



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي-

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة الماستر أكاديمي في الكيمياء

تخصص : كيمياء عضوية

من إعداد: الهام ميسي

مديحة قدوده

تحت عنوان:

امتياز الاصبغة العضوية من المحلول المائي باستعمال الطين المحلي والمنشط

نوقشت يوم: 2020/09/14

أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة حمه لخضر	أ. مساعد " أ "	نموسة يحي التجاني
ممتحنا	جامعة حمه لخضر	أ. محاضر " ب "	كراسع عائشة
مؤطرا	جامعة حمه لخضر	أ. محاضر " أ "	جمال عطية

السنة الجامعية: 2020/2019

إلى منارة العلم وامام المصطفى إلى الأبي . . إلى سيد الخلق إلى رسولنا الكريم

سيدنا محمد صلى الله عليه وآله وسلم

إلى من جرع الكاس فارغا ليستيني قطرة حب

إلى من كلت انامله ليقتدر لنا لحظة سعادة

إلى من حصده الاشواق عن حربي ليمهد لي طريق العلم

إلى القلب الكبير "والدي العزيز"

إلى الحزن الدافئ الذي غمرنا ولا زال، إلى رمز العطاء اللاحمدود والصبر اللامشاهي،

إلى التي تساوي انسامها الدنيا وتزيد.

إلى التي حزنت لأفح، وبسكت لأبسم، إلى التي مهما قلت وقلت فلن أوفيتها بعض دينها:

"أمي الغالية"

أبقاها الله تاجا فوق رأسي وطودا شامحا يدفني إلى المعالي، وعفزي إلى مزيد من الناق

إلى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البرهة إلى رياض حياتي "إخوتي"

إلى من تذكوت معهم أجمل اللحظات

إلى من سأفقدهم وأمنى أن يفقدوني

إلى من جعلهم الله أخوتي بالله ومن أحبهم بالله طلاب سنة ثانية، ماستر كيمياء

إلى كل من أشعل شمعة في دروب عملنا

وإلى من وقف على المنابر وأعطى من حصيلة فكره لينير دربنا

إلى الأساتذة الكرام

بها لهارم، مدخنة



شكرا وافتاح

مصداقا لقوله صلى الله عليه وسلم:

"من لا يشكر الناس لا يشكر الله"

نشكر الله المعطي المنان، الواحد المستعان، الذي جعل لنا الصعب سهلا

فأضاه لنا الطريق، فسرفنا معه بلا مرفيق، فأخ جتنا لهذا الجهد إلى النور،
ووقفنا بأن قدمناه منواضع ميسورا، فنحمد سبحانه ولا نحصى ثناءه عليه

وبعد:

فنقدم بالشكر إلى كل من كان له الفضل في إيصال العلم والمعرفة منذ أول مراحل الدراسة إلى يومنا هذا ...

ونخص بالتقدير والشكر إلى الأساتذة "عظيمة جلال" ونقول له بشرك قول رسول الله صلى الله عليه وسلم

"إن الحوت في البحر، والطير في السماء، ليصلون على معلم الناس الخير"

الذي علمنا التواضع والمضيء للامام ومرعانا وحافظ علينا والذي وقف جانبا عندما ضللنا الطريق والذي كان لنا خير

موجه ومرشد ولم يدخل علينا بكل ما يملك من جهد وصبر ووقت لإنعام هذه المذكر جزاه الله خيرا ...

كما نقدم بخير الشكر إلى اللجنة التي تبنت مناقشة هذا العمل، وشكر خاص للأساتذة "مربي عبد الكريم" الذي

مد لنا يد العون جزاه الله خيرا وسداد خطأه، وكما نشكر كل أعضاء فريق البحث بالمخبر الكيمياء بجامعة حجة لخص

الوادي ونخص بالذكر "كنزة وعنى".

جزاهم الله ألف خير

ونقدم فائق الشكر والتقدير إلى كافة العمال

والإطارات الذين لم يدخلوا علينا بأية معلومة، ونشكر كذلك زملائنا واصدقائنا فاقية ماستر

كيمياء، ولا يسع حس وفي إلا أن نمنح لكون كلمة شكر ليس لاحد معين إنما لكل من

ساعدنا من قريب أو بعيد للقيام بهذا العمل

المناضع.



ملخص

الهدف من هذا العمل هو المعالجة باستخدام الطين المحلي لمنطقة الوادي باعتباره مادة طبيعية أكثر وفرة وذات تكلفة منخفضة لإزالة الملوثات من المحاليل المائية باستخدام عملية الامتزاز. وكبداية تمت تنقية الطين للحصول على المعادن الطينية ذات قطر أقل من $2\mu\text{m}$ ثم تم تنشيط عينة منه، لتتم دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للطين بدراسة التحاليل الطيفية بواسطة IR و DRX، وتمت دراسة إمكانية امتزاز عينات الطين الخام والمنشط لجزيئات صبغة Bleu Bezathren كملوث من الملوثات في محاليلها المائية بطريقة الدفعات تحت تغير العوامل المقترحة والمتمثلة في التركيز وزمن التلامس، الأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة، كما تم تحديد عوامل الديناميك الحرارية مثل ΔS ، ΔH ، ΔG .

الكلمات المفتاحية: الطين، الخام، المنشط، Bleu Bezathren، الامتزاز، الملوثات.

Abstract

The aim of this work is to use local clay of our region as an available and inexpensive natural material to remove a pollutants from aqueous solutions by means of an adsorption process. As a start, the clay was purified to obtain clay minerals with a diameter of less than $2\mu\text{m}$ and then activated, after that the physiochemical properties of the clay were studied: spectroscopy analyzes by ATR-IR and DRX, then the possibility of adsorption of raw and activated clay samples to the Bleu Bezathren dye as a pollutant in their aqueous solutions by batch method by changing factors such as concentration, contact time, pH and temperature, thermodynamic factors such as ΔG , ΔH , ΔS were also determined.

Key words: clay, raw, activated, Bezathren Bleu, adsorption, pollutants.

قائمة الجداول

قائمة الجداول

صفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
جداول الفصل الاول		
4	مقارنة بين الامتزاز الكيميائي والفيزيائي	الجدول (1-I)
جداول الفصل الثاني		
20	جدول تصنيف مجموعات الكروموفور والإكسوكروم حسب الشدة	الجدول (1-II)
21	التصنيف الكيميائي للأصبغة الاصطناعية	الجدول (2-II)
24	تصنيف الأصباغ حسب التطبيق.	الجدول (3-II)
جداول الفصل الثالث		
32	الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة Bleu Bezathren	الجدول (1-III)
جداول الفصل الرابع		
43	تحليل نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء للعينة الطين المدروس	الجدول (1-IV)
49	نتائج إيزوتيرم الامتزاز للصبغة BB للطين الخام	الجدول (2-IV)
51	نتائج حركية الامتزاز للصبغة BB للطين الخام	الجدول (3-IV)
52	قيم عوامل الانتشار داخل الجسيمات للطين الخام	الجدول (4-IV)
54	العوامل الترموديناميكية لامتزاز الـ BB للطين الخام عند درجات حرارة مختلفة	الجدول (5-IV)
59	نتائج إيزوتيرم الامتزاز للصبغة BB للطين المنشط	الجدول (6-IV)
61	نتائج حركية الامتزاز للصبغة BB للطين المنشط	الجدول (7-IV)
61	قيم عوامل الانتشار داخل الجسيمات للطين المنشط	الجدول (8-IV)
62	العوامل الترموديناميكية لامتزاز الـ BB للطين المنشط عند درجات حرارة مختلفة	الجدول (9-IV)

قائمة الاشكال

فهرس الأشكال البيانية

صفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
اشكال الفصل الاول		
5	رسم تخطيطي يوضح خطوات آلية الامتزاز	الشكل (1-I)
7	إيزوتيرم الامتزاز بتصنيف Giles	الشكل (2-I)
8	إيزوتيرم الامتزاز بتصنيف BET	الشكل (3-I)
8	امتزاز أحادي الطبقة	الشكل (4-I)
9	امتزاز متعدد الطبقات	الشكل (5-I)
13	التصنيف العالمي لحجم المواد المكونة للتربة بـ (mm)	الشكل (6-I)
14	طبقة رباعي السطوح	الشكل (7-I)
14	طبقة ثماني السطوح	الشكل (8-I)
15	هيكل معدني من النوع 1/1: حالة الكاولينيت	الشكل (9-I)
16	هيكل من النوع المعدني 1/2: حالة illite	الشكل (10-I)
اشكال الفصل الثالث		
26	الموقع الجغرافي لولاية الوادي وحدودها	الشكل (1-III)
27	موقع أخذ عينة الطين	الشكل (2-III)
28	خطوات المرحلة الاولى لتصفية الطين	الشكل (3-III)
29	خطوات المرحلة الثانية لتصفية الطين	الشكل (4-III)
32	محلول صبغة Bleu Bezathren (المحلول الأم).	الشكل (6-III)
32	محاليل ممددة لتحديد المنحنى الشاهد	الشكل (7-III)
34	محاليل مختلفة التركيز قبل وبعد الطرد المركزي	الشكل (8-III)
35	محاليل ذات أزمنة مختلفة قبل وبعد الطرد المركزي	الشكل (9-III)
35	المحاليل المستعملة لتعديل قيم الـ pH	الشكل (10-III)
36	محاليل مختلفة درجة الحموضة قبل وبعد الطرد المركزي	الشكل (11-III)
36	محاليل تحت درجات حرارة مختلفة	الشكل (12-III)
37	محاليل مختلفة درجات الحرارة قبل وبعد الطرد المركزي	الشكل (13-III)
37	البروتوكول التجريبي لتنشيط	الشكل (14-III)
38	محلول صبغة أزرق الميثيلين (المحلول الأم)	الشكل (15-III)
38	محاليل ممددة لتحديد المنحنى الشاهد	الشكل (16-III)
اشكال الفصل الرابع		
40	مخطط حيود الأشعة السينية للعينة المدروسة	الشكل (1-IV)

41	طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوربييه لعينة الطين	الشكل (2-IV)
42	منحنى طيف الامتصاص لصبغة BB	الشكل (3-IV)
42	المنحنى الشاهد لصبغة BB	الشكل (4-IV)
43	تأثير التركيز الابتدائي على كمية الممتزة للصبغة BB للطين الخام	الشكل (5-IV)
43	تأثير زمن الإتصال على كمية المادة الممتزة لصبغة BB للطين الخام	الشكل (6-IV)
44	تأثير درجة الحموضة على كمية المادة الممتزة لصبغة BB للطين الخام	الشكل (7-IV)
44	تأثير درجة الحرارة على كمية المادة الممتزة لصبغة BB للطين الخام	الشكل (8-IV)
46	إيزوتيرم Langmuir لامتزاز BB للطين الخام	الشكل (9-IV)
46	إيزوتيرم Freundlich لامتزاز BB للطين الخام	الشكل (10-IV)
48	الدراسة الحركية من الرتبة شبه الأولى لـ BB للطين الخام	الشكل (11-IV)
49	دراسة الحركية من الرتبة شبه الثانية لـ BB للطين الخام	الشكل (12-IV)
50	نموذج الانتشار لـ BB للطين الخام	الشكل (13-IV)
51	ترموديناميكية امتزاز BB للطين الخام	الشكل (14-IV)
52	منحنى طيف الامتصاص لصبغة MB	الشكل (15-IV)
53	المنحنى الشاهد لصبغة MB	الشكل (16-IV)
53	منحنى سعة التبادل الكاتيوني CEC	الشكل (17-IV)
54	تأثير التركيز الابتدائي على كمية المادة الممتزة لإزالة BB للطين المنشط	الشكل (18-IV)
54	تأثير زمن الاتصال على كمية المادة الممتزة لإزالة BB للطين المنشط	الشكل (19-IV)
55	تأثير درجة حموضة على كمية المادة الممتزة لإزالة BB للطين المنشط	الشكل (20-IV)
56	تأثير درجة الحرارة على كمية المادة الممتزة لإزالة BB للطين المنشط	الشكل (21-IV)
56	إيزوتيرم Langmuir لامتزاز BB للطين المنشط	الشكل (22-IV)
57	إيزوتيرم Freundlich لامتزاز BB للطين المنشط	الشكل (23-IV)
58	النموذج الحركي من الرتبة شبه الأولى لـ BB للطين المنشط	الشكل (24-IV)
59	النموذج الحركي من الرتبة شبه الثانية لـ BB لطين المنشط	الشكل (25-IV)
59	نموذج الانتشار لـ BB للطين المنشط	الشكل (26-IV)
60	ترموديناميكية امتزاز BB للطين المنشط	الشكل (27-IV)

قائمة الرموز والمختصرات

قائمة الاختصارات والرموز

المصطلح باللغة العربية	المصطلح باللغة الأجنبية	الرموز
ازرق البازثران	Bleu Bezathren	BB
أزرق المثيلين	Bleu de Méthylène	MB
التغير في الطاقة الحرة لجيبس	variable d'énergie libre standard de Gibbs	ΔG
التغير في الأنتروبي	entropie	ΔS
التغير في المحتوى الحراري	enthalpie	ΔH
كمية المادة الممتزة (mg/ g)	quantité adsorbée en équilibre	Qe
تركيز المادة الممتزة عند الاتزان	concentration à l'équilibre (finale) dans la solution	Ce
ثابت التوازن لـ Langmuir التجريبي	la constante de Langmuir liées à l'adsorption	K_L
سعة الامتزاز العظمى (mg/g)	quantité maximale adsorbée	Q_{max}
مقياس مساحة السطح	BRUNAUER, TELLER EMMETT	BET
ثابت Freundlich	la constante de Freundlich liée à l'adsorption	K_f
ثابت السرعة لحركية من الرتبة شبه الأولى [min-1]	constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo premier ordre	k_1
ثابت السرعة لحركية الرتبة شبه الثانية [g.mg ⁻¹ .min ⁻¹]	constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre	k_2
ثابت الانتشار داخل الجسيمات في (mg / g. min ^{1/2})	le coefficient de distribution	k_{int}
طبقات رباعي السطوح	Tétraédrique	(T)
طبقات ثماني السطوح	Octaédrique	(O)
صفحة مكونة من طبقة رباعية السطوح واخرى ثمانية السطوح	Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique	T- O
صفحة مكون من طبقتين رباعيات السطوح تتوسطها طبقة ثماني السطوح	Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique	T- O -T
صفحة مكونة من طبقتين رباعيات السطوح بينهما طبقة من ثمانية السطوح وأخرى تحتها	Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T/O/T et de couches octaédriques inter foliaires	T- O-T- O
قدرة التبادل الكاتيوني	Capacité Echange Cationique	(CEC)
حيود الأشعة السينية	Diffraction des Rayons X	DRX
الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه	Infrarouge à Transformation de Fourier	IRTF

وحدة قياس *دورة في دقيقة*	Unité de mesure*rotation par minute*	rpm
الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات	Hydrocarbures aromatiques polycycliques	PAHs

الفهرس

الفهرس

الصفحة	العنوان
	إهداء
	شكر و عرفان
	الملخص
I	فهرس الجداول
II	فهرس الأشكال
IV	قائمة الرموز والمختصرات
VI	الفهرس
2-1	مقدمة عامة
الجزء النظري	
الفصل الأول عموميات حول الامتزاز والطين	
3	1-1: مقدمة
3	2-1: تعريف الامتزاز
4	3-1: أنواع الامتزاز
4	1-3-1: الامتزاز الفيزيائي
4	2-3-1: الامتزاز الكيميائي
4	4-1: آلية الامتزاز
5	5-1: العوامل المؤثرة على الامتزاز
6	6-1: إيزوتيرم الامتزاز
6	1-6-1: تصنيف Giles
7	2-6-1: تصنيف I.U.P.A.C
8	7-1: نماذج إيزوتيرم الامتزاز
8	1-7-1: إيزوتيرم Langmuir
9	2-7-1: إيزوتيرم (BRUNAUER. EMMETT. TELLER) BET
9	3-7-1: إيزوتيرم Temkin
10	4-7-1: إيزوتيرم Freundlich
10	8-1: حركية الامتزاز
10	1-8-1: النموذج الحركي لشبه الرتبة الأولى (Lagergren)
11	2-8-1: النموذج الحركي شبه الرتبة الثانية
11	9-1: نموذج التشتت داخل الجسيمات
11	10-1: ترموديناميكية الامتزاز
12	11-1: مجالات تطبيق الامتزاز
12	12-1: بعض مواد الامتزاز
12	1-12-1: الكربون المنشط
13	2-12-1: الطين
13	13-1: بنية الطين

13	1-13-1: الطبقة الرباعية
14	2-13-1: الطبقة الثمانية
14	14-1: تصنيف الطين
14	1-14-1: المعادن 1/1 او T-O حالة الكاولين
15	2-14-1: المعادن T-O-T: حالة illite
15	3-14-1: المعادن T-O-T-O حالة الكلوريت
16	15-1: خصائص الطين
17	16-1: تنشيط الطين
الفصل الثاني عموميات حول الملوثات	
18	1-2-1-مقدمة
18	2-2-تعريف التلوث
18	3-2-التلوث المائي
18	4-2-أنواع التلوث المائي
18	1-4-2-التلوث الفيزيائي
18	أ-التلوث الحراري
18	ب-التلوث الاشعاعي
19	2-4-2-التلوث الكيميائي
19	أ-التلوث الصناعي
19	ب-التلوث بالمبيدات والاسمدة الزراعية
19	ج-التلوث بالأمطار الحامضية
19	د-الملوثات العضوية
20	3-4-2-التلوث البيولوجي
20	4-4-2-الأصباغ الاصطناعية
20	أ-تعريف الأصباغ
21	ب-تصنيف الأصباغ الاصطناعية
24	ج: سميتها وأثارها على البيئة
25	2-5-طرق معالجة المياه
الجزء العملي	
الفصل الثالث الأجهزة والطرق	
26	3-1-مقدمة
26	3-2-وصف منطقة الدراسة
26	3-2-1: الموقع الجغرافي
26	3-2-2: الموقع الفلكي
26	3-3: تحديد مكان أخذ العينة
27	3-4: فصل وتنقية الطين
27	3-4-1: الأجهزة والادوات المستعملة
28	3-4-2: طريقة العمل
30	3-5-سعة التبادل الكاتيوني
31	3-6-تحضير المحلول الشاهد
31	3-6-1-طريقة تحضيره

33	7-3-دراسة العوامل المؤثرة
33	1-7-3-الطين الخام
33	أ-تأثير التركيز الابتدائي
34	ب-تأثير زمن الإتصال
35	ج-تأثير الحموضة
36	د-تأثير درجة الحرارة
37	2-7-3-تنشيط الطين
الفصل الرابع النتائج والمناقشة	
40	1-4 المقدمة
40	2-4 خصائص الطين
40	1-2-4 حيود الأشعة السينية DRX
40	2-2-4 الأشعة تحت الحمراء IRTF
41	3-2-4: تحديد سعة التبادل الكاتيوني
42	3-4-المعالجة
42	1-3-4: تحديد طول الموجة الأعظمي والمنحنى الشاهد
43	2-3-4-الطين الخام
43	أ-دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز:
43	أ-1-تأثير التركيز الابتدائي
43	أ-2-تأثير زمن الإتصال
44	أ-3-تأثير درجة الحموضة
44	أ-4-تأثير درجة الحرارة
45	ب: دراسة إيزوتيرم الامتزاز
45	ب-1-إيزوتيرم Langmuir
46	ب-2-إيزوتيرم Freundlich
47	ج-دراسة حركية الامتزاز لBB
47	ج-1-الدراسة الحركية من الرتبة شبه الأولى
49	ج-2-الدراسة الحركية من الرتبة شبه الثانية
49	د-الانتشار داخل الجزيئات
51	ه-ترموديناميكية الامتزاز
52	3-3-4: الطين المنشط
53	أ: دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز
54	أ-1-تأثير التركيز الابتدائي
54	أ-2-تأثير زمن الإتصال
55	أ-3-تأثير درجة الحموضة
56	أ-4-تأثير درجة الحرارة
56	ب: دراسة إيزوتيرم الامتزاز
56	ب-1-إيزوتيرم Langmuir
57	ب-2-إيزوتيرم Freundlich
58	ج-دراسة حركية الامتزاز لBB
58	ج-1-الدراسة الحركية من الرتبة شبه الأولى

58	ج-2-الدراسة الحركية من الرتبة شبه الثانية
59	د-الانتشار داخل الجزيئات
60	ه-ترموديناميكية الامتزاز
61	الخاتمة
63	قائمة المراجع
الملاحق	

المقدمة

تعد المياه من أهم الموارد الطبيعية للحياة في هذا الكون، إذ تمثل عاملاً أساسياً تركز عليه حياة الإنسان [1]، نظراً لكون المياه ذات أهمية قصوى إلا أنها تتعرض للتلوث المستمر [2]. ومن بين مختلف الملوثات في الأنظمة المائية نجد الأصباغ، وهذا راجع لأهميتها واستخدامها في شتى المجالات [3]، حيث نجد أن الأصباغ النسيجية تستخدم أكثر من 700000 طن سنوياً يتم ترك أكثر من 15-20% منها في النفايات السائلة أثناء عملية الصباغة مما تسبب في تلوث المياه، فالأصباغ في المسطحات المائية كالأنهار والبحيرات، تطراً عليها عدة تغيرات كيميائية وبيولوجية تستهلك الأكسجين المذاب مما يؤدي إلى قتل الكائنات المائية، كما نجد أن بعض الأصباغ لديها سموميه خطيرة على الحياة المائية وكذلك مشاكل صحية خطيرة للإنسان [4]، فإزالة الملوثات من الماء أمر ضروري فهناك عدة طرق لإزالتها حيث يعتمد المبدأ الأساسي لهذه الطرق على خصائصها الفيزيائية والكيميائية والكهربائية والحرارية والبيولوجية وبعض الطرق منها الأكسدة، التناضح العكسي، التبادل الأيوني، التحليل الكهربائي، الامتزاز. كل هذه الطرق ممتازة إلا أنها مكلفة باستثناء طريقة الامتزاز [5].

يعتبر الامتزاز أفضل طريقة لمعالجة المياه بسبب التكلفة المنخفضة والكفاءة العالية وكونها بسيطة من حيث التشغيل ومع ذلك فإن اختيار الممتزات يعتمد على أسباب اقتصادية وعملية، كما وجد أن الطين مادة طبيعية بتكلفة منخفضة تستخدم كممتزات، إضافة إلى قدرة التبادل ومساحات السطح الكبيرة بالرغم من صغر الجسيمات [6]، وأوضحت العديد من الدراسات أن طين البنتونيت الطبيعي والمنشط استعمل في إزالة المواد العضوية من الماء والماء المستعمل على الترتيب [7]، وطين السمكتيت الطبيعي استعمل في إزالة صبغة الليشمان من المحاليل المائية [8]. حيث قام Lotfi Monia et al سنة 2018 بإزالة الصبغة الكاتيونية أزرق الميثيلان من المحاليل المائية باستخدام طين الكاولين الخام من منطقة الجزائر [9]، وقام العالم Natiela caponi et al سنة 2016 بإزالة صبغة الملكيت الأخضر بواسطة عينة طين الكاولين من البرازيل [10].

ومن هنا أتضح أن للطين أهمية بالغة في الحفاظ على الثروة الثمينة التي هي أساس الحياة وهي المياه التي تتدهور بمرور الزمن بالملوثات، ومن هذا المنطلق دفع بنا إلى التفكير لدراسة الطين لمنطقة الوادي، كما يعتبر الهدف الأساسي لهذه الدراسة هو استغلال مورد هام من مواردنا الطبيعية وأن يكون لهذا الموضوع أبعاد تقنية وصناعية واقتصادية.

تم الاعتماد في هذه الدراسة على طريقة الامتزاز بواسطة الطين الخام والمنشط لإزالة صبغة Bleu Bezathren التي تعتبر كملوث عضوي من المحاليل المائية، تحت تأثير بعض العوامل كالتركيز الابتدائي، زمن الاتصال، درجة الحموضة، درجة الحرارة. وتم تقسيم هذه المذكرة إلى جزء نظري وجزء عملي.

الجزء النظري: ينقسم إلى فصلين.

الفصل الأول: تم التطرق فيه إلى عموميات حول الامتزاز وبنية الطين وخصائصه.

الفصل الثاني: ذكر فيه تعريف الملوثات وأنواعها وطرق معالجتها.

الجزء العملي: ينقسم إلى فصلين.

الفصل الثالث: يشمل الأجهزة والطرق التي تم استخدامها في هذا العمل.

الفصل الرابع: يشمل معالجة النتائج ومناقشتها وفي الأخير خاتمة للبحث.

الجزء النظري

الفصل الاول

عموميات حول الامتزاز والطين

1-1: مقدمة:

الأنشطة الصناعية تولد تلوثا كبيرا في الحياة اليومية، وبالتالي تساهم في تدهور البيئة [11]. ومن أنواع التلوث نجد تلوث المياه في صورة متعددة كالتسمم بالفضلات اللاعضوية أو المنظفات أو المبيدات أو التلوث الناتج عن المواد النفطية، وغيرها. كما تتلوث مياه الأنهار بالأصبغة الناتجة من مصانع النسيج وغيرها. وبما أن مياه فضلات المجاري والفضلات الصناعية مصدر رئيسي من مصادر تلوث المياه أصبح من الضروري معالجتها [12]. ومن أهم الطرق لمعالجتها طريقة الامتزاز إذ أعطت نتائج جيدة في عملية تنقية المياه، فالامتزاز يعمل على القضاء عن المركبات السامة، فهذه العملية تستخدم أساسا لمعالجة المياه والهواء في بيئتنا [13]. فظاهرة الامتزاز لوحظت في البداية في السوائل سنة 1785 من قبل العالم Lowitz، حيث تم تقديم أول تطبيق صناعي على قصب السكر وإزالة الألوان منه سنة 1860. وكما تم استخدام الفحم لإزالة طعم ورائحة الماء، ومن هنا بدأ تطوير تقنيات الامتزاز في القرن العشرين من خلال المعرفة العلمية خلال الحرب العالمية الأولى، حيث برزت تنقية الكربون في العديد من التطبيقات [14].

