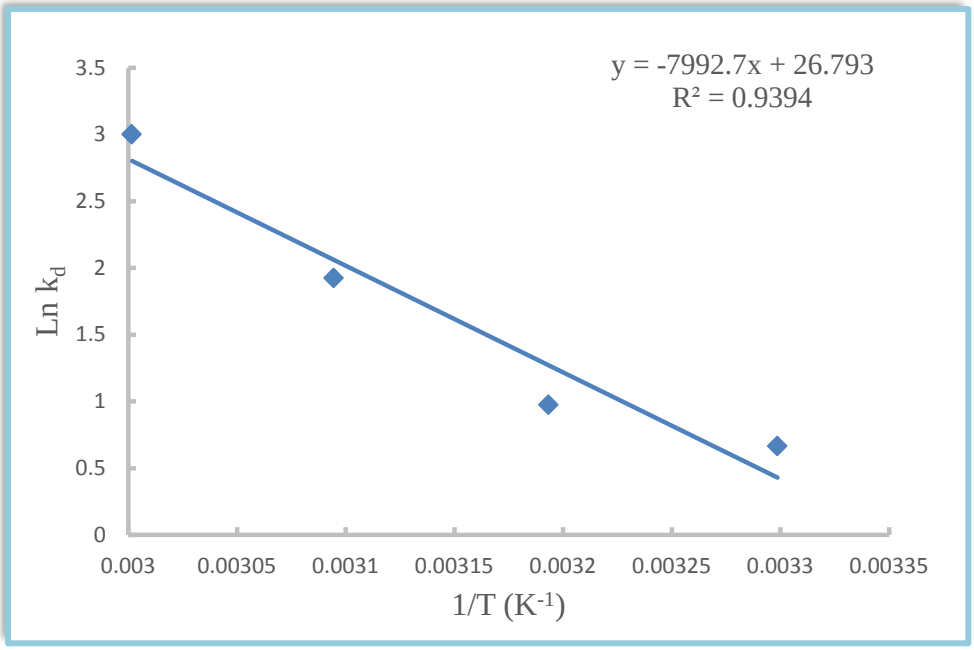
حيث أن:

R: ثابت الغاز الميثالي(8.314j/moL.K).

T: درجة الحرارة المطبقة(K).

K_d: معامل التوزيع للامتزاز.

برسم منحنى Ln K_d كدالة ل(1/ T) تم الحصول على ميل (-ΔH°/R) وتقاطع(ΔS°/R).



الشكل(IV-14): ترموديناميكية صبغة أزرق المثيلين على الطحالب الخضراء المحسنة.

جدول (IV-6): نتائج ترموديناميكية صبغة أزرق المثيلين على الطحالب الخضراء المحسنة.

T (K)	Ln k_d	ΔG^o (kJ/mol)	ΔH^o (kJ/mol)	ΔS^o (kJ/mol K)
303.15	0.66	-1.63	66.45	0.22
313.15	0.97	-2.40		
323.15	1.92	-4.75		
333.15	3.01	-7.46		

من خلال القيم المذكورة في الجدول أعلاه وجد أن متوسط التغير في الطاقة الحرة ($\Delta G° = -4.06 Kj/mol$) سالب مما يشير إلى أن عملية الامتزاز المدروسة تلقائية وأن المادة الممتزة تتمتع بقدرة إمتصاص عالية[3]، كما أنها عملية ماصة للحرارة وهذا ما أشارت إليه قيم الأنتالبي الموجبة($\Delta H^o>0$)[4]، وبالتالي فإن زيادة درجة الحرارة تساعد على امتزاز صبغة BM، أما القيم الموجبة لـ $\Delta S°$ تشير إلى أن الجزيئات الممتزة تنتظم على سطح المازة نتيجة الإرتباط به أكثر مما هو عليه داخل الطور السائل إذ تترتب على السطح في مواقع وقنوات محددة وتأخذ نسقا محددا[4].