1-2: تعريف الامتزاز:

هو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة أخرى، تسمى المادة التي يحدث لها امتزاز بالمادة الممتزة (Adsorbate)، أما السطح الذي يتم عليه الامتزاز بالمادة المازة (Adsorbent) [15].

كما أن عملية الامتزاز تكون تلقائية بالترافق مع التناقص في الطاقة الحرة (ΔG)، الذي يعبر عنه ترموديناميكيا بتناقص الانتروبي (ΔS)، ويعبر عن هذه العملية عند ظروف إيزوثيرمية حسب العلاقة الديناميكية الحرارية التالية [16].

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

يمكن حساب العلاقة (1-I)، وذلك انطلاقا من رسم $\text{Log}X_m$ مقابل مقلوب درجة الحرارة وإعتامادا على معادلة (Vant-Hoff-Arrhenius Equation):

$$\text{Log}X_m = -\frac{\Delta H}{2.303} RT + C \dots\dots\dots (2-I)$$

حيث:

$\text{Log}X_m$: لوغاريتم أعظم كمية ممتزة (mg/g).

C: ثابت معادلة فانتهوف.

T: درجة الحرارة (الكلفن).

R: الثابت العام للغازات [7].

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

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

حيث:

C_e : التركيز عند الاتزان (mg/l).

Q_e : كمية المادة الممتزة (mg/g) [17].

وقد يقتصر الامتزاز على تكوين طبقة جزئية واحدة على السطح الماز تدعى بالامتزاز أحادي الجزيئة (Unimoléculaire Adsorption)، كما يتضمن الامتزاز أحيانا على تكوين عدة طبقات جزئية على سطح الماز، تسمى هذه العملية بالامتزاز متعدد الجزيئات (Multimoléculaire Adsorption) [18].

3-1: أنواع الامتزاز:

ويتم تصنيف الامتزاز على حسب نوع وطبيعة القوى التي تربط جزيئات أو ذرات المادة الممتزة بالسطح الصلب، وتحدد هذه القوى حسب طبيعة المادة المازة فضلا عن طبيعة السطح الماز من حيث نشاطه الإلكتروني. ومنه يصنف الامتزاز إلى نوعين هما [19]:

1-3-1: الامتزاز الفيزيائي:

ويطلق عليه أيضا بالامتزاز الطبيعي أو امتزاز فاندرفالس (Vander Walls Adsorption) [20]، وهو ظاهرة تحدث انطلاقا من قوى تجاذب بين الجزيئات الممتزة وسطح الجسم الماز [21]. كما يحدث في درجات الحرارة المنخفضة [22]، كما يتميز هذا النوع بطاقته الضعيفة [23]، ويصاحب هذا النوع من الامتزاز تكوين طبقة واحدة أو متعدد الطبقات على سطح المادة الصلبة [24].

2-3-1: الامتزاز الكيميائي:

ينتج الامتزاز الكيميائي عن قوى الربط الكيميائي (أكبر من قوى فاندرفالس) [14]، حيث يتم تكوين روابط كيميائية بين الجزيئات الممتزة والسطح الماز [25]، يمكن أن تكون هذه الروابط تساهمية أو أيونية [26]، يحدث عند درجات الحرارة العالية كما يتضمن روابط قوية التي تتطلب أحيانا طاقة تنشيط [27]، كما يمتاز أيضا هذا النوع من الامتزاز بالخصوصية إذ يحدث في ظروف معينة على سطح معين وقد لا يحدث على سطح آخر عند الظروف نفسها [28]، ويؤدي الإدمصاص الكيميائي على تكوين طبقة أحادية الجزيء على سطح المادة الصلبة [29].

يمكن التمييز بين نوعي الامتزاز بعدة عوامل يوضحها الجدول (1-I):

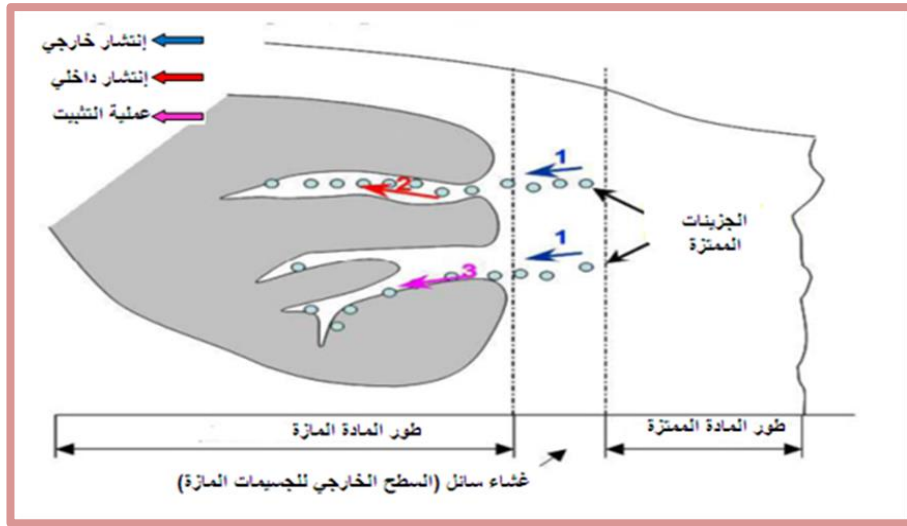
الجدول (1-I): مقارنة بين الامتزاز الكيميائي والفيزيائي [26،27].

الامتزاز الكيميائي	الامتزاز الفيزيائي	الخصائص
روابط كيميائية	روابط فاندرفالس	طبيعة الروابط
تتكون طبقة واحدة على السطح	تتكون عدة طبقات على السطح	عدد الطبقات المتشكلة
عملية انتقائية	عملية غير انتقائية	الخصوصية
بطيء عكسي	سريع، عكسي	حركية الامتزاز
أكثر من 10Kcal/mol	أقل من 10Kcal/mol	حرارة الامتزاز
صعب	سهل	الامتزاز
قوية	ضعيفة	الطاقة المطبقة
عالية	منخفضة نسبيا	درجة الحرارة العملية

4-1: آلية الامتزاز:

الامتزاز هو تقنية يتم تطبيقها في عدة مجالات ومن بينها إزالة الأصبغة من المحاليل المائية [30،31]، وعند امتزاز الأنواع الكيميائية مثلا جزيء الملوثات من المحلول المائي فالنقل يكون من المرحلة السائلة إلى سطح المادة الصلبة، وتحدث هذه العملية وفقا للمراحل التالية:

- ✓ الانتشار الخارجي: يتم مع نقل المذاب أي نقل الجزيئات المذابة من المحلول نحو الطور السائل الخارجي الذي يكون على تماس مباشر مع السطح الماز.
- ✓ الانتشار الداخلي: جزيئات السائل تخترق المسام حيث يعتمد هذا الانتشار على تدرج تركيز المادة المذابة أي نقل المادة الممتزة من الطور السائل السطحي في البنية المسامية للسطح الخارجي (سطح الطور الصلب) نحو المواقع الفعالة.
- ✓ انتشار السطح: تثبيت الجزيئات على السطح [32,33].



الشكل (1-I): رسم تخطيطي يوضح خطوات آلية الامتزاز [34].

5-1: العوامل المؤثرة على الامتزاز:

تعتمد عملية الامتزاز على العديد من العوامل أهمها:

❖ طبيعة الماز:

يصنف الماز كالتالي:

- ✓ الماز غير القطبي: لديه أكثر ألفة مع المواد غير القطبية كالكربون، الغرافيت، الطالك وغيرها.
- ✓ الماز القطبي: يتم تثبيت الكاتيونات أو الأنيونات على حسب شحنة سطح الماز: حيث يكون الامتزاز في هذه الحالة انتقائي كهلام السيلينكا، الطين [35].

❖ تأثير الممتز:

يتأثر الامتزاز كذلك بالشكل الكيميائي للأجسام المذابة ومنه المركبات العطرية، تمتاز بشكل أفضل مقارنة بالمركبات الأليفاتية التي لها نفس عدد ذرات الكربون. كما أن المركبات التي تحتوي على مجموعة هيدروكسيد تقلل من حجم الامتزاز.

❖ أبعاد المسامات:

تلعب المسامية دورا هاما في الامتزاز في المركبات العضوية العطرية، كما يتميز الكربون صغير المسام بقدرته امتزاز أفضل من الكربون كبير المسام في حالة جزيء ضخم.

❖ درجة الحرارة:

عملية الامتزاز هي عملية ناشرة للحرارة عموماً وبالتالي، يجب أن يكون أفضل عند خفض درجة الحرارة في الامتزاز الفيزيائي ورفعها في الامتزاز الكيميائي، فالامتزاز متعلق بشكل كبير بدرجات الحرارة [36].

❖ تأثير التركيز: يزداد امتزاز المادة مع زيادة تركيزها في المحلول.

❖ تأثير سرعة التحريك: هذا العامل يساعد في زيادة توزيع المادة على سطح الماز، والحصول على أعلى قيمة للامتزاز [37].

❖ وقت الاتصال: بما أن الامتزاز هو عملية نقل الملوثات من السائل إلى الصلب فلا بد من تحديد الوقت اللازم للتوازن وتحديد طبيعة الإيزوثيرم، فالوقت اللازم هو العامل الرئيسي للتحديد [38].

1-6: إيزوثيرم الامتزاز:

نجد من أشهر تصنيفات إيزوثيرم الامتزاز عند درجات الحرارة المتساوية ما يلي:

1-6-1: تصنيف Giles:

في سنة 1974 اقترح العالم Giles وآخرون معه تصنيف الامتزاز متساوي الحرارة في محلول مائي، حيث صنفه إلى أربع أنواع وهي:

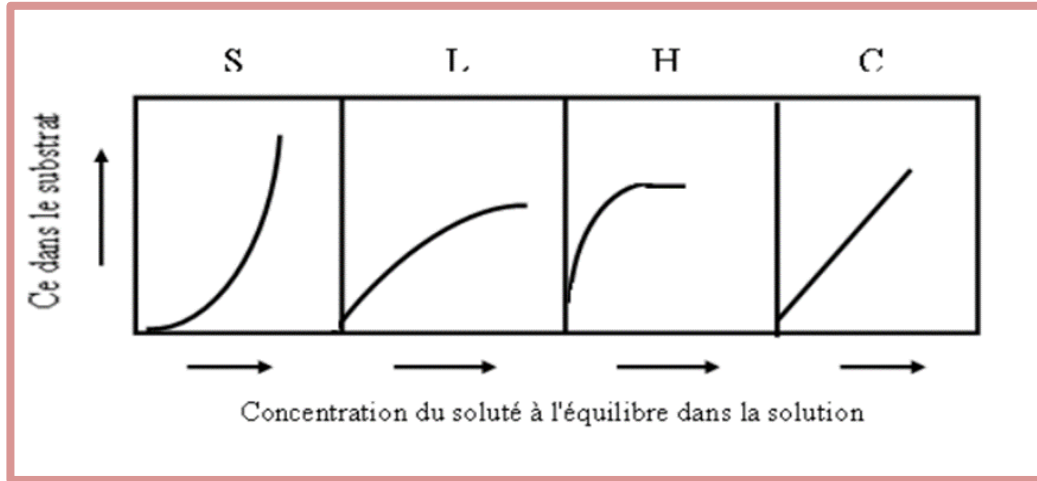
✓ **النوع S:** إيزوثيرم امتزاز ذو ميل متزايد لتركيز المادة المدروسة بدلالة المحلول وهو عبارة عن تقعر للأعلى، وذلك لتواجد الفة نسبية بين الماز والمادة الممتزة بواسطة قوى فاندر فالس، وهذا الأخير يتم عند التراكيز المنخفضة.

✓ **النوع L:** إيزوثيرم امتزاز ذو ميل متزايد لتركيز المادة المدروسة بدلالة المحلول، وهو عبارة عن تقعر للأسفل الذي يدل على انخفاض في عدد المواقع الحرة للامتزاز أي وجود ألفة عالية نسبياً في الطور الصلب للمادة الممتزة، أي التشبع التدريجي للماز.

✓ **النوع H:** بدايته جزء من النوع L، لكن لا يبدأ من الصفر. تحدث هذه الظاهرة عندما تكون التفاعلات بين الماز و سطح المادة الممتزة الصلبة قوية جداً.

✓ **النوع C (الخطي):** إيزوثيرم امتزاز ذو ميل ثابت للمادة المدروسة بدلالة المحلول، وهذا ناتج عن التقسيم الثابت للمادة بين المنطقة البينية والخارجية، أو أن عدد مواقع الماز لا تزال ثابتة أثناء الامتزاز أي أن هذه المواقع يتم إنشاؤها أثناء الامتزاز [39].

يتم توضيح شكل كل نوع من أنواع الامتزاز في الشكل (I-2):



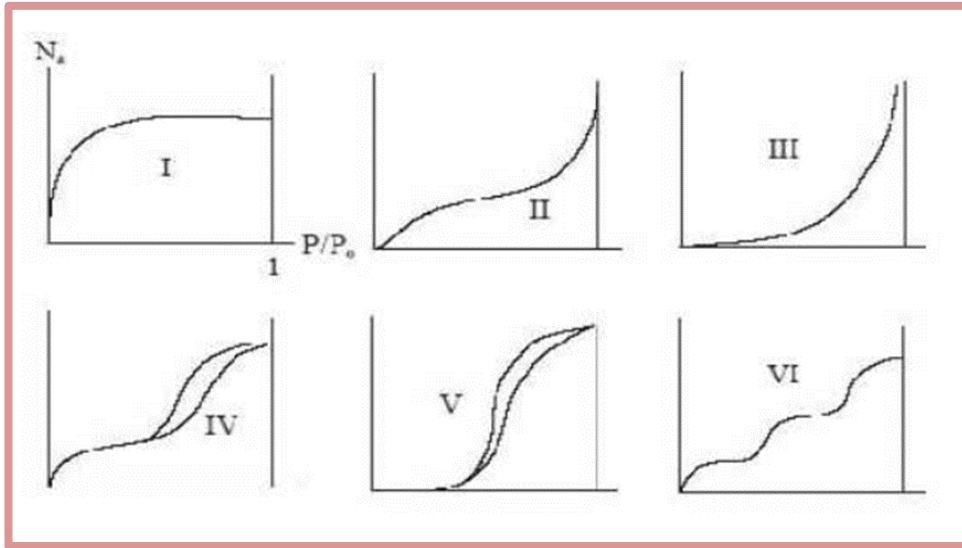
الشكل (2-I): إيزوتيرم الامتزاز بتصنيف Giles [40].

2-6-1: تصنيف P.I.U.P.A.C:

إيزوتيرم الامتزاز هو عبارة عن اختلاف كمية الصبغة الممتزة (Q_e (mg/g)، على السطح الصلب بتركيز C_e (mg/l) عند التوازن $Q_e=f(C_e)$.

تم تطوير عدد كبير من حالات إيزوتيرم الامتزاز من قبل عدة باحثين هم Emmet، Brenaue، و Taller. سنة 1938 ومن هنا جاء اسم التصنيف BET نسبة إلى الباحثين، حيث تم اقتراح هذه الدراسة لأول مرة في مرحلة الغاز ثم تم تطويرها إلى مرحلة السائل. تصنف إلى ستة أنواع:

- ✓ النوع I: يطبق مع المواد الصلبة غير المسامية أو الدقيقة أي مسام قطره اقل من 20Å ، وهو عبارة عن امتزاز أحادي الطبقة.
- ✓ النوع II و III: يطبق مع المواد الصلبة ذو قطر مسام أكبر من 500Å ، أي مسامات كبيرة وهي عبارة عن امتزاز متعدد الطبقات.
- ✓ النوع IV و V: يطبق مع المواد الصلبة ذات قطر مسام يتراوح بين 20Å و 500Å ، كما يدل وجود تباطؤ الامتزاز عند وجود مسامات يتكاثف بها البخار التي تشكل انحناء قوي.
- ✓ النوع VI: امتزاز متعدد الطبقات على سطح غير مسامي ومتجانس [41].

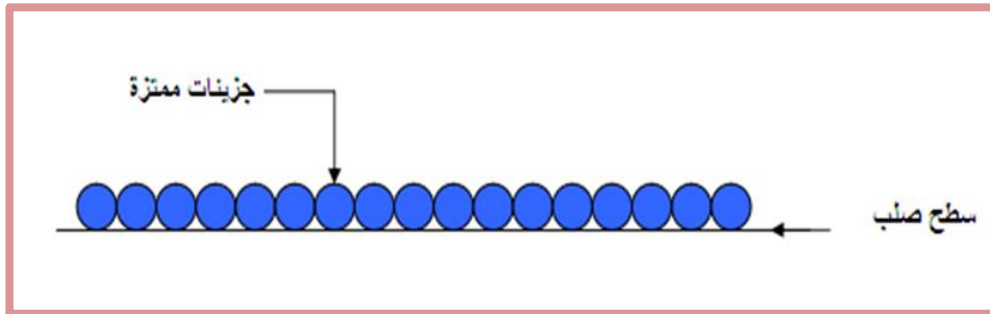


الشكل (3-I): إيزوتيرم الامتزاز بتصنيف BET [41].

7-1: نماذج إيزوتيرم الامتزاز:

1-7-1: إيزوتيرم Langmuir:

- وهي نظرية أساسية اقترحها Langmuir سنة 1918، لامتزاز المذاب على المادة الصلبة، وهو نموذج بسيط يعتمد على الفرضيات التالية [42]:
- ✓ تشكيل طبقة أحادية الجزيء فقط على المادة الصلبة.
 - ✓ جميع المواقع النشطة متكافئة.
 - ✓ يمكن لكل موقع أن يمتز جزيء واحد فقط من المذاب، أي امتزاز طبقة واحدة.
 - ✓ لا يوجد تفاعلات بين الجزيئات الممتزة.



الشكل (4-I): امتزاز أحادي الطبقة [42].

وتكون معادلة Langmuir كالآتي:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \dots \dots \dots (4-I)$$

حيث :

K_L : ثابت توازن Langmuir يعبر عنه بوحدة (L/mg) ويسمى أيضا ب L_b .
 Q_m : السعة العظمى للامتزاز (mg/g).

C_e : تركيز المادة الممتزة عند التوازن في المحلول (mg/L).
 Q_e : كمية المادة الممتزة عند التوازن لكل 1g من الماز (mg/g) [43].
 ويتم تحديد خصائص إيزوتيرم Langmuir بواسطة عامل الفصل بلا أبعاد R_L :

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \dots\dots\dots (5-I)$$

حيث إذا كان:

$R_L < 1$ شروط الامتزاز جيدة.

$R_L > 1$ شروط الامتزاز غير جيدة.

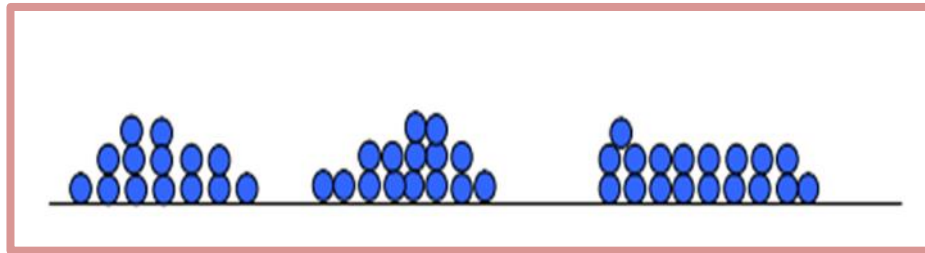
$R_L = 0$ الامتزاز غير عكوس.

$R_L = 1$ الامتزاز خطي [44].

2-7-1: إيزوتيرم (BRUNAUER. EMMETT. TELLER) BET:

اقترح هذا النموذج سنة 1938 الذي يستند على الفرضيات التالية [45]:

- ✓ تثبيت عدة طبقات متتالية من الجزيئات على المادة الممتزة.
- ✓ توزيع مواقع الامتزاز على سطح الممتزات بالتساوي.
- ✓ كل موقع حر عن الموقع المجاور.



الشكل (5-I): امتزاز متعدد الطبقات [42]

حيث معادلة هذا النموذج كالآتي:

$$\frac{C_t}{q_t(C_0 - C_t)} = \frac{1}{q_m K} + \frac{K-1}{q_m K} \left[\frac{C_t}{C_0} \right] \dots\dots\dots (6-I)$$

حيث:

q_t = قدرة الاستبقاء في الزمن.

q_m = قدرة الاحتفاظ الجزيئي.

C_t = التركيز عند زمن معين.

C_0 = التركيز الابتدائي.

K = ثابت الامتزاز [46].

3-7-1: إيزوتيرم Temkin:

هذا النموذج ينص على أن حرارة الامتزاز تختلف خطيا مع درجة التداخل حيث هذا الاختلاف يكون

إما:

- اختلاف يتعلق بتجانس السطح.

- تفاعل بين الجزيئات جانبيا [44].

ومعادلة Temkin كالتالي:

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \dots \dots \dots (7-I)$$

$$\beta = \frac{RT}{b} \text{ حيث:}$$

T : درجة الحرارة (K).

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

B_T: ثابت Temkin متعلق بحرارة الامتزاز (J/mol).

K_T: ثابت التوازن الموافق لأقصى طاقة رابطة (L/g).

يتم تحديد هذه الثوابت انطلاقاً من تقاطع q_e مع ln C_e [39,44].

4-7-1: إيزوتيرم Freundlich:

وهو الامتزاز الذي يحدث على أسطح غير متجانسة ذو طاقات امتزاز مختلفة ومتعددة الطبقات يعبر عن معادلته كالتالي:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \dots \dots \dots (8-I)$$

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

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

K_f: ثابت يتعلق بسعة الإمتزاز.

n: عامل عدم التجانس [46].

حيث تتعلق K_f بسعة الامتزاز بينما 1/n تتعلق بكثافته عند:

n = 1: يكون الامتزاز خطي أي لا يوجد تفاعل بين الأنواع الممتزة.

1/n < 1: يكون الإمتزاز جيد اي تظهر مواقع إمتزاز جديدة.

1/n > 1: يكون الإمتزاز غير جيد أي روابط إمتزاز ضعيفة [47].

8-1: حركية الامتزاز [48]:

هي عدة نماذج حركية تستعمل للتعبير عن ثوابت سرعة الامتزاز على السطح الصلب.

1-8-1: النموذج الحركي لشبه الرتبة الأولى (Lagergren):

تم اقتراح هذا النموذج من قبل العالم Lagergren بالمعادلة التالية:

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots (9-I)$$

حيث:

K₁: ثابت السرعة الحركية شبه الرتبة الأولى (min⁻¹).

q_t: الكمية الممتزة عند اللحظة t (mg/g).

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

وبادخال اللوغاريتم النيبيري للعلاقة (9-I) وبتطبيق شروط محددة q_t=0 عند t=0 و q_t=q_e عند t=t تصبح المعادلة كالتالي:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots \dots \dots (10-I)$$

2-8-1: النموذج الحركي شبه الرتبة الثانية:

تتعلق سرعة تفاعل شبه الرتبة الثانية بالكمية الممتزة على سطح الماز حيث تكتب العلاقة كالاتي:

$$dq/dt = k_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots (11-I)$$

k_2 : ثابت سرعة الامتزاز لنموذج شبه الرتبة الثانية (g/mg. min).

q_t : كمية الامتزاز عند اللحظة t .

q_e : كمية الامتزاز عند التوازن.

بتكامل العلاقة (11-I) وبتطبيق شروط محددة $q_t = 0$ عند $t=0$ و $q_t=q_t$ عند $t=t$ تصبح المعادلة كالاتي:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots (12-I)$$

9-1: نموذج التشتت داخل الجسيمات [49]:

عموما عملية الامتزاز بواسطة المواد الصلبة المسامية تتم في أربع مراحل كما يلي:

✓ نقل المذاب من المحلول إلى الطبقة المحيطة بالجسيم أي الحدودية.

✓ نقل المادة المذابة من الطبقة الحدودية إلى السطح الماز.

✓ نقل المذاب إلى المواقع الممتزة.

✓ التفاعلات بين جزيئات المذاب والمواقع النشطة على السطح.

تستند المقالات التي تشير إلى النهج الحركي للانتشار داخل الجسيمات بصفة عامة على عمل Morris وWeber سنة 1963 حول امتزاز المركبات العطرية البسيطة على الكربون المنشط، حيث تبين أن

التركيز الممتز هو دالة خطية للجزر التربيعي لزمن الاتصال.

$t^{1/2}$ يكون ميله مساوي لثابت السرعة k_{int} ومعادلته كالاتي :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} \dots\dots\dots (13-I)$$

حيث:

K_{int} : ثابت الانتشار داخل الجسيمات في $(mg/g.min^{1/2})$ يستنتج من ميل الجزء الخطي من المعادلة التي تعبر عن هذا النموذج [46].

10-1: ترموديناميكية الامتزاز:

تغير النظام يتبعه التغير في الطاقة الحرة لجيبس حيث يتعلق هذا التغير بالحالة الابتدائية والنهائية.

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

في حالة تفاعل الجزيئات على السطح عند درجة حرارة (T)، تتكون طاقة جيبس من مصطلحين، مصطلح

الأنثالي الذي يعبر عن طاقة التفاعل بين الجزيئات وسطح الماز، مصطلح الأنثروبي يعبر عن تعديل وترتيب

الجزيئات في الطور السائل على السطح، حيث هذه المصطلحات تتعلق بالنظام ماز-ممتز.

تعرف ΔG بقابلية التفاعل بوحدة (kj/mol) والذي يتوافق مع تغير الأنثالي. يتطور نظام الديناميكا

الحرارية بشكل تلقائي نحو مستوى طاقة أقل، لكي يتحقق التفاعل يجب أن يكون $\Delta G < 0$:

$$\Delta G = \Delta H - T. \Delta S \dots\dots\dots (14-I)$$

حيث:

ΔG : التغير في الأنثالي الحرة (kj/mol).

ΔS : التغير في الأنثروبي (kj/mol.k).

عموما ظاهرة الامتزاز مصحوبة دوما بعملية حرارية يمكن أن تكون (طاردة للحرارة أو ماصة للحرارة) [44].