IV-3-7- إيزوتارم الامتزاز:

من خلال النتائج المتحصل عليها الشكل تم تلخيص النتائج التجريبية وفقا للمتغيرات Langmuir، Freundlich، Temkin في الجدول أدناه.

جدول (IV-6): نتائج إيزوتارم الامتزاز لصبغة BM على الطحالب المحسنة.

Adsorption isotherm	Parameter	Value
Langmuir	Q_{max} (mg/g)	113.5
	K_L (L/mg)	0.18
	R^2	0.95
Freundlich	K_f (mg/g) $(L/mg)^{1/n}$	28.89
	N	2.80
	R^2	0.96
Temkin	K_T (L/mg)	2.53
	b_T (J/mol)	112.3
	R^2	0.96

من خلال النتائج المعروضة في الجدول يتضح أن إيزوتارم امتزاز صبغة BM على الطحالب المُحسنة بالطين يتبع إيزوتارم Freundlich وإيزوتارم Temkin وهما أفضلان من نماذج لإيزوتارم Langmuir نظرًا لإرتفاع قيمة معامل الإرتباط (R^2=0.96) ، مقارنة به .تشير هذه النتيجة إلى أن الامتزاز حدث على أسطح غير متجانسة من خلال تغطية متعددة الطبقات[2].

من جهة أخرى وفقًا لـ[5] ، يمكن التعبير عن نوع الامتزازمن خلال حساب ثوابت إيزوتارم Freundlich ، حيث قيمة n (Coefficient adsorption) n=2.80، (n > 1) مما يوضح امتزاز صبغة BM على الطحالب المُحسنة بالطين هو إمتزاز كيميائي في ظروف التشغيل المثلى للدراسة. بالإضافة إلى ذلك، حيث ($1 \leq n \leq 10$) مما يظهرأن شدة امتزاز عالية[6].

علاوة على ذلك، تم حساب Q_{max}(adsorption capacity) قدرة الإمتصاص القصوى بواسطة نموذج إيزوتارم Langmuir لتكون Q_{max} = 113.5mg/g. وهكذا، تمت مقارنة(Q_{max}) لصبغة BM على الطحالب المُحسنة بالطين مع مواد ماصة آخرى تم الإبلاغ عنها في الأدبيات لإزالة BM كما هو موضح في الجدول(IV-7).

جدول (IV-7): مقارنة q_{max} لصبغة BM بواسطة الممتزات المختلفة.

العينة	Q_{max}(mg/g)	المراجع
الشيتوزان المغناطيسي النانوي(MCN)	0.13	[7]
الشيتوزان / الطين المغناطيسية النانوي	82	[8]
الطين المغربي(Illite)	13.6	[9]
الطين الجزائري(montmorillonite)	56.85	[10]
الطين الجزائري(Kaolin)	52.76	[11]
الشيتوزان	0.008	[7]
Fe_3O_4 النانوية	45.4	[12]
الطحالب المُحسنة بالطين الجزائري	113.5	الدراسة الحالية

المراجع العربية

[1] صفاء بقاص وبشيرة خلوط، "إزالة الأصبغة الكاتيونية من المحاليل مائية بواسطة الطين الطبيعي والمحسن"، ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، الجزائر، ص56-2021.

المراجع الأجنبية

[2] Reghioua، A.، et al.، Parametric optimization by Box–Behnken design for synthesis of magnetic chitosan-benzil/ZnO/Fe3O4 nanocomposite and textile dye removal. Journal of Environmental Chemical Engineering، 2021. 9(3): p. 105166.

[3] Wang، X. and C. Chen ،Nanotechnology application in metal ion adsorption. from Heavy Metals in the Environment–CRC، 2009: p. 155-200.

[4] Jain، A.K.، et al.، Removal of chlorophenols using industrial wastes. Environmental science & technology، 2004. 38(4): p. 1195-1200.

[5] Said، K.A.M.، et al.، Application of Freundlich and Temkin isotherm to study the removal of Pb (II) via adsorption on activated carbon equipped polysulfone meBMrane. Int. J. Eng. Technol، 2018. **7**(3.18): p. 91-93.

[6] Erhayem، M.، et al.، Isotherm، kinetic and thermodynamic studies for the sorption of mercury (II) onto activated carbon from Rosmarinus officinalis leaves. American Journal of Analytical Chemistry، 2015. **6**(01): p. 1.

[7] J. Jumadi، A. Kamari، N.A. Rahim، S.T.S. Wong، S.N.M. Yusoff، S. Ishak، M. M. Abdulrasool، S. Kumaran، RemovaL of methylene blue and congo red by magnetic chitosan nanocomposite: Characterization and adsorption studies، Journal of Physics: Conference Series. 1397 (2019).

[8] A. Bée، L. Obeid، R. BMoLantenaina، M. WeLschbillig، D. Talbot، Magnetic chitosan/clay beads: A magsorbent for the removal of cationic dye from water، J. Magn. Magn. Mater. 421 (2017) 59-64.

[9] O. Amrhar، H. NassaLi، M. S. Elyoubi، Adsorption of a cationic dye، methyLene blue، onto moroccan illitic clay، J. Mater. Environ. Sci. 6(11) (2015) 3054.

[10] Djelloul Bendaho، Tabet Ainad Driss، djillali Bassou Removal of Cationic Dye Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption on Algerian Clay. Int J Waste Resources 5: 175 (2015).

[11] L. Mouni، L. BeLkhiri، J. C. Bollinger، A. Bouzaza، A. Assadi، A. Tirri، H. Remini، RemovaL of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equiLibrium studies، Appl. Clay Sci.153 (2018) 38-45.

[12] M. Ghaedi، S. Hajjati، Z. Mahmudi، I. Tyagi، S. Agarwal، A. Maity، V.K. Gupta ، Modeling of competitive ultrasonic assisted removal of the dyes - Methylene blue and Safranin-O using Fe_3O_4 nanoparticles، ChemicaL Engineering Journal. 268 (2015) 37–28.

الخلاصة

تم في هذا العمل إستغلال موارد طبيعية ومنها الهائمات المائية(الطحالب الخضراء) لمنطقة واد سوف وكذلك الطين لمنطقة الجلفة وذلك لإزالة الأصبغة الكاتيونية من المحاليل المائية.

- ❖ في المرحلة الآولى تم تحضير الطحالب الخضراء وتنشيطها بالهيدروكسيد الصوديوم(NaOH).
- ❖ في المرحلة الثانية تم تصفية الطين عبر مرحلتين للحصول على الطين الذي قطر حبيباته أقل من 2µm، وقمنا بتحسين الطحالب الخضراء بالطين بنسب مختلفة ودراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للطحالب الخضراء والطين حيث وجد أن الطين يحتوي على نسب عالية منNotronite والبعض من الكوارتز وقليل من Kaolinite 1A كما تبين أن الطحالب الخضراء والطين يمتز الأصبغة الكاتيونية في الوسط القاعدي عند المجال(11-8.5).
- ❖ في المرحلة الثالثة تمت دراسة إمكانية إمتزاز عينات الطحالب الخضراء المحسنة بالطين لجزيئات صبغة BM كملوث من الملوثات في محاليلها المائية بطريقة الامتزاز وكانت النتائج كتالي:
  - ✓ تم إجراء عدة تجارب أولية بواسطة نمذجة إستجابة سطح RSM وتم تثبيت العوامل المثلى لعملية الامتزاز.
  - ✓ حددت أفضل كمية ممتزة ب(22.14mg/g) عند تركيز(25ppm) في زمن قدره 5min ودرجة حرارة 45°C.
  - ✓ تمت دراسة تغير درجة الحرارة، حيث كانت درجة حرارة المثلى 60°Cوأقصى كمية ممتزة(178.849mg/g).
  - ✓ كان نماذج Freundlich، Temkin الأفضل لعملية الامتزاز صبغةBM (R^2=0.96)، حيث كانت أقصى كمية ممتزة Q_{max}= 113.5 mg/g
  - ✓ بتطبيق نموذج شبه الرتبة الآولى وشبه الرتبة الثانية، بينت النتائج أن حركية الامتزاز تتبع نموذج شبه الرتبة الثانية.