قياس حرارة الامتزاز ΔH هي المعيار الذي يميز بين الامتزاز الكيميائي والفيزيائي ، تتراوح قيمة الطاقة الحرة في الامتزاز الفيزيائي بين (-20kj/mol) و (0kj/mol)، أما الامتزاز الكيميائي بين (-40020kj/mol) و (-80kj/mol) [46].

العوامل الحرارية توضح تأثير درجة الحرارة، والتي نعيناها من العلاقة الحرارية وعلاقة فان ت هوف.

$$\Delta G = RT \ln K \dots\dots\dots (15-I)$$

نتحصل على معادلة (Eyring):

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \dots\dots\dots (16-I)$$

K: ثابت توزيع الامتزاز.

R: الثابت العام للغاز المثالي (R=8.314j/mol.k).

T: درجة الحرارة (K°)

ΔS : التغير في الانتروبي [44].

11-1: مجالات تطبيق الامتزاز [50]:

الاستخدامات الرئيسية للامتزاز هي:

- ✓ فصل الغاز وتنقيته.
- ✓ فصل السوائل.
- ✓ معالجة المياه.
- ✓ تجفيف الهواء.

12-1: بعض مواد الامتزاز:

يعد الاهتمام بالملوثات العضوية ذات الصلة بهذا العمل والتأثيرات المرتبطة بعدم توفر سلاسل معالجة التنقية الحالية في المنشآت البيئي لهذه الملوثات، فإن الهدف الببليوغرافي هو فهم البنية الأساسية للمعادن بشكل أفضل [51]. ومن بين بعض مواد الامتزاز نجد:

1-12-1: الكربون المنشط: [49]

يستخدم الكربون المنشط لمعالجة مياه الصرف الصحي نظراً لقدرته الكبيرة على امتصاص أنواع مختلفة من الملوثات مثل الفينولات والأصبغ والمبيدات الحشرية والمنظفات.

ترجع السعة العالية للامتصاص للكربون المنشط بشكل رئيسي إلى درجة مسامته العالية جداً المرتبطة بسطح كبير متطور (500-2000 متر مربع/غرام)، وطبيعته الكيميائية التي يمكن تعديلها بسهولة عن طريق المعالجة الكيميائية من أجل زيادة خصائصهم.

لا يزال الكربون المنشط هو الممتز الأكثر شيوعاً والأكثر دراسةً لامتناس المواد الملوثة. ومع ذلك، من وجهة نظر اقتصادية، فإنه ممتز باهظ الثمن، ويتطلب تجديده إحضاره إلى درجة حرارة عالية ضارة من وجهة نظر بيئية. يحاول الباحثون العثور على مواد بديلة، والتي يمكن أن يكون لها خصائص امتزاز مماثلة لتلك الموجودة في الكربون المنشط بتكلفة منخفضة.

2-12-1: الطين: [52]

يعتبر الطين من بين المواد الطبيعية الجيدة للامتزاز بسبب امتلاكه للخصائص المازة ووفرته، وكلفته المنخفضة.

يتم إنشاء الطين بشكل رئيسي عن طريق تغيير الصخور، ثم في تطور دائم مع مرور الوقت على نطاق جيولوجي، فهو يأتي من الكلمة اليونانية Argilos، مشتقة من Argos، وهو ما يعني الأبيض [53]. فالطين ينتج أساساً من الصخور الطبيعية دقيقة الحبيبات أو من مواد التربة التي تجمع بين نوع واحد أو أكثر من المعادن الطينية مع وجود أكاسيد المعادن والمواد العضوية. تتكون الرواسب الطينية جيولوجياً من معادن الفيلوسيليكات التي تحتوي على كميات متغيرة من الماء محصورة في الهيكل المعدني.

تشمل العديد من الرواسب التي تحدث بشكل طبيعي كلا من الطمي والطين، إلا أن الطين يتميز عن غيره من التربة بدقة حبيباته وتمعدنه فحجم جسيمات الطمي أكبر يتميز عن غيره من التربة بدقة حبيبات وتمعدنه فحجم جسيمات الطمي أكبر من الطين، فحجم الطين أقل من 2µm كما هو موضح في الشكل (6-I) [7]:

حصى	رمل خشن	رمل ناعم	سلك	طين
2.0	0.2	0.02	0.002	

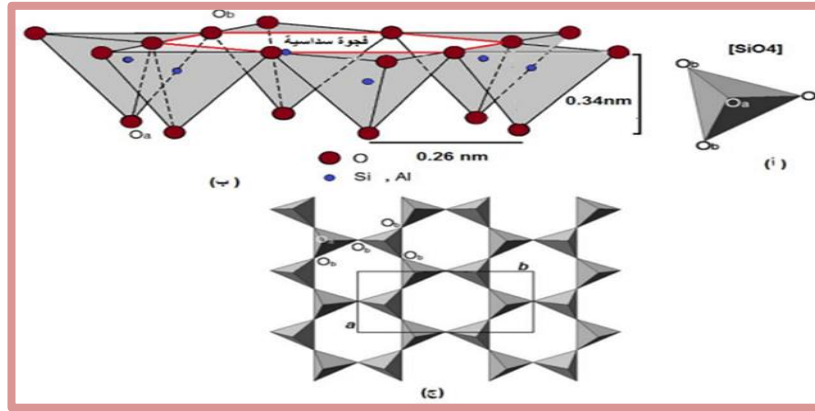
الشكل (6-I): التصنيف العالمي لحجم المواد المكونة للتربة بـ (mm) [54]

13-1: بنية الطين: [55]

تتشكل جزيئات الطين من مجموعة صفائح التي تتكون من وحدتين أساسيتين وهما:

1-13-1: الطبقة الرباعية:

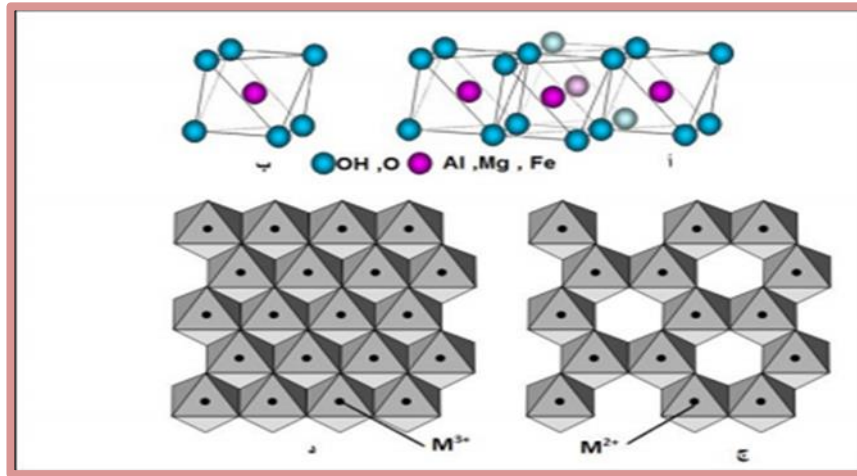
تتكون الطبقة الرباعية من الأكسجين رباعي السطوح المتمركز على ذرات السيليكون Si، يتم ترتيب مجموعات رباعي السطوح في شبكة سداسية إلى أن يكرر نفسه لتشكيل ورقة تكوين Si(OH).



الشكل (7-I): طبقة رباعي السطوح [56]

2-13-1: الطبقة الثمانية:

تتكون الطبقة الثمانية من اكسجين والهيدروكسيدات، وغالبا مع ذرات Al او المغنيزيوم في المركز.



الشكل (8-I): طبقة ثماني السطوح [56]

14-1: تصنيف الطين: [57]

1-14-1: المعادن 1/1 او T-O حالة الكاولين:

لا تزال المعادن 1/1 مذكورة على شكل T-O بسبب كونها من صفائح تشتمل على طبقة رباعي السطوح (T) متجاورة مع طبقة ثماني السطوح (O) (الشكل 8-I).

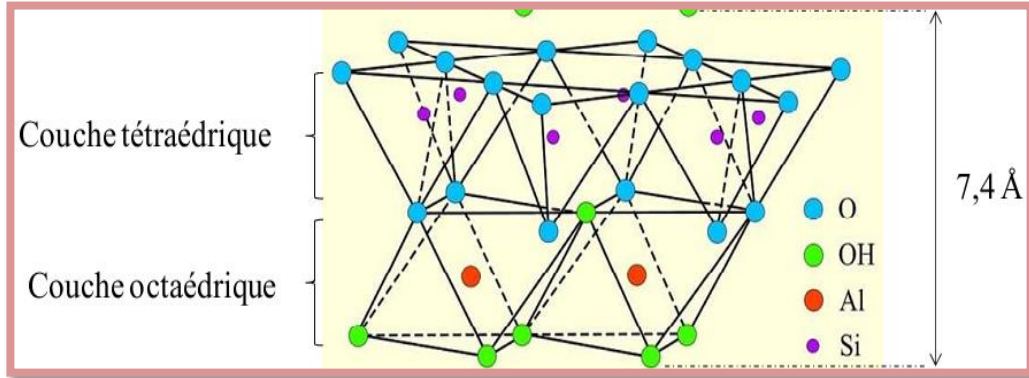
يتكون النموذج الأولي بسمك يتراوح بين 7.1 و 7.4 Å، عن طريق تراكم 3 مستويات أنيونية X و Y و Z ومستويين كاتيونيين، وفقا للترتيب التالي:

- مستوي X: من ذرات الأكسجين: الذي يشكل قاعدة رباعي الأسطح 4 (SiO₄).
- مستوي ذرات السيليكون.

- مستوي Y: وهو ناتج من دمج ذرات الأكسجين ومجموعات الهيدروكسيل (الهيدروكسيل الداخلي) المشتركة في طبقات رباعي السطوح وثمانى السطوح.

- مستوي من ذرات الألومنيوم.

- مستوي Z: مدمجة من مجموعات الهيدروكسيل (الهيدروكسيل الخارجي)



الشكل (9-I): هيكل معدني من النوع 1/1: حالة الكاولينيت

الكاولينيت (La kaolinite):

يمكن التمييز بين نوعين من الرواسب التي تستمد منها الكاولين. الرواسب الأولية ناتجة عن تغيير الموقع في الصخور الجرانيتية.

الكاولين ينتج نقي نسبياً ويحتوي على عدد قليل من مكونات العناصر مثل الحديد والبوتاسيوم والكروم، يتم الحصول على رواسب ثانوية بعد نقل وترسب الكاولين.

الكاولين أكثر ثراء في الكاولينيت ولديه توزيع حجم الحبوب أدق وهو المعدن الرئيسي، موجود أيضاً في مجموعة متنوعة من البيئات. في الواقع من المحتمل أن يتشكل الكاولين في ظل ظروف مثل التربة المدارية أو البيئات الحرارية المائية. إنه يأتي عموماً من تغيير موقع جرانيت الصخور. أكبر رواسب الكاولين من أصل رسوبي، لا يزال الكاولينيت يستخدم بشكل متكرر ويسعى لتصنيع السيراميك ويجب أن يكون له خصائص معينة خاصة بكل تطبيق. وله محتوى منخفض نسبياً من الحديد والبوتاسيوم، للحصول على لون أبيض بعد التسخين.

علاوة على ذلك، يساهم عدد كبير من الحبوب التي تبلغ مساحتها حوالي 2 ميكرون في تحسين خصائص المعلقات. الكاولين أبيض ولكن يمكن تلوينه بأكسيد هيدروكسيدات الحديد باللون الأصفر أو البرتقالي أو الأخضر.

المواد الخام التي يتم تسويقها تحت اسم Kaolin تتميز عموماً بالشروط التالية:

-تبقى بيضاء بعد التسخين عند 1400 درجة مئوية.

- يكون الحد الأقصى لقطر الحبوب (عموماً 20 ميكرون)، والذي لا يتجاوز 50 63 ميكرون.

- تحتوي على 80% على الأقل من وزن الكاولين.

2-14-1: المعادن T-O-T: حالة illite

تسمى المعادن من النوع 1/2 أيضاً معادن T-O-T لأن طبقاتها تتكون من طبقتين من رباعي السطوح، تحاط بطبقة ثمانية السطوح (الشكل 9-I): كل طبقة رباعي السطوح تشكل طبقة ثلاثية تتكون من حلقات سداسية الشكل، ومن 6 رباعيات لكل منها ثلاث قواسم مشتركة مع رباعي الأسطح المجاورة، ترتبط ذرة الأكسجين الرابعة لكل رباعي السطوح بكاتيون لطبقة ثمانية السطوح، كل ثمانية سطح يتكون من أربع ذرات أكسجين قمية، ومجموعتين من الهيدروكسيل.

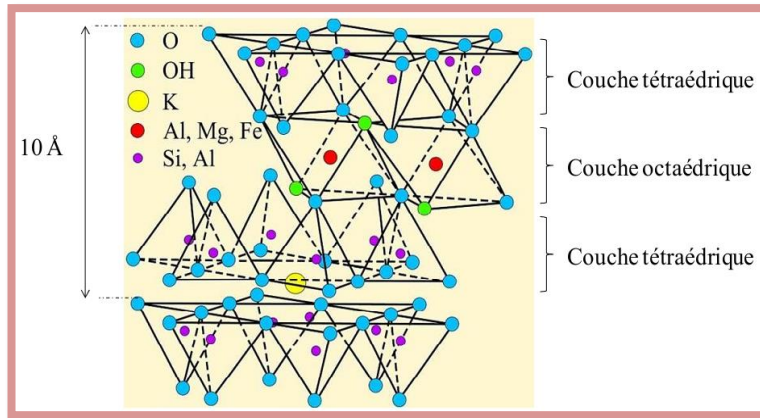
في المعادن 1/2، غالباً ما لوحظ بدائل موجبة وأنها تتوافق مع استبدال Si^{4+} بواسطة Al^{3+} و/ أو Fe^{3+} في طبقات رباعي السطوح، أو من Al^{3+} بواسطة Mn^{2+} أو Fe^{2+} أو Mg^{2+} في طبقات ثماني السطوح.

ربما استبدال Li^+ - Mg^{2+} أو Fe^{2+} في مواقع ثماني السطوح تولد هذه البدائل فائض في الشحن يعوضه تقاطع الكاتيونات (K^+ أو Ca^{2+} أو Na^+) في الفضاء البيني.

اعتماداً على درجة الاستبدال في الطبقات المختلفة، يمكن التمييز بين العائلات المختلفة للفيلوسيليكات من النوع 1/2، وبالتالي فإن الإليت (illite) يختلف عن المسكوفيت المثالي عن طريق استبدال أقل في مواقع رباعي السطوح، ووجود أكبر في الفضاء البيني من المغنيسيوم والماء ومحتوى أقل من الكاتيونات K^+ . في غياب الاستبدال الكاتيوني، يكون فائض الشحن صفراً ولا يوجد الكاتيون في الفضاء البيني. المسافة القاعدية هي الحد الأدنى بين 0.91 و 0.94 نانومتر. عندما يكون فائض في الشحن هو الحد الأقصى، لا يتم ترتيب الكاتيونات التعويضية وتختلف المسافة القاعدية من 0.96 إلى 1.01 نانومتر. يتم تعويض الفائض المتوسط بواسطة الكاتيونات البينية. في هذه الحالة تكون المسافة القاعدية دالة على الشحنة وعدد جزيئات الماء المرتبطة بكل من هذه الكاتيونات.

الإليت (Illite):

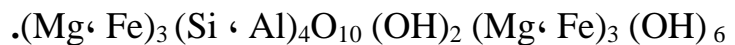
هو ناتج تغيير البوتاسيوم (أو في بعض الأحيان المسكوفيت) نتيجة للعمليات الفيزيائية و/ أو الكيميائية التي تنطوي على المياه من سطح قشرة الأرض. ينتج فائض الشحن عن بدائل في طبقات رباعي السطوح ويتم ضمان التعويض من خلال وجود أيونات K^+ ، توفر هذه الكاتيونات الكبيرة الترابط الأيوني للطبقات المجاورة وتعطي المسافة القاعدية عند 10 \AA . يحتوي طين الإليت كميات قليلة من الماء بين الطبقات وبالتالي لا تظهر أي انتفاخ.



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

3-14-1: المعادن T-O-T-O: حالة الكلوريت:

هذا النموذج البنائي ناتج من التوضع المنتظم للصفائح المتشكلة من ترابط طبقتي رباعي الوجوه مع طبقتي ثماني الوجوه، حيث أحدهما تحتوي على ذرات من الألومنيوم و/ أو المغنيزيوم تسبح في الفراغ البيني ذات مسافة أساسية قدرها (1.4 nm) وأشهرها الكلوريت ذو الصيغة العامة:



15-1: خصائص الطين: [58]

تتميز معادن الطين بثلاث خصائص رئيسية: شكلها وسطحها المحدد، وقدرتها على امتصاص الماء وتورمها، بالإضافة إلى الاحتمالات المتعددة للتبادل الأيوني والشحنة السطحية.

❖ حمولة الأسطح الطينية:

تتميز معادن الطين بسطح مشحون كهربائياً، وهناك نوعان من الشحنات:
*حمولة دائمة أو هيكلية:

وهو مرتبط بالبدائل الأيونية لـ Si^{+4} بواسطة Al^{+3} رباعي السطوح (T)، و Al^{+3} بواسطة Mg^{+2} أو لثمانى السطوح (O)، التي تتسبب في زيادة شحنة العلامة السلبية.

*شحنة سطحية متغيرة حسب درجة حموضة الوسط:

يرتبط بالتفاعلات الكيميائية التي تحدث على سطح المعادن أو بعد امتزاز المواد الخافضة للتوتر السطحي، ذات العلامة الإيجابية أو السلبية.

❖ السطح المحدد: [59]

السطح المحدد للمادة هو السطح الكلي المتاح للجزيئات الممتزة لكل وحدة من الكتلة الممتزة، وتتكون من السطح الخارجي والذي يتكون من جدران متوسطة المسامية والمسامات الكبيرة وكذلك السطح غير المسامي، ويتوافق السطح الداخلي فقط مع سطح جدران المسام الصغيرة.

❖ ظاهرة الانتفاخ: [60]

تشغل الفراغات بين الطبقات من الطين بواسطة الكاتيونات التي تعوض العجز في شحن صفائح الطين. عندما تكون المادة رطبة، تكون هذه الكاتيونات قادرة على ذلك تحيط نفسها بجزيئات الماء.

في حالة montmorillonite ، تكون قوى الجذب الكهروستاتيكية بين الصفائح (قوة Van der Waals) غير كافية لمقاومة اختراق الماء في المساحات بين الطبقات، يؤدي تفاعل جزيئات الماء في المساحات بين الطبقات إلى فصل الصفائح.

❖ قدرة التبادل الأيوني:

يرجع وجود قدرة التبادل الأيوني في الطين إما إلى: استبدال Al^{+3} بـ Mg^{+2} في طبقة ثماني السطوح أو إلى ظواهر الحافة، بتركيز عجز الشحنات في السيليكون والأكسجين في طبقة رباعي السطوح من ناحية، والألمنيوم والأكسجين في طبقة ثماني السطوح، من ناحية أخرى. عن طريق التحلل المائي لجزيئات الماء مع ظهور مجموعات السيلانول (Si-OH) أو الألومينول (Al-OH) والتي يمكنها، بناءً على الأس الهيدروجيني، التقاط أو إطلاق البروتونات [57].

تتوافق سعة تبادل الكاتيونات (CEC) مع عدد الكاتيونات أحادية التكافؤ التي يمكن استبدال الكاتيونات التعويضية بها لتكوين الشحنة السالبة لـ 100 جم من الطين. يتم التعبير عنه بشكل عام بمكافئات الميلي لكل مائة جرام (meq / 100g) [61].

16-1: تنشيط الطين: [62]

التنشيط هو عملية تنطوي على تحسين خصائص امتزاز الطين عن طريق إخضاعه للمعالجة الفيزيائية (الحرارية) أو الكيميائية. لتحسين قدرتها على امتصاص المواد الملونة والشوائب الأخرى الموجودة في المحاليل والزيوت، تم دراسة السلوك الفيزيائي والكيميائي للطين من قبل العديد من الباحثين. تصنف معالجة أو تعديل خامات الطين إلى فئتين (التنشيط الفيزيائي والتنشيط الكيميائي).

الفصل الثاني

عموميات حول الملوثات

2-1- مقدمة:

البيئة هي الوسط الذي يحيط بالكائن الحي وتتكون من ثلاث مصادر أساسية: الماء، الهواء والتربة [63]. يعتبر الانسان هو المتسبب الرئيسي في حدوث ما يسمى بالتلوث البيئي نظرا لما أحدثه التنامي الكبير في عدد السكان والتقدم الصناعي والزراعي في القرن الأخير، بالإضافة الى عدم اتباع الطرق المناسبة في معالجة مصادر التلوث وانعدام التخطيط السليم واستنزاف الثروات الطبيعية أدت الى تلوث عناصر البيئة (الأرض، الماء، الهواء) [64].

2-2- تعريف التلوث:

اختلف علماء البيئة والمناخ في تعريف دقيق ومحدد للمفهوم العلمي التلوث البيئي الا ان مفهومه العلمي مرتبط بالدرجة الأولى بالنظام الإيكولوجي حيث أن كفاءة هذا النظام تقل بدرجة كبيرة وتصاب بشلل تام عند حدوث تغير في الحركة التوافقية بين العناصر المختلفة فالتغير الكمي أو النوعي الذي يطرا على تركيب عناصر هذا النظام يؤدي إلى الخلل فيه، ويعرف التلوث بشكل عام بأنه التغيير الذي يطرا على تركيب احد العناصر البيئية [65]، ويقصد بالتلوث الجوي الغازات السامة والمواد الكيميائية كغاز ثاني أكسيد الكربون ويكون في الغالب نتيجة للتطور الصناعي، وتلوث التربة الذي يقصد به تغير في خصائص التربة بسبب المواد الكيميائية، وكذلك تلوث يمس الماء يسمى بالتلوث المائي [66].

2-3- التلوث المائي:

يقصد بالتلوث المائي إحداث تلف أو إفساد في نوعية المياه أو إدخال أي من المواد في البيئة المائية بطريقة مباشرة أو غير مباشرة، منتجا خلل في نظامها الإيكولوجي بصورة أو بأخرى مما يؤدي إلى تقليل من قدرتها على أداء دورها الطبيعي، ويرى البعض من خلال هذه التعريفات إن المقصود من تلوث المياه هو تدهور مجاري المياه من أنهار وبحار ومحيطات بالإضافة إلى مياه الأمطار والأبار والمياه الجوفية، مما يجعل هذه المياه غير صالحة للاستخدام من طرف الإنسان أو الحيوان أو النباتات أو الكائنات الحية التي تعيش على مسطحات المائية [67].

2-4- أنواع التلوث المائي:**2-4-1- التلوث الفيزيائي:**

وينتج عنه تغيير في المواصفات القياسية للماء، عن طريق تغير درجة حرارته أو ملوحته، أو ازدياد المواد العالقة به، سواء كانت من أصل عضوي أو غير عضوي كما أن التلوث الفيزيائي الناتج عن ارتفاع درجة الحرارة يكون في غالب الأحوال قريب من المسطحات المائية مما ينتج عنه ازدياد درجة الحرارة ونقص الاكسجين، فيؤدي إلى موت الكائنات الحية في هذه الاماكن [65].

أ- التلوث الحراري:

وهو إفساد البيئة المائية عند صب مخلفات المياه الحارة في الأنهار، أو البحيرات، أو البحار، أو أي جسم مائي آخر. تعمل هذه المخلفات المائية الحارة على رفع درجة حرارة الجسم المائي فوق مستواها العادي، وبذلك يمكن أن تؤذي الحيوانات والنباتات التي تعيش في الماء [68].

ب- التلوث الإشعاعي:

يسبب الإشعاع التلوث المائي، ويمكن لهذه المياه التي تم تلوثها بالإشعاع أن تقوم بنقل الإشعاع إلى الكائنات البحرية، مثل الأسماك، وكذلك ينتقل إلى الحيوانات والنباتات التي تستخدم المياه، كما تنتقل الإشعاعات إلى الإنسان عن طريق شرب المياه أو تناول المزروعات المشعة [69].

2-4-2- التلوث الكيميائي:

وهو زيادة المواد الكيميائية المختلفة مثل الاملاح المعدنية أو المواد العضوية لأن أي زيادة في تركيزها يؤدي الى تغير خواص المياه في طعمها وجعلها غير مستساغ، بالإضافة الى تغير في رائحتها وزيادة ضررها الناجم من الكيماويات [70].

أ- التلوث الصناعي:

إذا كان التلوث المحلي للموارد ثابتا نسبيا، فإن التصريفات الصناعية على العكس من ذلك، تتميز بتنوعها الكبير اعتمادا على استخدام المياه أثناء العملية الصناعية [69].
اعتماداً على النشاط الصناعي، سوف نجد تلوثاً متنوعاً بوجود:
- المواد العضوية والدهون (المسالخ، الصناعات الغذائية...)
- الهيدروكربونات (الصناعات البترولية والنقل).
- المعادن (المعالجة السطحية، المعادن).
- الأحماض والقواعد والمواد الكيميائية المختلفة (الصناعات الكيميائية والمدابغ...)
- المواد المشعة (محطات الطاقة النووية ومعالجة النفايات المشعة) [71].

ب- التلوث بالمبيدات والاسمدة الزراعية:

يأتي التلوث الزراعي بشكل رئيسي من الأسمدة والمبيدات الحشرية المنتشرة في التربة على مناطق كبيرة جداً بالقرب منها.
وقد ارتفع هذا النوع من التلوث منذ أن دخلت الزراعة إلى مرحلة متقدمة من التصنيع.
ويؤدي تركيز الماشية إلى زيادة في فضلات الحيوانات التي تزود في نهاية المطاف الأنهار والمياه الجوفية بمشتقات النيتروجين، وهذا ما يؤدي إلى وجود مصدر للتلوث البكتريولوجي.
الاستخدام المكثف للأسمدة الكيميائية (النترات والفوسفات) يغير أيضاً من جودة المياه الجوفية التي يتم دفعها إليها [49].

ج- التلوث بالأمطار الحامضية:

تعتبر الغازات اكاسيد النيتروجين وأكاسيد الكبريت المتصاعدة المكون الأساسي للأمطار الحامضية وذلك عند تفاعلها مع جزيئات بخار الماء.
وتؤدي الأمطار الحمضية إلى إحداث تغير في طبقة التربة الزراعية، وتذيب عددا من العناصر والمركبات التي تسري الى جوف تربة، ومن ثم إلى المياه الجوفية التي تستخدم في الشرب أو ري المزروعات.
كما تعمل الأمطار الحمضية على زيادة حموضة التربة مما يؤثر عليها ويلحق الضرر في خصوبتها وتؤدي إلى موت النباتات، كما يمكن أن تحتوي هذه الأمطار عند تسربها في جوف التربة على عناصر ذائبة خطيرة وسامة، مثل المعادن الثقيلة كالرصاص والزنك [72].

د- الملوثات العضوية:

د.1- الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (PAHs):

هي مركبات عضوية تكون في الغالب عديمة اللون أو بيضاء أو صفراء باهتة. وهي مجموعة مكونة من العديد من المركبات ذات صلة كيميائية، وهي ثابتة بيئياً مع هياكل مختلفة وسمية متنوعة، ولديها تأثيرات سامة على الكائنات الحية، يتم تصنيع بعض PAHs في الصناعة.
يمكن أن تتشكل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات أثناء العمليات البيولوجية وكناتج للإحتراق غير الكامل إما من مصادر الإحتراق الطبيعي (حرائق الغابات) أو من مصادر الإحتراق من صنع الإنسان (انبعاثات السيارات ودخان السجائر).

وبالتالي، يتم إكتشاف PAHs بشكل شائع في الهواء والتربة والماء [73].

د.2-مركبات ثنائية الفينيل متعددة الكلور:

هي مركبات ذات ثبات كيميائي غير عادي، تم إستخدامها بكثافة كمكونات رئيسية في السوائل العازلة والمنظفات العضوية والمواد البلاستيكية والمواد اللاصقة إلخ، احتراقها يولد الديوكسينات والفورانات والمواد المسرطنة المؤدية إلى تشوهات خلقية [74].

د.3-المبيدات الحشرية:

تعد المبيدات المستخدمة في مكافحة الآفات الزراعية من الملوثات الخطيرة، وذلك لإحتوائها على مركبات كيميائية معقدة غير قابلة للتفكك.

ويؤدي الإسراف في استخدامها إلى تلوث التربة الزراعية والمياه، ويمكن أن تتسرب إلى المياه الجوفية عبر مسامات التربة أو التعرض المباشر لها، أو قد تحمل مع مياه الأمطار من التربة إلى المجاري المائية، ويهدف هذا المنتج إلى القضاء على النباتات والحيوانات غير المرغوب بها لحماية المحاصيل [75].

د.4-مشتقات البنزين:

وتحمل هذه المجموعة عدد كبير من الجزيئات المستخدمة في الصناعة كمذيبات الاستخلاص ومن بينها مشتقات البنزين مثل: التولوين، الكزيلين، كلور البنزن، النيترو بنزن.

د.5-الفينول ومشتقاته:

الفينولات مركبات عطرية هيدروكسيلية تستخدم في صناعة البلاستيك، الألياف الاصطناعية، المستحضرات الصيدلانية، صناعة المنظفات والأصباغ والمبيدات وخاصة الكلوفينولات ومن بينها: الكلوروفينول والميثيل الفينول، ونونيل الفينول التي تصنف على أنها مواد ذات أولوية في الخطورة [7].

2-4-3-التلوث البيولوجي:

وينتج هذا التلوث عن ازدياد الكائنات الحية الدقيقة المسببة للأمراض مثل البكتيريا والفيروسات والطفيليات والطحالب في المياه، ويؤدي هذا إلى الإصابة بالعديد من الأمراض لذا يجب عدم استخدام هذه المياه في الاغتسال أو الشرب [76].

2-4-4-الأصباغ الاصطناعية:

أ-تعريف الأصباغ:

الأصباغ هي مادة كيميائية ملونة، تتمتع بقدر كبير جدا على صباغة معظم المنسوجات [77]. هذه الأصباغ كلها مركبات عطرية التي تأتي بشكل رئيسي من النباتات [78]، كما أنها قادرة على امتصاص الإشعاعات الضوئية في مجال الطيف المرئي 380-800 نانومتر [79]، تحتوي على مجموعات مسؤولة عن تحويل الضوء الأبيض إلى ضوء ملون عن طريق الانعكاس على الجسم، أو عن طريق الإرسال أو الانتشار تسمى الكروموفور Chromophores (حامل اللون) وهي مجموعات كيميائية تساهمية غير مشبعة تؤدي إلى الامتصاص في المجال المرئي [46]. ومجموعات أخرى تسمى الأكسوكروم Auxochromes تسمح بتثبيت اللون [80] الجدول (1-II):

الجدول (1-II): جدول تصنيف مجموعات الكروموفور و الأكسوكروم حسب الشدة [81]

مجموعة الكروموفور (Chromophores)	مجموعة الأكسوكروم (Auxochromes)
- الأزو (-N=N-) Azo	- الأمين (-NH ₂) Amino
- نيتروز (-NO ou -N-OH) Nitroso	- ميثيل الأمين (-NHCH ₃)
- كربونيل (>C=O) Carbonyl	Méthylamine
- فينيل (-CH=CH-) Vinyl	- ثنائي ميثيل الأمين (-N(CH ₃) ₂)

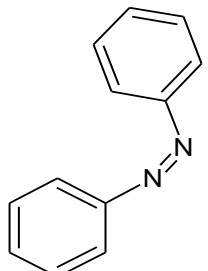
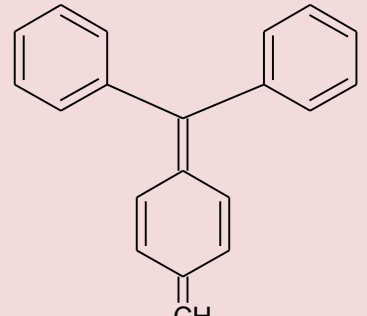
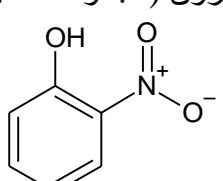
<p>- نيترو ($-\text{NO}_2$ ou $=\text{NO}-\text{OH}$) Nitro - كبريتيد ($>\text{C}=\text{S}$) Sulfure</p>	<p>Diméthylamino - هيدروكسيل ($-\text{OH}$) hydroxyl - الكوكسيل ($-\text{OR}$) Alkoxy - مجموعات مانحة للإلكترونات</p>
--	---

ب-تصنيف الأصباغ الاصطناعية:

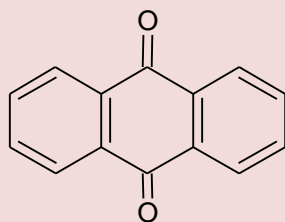
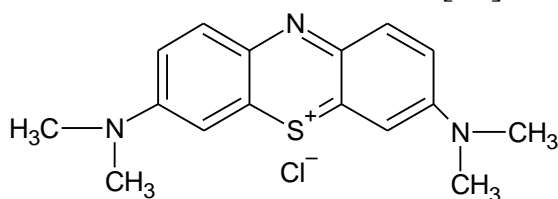
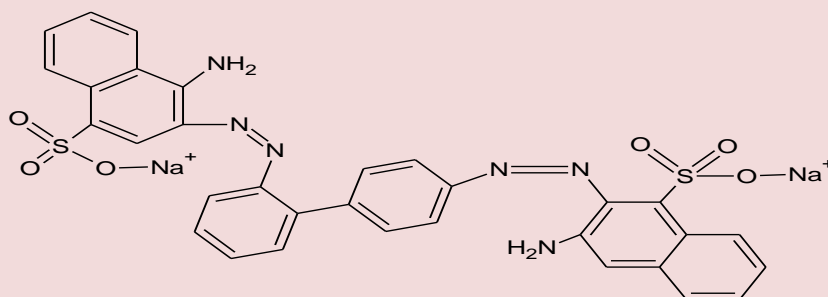
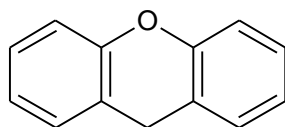
عموما هناك نوعان من تصنيف الأصباغ، تصنيف كيميائي يعتمد على التركيب الكيميائي للأصباغ، وتصنيف الصبغ الذي يعتمد على طريقة تطبيق الأصباغ على الركائز (النسيج، الورق، الجلود.. إلخ).

✓ التصنيف الكيميائي:

الجدول (II-2): التصنيف الكيميائي للأصباغ الاصطناعية.

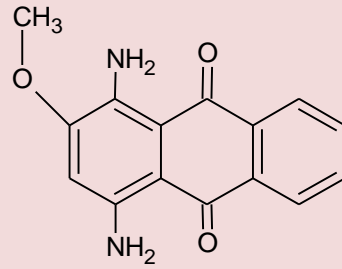
تعريفها وبنيتها	الصبغة
<p>تتميز بوجود داخل جزيء مجموعة الأزو ($-\text{N}=\text{N}-$) التي تربط بين حلقتين من البنزين [82]، لها تأثير خطير على البيئة وعلى صحة الإنسان لأنها مستقرة ومقاومة للتحلل البيولوجي [83].</p> 	<p>أصباغ الأزو</p>
<p>وهو عبارة عن هيدروكربون له ثلاث حلقات فينيل مرتبطة بكاربون مركزي يتواجد في عدد كبير من المركبات العضوية الملونة.</p> 	<p>أصباغ ثلاثي فينيل ميثان</p>
<p>بنيتها الجزيئية تتميز بوجود مجموعة نيترو ($-\text{NO}_2$) في موضع أورثو (Ortho) لمجموعة مانحة للإلكترونات (مجموعات هيدروكسيل أو أمين) [84].</p> 	<p>أصباغ نيتروسيت ونيتروساتيد</p>

<p>اسمها استنبط من لونها، تستخدم أصباغ النيل في كأصباغ نسيجية وكمادة مضافة في المنتجات الصيدلانية والحلويات وكذلك في التشخيص الطبي [85].</p>	<p>أصباغ النيل</p>
<p>هذه المركبات تشكل مشتقات الفلورسين، تستخدم كألوان الطعام ومستحضرات التجميل والمنسوجات والطباعة [86].</p>	<p>أصباغ الزانثين</p>
<p>صيغتها الكيميائية $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$، تستخدم في الأنسجة كما أعطت نجاح كبير في تلوين الخلايا اليوزينية وخلايا الغشاء المخاطي في المعدة [87].</p>	<p>أصباغ أحمر الكونغو</p>
<p>تستخدم بشكل شائع في العديد من الأنشطة الصناعية مثل صبغ الجلود والورق والمنسوجات والخشب والحريير والبلاستيك إضافة إلى مستحضرات التجميل والمواد الغذائية والأدوية [88].</p>	<p>أصباغ أزرق الميثيلان</p>
<p>صيغتها العامة مستمدة من الأنتراسين، تستخدم في تلوين ألياف البوليستر وأسيتات السليلوز وثلاثي أسيتات، كما يكون الكروموفور فيها عبارة عن نواة أيونية يمكن أن ترتبط مع مجموعات الهيدروكسيل أو الأمين [84].</p>	<p>أصباغ الأنثراكينون</p>

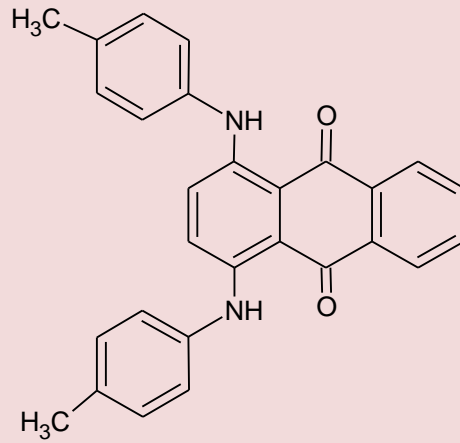


ومن بين هذه الأصباغ:

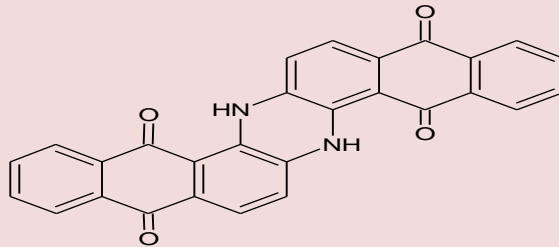
*أحمر البازثران: صيغته الكيميائية $C_{15}H_{12}N_2O_3$



*أخضر البازثران: صيغته الكيميائية $C_{28}H_{22}N_2O_2$



*أزرق البازثران: صيغته الكيميائية $[89]C_{28}H_{14}N_2O_4$.



تستخدم هذه الأصباغ على نطاق واسع في معالجة مختلفة الصناعات النسيجية والجلود والطباعة ومستحضرات التجميل والأدوية [90].

تستند دراستنا على صبغة Bleu Bezathren وهي مركبات كاتيونية (موجبة الشحنة)، قابلة للذوبان في الماء ولها مجموعات تفاعلية قادرة على تكوين روابط تساهمية مع ألياف نسيجية [91]. وتعتبر إزالة الصبغ من مياه الصرف الصناعي هي قضية بيئية، بسبب الأحمال العالية العضوية، وقلّة التحلل البيولوجي، والسمية، والطفرات الوراثية، والسرطنة، واختيار الطرق المناسبة لإزالة الأصباغ من مياه الصرف يعتمد على العديد من العوامل: صبغة كيميائية، هيكل، سلوك محدد عند قيم حموضة مختلفة، قيم تركيز... الخ [90].

✓ **التصنيف حسب التطبيق:**

يتم تصنيف الأصباغ حسب مجال تطبيقها وقابلية ذوبانها ومدى إرتباطها بالألياف النسيج المختلفة [92]. **الجدول (II-3):**

الجدول (II-3): تصنيف الأصباغ حسب التطبيق.

تعريفها	الصبغة
قابلة للذوبان في الماء بفضل مجموعات السلفونات أو الكربوكسيل، تستخدم في صباغة ألياف الحيوانات (الصوف والحريز) وألياف الأكريليك [93].	أصباغ حمضية أو أنيونية
هي أملاح الأمينات العضوية، لها قابلية جيدة للذوبان في الماء. تشكل روابط بين المواقع الكاتيونية للأصباغ والمواقع الأنيونية للألياف.	أصباغ كاتيونية
تنتمي إلى أصباغ الأزو والانثراكينون، هي مركبات عضوية لها مجموعات متشابهة بما يكفي لتشكيل مجمعات مع أملاح Ca، Co، Sn، Cr... إلخ [94].	أصباغ معدنية معقدة
تحتوي على مجموعات كروموفور بشكل رئيسي من عائلة أنثراكينون والأزو والفتالوسيانين، يرتبط اسمها بوجود وظيفة كيميائية تفاعلية من نوع Vinyl أو Triazine Sulfone التي تكون رابطة تساهمية قوية مع الألياف، قابلة للذوبان في الماء، كما تستخدم في صباغة القطن والصوف والبولي أميد [95].	أصباغ تفاعلية
ليست قابلة للذوبان في الماء، كما تحتوي على ذرات الهيدروجين التي تسمح لها بتشكيل روابط هيدروجينية مع ذرات الأوكسجين والنيتروجين على الألياف، كما تلعب أيضا قوى فاندر فالس دورا.	أصباغ مشتتة
تتميز هذه الأصباغ بهياكل جزيئية طويلة ومسطحة مما تسمح لها بالتوافق مع الجزيئات الكبيرة المسطحة من السليلوز والصوف والقطن، تربطها قوى فاندر فالس وروابط الهيدروجين. وهي قابلة للذوبان في الماء، تستخدم لصباغة الخيوط الصوفية والسجاد.	أصباغ مباشرة
عبارة عن أصباغ أزو تم تطويرها على الألياف وهي غير قابلة للذوبان [96].	أصباغ متطورة

ج: سميتها وأثارها على البيئة:

تمثل الأصباغ الاصطناعية اليوم مجموعة كبيرة من المركبات العضوية التي تم مواجهتها في شتى مجالات حياتنا اليومية.

يقدر الإنتاج العالمي ب 700.000 طن/عام، يتم تصريف 140.000 طن منها في النفايات السائلة خلال مراحل التطبيق المختلفة.

هذه الإصدارات عبارة عن مركبات مبيدات الأعشاب، عوامل التشتيت والترطيب، أصباغ المعادن وآثارها، تعتبر سامة لمعظم الكائنات الحية. عدم تجانس تكوينها من الصعب أو شبه مستحيل الحصول على عتبات تلوث أقل من أو تساوي تلك التي تفرضها المعايير البيئية بعد المعالجة بالتقنيات الحديثة [97].

❖ **على صحة الإنسان:**

أظهرت العديد من الدراسات البحثية حول التأثيرات السامة للأصباغ على صحة الإنسان، كما تسبب تهيج والتهاب الجلد إضافة إلى آثار الأوكزيميا وحالات الربو والسرطان بسبب تعرضهم الطويل لأصباغ الأزو [98].

❖ على البيئة:

تحت تأثير الكائنات الحية الدقيقة، تطلق الأصباغ النترات والفوسفات في البيئة الطبيعية. هذه الأيونات المعدنية يمكن أن تصبح سامة وتؤثر على إنتاج مياه الشرب، كما أن إستهلاكها من طرف النباتات المائية يسرع إنتشارها غير المنتظم ويؤدي إلى انخفاض الأوكسجين عن طريق تثبيط التركيب الضوئي في أعماق طبقات المجاري المائية. كما يؤدي تراكم المواد الملونة في المجاري المائية إلى ظهور تلوين غير طبيعي. بغض النظر عن المظهر القبيح، فعوامل التلوين لديها القدرة على نقل الضوء في الماء وبالتالي تمنع التركيب الضوئي وتؤدي بالضرر لتربية الأسماك. ونتيجة لذلك، تم تخصيص العديد من الدراسات لدراسة مشكلة آثار الأصباغ المنسكبة في البيئة الطبيعية [99].

2-5- طرق معالجة المياه:

خضعت معظم البلدان لتنمية هائلة أدت إلى آثار إيجابية وسلبية على الأرض، كما تتزايد العديد من القضايا البيئية بشكل مستمر وخاصة التلوث البيئي مثل الهواء والتربة وتلوث المياه، فقد تؤدي المعادن الثقيلة أو النفايات السائلة الصبغية الموجودة في مياه الصرف الصحي إلى تأثيرات ضارة على كل من الإنسان والبيئة. تم تطوير العديد من التقنيات الكيميائية والبيولوجية من أجل معالجة مياه الصرف الصحي من التلوث، تضمنت هذه العمليات الكيميائية التحلل الضوئي وعملية التحفيز الضوئي وعمليات بيولوجية شملت التحلل الهوائي واللاهوائي، وتقنيات فيزيائية كيميائية مثل التخثر والتبادل الأيوني والامتزاز والترشيح. أظهرت كل تقنية مزايا كل منها مما جعلها مرغوبة مثل التكلفة والتصميم وكفاءة الفصل، لكن يعتبر الامتزاز من أحسن طرق معالجة مياه الصرف الصحي فعالية، وكذلك من حيث عملية التشغيل السهل والتكلفة [100].

الجزء العملي

الفصل الثالث

أجهزة وطرق

3-1-1- مقدمة:

في هذا الفصل تم تنقية الطين عبر مرحلتين للحصول على عينة ذو قطر اقل من $2\mu\text{m}$ ، ثم تنشيط جزء من تلك العينة، مع تحديد العوامل المؤثرة على امتزاز صبغة Bleu Bezathren على الطين الخام والمنشط من تركيز وزمن الإتصال ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة.

3-2- وصف منطقة الدراسة:

3-2-1: الموقع الجغرافي [7]:

تعتبر ولاية الوادي إحدى ولايات الصحراء الكبرى التي انبثقت عن التقسيم الإداري سنة 1984م، حيث تقع في الجنوب الشرقي من الوطن، يحدها من الشمال ولايات تبسة وخنشلة وبسكرة ومن الشرق الحدود التونسية ومن الجنوب ولاية ورقلة ومن الغرب ولايات بسكرة والجلفة وورقلة.



الشكل (III-1): الموقع الجغرافي لولاية الوادي وحدودها

3-2-2: الموقع الفلكي:

تمتد أراضيها من الجنوب إلى الشمال بين خطي عرض ($31^\circ - 34^\circ$) شمالا وخطي طول ($6^\circ - 8^\circ$).

3-3: تحديد مكان أخذ العينة:

أخذت عينة الطين من منطقة سيدي راشد ببلدية سيدي عمران دائرة جامعة ولاية الوادي والموضحة في الشكل (III-2):



الشكل (III-2): موقع أخذ عينة الطين.

4-3: فصل وتنقية الطين:

لغرض استخراج المواد المعدنية من التربة الطينية المدروسة نستعمل الطريقة التي اتفق عليها والتي أقرها المؤتمر الدولي لعلوم الأراضي، وهي طريقة الماصة (pipette méthode). حيث تعتمد في أساسها النظري على قانون ستوكس (Stokes). ينص هذا القانون على تقدير التغير في تركيز المزيج عند عمق ثابت والزمن يحسب باستخدام قانون ستوكس.

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

t : الزمن اللازم لسقوط الحبيبة (sec).

L : عمق سقوط الحبيبة من السطح (cm).

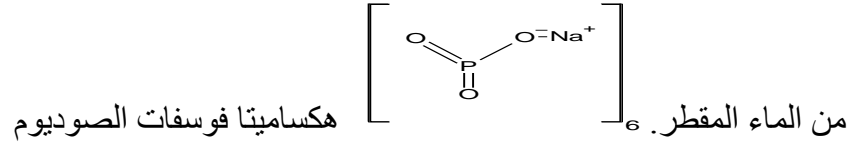
r : نصف قطر الحبيبة (cm).

تم إيجاد الزمن اللازم لسقوط آخر حبيبة سلت هو 7 ساعات و45 دقيقة، وعليه فإنه بعد مرور هذا الزمن تبقى إلا الحبيبات التي قطرها أقل من $2\mu\text{m}$ عالقة في المحلول.

1-4-3: الأجهزة والادوات المستعملة:

- جهاز الرج المغناطيسي.
- جهاز الطرد المركزي.
- جهاز الترشيح تحت الفراغ.
- ميزان إلكتروني حساس.
- فرن.
- كؤوس بيشر (250,500,1000) ml. مخبار مدرج 1L، ماصات.
- خراطيش تصفية تجارية قطر ثقبها $5\mu\text{m}$ مصنوعة من (polypropylene) شيفرة (A4260270P).
- غربال قطر ثقبه $2\mu\text{m}$.
- ماء أوكسجيني H_2O_2 (6%) يحضر بتمديد H_2O_2 (30%).
- محلول موقى (أسيتات الصوديوم 2M + حمض الأسيتيك 2M).
- محلول HCl (1M).

محلول كالجون (هكساميتا فوسفات الصوديوم) $(NaPO_3)_6$ بتركيز 6%، يحضر بإذابة 6g منه في 100ml



• محلول نترات الفضة $AgNO_3$ (0.1M).

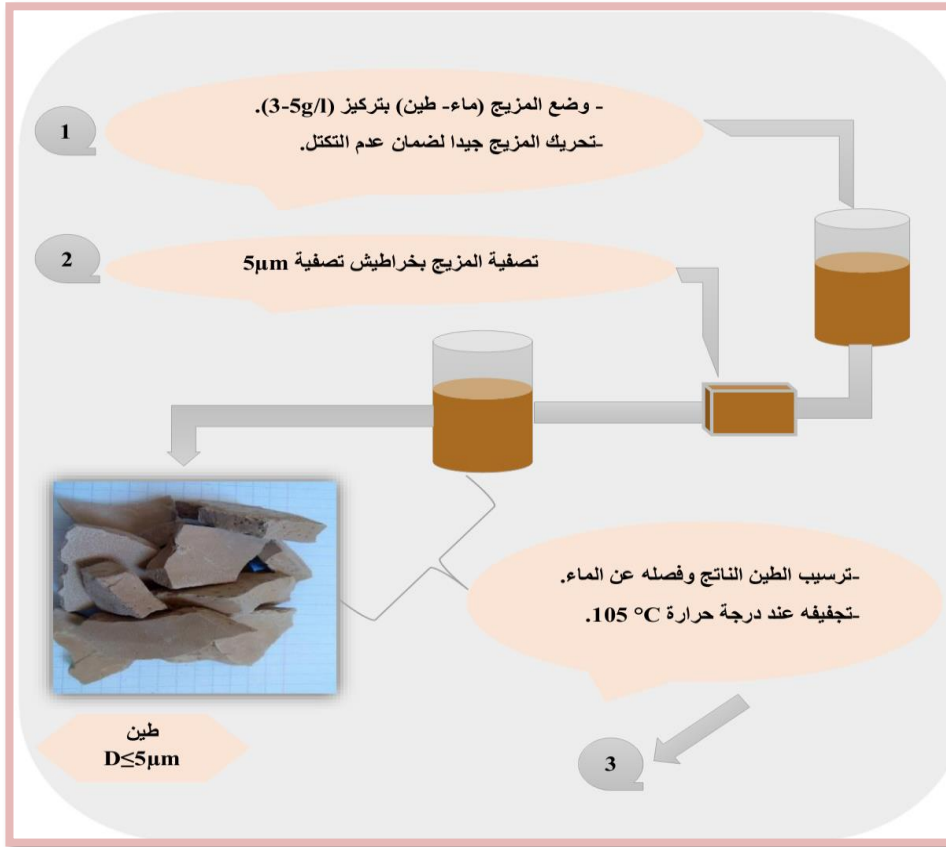
• محلول حمض الكبريت H_2SO_4 .