الإقتراحات والتوصيات:

- ✓ تثمين الموارد الصحراوية واستغلالها من خلال توسيع الدراسة لتشمل مختلف مناطق الجنوب الكبير
- ✓ إستغلال الطين الطبيعي كونه موردا طبيعيا رخيص الثمن ومتوفر وغير مكلف وله نتائج جيدة في إزالة الملوثات دون ضرر.
- ✓ تحسين خصائص الطحالب وذلك من خلال دراسة تغيير خصائصه الفيز وكيميائية مما يزيد في سطحه النوعي وبالتالي زيادة في كمية المادة المُمتزة.

- ✓ إستخدام طين في معالجة مياه فضلات الحضرية من خلال إزالة الملوثات الأزوتية والفسفورية والمعادن الثقيلة، وذلك لما أظهره الطين من كفاءة عالية في إزالة الملوثات العضوية التي أشير لها في هذا العمل.

الملاحق

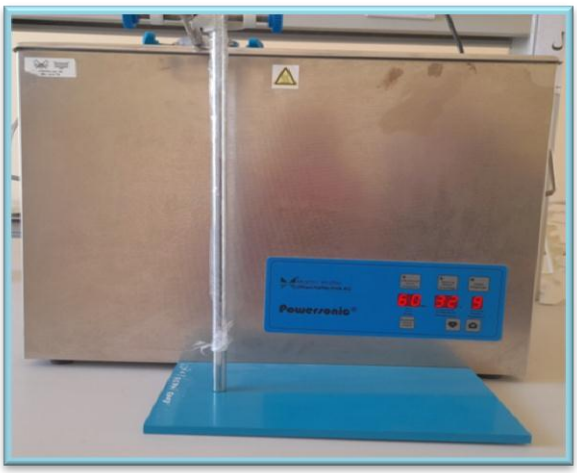
ميزان إلكتروني حساس

جهاز UV-visibLe

خلاط مغناطيسي

جهاز حيود الأشعة السينية طراز DRX

جهاز الطرد المركزي



جهاز امواج الفوق الصوتية

حمام مائي مع الرج

مجفف

جهاز pH متر

جهاز الأشعة تحت الحمراء IR

الجداول:

❖ **قيم نمذجة إستجابة السطحRSM:**

Nubmer	Down (%)	Dose(g)	pH	Temper(°C)	Time (min)	Removal (%)
1	0	0.01	7	45	32.5	**50.26**
2	50	0.01	7	45	32.5	**60.96**
3	0	0.05	7	45	32.5	**86.6**
4	50	0.05	7	45	32.5	**91.34**
م5	25	0.03	4	30	32.5	**78.74**
6	25	0.03	10	30	32.5	**84.58**
7	25	0.03	4	60	32.5	**72.89**
8	25	0.03	10	60	32.5	**75.6**
9	25	0.01	7	45	5	**30.93**
10	25	0.05	7	45	5	**78.15**
11	25	0.01	7	45	60	**51.04**
12	25	0.05	7	45	60	**86.8**
13	0	0.03	4	45	32.5	**79.15**
14	50	0.03	4	45	32.5	**77.73**
15	0	0.03	10	45	32.5	**84.49**
16	50	0.03	10	45	32.5	**85.22**
17	25	0.03	7	30	5	**63.6**
18	25	0.03	7	60	5	**59.34**
19	25	0.03	7	30	60	**84.27**
20	25	0.03	7	60	60	**74.7**
21	25	0.01	4	45	32.5	**52.39**
22	25	0.05	4	45	32.5	**83.17**
23	25	0.01	10	45	32.5	**59.57**
24	25	0.05	10	45	32.5	**85.99**
25	0	0.03	7	30	32.5	**82.96**
26	50	0.03	7	30	32.5	**81.1**
27	0	0.03	7	60	32.5	**73.63**
28	50	0.03	7	60	32.5	**75.22**
29	25	0.03	4	45	5	**64.86**
30	25	0.03	10	45	5	**62.77**
31	25	0.03	4	45	60	**78.32**
32	25	0.03	10	45	60	**84.34**
33	0	0.03	7	45	5	**64.87**
34	50	0.03	7	45	5	**66.64**