2-4-3: طريقة العمل:

لتنقية الطين نمر بمرحلتين هما:

✓ المرحلة الأولى:

إذابة كمية من الطين الخام في الماء، ثم يمرر على تركيب تجريبي يحتوي على غربال قطر ثقوبه $(5\mu m)$ مصنوع من (Polypropylène)، يترك الطين ليركد حتى يصبح المحلول شفاف، ثم تسحب الكمية العلوية للماء، يجفف الطين الراكد المتحصل عليه عند $105^\circ C$ الشكل (3-III):



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

✓ المرحلة الثانية:

بعد الحصول على الطين الجاف يتم وزن (20g) منه توضع في بيشر، يضاف له 400ml من الماء المقطر، ثم إضافة 40ml من المحلول الموقى (أسيتات الصوديوم 2M + حمض الأستيك 2M) مع التحريك باستخدام جهاز التحريك المغناطيسي لمدة 24h، وذلك لنزع الكربونات.

بعد مرور 24h من الرج، تضاف قطرات من محلول حمض كلور الماء المركز (HCl) لغرض تعديل قيم الأس الهيدروجيني pH=4.8، ثم يترك ليبرد.

تسحب الكمية العلوية من الماء، وإضافة 60ml من H₂O₂ (6%) مع الرج جيدا لمدة 10min وذلك من أجل التخلص من المواد العضوية.

يتم وضع البيشر على سخان مسطح عند درجة حرارة 80°C لمدة 5min مع الرج، حيث يحدث فوران وانطلاق غاز CO₂ نتيجة لأكسدة المواد العضوية وتوقف الفوران يدل على الانتهاء.

يترك البشير حتى يبرد ثم يضاف له 500ml من الماء المقطر و10ml من محلول كالجون (هكساميتا فوسفات الصوديوم (NaPO₃)₆) مادة مشتتة مع الرج لمدة 10min. يضاف الماء المقطر حتى التدرججة 1L، يرج حتى التجانس التام وبعدها يسكب محتوى البيشر في مخبر مدرج سعته 1L مع الحرص على عدم التحريك. يترك المزيج لمدة 7h43min.

بعد انتهاء هذا الزمن يسحب المزيج العلوي بواسطة ماصة على عمق 10cm وتمريه على غربال قطر ثقوبه 2µm.

باستعمال جهاز الطرد المركزي عند 4500rpm يغسل الطين المتحصل عليه 3 أو 4 مرات وذلك للتخلص من وجود كلوريدات التي يستدل عنها بواسطة محلول نترات الفضة (AgNO₃) عن طريق تشكيل راسب أبيض.

يجفف الطين في فرن عند 105°C الشكل (III-4):



الشكل (III-4): خطوات المرحلة الثانية لتصفية الطين.

3-5-سعة التبادل الكاتيوني:

تتعلق سعة التبادل الكاتيوني بكمية الشحنة الموجبة، المحمولة بواسطة الكاتيونات القابلة للتثبيت بشكل عكوس، على المواقع المشحونة سلبا لبعض مكونات التربة. ونميز المواقع المشحونة دوما ذات العدد القليل، والمتغير مع شروط الوسط (معادن طينية)، ومواقع ذات شحنة متغيرة (مواد عضوية) ذات كمية مرتبطة جدا بالـ pH. القدرة الواقية لهذه الأخيرة تسمح بالمحافظة على pH الوسط في حدود 7، الذي يعتبر أحد خصائص هذه الطريقة. تحدد سعة التبادل الكاتيوني بطريقة متسون (Metson)[107]. حيث تتكون من ثلاثة مراحل:

1- تشبع العينة أولا بأيونات الأمونيوم بواسطة ترشحات متتالية بمحلول أسيتات الأمونيوم كالتالي:

✓ نضع في كأس 10g من الطين المنقى ثم نضيف له 40ml من محلول أسيتات الأمونيوم (1M) نرج المزيج ميكانيكيا لمدة 5min يغطي بعدها ويترك ليلة كاملة.

✓ يرج في الصباح ميكانيكيا لمدة 15min.

✓ يصفى بالترشيح تحت الفراغ باستعمال ورق ترشيح 0.45 µm.

✓ يغسل الطين أربع مرات وذلك باستعمال في كل مرة حجم 300 ml من نفس محلول أسيتات الأمونيوم (1M).

2- يغسل بحجم 40ml من محلول ايزوبانول ((Biochem chemophararma (98%) مكرر 3 مرات.

3- يغسل بحجم 50ml من محلول KCl (Biochem chemophararma (995.% مكرر 4 مرات.

توضع الرشاحة في حوطة معيارية سعتها 250ml ثم يكمل الحجم بمحلول KCl (1M) حتى العلامة، ثم

نرج المحلول 20 مرة يدويا ثم نأخذ 60ml ونحدد التركيز المولي لأيونات NH_4^+ بالطريقة اللونية (Colorimétrie)

تحدد قيمة CEC بالعلاقة التالية:

$$CEC(mEq/100g) = \frac{C*V*100}{18*m} \dots\dots\dots (2-III)$$

حيث:

V : حجم الرشاحة المحتوية على أيونات الأمونيوم (0.25l)

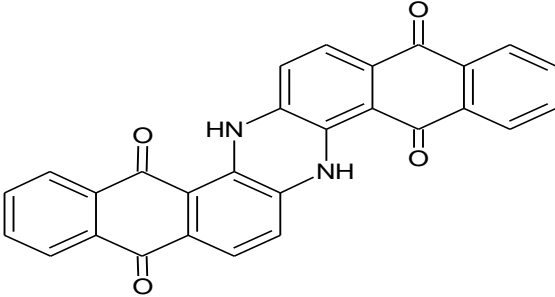
C : تركيز أيونات الأمونيوم (mg/l)

m : كتلة عينة الطين (g)

3-6- تحضير المحلول الشاهد:

تم اختيار صبغة Bleu Bezathren وفقا لخصائص الجدول (1-III):

الجدول (1-III): الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة Bleu Bezathren

Bleu Bezathren	الاسم الشائع
Dinaphthol [2,3-a:2',3'-h] phenazine-5, 9, 14,18(6H, 15H)-tetraone	الاسم النظامي
قاعدية كاتيونية	نوع
قابلة للتشتت	الذوبانية
	بنية الجزيئية
$C_{28}H_{14}N_2O_4$	الصيغة الاجمالية
M=442.10 g/mol	الكتلة المولية

✓ وصف التجربة:

يتم في هذه التجربة تحضير محلول BB ذو تركيز 1000mg/l وتحديد المنحنى الشاهد.

الأدوات المستعملة:

-حوجلة

-بيشر

-ميزان حساس

-جهاز الرج المغناطيسي

-صبغة BB

-ماء مقطر

-جهاز الأشعة فوق البنفسجية المرئية (Specterum Instruments/ SP-UV 300 SRB).

3-6-1- طريقة تحضيره:

يتم وزن 500mg من صبغة BB، يضاف لها حجم 500ml ماء مقطر مع الرج لمدة 10min.

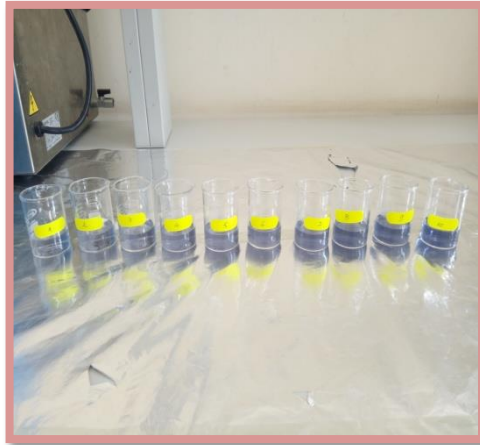


الشكل(III-5): محلول صبغة Bleu Bezathren (المحلول الأم).

ثم لتحديد طول الموجة الأعظمي تم تمرير المحلول الأم في جهاز uv-visible لقياس طيف الامتصاص في المجال المرئي(380-750نانومتر).

-تحديد المنحنى الشاهد:

من أجل رسم المنحنى الشاهد، تم تمديد المحلول الأم وذلك بتطبيق قانون التمديد، كانت التراكيز في المجال (10-280mg/l). وتم قياس نسبة الامتصاصية في جهاز uv-visible عند طول موجة أعظمي للصبغة $\lambda_{max}=600nm$.



الشكل(III-6): محاليل ممددة لتحديد المنحنى الشاهد.

3-7-دراسة العوامل المؤثرة:

3-7-1-الطين الخام:

✓ المواد والأجهزة المستعملة:

-بياشر بحجم 100ml.

-مصاصات.

-أنابيب بلاستيكية.

-ماء مقطر.

-محلول (BB) 1000mg/l.

-NaOH بتركيز 1M.

-HCl بتركيز 1M.

-ميزان حساس.

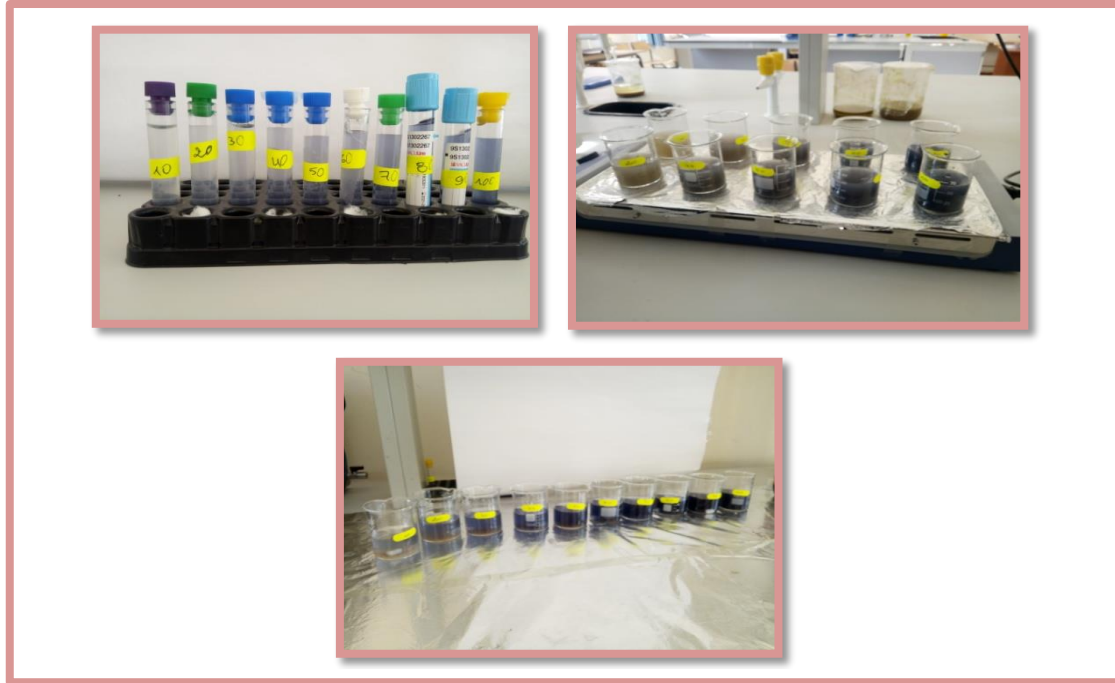
-جهاز الرج المغناطيسي.

-جهاز الطرد المركزي.

-جهاز uv-visible.

أ-تأثير التركيز الابتدائي:

- تم تحديد التركيز الأمثل، بتحضير محاليل مختلفة التراكيز لصبغة BB من (10-280mg/l)، بحجم 50ml وإضافة لكل محلول 50mg من الطين.
- رج المحاليل بواسطة جهاز الرج المغناطيسي بدرجة 120rpm لمدة 20min في درجة حرارة 18.2°C.
- قياس الامتصاصية بجهاز uv-visible وذلك بعد فصل الطين بواسطة جهاز الطرد المركزي بسرعة 3500rpm/min لمدة 10min.



الشكل(III-7): محاليل مختلفة التركيز قبل وبعد الطرد المركزي.

ويتم حساب كمية المادة الممتزة بالعلاقة التالية:

$$Q = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \dots \dots \dots (4-III)$$

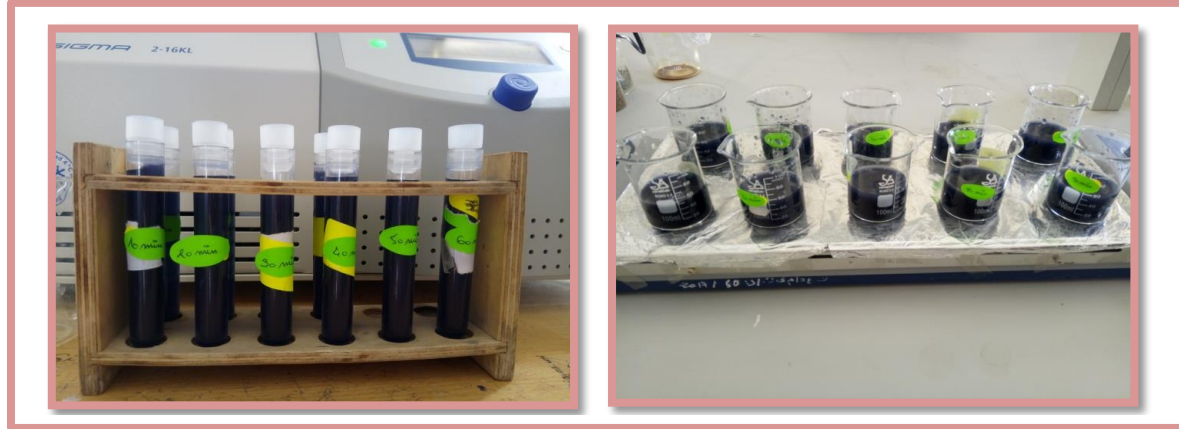
Q : كمية المادة الممتزة (mg/g).

C₀ : التركيز الابتدائي لصبغة BB (mg/l).

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

ب-تأثير زمن الإتصال:

- تمت دراسة تأثير فترة الرج على عملية امتزاز صبغة BB، باستعمال محاليل بتركيز (240mg/l) بحجم 50ml وإضافة لكل محلول 50mg من الطين.
- الرج لفترات زمنية مختلفة تراوحت ما بين (10-120min) بسرعة 120rpm تحت درجة حرارة الغرفة 21°C.
- فصل الطين بواسطة جهاز الطرد المركزي بسرعة 3500rpm لمدة 10min، وبعدها تم قياس الامتصاصية.



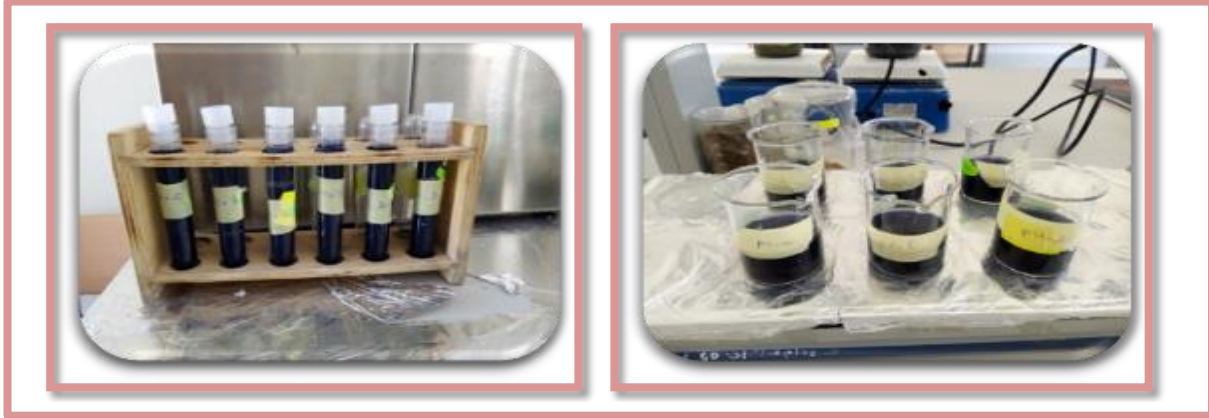
الشكل(III-8): محاليل ذات أزمنة مختلفة قبل وبعد الطرد المركزي.

ج-تأثير الحموضة:

- تمت دراسة تأثير الحموضة على امتزاز صبغة BB وذلك ضمن مدى pH تراوح بين (11.64-2.27) حيث تم تغيير قيم pH المحلول باستعمال محاليل مخففة من HCl و NaOH، باستعمال محاليل بتركيز (240mg/l) وحجم 50ml وإضافة لكل محلول 50mg من الطين.
- الرج لمدة 100min بسرعة 120rpm، كانت درجة حرارة الغرفة 15°C .
- قياس الامتصاصية وذلك بعد فصل الطين بواسطة جهاز الطرد المركزي بسرعه 3500rpm لمدة 10min.



الشكل(III-9): المحاليل المستعملة لتعديل قيم ال pH .



الشكل(III-10): محاليل مختلفة درجة الحموضة قبل وبعد الطرد المركزي.

د-تأثير درجة الحرارة:

- تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة BB في درجات حرارة تتراوح ما بين (20-60°C°)، باستعمال محاليل بتركيز 240mg/1 وحجم 50ml.
- الرج لمدة 100min بسرعة 120rpm مع تعديل قيمة درجة الحموضة 7.82.
- تم قياس الامتصاصية بعد فصل الطين بواسطة جهاز الطرد المركزي بسرعة 3500rpm لمدة 10min.



الشكل(III-11): محاليل تحت درجات حرارة مختلفة.



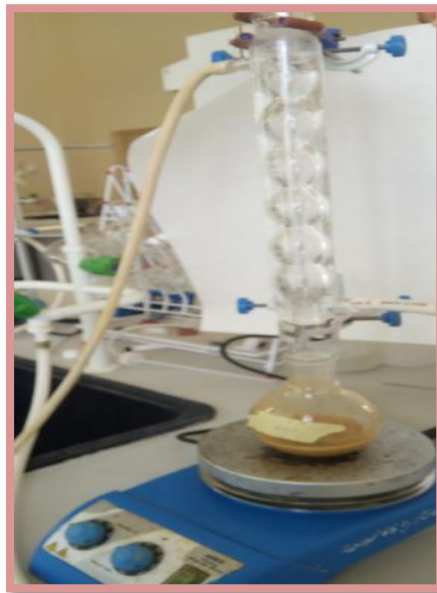
الشكل(III-12): محاليل مختلفة درجات الحرارة قبل وبعد الطرد المركزي.

2-7-3-تنشيط الطين:

تم تنشيط الطين بتراكيز مختلفة من حمض الكبريت وذلك بوزن عدة عينات من الطين وزن كل منها 2g ووضع كل عينة في دورق ذو قاع مسطح، وإضافة لكل دورق 50ml من محلول حمض الكبريت بتراكيز مختلفة (1M, 2M, 3M, 4M, 5M, 6M, 7M, 8M, 10M) تحت التكتيف الارتدادي عند 110°C لمدة 2h.

تبريد معلق الطين الناتج بسرعة بإضافة 50ml ماء مقطر بارد.

ويتم غسل الطين مرارا بالماء المقطر لإزالة الحمض باستعمال الطرد المركزي عند 3500rpm لمدة 10min ويسحب بعد الترسيب ثم الكشف بواسطة محلول نترات الفضة على شوارد الكلور، كما يتم التوقف عن الغسل عند الوصول لـ $\text{pH}=7$. ثم يجفف الطين عند 110°C .



الشكل(III-13): البروتوكول التجريبي لتنشيط الطين.

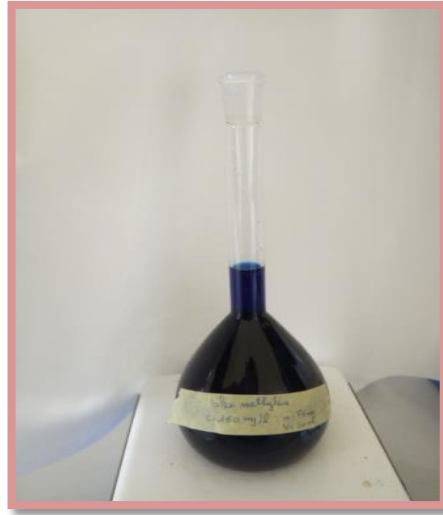
✓ تقدير قيمة التبادل الكاتيوني (CEC) للطين المنشط:

نظرا لعدم توفر كاشف الازوت (طريقة Metsen) تم تقدير قيمة التبادل الكاتيوني المنشط باستعمال محلول أزرق الميثيلين.

• تحضير محلول أزرق الميثيلين:

تم وزن 75mg من صبغة أزرق الميثيلين MB، وإضافة لها 500ml من الماء المقطر مع الرج لمدة 10min.

كما تم تحديد الطول الموجي الأعظمي وذلك من خلال تمرير محلول MB في جهاز UV لقياس طيف الامتصاص في المجال المرئي (380-750 نانومتر).



الشكل(III-14): محلول صبغة أزرق الميثيلين (المحلول الأم).

• تحديد المنحنى الشاهد:

من أجل رسم المنحنى الشاهد، تم تمديد المحلول الأم وذلك بتطبيق قانون التمديد، كانت التراكيز في المجال (1-17mg/l).

وتم قياس نسبة الامتصاصية في جهاز uv-visible عند طول موجة $\lambda_{max}=664nm$.



الشكل(III-15): محاليل ممددة لتحديد المنحنى الشاهد.

✓ تقدير قيمة CEC:

تم تحضير 5 محاليل حجمها 50ml من MB بتركيز 150mg/l، ووزن 100mg من كل عينة منشطة من الطين وتضاف كل عينة لمحلول، يتم الرج عند سرعة 110rpm لمدة 20min، يتم فصل الطين عن المحلول بواسطة جهاز الطرد المركزي عند 3500rpm لمدة 10min.

وتحدد قيمة CEC بالعلاقة التالية:

$$CEC \text{ (mmol/100g)} = \frac{(C_0 - C_e)V}{10mM} \dots\dots\dots(5-III)$$

C_0 تركيز MB الابتدائي بـ mg/l.

C_e تركيز MB المتبقي بـ mg/l.

V حجم المحلول المعالج بالصبغة MB (ml).

m كتلة الطين المنشط (g).

M الكتلة المولية للصبغة MB ($M=319.85\text{g/mol}$).

تم قياس الامتصاصية بجهاز UV-visible، ثم حساب قيم كل من C_e و CEC انطلاقاً من معادلة المنحنى الشاهد لصبغة MB.

دراسة العوامل المؤثرة للطين المنشط (التركيز، زمن الإتصال، درجة الحرارة، الدالة الحمضية) تتم بنفس الخطوات السابقة المتبعة في الطين الخام.

الفصل الرابع

نتائج ومناقشة

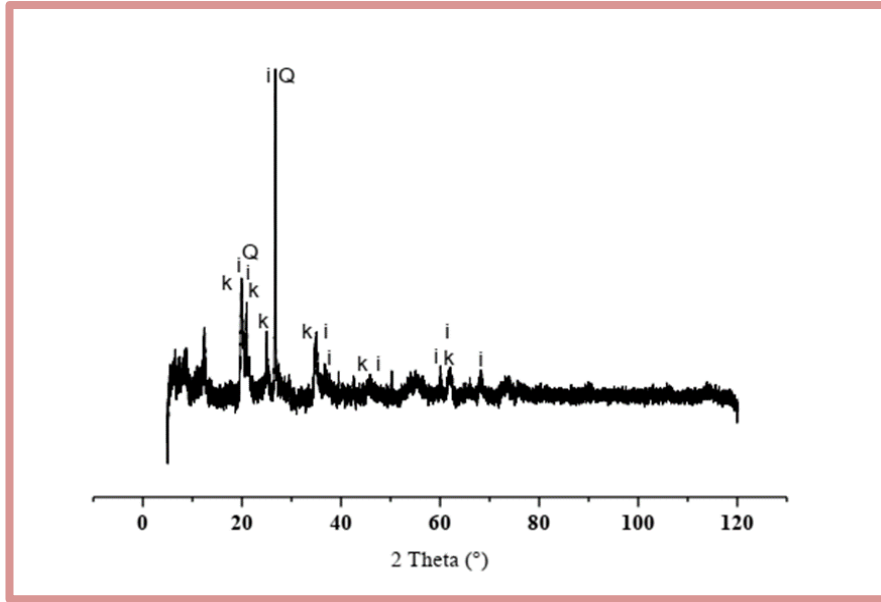
1-4 المقدمة:

يتم في هذا الفصل تحديد الخواص الفيزيوكيميائية للطين المدروس قصد إستغلالها في دراسة مدى إزالة الصبغة من المحاليل المائية بطريقة الدفعات بإستعمال الطين الخام والمنشط وكذا دراسة العوامل المؤثرة التي تحقق كمية امتزاز أفضل، ودراسة الحالة الترموديناميكية والحركية وإيزوتيرم الامتزاز.

2-4 خصائص الطين:

1-2-4 حيود الأشعة السينية DRX [7]:

سمح لنا جهاز حيود الأشعة السينية، وهو من نوع analytical X-ray diffractometer موجود في جامعة قسنطينة، بتسجيل مخطط الحيود على العينة المدروسة. عولج هذا المخطط بواسطة برنامج الماتش (Match !2). فأعطت معلومات عن التركيب البلوري الموجود في العينة المدروسة كما هو مبين في الشكل (1-IV).

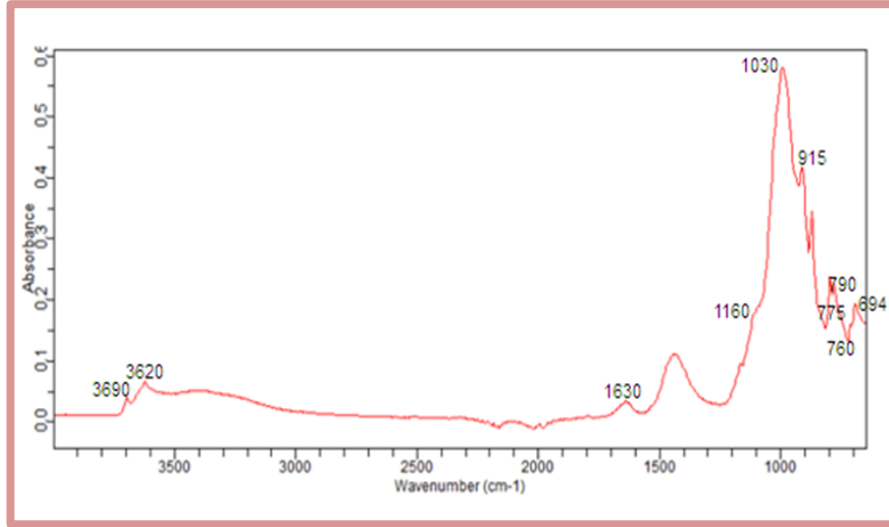


الشكل (1-IV): مخطط حيود الأشعة السينية للعينة المدروسة.

بعد معالجة مخطط العينة ببرنامج (Match !2) وجد أنه يتميز بطبيعة بلورية، وذلك راجع لوجود نسبة عالية من الإيليت 62% والكاولينيت 27% والكوارتز 11% بنسبة قليلة وهذه النتائج شبه كمية تحدد بأكثر دقة بطرق أخرى.

2-2-4 الأشعة تحت الحمراء IRTF:

طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء يعطي معلومات عن نوعية وكمية الروابط الكيميائية المتواجدة بالمادة، وبمعرفة العناصر الكيميائية المكونة للمادة يمكن التنبؤ ببنيتها البلورية.



الشكل (2-IV): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه لعينة الطين

أكدت نتائج قياس التحليل الطيفي لعينة الطين المدروسة الشكل (2-IV)، التي تم الحصول عليها باستخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء مزود بتحويل فورييه من نوع IR Affinity-1 موجود بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي صحة النتائج المتحصل عليها بتقنية حيود الأشعة السينية وذلك من خلال إثباتها أن عينة الطين المدروسة تحتوي على كميات كبيرة من الإيليت دل على ذلك أشرطة الامتصاص : 1030 ، 915 ، 760 ، 1160 ، 3610 ، 3693 سم⁻¹ [101]. أما بالنسبة للكاولينيت فالأشرطة الموافقة: 694 ، 790 ، 1030 ، 1635 سم⁻¹. كما يوجد كمية قليلة من الكوارتز في الشريط: 775 سم⁻¹ [102] [103].

الجدول(1-IV): تحليل نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة الطين

المركبة	الرابطة الجزيئية	الشريط (سم ⁻¹)
كاولينيت	Si-O تمديدي	694
إيليت	Si-O-Al اهتزازي	760
كوارتز	Si-O	775
كاولينيت	OH تمديدي	790
إيليت	Al-OH انحنائي	915
كاولينيت/إيليت	(Si-O-Si, Si-O) تمديدي	1030
إيليت	Al-O	1160
كاولينيت	OH تمديدي	1630
إيليت	OH تمديدي	3620
إيليت	OH تمديدي	3690

3-2-4: تحديد سعة التبادل الكاتيوني [7]:

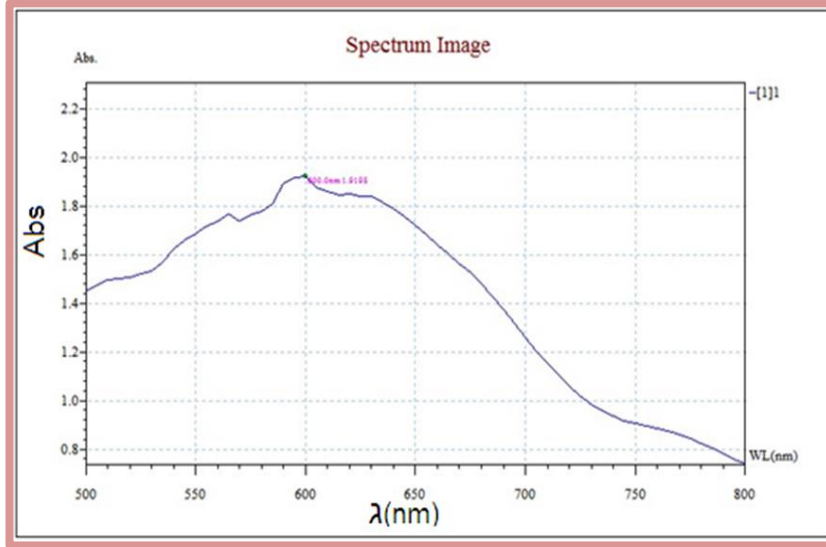
تم قياس تركيز أيونات الأمونيوم فكانت C=150mg/l وباستعمال معادلة CEC نجد:
CEC=20.213mmol/100g

وبما أن الطين المدروس يحتوي في الغالب على معدن الإيليت، تكون القيمة المقاسة في المجال (20-40) mmol/100g.

3-4-المعالجة:

1-3-4: تحديد طول الموجة الأعظمي والمنحنى الشاهد:

تم تحديد امتصاص صبغة Bleu Bezathren بدلالة طول الموجة، لوحظت ذروتها ما بين 595 و610 الشكل (3-IV). فتم اختيار الحد الأقصى لطول موجة الأعظمي للصبغة 600nm.

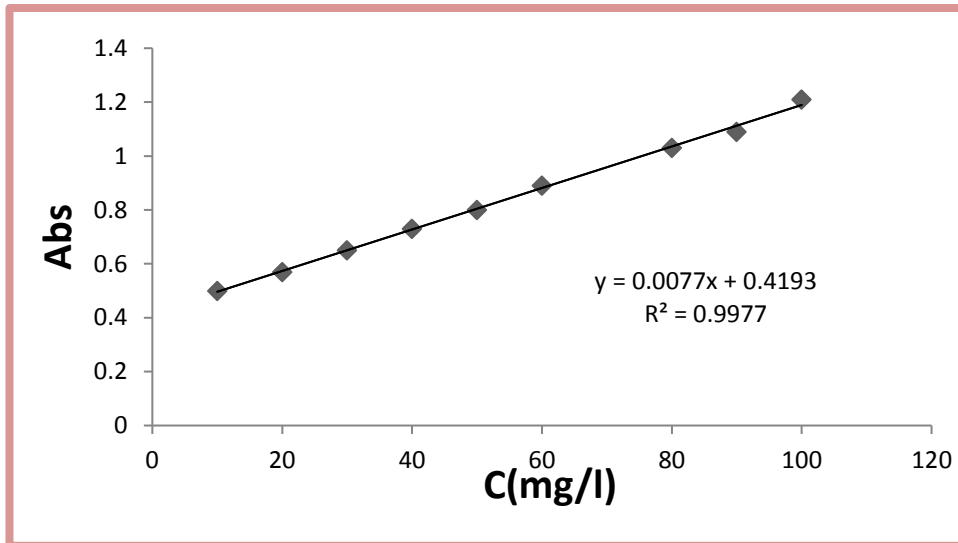


الشكل (3-IV): منحنى طيف الامتصاص لصبغة BB .

المنحنى الشاهد لصبغة BB:

تم تحديد المنحنى الشاهد لإستعماله في تحويل قيمة الامتصاصية (Abs) إلى التركيز المقابل لصبغة

.BB

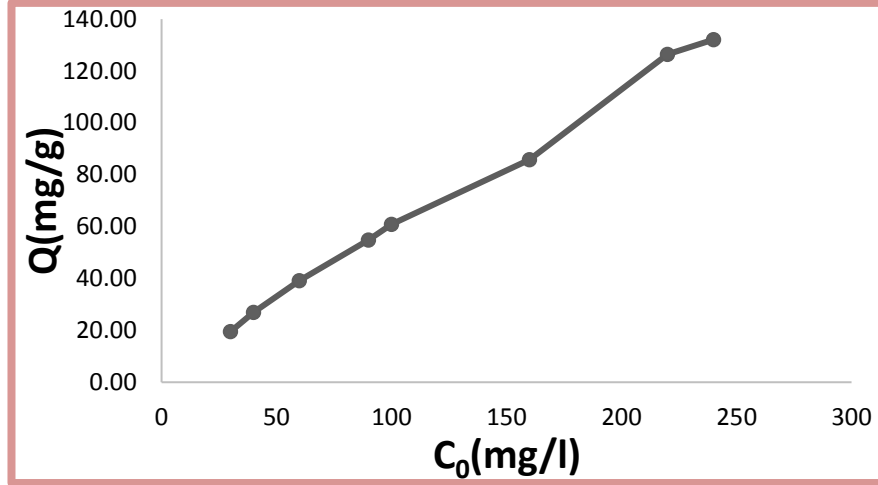


الشكل (4-IV): المنحنى الشاهد لصبغة BB.

4-3-2-الطين الخام:

أ- دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز:

أ-1-تأثير التركيز الابتدائي:

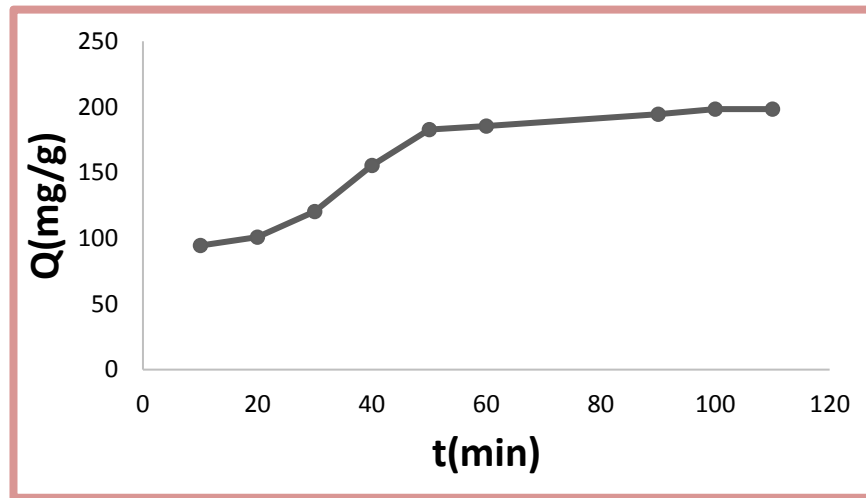


الشكل (5-IV): تأثير التركيز الابتدائي لصبغة BB على الكمية الممتزة بواسطة الطين الخام

(m=50mg, T=18.2C°, t=20min, pH=7.16, V=50ml, v =120 rpm /min)

من خلال الشكل (5-IV) نلاحظ زيادة كمية الامتزاز في البداية يرجع ذلك لشغور عدد كبير من مواقع الامتزاز على سطح الطين الخام، ثم شبه ثبوت لكمية الامتزاز مع زيادة التركيز الابتدائي للصبغة وهذا يعود إلى حدوث تشبع لمواقع الامتزاز (أغلبها مشغولة)، تم تحديد أفضل كمية للمادة الممتزة 132.12mg/g عند تركيز 240mg/l [104].

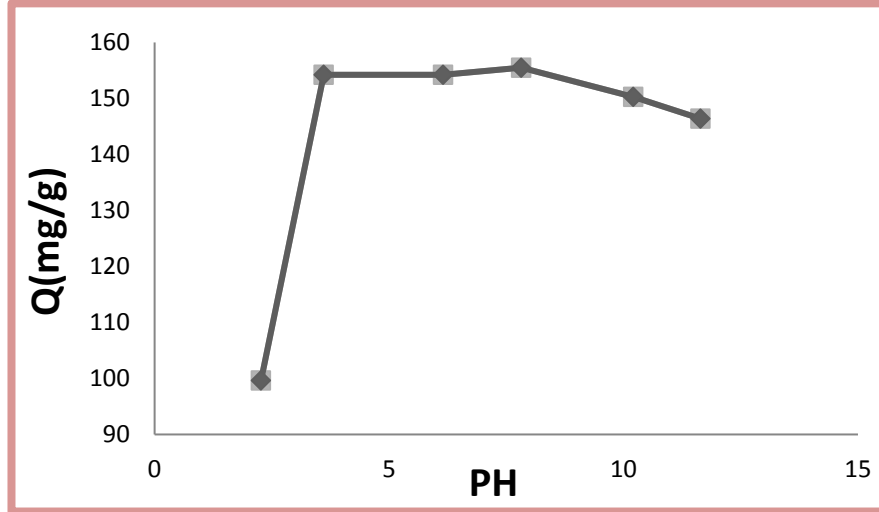
أ-2-تأثير زمن الإتصال:



الشكل (6-IV): تأثير زمن الإتصال على كمية الصبغة الممتزة بواسطة الطين الخام

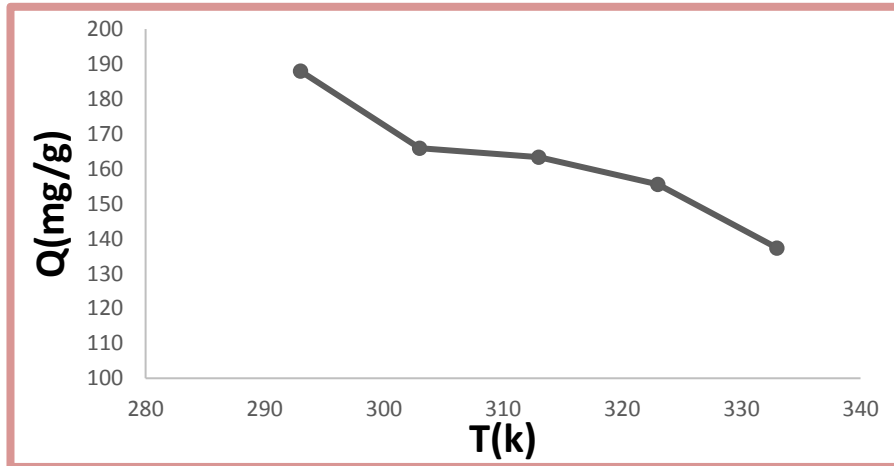
(V=50ml, m=50mg, T=21C°, C=240mg/l, pH=7.16, r=120rpm/min)

من خلال الشكل (6-IV) نلاحظ زيادة سريعة لكمية المادة الممتزة إلى غاية 50min، ثم يميل إلى الحفاظ على ثباته بعد هذا الوقت [91]. الزيادة السريعة راجعة إلى وفرة المواقع النشطة على سطح الطين الخام [105]، ويفسر حالة الثبوت بعد الزمن 100min التي يصبح فيها الامتزاز أقل فاعلية لأن مواقع الامتزاز أصبحت مشغولة تدريجياً بالأصبغة [106].
أ-3-تأثير درجة الحموضة:



الشكل (7-IV): تأثير درجة الحموضة على كمية صبغة BB الممتزة بواسطة الطين الخام
(V=50ml, m=50mg, T=21C°, C=240mg/l, t=100min, r=120rpm/min)

من خلال الشكل (7-IV) نلاحظ زيادة كمية الامتزاز بزيادة pH ويعود ذلك إلى التأثير التنافسي بين أيونات الصبغة الموجبة والبروتونات H⁺ نحو الارتباط بالمواقع السالبة للطين الخام. ثم نلاحظ نقصان ويفسر بارتباط OH⁻ الوسط بالأيونات الموجبة للصبغة BB والتي تعمل على حيادها وبالتالي يقل ارتباطها بالمواقع السالبة للطين الخام [107].
أ-4-تأثير درجة الحرارة:



الشكل (8-IV): تأثير درجة الحرارة على كمية صبغة BB الممتزة بواسطة الطين الخام
(V=50ml, m=50mg, t=100min, C=240mg/l, pH=7.82, r=120rpm/min)

من خلال الشكل (8-IV) نلاحظ انخفاض كمية الامتزاز تدريجياً مع زيادة في درجة الحرارة لأن هذا النوع من الامتزاز ناشر للحرارة كما هو مبين في الدراسة الترموديناميكية اللاحقة [108].

ب: دراسة إيزوتيرم الامتزاز:

لدراسة وتفسير ظاهرة امتزاز صبغة BB على عينة الطين المدروسة، يستخدم إيزوتيرم الامتزاز الذي يعتبر عاملاً مهماً لوصف كيفية توزيع الجزيئات الممتزة بين الطور السائل والطور الصلب عندما تصل عملية الامتزاز إلى حالة توازن، يتم التعبير عن نموذج إيزوتيرم الامتزاز بمعادلة رياضية التي تحتوي على بعض المتغيرات تسمح لنا بتحديد خصائص السطح وحساب أقصى سعة.

ومن أهم نماذج إيزوتيرم الامتزاز ما يلي [109]:

ب-1- إيزوتيرم Langmuir:

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

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{KLQ_m} + \frac{C_e}{Q_m} \dots\dots\dots (1-IV)$$

حيث:

C_e : تركيز BB المتبقي عند الإيزوتيرم (mg/l).

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

K_L : ثابت Langmuir (l/mg).

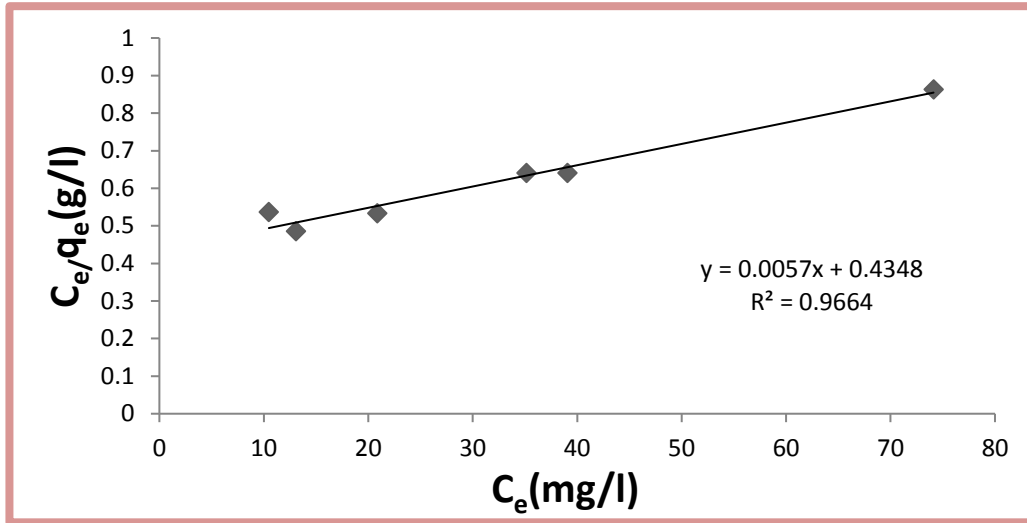
Q_m : السعة الاعظمية الممتزة لأحادي الطبقة (mg/g).

R_L : يسمى عامل الفصل.

تشير قيمة R_L إلى نوع الإيزوتيرم. غير مفضل ($R_L > 1$)، خطي ($R_L = 1$)، مفضل ($0 < R_L < 1$)، غير عكوس ($R_L = 0$). يعرف ب:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \dots\dots\dots (2- IV)$$

C_0 : التركيز الابتدائي لصبغة BB (mg/l) [110].



الشكل (9-IV): إيزوتيرم Langmuir لامتماز BB على الطين الخام

ب-2- إيزوتيرم Freundlich:

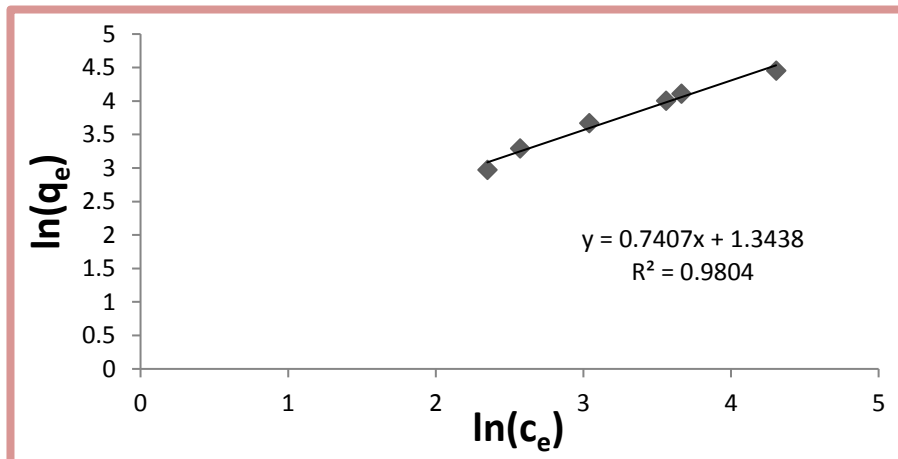
هذا النموذج مناسب لوصف امتزاز متعدد الطبقات على أسطح غير متجانسة، يعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \dots\dots\dots (3- IV)$$

وبإدخال اللوغاريتم النيبيري للعلاقة (3-IV) نجد:

$$\ln(Q_e) = \ln(K_f) + \left(\frac{1}{n}\right) \ln(C_e) \dots\dots\dots(4- IV)$$

n و K_f : ثوابت Freundlich [106] [110].



الشكل (10-IV): إيزوتيرم Freundlich لامتماز BB على الطين الخام

من خلال النتائج المتحصل عليها من الشكل (9-IV) و(10-IV) مع المعادلة الخطية لكل من Freundlich و Langmuir.

تم تلخيص النتائج التجريبية وفقا لمتغيرات Freundlich و Langmuir في الجدول التالي:

الجدول(2-IV): نتائج إيزوتيرم الامتزاز لصبغة BB على الطين الخام

	Langmuir					Freundlich		
	q _{max} (cal) (mg/g)	q _{max} (exp) (mg/g)	K _L (L/mg)	R _L	R ²	n	K _f	R ²
الطين الخام	175.44	198.35	0,013	0,52	0,97	1,35	3,83	0,98

من خلال النتائج المتحصل عليها من الجدول(2-IV) يتضح أن إيزوتيرم الامتزاز يتبع إيزوتيرم Freundlich وذلك لأن معامل R²=0.98 بسمك طبقة يقدر ب 3.83 ويكون الامتزاز ممكن لأن R_L=0.52.

ج-دراسة حركية الامتزاز ل BB:

ج-1-الدراسة الحركية من الرتبة شبه الأولى:

لقد افترض في هذا النموذج أن معدل الامتزاز في الزمن t يتناسب مع الفرق بين الكمية الممتزة في التوازن q_e والكمية الممتزة في الزمن q_t وأن الامتزاز قابل للعكس.

يتم إستنتاج ثابت معدل الامتصاص من الدرجة الأولى من النموذج الذي أنشأته Lagergreen [111]. ويعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$dq_t / dt = k_1 (q_e - q_t) \dots \dots \dots (5 - IV)$$

حيث أن:

q_e : الكمية الممتزة عند التوازن لـ 1 g من الماز (mg/g).

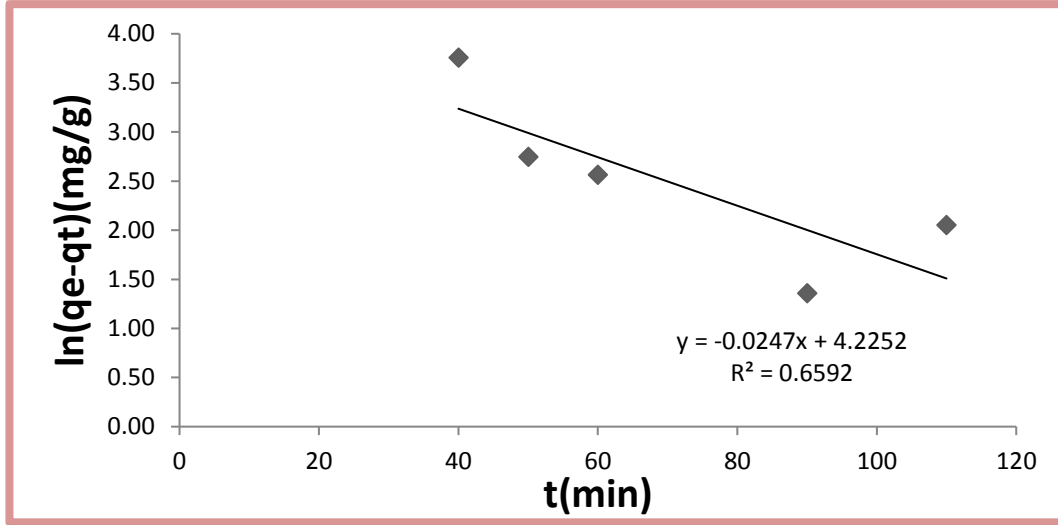
q_t : كمية المادة الممتزة عن الزمن t (mg/g) .

K₁ : ثابت سرعة الامتزاز من الدرجة شبه الأولى (min⁻¹).

t : زمن الاتصال (min).

يعطي تكامل المعادلة (5-IV) :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \dots \dots \dots (6 - IV)$$



الشكل (11-IV) : الدراسة الحركية من الرتبة شبه الأولى لامتماز BB على الطين الخام

ج-2-الدراسة الحركية من الرتبة شبه الثانية:

غالبًا ما تُستخدم معادلة الرتبة الثانية بنجاح لوصف حركية تفاعل الملوث الممتز (BB) على سطح الماز [112]. من الممكن أن يجعل نموذج الترتيب الثاني وصف حركيات الامتماز من خلال مراعاة كل من حالة التثبيت السريع للمواد المذابة في أكثر المواقع تفاعلية وحالة التثبيت البطيء في المواقع ذات الطاقة المنخفضة. وتمثله المعادلة التالية:

$$dq_t / dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (7 - IV)$$

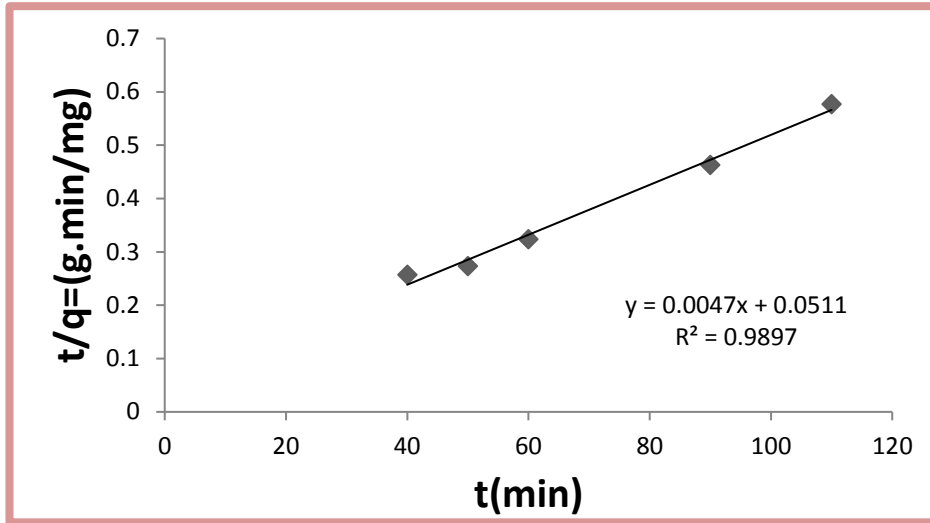
يعطي تكامل المعادلة (7- IV):

$$t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + 1/q_e t \dots \dots \dots (8 - IV)$$

حيث أن:

K_2 : ثابت سرعة الامتماز من الرتبة شبه الثانية ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

q_e : الكمية الممتزة عند التوازن لـ 1 g من الماز (mg/g).