35	0	0.03	7	45	60	**83.48**
36	50	0.03	7	45	60	**83.28**
37	25	0.01	7	30	32.5	**46.3**
38	25	0.05	7	30	32.5	**82.3**
39	25	0.01	7	60	32.5	**48.49**
40	25	0.05	7	60	32.5	**80.75**
41	25	0.03	7	45	32.5	**80.73**

❖ **الجدول تحليل التباين (ANOVA) لإزالة صبغة BM:**

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	25‹8083	20	16‹404	49‹35	< 0.0001	significant
A-laoding	10‹16	1	10‹16	41‹1	2456‹0	
B-masse	06‹4732	1	06‹4732	48‹415	< 0.0001	
C-pH	92‹77	1	92‹77	84‹6	0149‹0	
D-T	80‹116	1	80‹116	26‹10	0037‹0	
E-t	24‹1140	1	24‹1140	12‹100	< 0.0001	
AB	88‹8	1	88‹8	7797‹0	3856‹0	
AC	16‹1	1	16‹1	1015‹0	7527‹0	
AD	98‹2	1	98‹2	2613‹0	6137‹0	
AE	9702‹0	1	9702‹0	0852‹0	7728‹0	
BC	75‹4	1	75‹4	4173‹0	5242‹0	
BD	50‹3	1	50‹3	3070‹0	5844‹0	
BE	83‹32	1	83‹32	88‹2	1019‹0	
CD	45‹2	1	45‹2	2150‹0	6469‹0	
CE	44‹16	1	44‹16	44‹1	2408‹0	
DE	05‹7	1	05‹7	6189‹0	4388‹0	
A^2	31‹1	1	31‹1	1153‹0	7370‹0	
B^2	83‹1313	1	83‹1313	36‹115	< 0.0001	
C^2	42‹9	1	42‹9	8268‹0	3719‹0	
D^2	51‹202	1	51‹202	78‹17	0003‹0	
E^2	72‹666	1	72‹666	54‹58	< 0.0001	
Residual	73‹284	25	39‹11			
Lack of Fit	75‹218	20	94‹10	8287‹0	6581‹0	not significant
Pure Error	99‹65	5	20‹13			
Cor Total	99‹8367	45				

❖ جدول دراسة تغير التركيز:

Time	Q_t (mg/g)					
	25 (mg/L)	50 (mg/L)	75 (mg/L)	100 (mg/L)	120 (mg/L)	150 (mg/L)
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	22.14	42.88	63.55	63.75	79.85	106.67
10	22.49	44.15	70.61	68.98	81.11	107.39
15	23.81	45.21	74.11	75.97	81.72	107.89
20	24.00	45.31	74.16	78.05	86.46	108.23
25	24.32	45.45	75.78	79.38	88.67	109.17
30	24.52	46.08	76.48	83.76	91.08	109.95
60	24.60	47.37	77.78	88.69	96.25	113.48
120	24.82	48.14	79.51	88.92	102.32	119.53
180	24.82	48.53	79.57	89.09	103.93	121.07
240	24.82	48.54	79.58	89.16	104.71	124.82

❖ جدول دراسة الحركية الامتزاز:

Time	Dosage	Initial Abs	Final Abs	Initial con C_o ،centration (mg/L)	Final ،reading C_e (mg/L)	Colour ،removal CR (%)	Adsorption Q_t ،capacity (mg/g)
5	0.05	3.968	3.311	147.6756	41.0096	72.2299	106.67
10	0.05	3.968	3.253	147.6756	40.2844	72.7211	107.39
15	0.05	3.968	3.213	147.6756	39.7842	73.0598	107.89
20	0.05	3.968	3.186	147.6756	39.4465	73.2884	108.23
25	0.05	3.968	3.111	147.6756	38.5087	73.9235	109.17
30	0.05	3.968	3.048	147.6756	37.7209	74.4569	109.95
60	0.05	3.968	2.766	147.6756	34.1946	76.8448	113.48
120	0.05	3.968	2.282	147.6756	28.1423	80.9432	119.53
180	0.05	3.968	2.159	147.6756	26.6042	81.9847	121.07
240	0.05	3.968	1.859	147.6756	22.8528	84.5250	124.82

❖ **جدول ترموديناميكية الامتزاز:**

1/T	**Ln K_d**
0.003299	0.731895
0.003193	1.253985
0.003095	2.498019
0.003002	3.623148

❖ **جدول شحنة السطح:**

pH	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ΔpH	5.124	4.148	3.335	2.377	1.391	0.586	-0.707	-1.519	-2.03

الملخص

يهدف العمل الحالي، لأجراء تعديل بإستخدام طحالب صديقة للبيئة ومنخفضة التكلفة مع الطين الجزائري كمُمتاز محتمله لإزالة صبغة أزرق المثيلين(BM) من محاليلها المائية. حيث إستخدمة تقنيات تحليلية مختلفة لدراسة: شكل السطح، وبلورة المادة، والمجموعة الوظيفية لكل من الطين والطحالب. تم إجراء تحسين بواسطة تصميم (Box – Behnken design) لتحسين حالة التحميل (تحميل الطحالب في الطين) بالإضافة إلى متغيرات عملية الامتزاز (جرعة المُمتزات، ودرجة الحموضة في المحلول، ودرجة الحرارة و وقت التلامس). أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن نسبة إزالة BM (91.34٪) يمكن تحقيقه عن طريق تحميل 50٪ من الطحالب في الطين، وبمعايير عملية الامتزاز المُثلى(جرعة الإمتصاص0.05 g ، pH=7، درجة الحرارة 45°C، وقت التلامس 32.5 min). تم وصف نتائج الامتزاز بشكل جيد بواسطة الحركية من الدرجة الثانية، واتبع متساوي الامتزاز كلاً من نماذج Freundlichو Temkin . تم العثور على قدرة الامتزاز القصوى (Qmax) للطحالب / الطين لصبغة BM.113.5 mg/gوبالتالي، يُشير هذا العمل إلى أنه يمكن إستخدام الطحالب / الطين كممتاز طبيعي واعد لصبغة BM كنموذج للصبغة الكاتيونية من المياه و مياه الصرف الصحي.

الكلمات المفتاحية: طحالب، الطين الجزائري، صبغة أزرق المثيلين ، آلية الامتزاز، نماذج الإيزوتارم.

Abstract:

In this study، the synthesis of an eco-friendly and Low-cost algae modified Algerian clay and further explored as a potential adsorbent to remove hazardous methylene blue (BM) dye from aqueous solution. Various analytical techniques were used to investigate the surface morphology، material crystallinity، and fundamental functional group of the caly and aLgae. Parametric optimization by Box–Behnken design was made to optimize the synthesis condition (loading clay into algae) in addition to adsorption operation parameters (adsorbent dose، solution pH، temperature، and contact time). The obtained results show that the fast BM removal (91.34%) can be achieved by loading 50% clay into algae، and at optimum adsorption operation parameters (adsorbent dosage of 0.05 g، solution of pH 5، temperature of 45 ◦C، and contact time of 32.5 min). The adsorption resuLts were well described by pseudo-second-order kinetic، and adsorption isotherm was followed both Freundlich and Temkin models. The maximum adsorption capacity (Q_{max}) of algae /clay for BM dye was found to be 113.5 mg/g. Thus، this work indicates that the algae / clay can be applied as a natural promising adsorbent for BM dye as model of cationic dye from water/ wastewater.

Keywords: Algae، Algerian clay; Methylene blue dye; Adsorption mechanism; Isotherm models