الشكل (12-IV) : الدراسة الحركية من الرتبة شبه الثانية لامتماز BB على الطين الخام

يلخص الجدول (2-IV) قيم الدراسة الحركية للطين الخام:

الجدول (3-IV): نتائج حركية الامتماز لصبغة BB على الطين الخام

الرتبة الاولى				
Raw Illite –Kaolin (الطين الألييت -كاولين الخام)	q_e (exp) mg/g	q_e (cal) mg/g	K_1 (min ⁻¹)	R^2
	198.35	68.39	0.025	0.66
الرتبة الثانية				
Raw Illite –Kaolin (الطين الألييت -كاولين الخام)	q_e (exp) mg/g	q_e (cal) mg/g	K_2 (g /mg.min)	R^2
	198.35	212.76	0.00043	0,98

من النتائج التي تم الحصول عليها، نلاحظ أن حركية الامتماز للطين الخام توافق الرتبة شبه الثانية لأن $R^2=0.98$ أكثر خطية، مع ملاحظة تقارب في قيمتي q_e التجريبية والحسابية.

د-الانتشار داخل الجزيئات:

يبين هذا النموذج تطور نقل المادة الممتزة من السائل إلى سطح المادة المازة حيث تستند المقالات العديدة التي تشير إلى هذا النهج الحركي بشكل عام الى عمل وبيير وموريس (1963) [49].

$$q_t = K_{int}t^{1/2} + C_i \quad \dots\dots (9 - IV)$$

k_{int} : ثابت الانتشار داخل الجسيمات ($mg / g \min^{1/2}$).

C_i : ثابت

عمومًا، يمكن افتراض أن آلية الامتزاز لإزالة الأصباغ عن طريق الامتزاز باستخدام مادة مازة تشمل ثلاث خطوات يعتبر فيها الانتشار فورياً [113]:

1. إنتشار الصبغة من خلال طبقة حدية إلى سطح المواد المازة.
2. نقل صبغ من السطح الخارجي للمادة الممتزة إلى المسام الداخلية للجسيمات من خلال آلية نشر داخل الجسيمات.
3. امتزاز الصبغة في موقع نشط على سطح المادة.

وفقاً لـ Weber و Morris (1963) [114] بالنسبة لمعظم عمليات الامتزاز، من الممكن أن يكون الانتشار داخل الجسيمات هو خطوة التحكم في المعدل فقط. نظراً لأن سعة الامتزاز تتناسب تقريباً مع $t^{1/2}$ بدلاً من زمن الاتصال ويمكن التعبير عنه على النحو التالي:

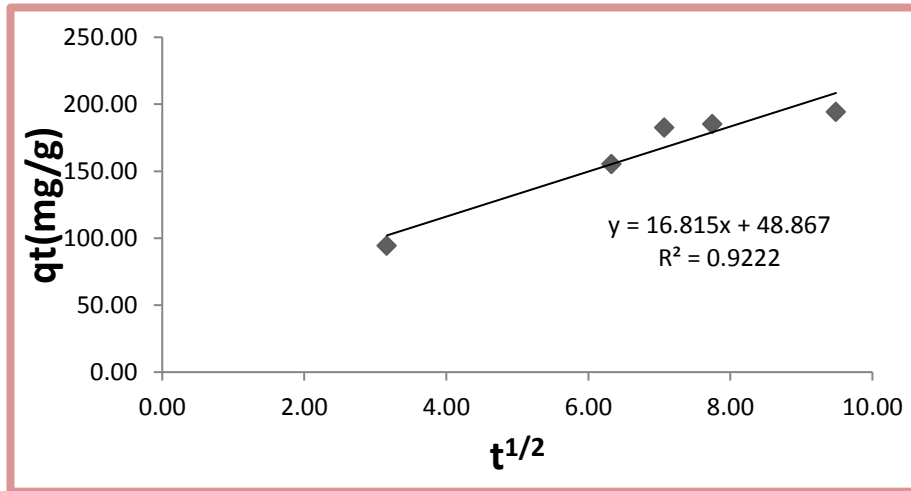
حيث:

q_t : تمثل سعة الامتزاز عند الزمن t (min) (mg/g).

K_{int} : هو مقدار ثابت لنموذج نشر الجسيمات ($mg/g \cdot min^{1/2}$).

C_i : هو ثابت يعطي فكرة عن سمك الطبقة الحدية (mg/g).

قيمة C_i كبيرة تشير إلى أن تأثير الطبقة الحدية سيكون أكبر. إذا كان المنحنى q_t مقابل $t^{1/2}$ خطياً عندئذ يتم التحكم في عملية الامتزاز عن طريق الانتشار داخل الجسيمات فقط.



الشكل (13-IV): نموذج الانتشار لامتزاز BB على الطين الخام

قيمة K_{int} و C_i الممثلة في الجدول أدناه والمستخرجة من ميل المنحنى $q_t = f(t^{1/2})$ لامتزاز صبغة BB على الطين المدروس.

الجدول (4-IV): قيم عوامل الانتشار داخل الجسيمات للطين الخام

	k_{int} (mg/(g.(min ^{1/2})))	C_i (mg/g)	R^2
الطين الخام	16,81	48,86	0,922

ه- ترموديناميكية الامتزاز:

الامتزاز هو ظاهرة يمكن أن تكون ماصة للحرارة أو ناشرة للحرارة اعتماداً على المادة الممتزة وطبيعة الجزيئات الممتزة [115].

المعاملات الديناميكية الحرارية التي يجب مراعاتها لتحديد العملية هي التغيرات في المحتوى الحراري القياسي (ΔH°)، الأنثروبي القياسي (ΔS°) والطاقة الحرة القياسي (ΔG°).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \dots\dots\dots (10 - IV)$$

$$K_d = C_e/q_e \dots\dots\dots (11 - IV)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \dots\dots\dots (12- IV).$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \dots\dots\dots (13- IV)$$

إذ أن:

R : ثابت الغازات العام ($8.314 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$).

T : درجة الحرارة المطلقة (K).

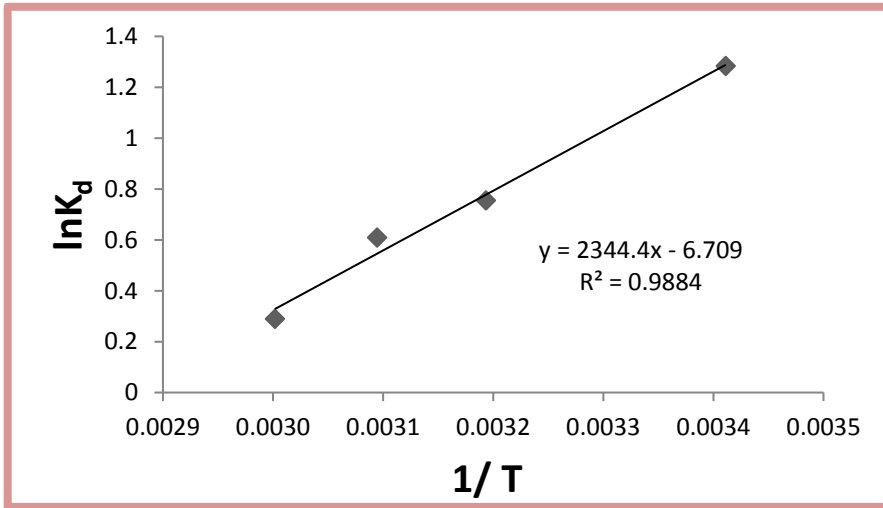
K_d : هو معامل التوزيع للامتزاز.

ΔG° : التغير في طاقة جيبس (Kj/mol).

ΔH° : التغير في المحتوى الحراري (الأنتالبي) (Kj/mol.k).

ΔS° : التغير في الانثروبي (Kj/mol).

ومن رسم العلاقة بين ($\ln K_d$) مقابل ($1/T$) تم الحصول على خط مستقيم بميل مقداره ($-\Delta H^\circ/R$) ، وبتقاطع يساوي ($\Delta S^\circ/R$) [116].



الشكل (14-IV): ترموديناميكية امتزاز BB على الطين الخام

يتم تلخيص القيم الترموديناميكية المحددة لهذه الدراسة في الجدول (4-IV):

الجدول (5-IV): العوامل الترموديناميكية لامتناز الـ BB على الطين الخام عند مختلف درجات الحرارة

ΔS^0 (j/mol.K)	ΔH^0 (kj /mol)	ΔG^0 (kj/mol)	T (K)
-55.75	-19.50	-3.128	293
		-1.965	313
		-1.637	323
		-0.80	333

من خلال نتائج الجدول (5-IV) تبين أن تغير متوسط قيم الطاقة الحرة لجيبس ($\Delta G^0 = -1.88$ kj/mol) سلبية، مما يشير إلى أن عملية امتزاز BB على الطين الخام تلقائية، كما تشير قيم السالبة ل ΔH إلى أن عملية امتزاز صبغة BB للطين الخام ناشرة للحرارة [117]، وبما أن $\Delta H < 40$ Kj/mol فالامتزاز فيزيائي [118].

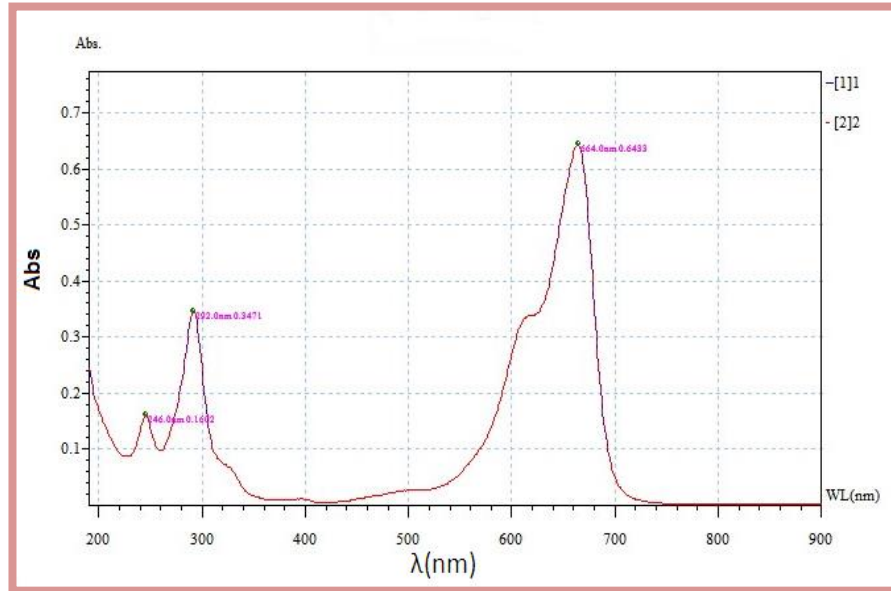
3-3-4: الطين المنشط:

تقدير قيمة التبادل الكاتيوني CEC للطين المنشط :

لتقدير قيمة التبادل الكاتيوني للطين المنشط تم استعمال محلول أزرق الميثيلين MB.

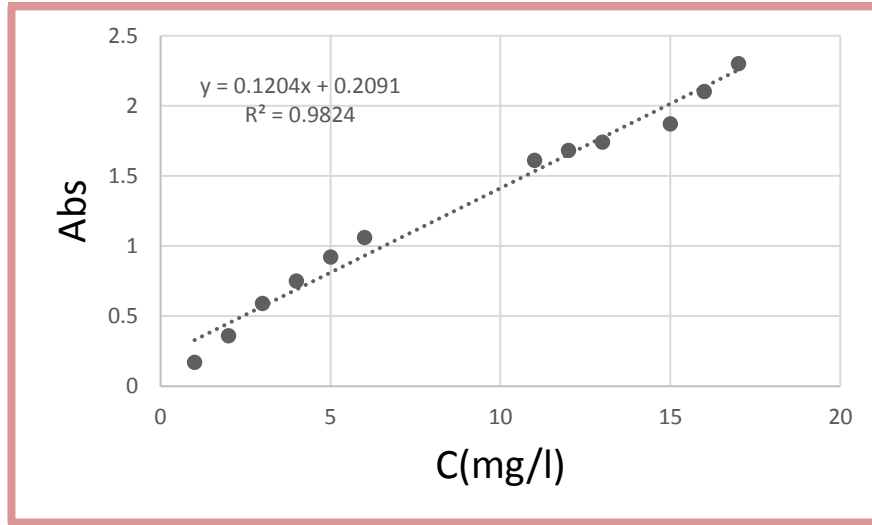
تحديد طول الموجة الأعظمي والمنحنى الشاهد:

تم تحديد امتصاص صبغة MB بدلالة طول الموجة، وتم الحصول على طول الموجة الأعظمي للصبغة $\lambda_{max} = 664$ nm.



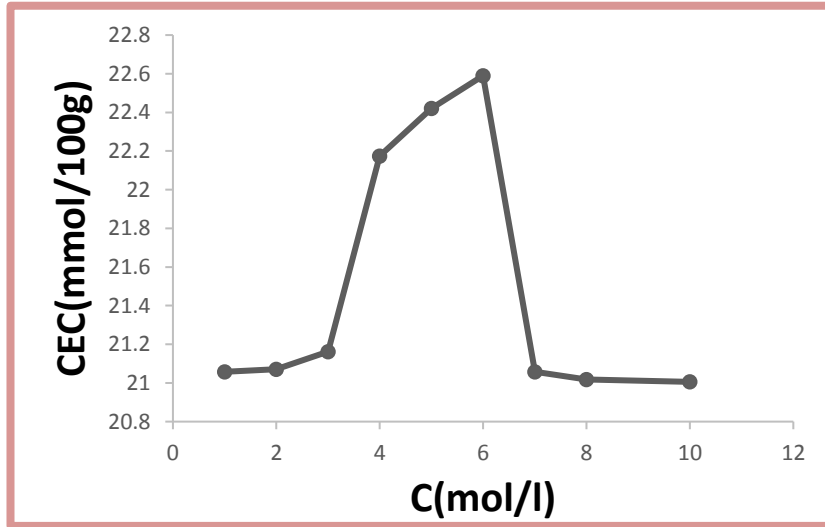
الشكل (15-IV): منحنى طيف الامتصاص لصبغة MB.

المنحنى الشاهد لصبغة MB:



الشكل (IV-16): المنحنى الشاهد لصبغة MB.

تحديد قيم CEC:



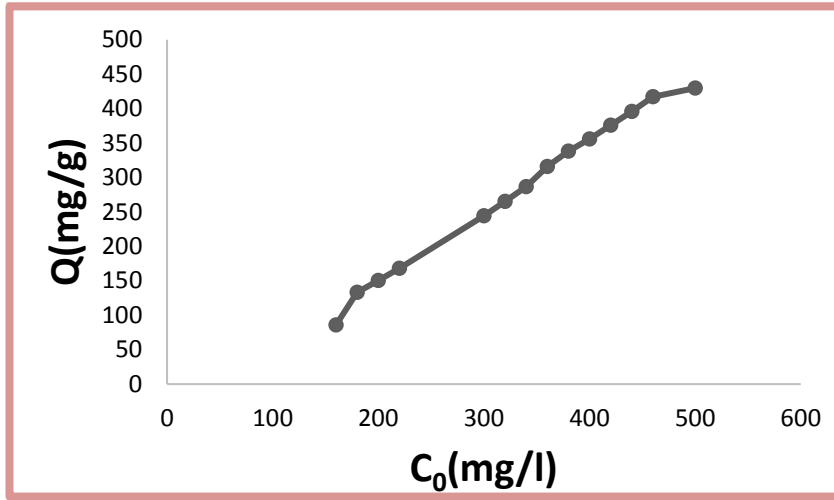
الشكل (IV-17): منحنى سعة التبادل الكاتيوني CEC للطين المنشط

نلاحظ من الشكل (IV-17) زيادة تركيز حمض الكبريت يؤدي إلى الزيادة في سعة التبادل الكاتيوني CEC إلى أن يصل إلى القيمة العظمى عند التركيز 6M، ثم نلاحظ انخفاض في قيمة CEC وهنا راجع بأن حمض الكبريت ذو تركيز أكبر من 6M يؤدي إلى تخريب جزء من الطين ومنه تنخفض قيمة CEC.

أ: دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز:

أجريت الدراسة على الطين المنشط بحمض الكبريت 6M لأنه أكبر قيمة لـ CEC.

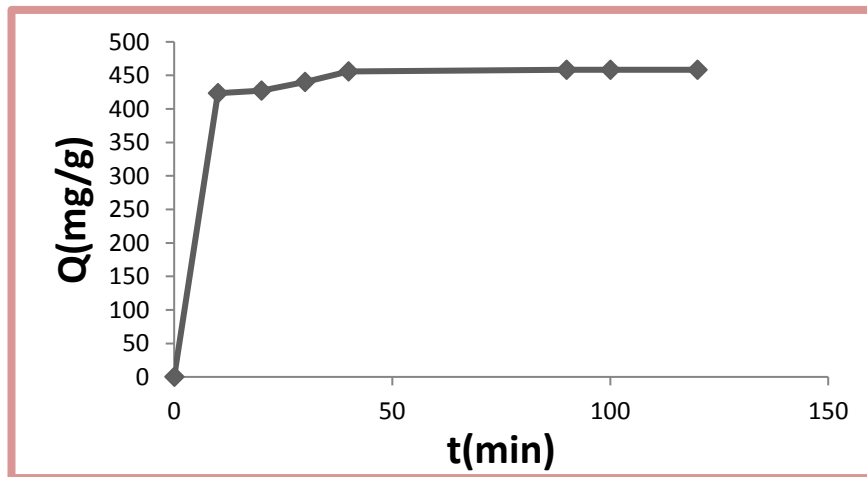
أ-1: تأثير التركيز الابتدائي:



الشكل (18-IV): تأثير التركيز الابتدائي لصبغة BB على الكمية الممتزة بواسطة الطين المنشط.
($m=50\text{mg}$, $T=18.6^\circ\text{C}$, $t=20\text{min}$, $\text{pH}=7.16$, $V=50\text{ml}$, $v=120\text{ rpm /min}$)

من خلال الشكل (18-IV) نلاحظ الزيادة سريعة في كمية الامتزاز في البداية يرجع ذلك إلى شغور مواقع الامتزاز على سطح الطين المنشط مما أدى إلى زيادة تدرج التركيز بين الممتزات في المحلول والامتزاز على سطح الماز، وهذا يدل إلى عدم وجود تكوين أحادي الطبقة على سطح المواد المازة. وتشير الزيادة الطردية في الامتزاز مع زيادة تركيز الصبغة الأولي إلى أن المواد المازة لها قدرة عالية جداً على إزالة BB [119].

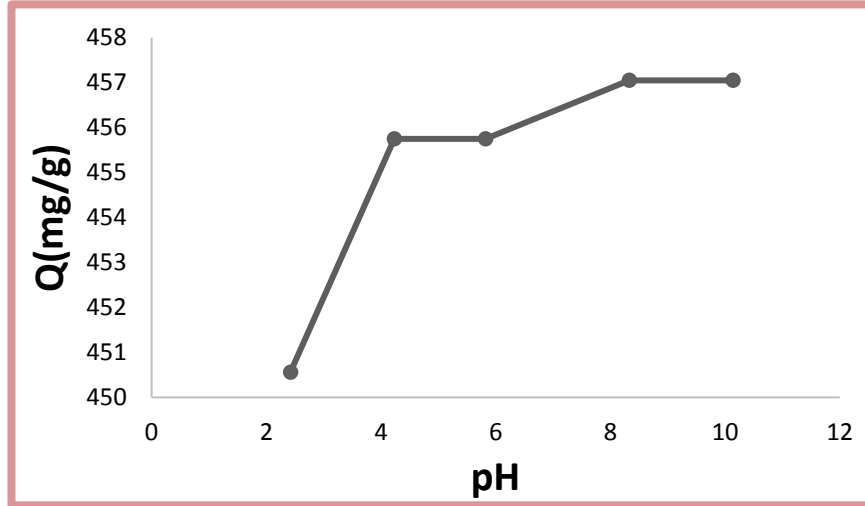
أ-2: تأثير زمن الإتصال:



الشكل (19-IV): تأثير زمن الاتصال على كمية BB الممتزة على الطين المنشط
($m=50\text{mg}$, $T=19.6^\circ\text{C}$, $C=500\text{mg/l}$, $\text{pH}=7.16$, $V=50\text{ml}$, $v=120\text{rpm/min}$)

من خلال الشكل (19-IV) نلاحظ زيادة سريعة لكمية المادة الممتزة في الدقائق 10 الأولى ويرجع ذلك لوفرة المواقع النشطة على سطح الطين المنشط وامتزاز الصبغة فيها، يمكن وصف آلية إزالة الصبغة من المحلول وذلك بتثبيت المادة الممتزة (الصبغة) على سطح الطين المنشط (السطح الماز)، ثم نلاحظ بداية الثبات أي الوصول إلى التوازن ويفسر بأن مواقع الامتزاز أصبحت مشغولة بالأصبغ [120].

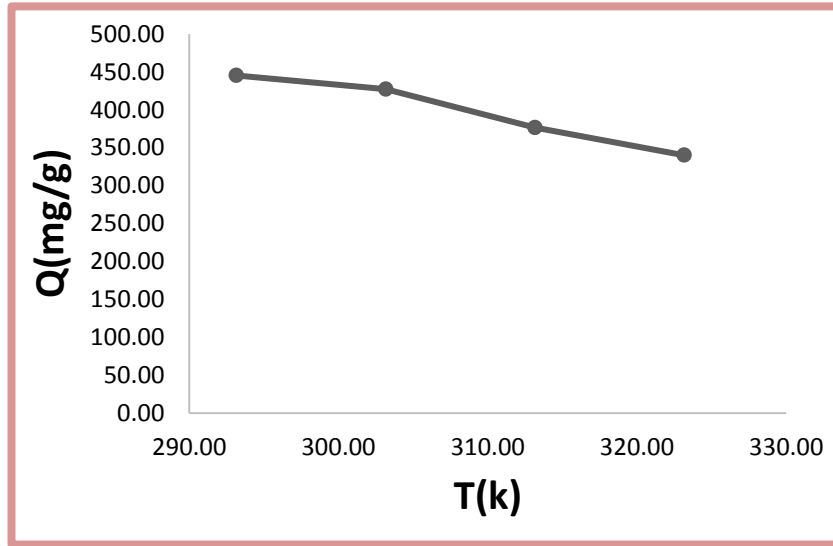
أ-3: تأثير درجة الحموضة:



الشكل (20-IV): تأثير درجة حموضة على كمية BB الممتزة على الطين المنشط
($m=50\text{mg}$, $T=21\text{C}^\circ$, $C=500\text{mg/l}$, $t=90\text{min}$, $V=50\text{ml}$, $v=120\text{ rpm /min}$)

من خلال الشكل (20-IV) نلاحظ زيادة كمية الامتزاز بزيادة pH ثم الثبات التدريجي، ويعود التزايد إلى التأثير التنافسي بين أيونات الصبغة الموجبة والبروتونات H^+ للارتباط بالمواقع السالبة للسطح الماز (الطين المنشط)، ثم نلاحظ ثبات في كمية المادة الممتزة عند $\text{pH} > 8$ ويفسر بتشبع مواقع الامتزاز وكذلك باختفاء الكاتيونات H^+ وظهور الأيونات OH^- التي ترتبط بالشوارد الموجبة للصبغة مكونة جزيئات [108].

أ-4: تأثير درجة الحرارة:

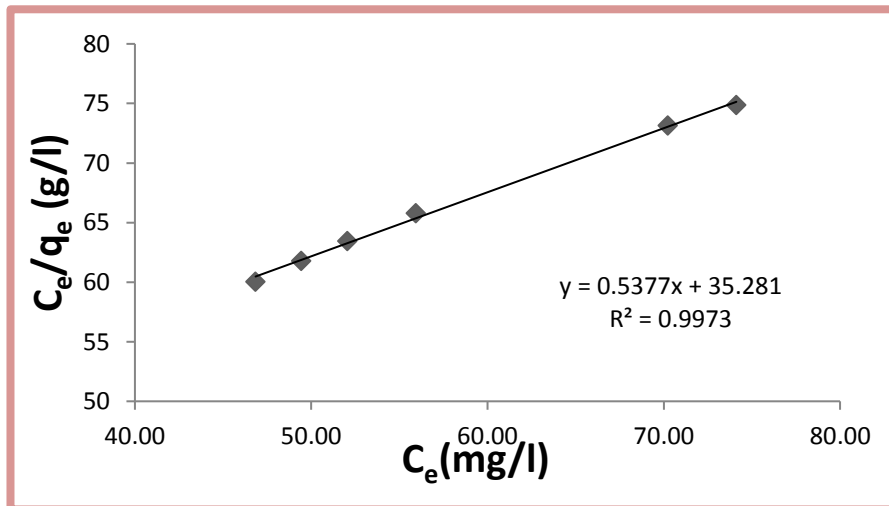


الشكل (21-IV): تأثير درجة الحرارة على كمية BB الممتزة على الطين المنشط
(m=50mg, pH=8.33, C=500mg/l, t=90min, V=50ml, v =120 rpm /min)

من الشكل (21-IV) نلاحظ انخفاض كمية الامتزاز تدريجيا مع زيادة في درجة الحرارة ويرجع ذلك إلى ضعف قوى الامتزاز بين جزيئات الصبغة و سطح الطين المنشط (السطح الماز)، إضافة إلى هذا النوع من الامتزاز ناشر للحرارة كما هو مبين في الدراسة الترموديناميكية [120].

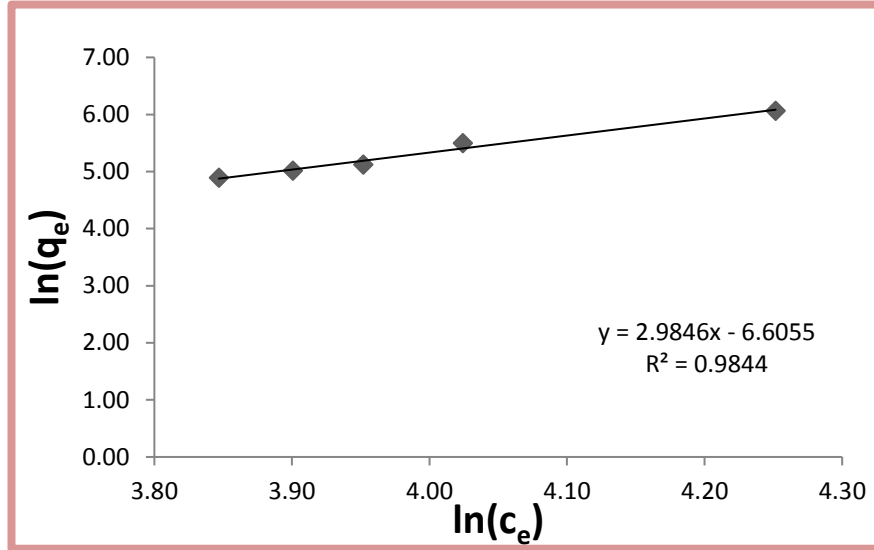
ب-دراسة إيزوتيرم الامتزاز:

ب-1-إيزوتيرم Langmuir:



الشكل (22-IV): إيزوتيرم Langmuir لامتزاز BB على الطين المنشط

ب-2- إيزوتيرم Freundlich:



الشكل (23-IV): إيزوتيرم Freundlich لامتزاز BB على الطين المنشط

من خلال النتائج المتحصل عليها من الشكل (22-IV) و(23-IV) مع المعادلة الخطية لكل من Langmuir و Freundlich.

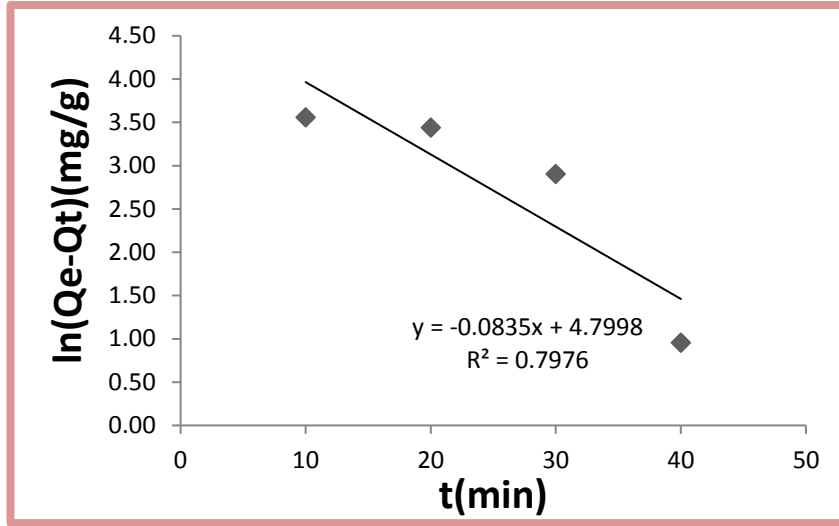
تم تلخيص النتائج التجريبية وفقا لمتغيرات Langmuir و Freundlich في الجدول التالي:

الجدول(6-IV): نتائج إيزوتيرم الامتزاز للصبغة BB على الطين المنشط

	Langmuir					Freundlich		
	$q_{\max(ca)}$ (mg/g)	$q_{\max(exp)}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	n	K_f	R^2
الطين المنشط	1.86	429.77	0.015	0.22	0.99	0,33	0.0013	0,98

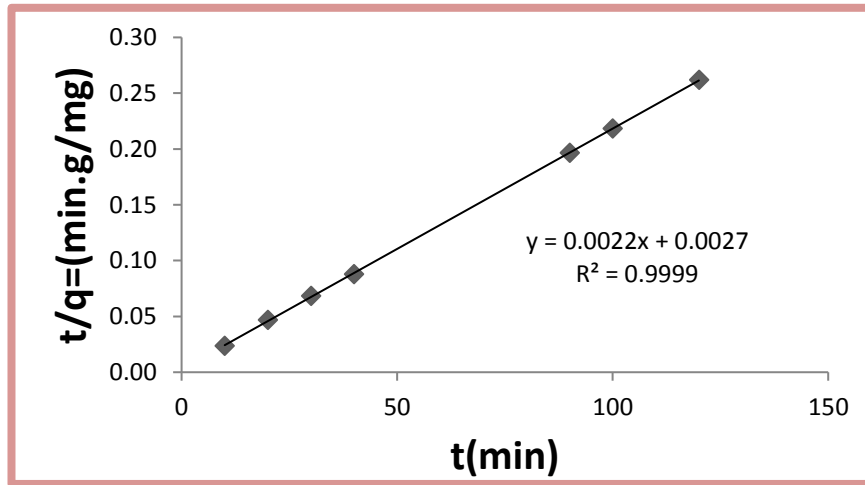
من خلال النتائج المتحصل عليها من الجدول(2-IV) يتضح ان إيزوتيرم الامتزاز يتبع إيزوتيرم Langmuir وذلك وفق معامل $R^2=0.99$ ووفقا لمعامل الفصل $0 < R_L=0.22 < 1$ يكون الامتزاز مفضلا وله سعة امتزاز q_{\max} تجريبية تصل إلى 429.77mg/g .

ج-دراسة حركية الامتزاز ل BB :
ج-1-دراسة الحركية من الرتبة شبه الأولى:



الشكل (24-IV): النموذج الحركي من الرتبة شبه الأولى لامتزاز BB على الطين المنشط

ج-2-دراسة الحركية من الرتبة شبه الثانية:



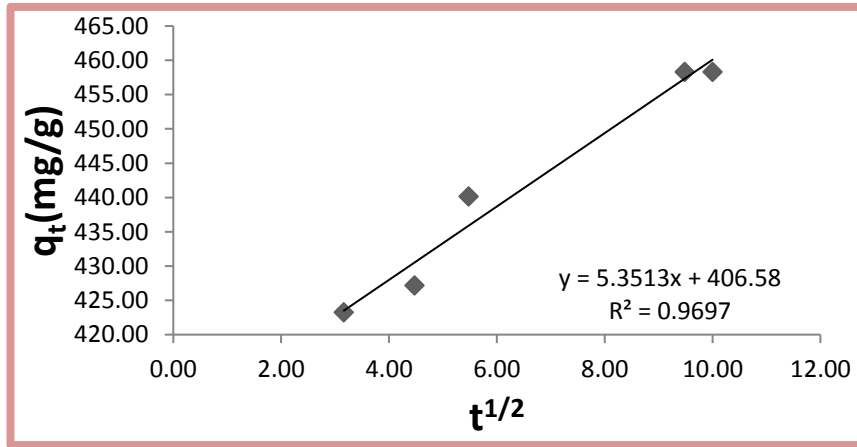
الشكل (25-IV): النموذج الحركي من الرتبة شبه الثانية لامتزاز BB على الطين المنشط

يلخص الجدول (7-IV) قيم الدراسة الحركية للطين المنشط :

الجدول(7-IV): نتائج حركية الامتزاز لصبغة BB على الطين المنشط

الرتبة شبه الاولى				
الطين المنشط	q_e (exp) mg/g	q_e (cal) mg/g	K_1 (min ⁻¹)	R^2
	458.35	121.50	0,083	0.80
الرتبة شبه الثانية				
الطين المنشط	q_e (exp) mg/g	q_e (cal) mg/g	K_2 (g /mg.min)	R^2
	458.35	454.54	0,0018	0,99

من خلال النتائج نلاحظ ان معامل الارتباط $R^2 = 0.99$ وكميات الصبغة الممتصة عند التوازن المحسوب باستخدام نموذج الدرجة شبه الثانية قريبة جداً من القيم التي تمت ملاحظتها تجريبياً. تشير هذه النتائج إلى أن نموذج الدرجة شبه الثانية هو الأنسب لوصف ظاهرة حركية امتزاز BB لطين المنشط [121].
د-الانتشار داخل الجسيمات:



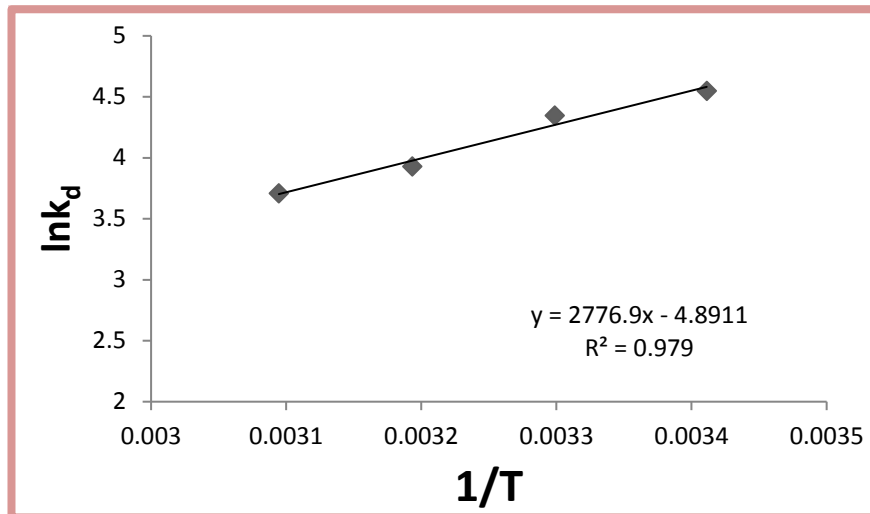
الشكل (26-IV): نموذج الانتشار لامتزاز BB على الطين المنشط

قيم K_{int} و C_i المتمثلة في الجدول أدناه والمستخرجة من ميل المنحنى $q_t = f(t^{1/2})$ لامتزاز الصبغة BB على الطين المدروس.

الجدول(8-IV): قيم عوامل الانتشار داخل الجسيمات للطين المنشط

	k_{int} (mg/(g.(min ^{1/2})))	C_i (mg/g)	R^2
الطين المنشط	5.35	406.58	0,97

ه- ترموديناميكية الامتزاز:



الشكل (27-IV): ترموديناميكية امتزاز الBB على الطين المنشط

يتم تلخيص القيم الترموديناميكية المحددة لهذه الدراسة في الجدول (9-IV):

الجدول (9-IV): العوامل الترموديناميكية لامتزاز الBB على الطين المنشط عند درجات حرارة مختلفة

ΔS^0 (j/mol.K)	ΔH^0 (kj/mol)	ΔG^0 (kj/mol)	T (K)
-40.46	-23.07	-11.07	293
		-10.94	313
		-10.22	323
		-99.57	333

من خلال الجدول (9-IV) نلاحظ ان متوسط قيم تغير الطاقة الحرة لجيبس ($\Delta G^0 = -10.55$ kj/mol) سالبة، مما تدل على أن امتزاز BB على سطح الطين المنشط تكون عملية تلقائية، ووجد ان قيم تغير في الانتروبي ΔS^0 سالبة وذلك راجع إلى أن الجزيئات الممتزة ترتبط بالسطح أكثر مما هو عليه داخل الطور السائل [121]، كما لوحظ ان قيم التغير في المحتوى الحراري ΔH^0 سالبة هذا يعني ان التفاعل ناشر للحرارة ولان $\Delta H^0 < 40$ Kj/mol فنوع الامتزاز هو امتزاز فيزيائي [122].

الخاتمة

تهتم هذه المذكرة بدراسة مورد هام من موارد الصحراء الجزائرية الا وهو الطين المعدني، حيث بينت الدراسة الميدانية التي تم القيام بها كفاءة كبيرة لطين ولاية الوادي في نزع الملوثات من المحاليل المائية تنزع اعتمادا على التحاليل الفيزيوكيميائية.

تم القيام في هذا العمل استخلاص (فصل) جسيمات المعادن الطينية ذات قطر اقل من $2\mu\text{m}$ من التربة الطينية المأخوذة من منطقة الدراسة وتم تنشيط عينة منها بحمض الكبريت، اظهر هذا العمل بوضوح قدرة وكفاءة الطين الخام والمنشط على نزع الملوثات العضوية من المحاليل المائية، حيث تمت دراسة إمكانية امتزاز عينات الطين الخام والمنشط لجزيئات صبغة Bleu Bezathren كملوث من الملوثات في محاليلها المائية بطريقة الدفعات حيث كانت النتائج كالتالي:

✓ كفاءة الازالة تزداد مع زيادة التركيز الابتدائي لصبغة Bleu Bezathren، تصل كمية الامتزاز في الطين الخام الى 132.12mg/g اما بالنسبة للطين المنشط وصلت الى 429.77mg/g .

✓ حركية الامتزاز لBB تم الوصول الى اقصى قدرة امتزاز للطين الخام بقدر 198.35mg/g بعد زمن قدره 100min ، ووصلت قدرة الطين المنشط الى 458.35mg/g في زمن قدره 90min .

✓ تكون قدرة الامتزاز لازالة BB في حدها الأقصى للطين الخام عند درجة الحموضة 7.82 بقيمة قدرها 155.49mg/g ، وعند درجة الحموضة 8.33 تم الوصول الى اقصى قدرة امتزاز للطين المنشط قيمتها 457.05mg/g .

✓ كفاءة الامتزاز لازالة BB تتأثر بدرجة الحرارة، فكانت درجة حرارة الغرفة هي المثلى لكلا من الطينين كانت اقصى قيمة لكمية الامتزاز هي 188mg/g و 445.36mg/g للطين الخام والمنشط على التوالي.

✓ النتائج التجريبية لايزوتيرم الامتزاز للطين الخام مطابقة مع نموذج Freundlich اما الطين المنشط مطابقة مع نموذج Langmuir.

✓ وكشفت النمذجة الحركية للامتزاز عن مطابقتها لنموذج pseudo-second order لكلا الطينين.

ومن خلال المقارنة بين نتائج العوامل المدروسة لكلا من الطين الخام والمنشط يستنتج ان الطين المنشط له قدرة امتزاز أكبر من الطين الخام.

من خلال الدراسات الحديثة تبين انه يمكن تحسين خصائص الطين لامتزاز كميات أكبر من الملوثات أي لزيادة قدرة الامتزاز، لهذا يجب ان نضع تصورا لتوصيات هامة في هذا المجال الا وهي:

✓ دراسة تغيير الخصائص الفيزيوكيميائية للطين وذلك بتنشيطه باستعمال مواد كيميائية (حمض او أساس) مما يزيد في سطح النوعي وبالتالي الزيادة في قدرة الامتزاز.

✓ إيجاد طرق أسهل وأسرع لفصل المعادن الطينية.

✓ توسيع منطقة الدراسة لتشمل الصحراء الجزائرية مما يدخل في استغلال الموارد الطبيعية لصحرائنا الغنية بهاته المادة.

قائمة المراجع

[75] ص. ع. صالح فضل الله، التلوث البيئي وأثره على التنمية الاقتصادية الزراعية – الأستاذ الدكتور /قسم الاقتصاد الزراعي- كلية الزراعة، مجلة أسيوط للدراسات البيئية، العدد 20 يناير (٢٠٠١) جامعة أسيوط.

[76] مباركة هلالى – نعيمة بالخامجة، (تحضير مواد مركبة من الرمل مدينة ورقلة) المغلف لتنقية المياه، مذكرة لنيل شهادة الماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة سنة 2017-2018.

المراجع الأجنبية

- [4] 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).
- [5] 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).
- [6] S.Zen et al, Adsorption of tannery anionic dyes by modified kaolin from aqueous solution, Desalination and water treatment, pp 1-9, (2014).
- [8] R.A.Harez et al, Removal of Leishman stain from aqueous solutions using natural clay of qulapalk area of Kurdistan region of Iraq, Science Direct, Karbala International Journal of modern Science, pp1-11, (2017).
- [9] L.Mouni et al, Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies, Applied clay Science 153, pp38-45, (2018).
- [10] N. Caponi et al, Use of Brazilian kaolin as a potential Low-cost adsorbent for the removal of Malachite Green from colored effluents, Materials Research, pp 14-22, (2017).
- [11] M^{elle}.N.Cherfaoui, R. Djebri, Etude de l'adsorption du colorant (bleu de méthylène) sur un charbon actif préparé à partir des noyaux du Genévrier oxycédre, diplôme de Master, Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira, P10, (2017).
- [13] M.N.Bouziane, Elimination du 2-mercapto benzo thiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, diplôme de magister en chimie, Université Mentouri de Constantine, (2007).
- [14] A. Medekhel, Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif, diplôme de Master, Université Echahid Hamma Lakhdar-El Oued, P10, (2018).
- [19] M^{elle}.S.Hammou, M^{me}.S.Gabousa, Elimination des polluants organiques par adsorption, Diplôme de Master, Université Echahid hamma Lakhdar-El Oued, P2, (2016).
- [20] T.Masmoudi, Etude de l'incidence de la présence simultanée de la cytocine et de la caféine au cours de la chloration et de l'adsorption sur charbon actif des

- substances humiques en eaux minéralisées, diplôme de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, P51.
- [21] M^{elle}.S.Bouزيد, Adsorption de polluants Organiques sur une argile échangée aux phosphoniums, Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf-Oran, P28, (2015).
- [22] Mme.S.Bouacherine, Elimination des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, diplôme de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk Ahras, P12, (2012/2013).
- [23] A.Bouazize, Bisorption du nickel par la biomasse pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin, (2019).
- [25] B.Gouarir, Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques en milieu aqueux, diplôme de Magister, Université Constantine I,P21.
- [26] R.Calvet, M.Terce, J.C.Arviu, Ann.Agron31, 385-427, (1980).
- [27] 12.Corrosion et chimie de surface de métaux Dieter Landolt (Professeur à l'école poly technique fédérale de laussane), p61.
- [29] M^{lle}.F.Ben Amraoui, Elimination des Colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, diplôme de Magister, Université Ferhat Abbas Setif-1, P11, (2014).
- [30] M^{elle}.S.Bendou, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, diplôme de Magister, Université M'hamed Bougara – Boumerdes, P32, (2009).
- [32] M.D.G.de Luna et al, Adsorption of Eriochrome Black T(EBT)dye using activated carbon prepared from waste rice hulls optimization, isotherm and kinetic studies, J.of the Taiwan Institute of Chimalical Engineers(44), 646-653, (2013).
- [33] L.Yu,Y-M Luo, The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon, J.of Environmental chemical Engineering 2, [220-229] , (2014).
- [34] S.Samiha, O.Hamouma, Adsorption d'un colorant basique de méthulène sur une argile acidifié, diplôme de Master, Université A.Mira-bejaia, P9, (2013).
- [35] M^{elle}.N.Benkhanouche, A.Ledjeri, Adsorption des métaux lourds sur le minerai de phosphate naturel de Kef Es Sennoun (Tébessa) et de l'apatite synthétique, diplôme de Master, Université Abderrahmane Mira-Bejaia, P22, (2013).
- [36] M^{lle}. O.Chegaar, W.Djeribiai, Polluant organique(phénol)par adsorption sur argile naturelle, diplôme de Master, Université Echahid Hamma Lakhdar-El Oued, P24, (2017/2018).

- [37] N.Alili, D.Larbi, Valorisation des déchets de la pomme de terre en vue de leur utilisation dans l'élimination du bleu de méthylène présent en solution aqueuse, diplôme de Master, Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira, P3, (2019).
- [38] T.Chouchane, et al, Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux, A-N°27 Volume-B, b, P [57-62], (2008).
- [39] S.ARRIS, Etude Expérimentale de l'Expérimentale de l'élimination des polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales, thèse du doctorat, Université de Constantine Examineur, P36, (2008).
- [40] S.Dermel, D.Medjedoub, Adsorption du colorant rouge sandocryl par les déchets de phosphates Algériens beige et noir, diplôme de Master, Université A.Mira-bejaia, P[8-9], (2013/2014).
- [41] M^{elle}.I.Belbachir, Modification de la bentonite de maghnia et applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds, diplôme de doctorat, Université Abou-bekr belkaid-tlemcen, P[26-27], (2018).
- [42] M^{elle}.S.Ghali, Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal les noyaux d'olives Utilisation dans le traitement des eaux, diplôme de Magister, Université du 20 aout 1955-Skikda, P32, (2008).
- [43] K.K.Mar, D.Karnawati, Sarto, D.P.E.Putra, T.Igarashi, C.B.Tabelin, Comparison of arsenic Adsorption on lignite Bentonite Shale and Iron Sand from Indonesia, Procedia, P245, (2013).
- [44] A.Oscar, Elimination (par adsorption sur la brique activée) de polluants métalliques dans les eaux de la république centrafricaine et les pays en voie de développement Aspects texturaux, physico-chimiques (électro)cinétiques et thermodynamiques, diplôme de doctorat, Université Lille 1, P113, (2014).
- [45] R.I.Bahoussi, A.Souidi, Etude de la sorption du Ce(III), Nitrites et vert de malachite par des matériaux HDL suivie par spectroscopie UV/Visible, mémoire de Master, Université Dr Moulay Taher de Saida, P20-24, (2013).
- [46] S.Guesmia, L'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite, Diplôme de Master, Université Mohamed khider –Biskra, P13, (2015).
- [47] D.Pathania, S.Sharma, P.Singh, Removal of méthylène blue by adsorption onto activated carbon developed from ficus carica bast, Arabian Journal of Chemistry V10, S1445-S1451, (2017).

- [48] K.Allam et al, Adsorption of méthylène blue on raw and activated Clay: case study of Bengurir clay, J.Master.Environ.Sci., Volume9, Issue6, Page 1750-1761, (2018).
- [49] A.Hadj, Synthèses d'argiles anioniques($MgFeCO_3$) par Co précipitation et dégradation thermique de l'urée et applications a l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles, Thèse de doctorat en science, Université Mohamed Boudiaf-Oran, P74-75, (2014/2015).
- [50] Mme.A.Khalfaoui, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux, P58-59, (2012).
- [51] M^{elle}.F.Z.Ouazzani, H.Ziani, Etude de l'absorption du Cuivre(II) sur les argiles de Maghnia et de Saida, diplôme de Master, Université Dr Moulay Taher-Saida, P18, (2015/2016).
- [52] O. KHELIFI et al, Etude de l'adsorption du Bleu de Méthylène (BM) à partir des solutions aqueuses sur un bio sorbant préparé à partir des noyaux de datte algérienne, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°28, pp. 135-148, Déc. 2016.
- [53] S. Saoudi, O.Hamouma, Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié, Mémoire de Master, Université A. Mira - Bejaïa -, p17, (2012-2013).
- [54] Mme. N. Bouchelkla, Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube, diplôme de Magister Université A.MIRA-BEJAIA, p 31, 2015.
- [55] S. Bendou, « Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture », Mémoire de Magister , Université de Boumerdes (2009).
- [56] R. E. WHIT, Soils for Fine Wines OXFORD, UNIVERSITY PRESS, p 29, 2003.
- [57] F. Bergayaa & G. Lagaly edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng & G. Lagaly, general introduction: clays, clay minerals, and clay science, Handbook of clay science, Developments in clay science, Elsevier Ltd, 1st edition, 2006, pp.4.
- [58] M.F.Brigatti, E. Galan, & B.K.G. Theng, Structures and Mineralogy of Clay Minerals, Edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng & G. Lagaly, Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, Elsevier Ltd., 2006, Vol.1, pp.19-8.
- [59] I. Khay, Etude physico-chimique des interfaces chaux/chanvre/argil :Impac sur la rhéologie des mortiers et sur les propriétés mécaniques, thermiques et hydriques du matériau composite, Ecole Doctorale Science université de limoges, 2012.

- [60] H.Messaoudene, S.Terki , Adsorption du NET sur une argile acidifiée dans un réacteur batch: Equilibres, cinétique et optimisation par les plans d'expériences, diplôme de master, université A. MIRA – Bejaia –,2013-2014.
- [61] J. Wakim, « Influence des solutions aqueuse sur le comportement mécanique des roches argileuses », Thèse de doctorat de l'école national supérieure des mines de paris. France, (2005).
- [62] Baziz Mrien, « synthèse et caractérisation de nano composites poly aniline-sépiolite », Mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran. Faculté des sciences (2010).
- [63] Guerhazi Wassim, cours de pollution & nuisances, faculté des sciences de Gabes, 2016-2017.
- [73] Egyptian journal of petroleum, march volume25 issu1, 2016, page 107-123.
- [77] E.Megoumane, Elimination du bleu de méthylène par le noyaux d'abricot active, Diplôme de Master, Université Abdelhamid ibn badis-mostaganem, P2, (2016).
- [78] N.Bouthaina, Elimination d'un colorant basique en solution aqueuse par une bentonite purifiée, Diplôme de Master, Université Badji Mokhtar-Annaba, P4, (2019).
- [79] Kh.Belazizia, Adsorption du bleu de méthylène sur différents matériaux activés en milieu aqueux, Diplôme de Master, Université Larbi ben M'hidi-Oum el-bouaghi, P7, (2018).
- [80] H.Belayachi, Elaboration de supports poreux carbonés par imprégnation, Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, P6, (2016).
- [81] M^{elle}.W.Khelfaoui, W.Garti, Elimination par adsorption du colorant Rouge Congo sur la bentonite sodique et la bentonite sodique modifiée, Diplôme de Master, Université Abderrahmane Mira-Bejaia, P14, (2016).
- [82] Y.Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat en science, Université de nice-sophia antipolice, P22, (2016).
- [83] H.Khan, Advanced Oxidative Decolorisation Of Red CI-5B: Effects of Dye Concentration, Process Optimization and reaction Kinetics, Polish J, Of environ stud.vol.19, No.1(2010), 83-92.
- [84] 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).
- [85] N.Alili, D.Larbi, Valorisation des déchets de la pomme de terre en vue de leur utilisation dans l'élimination du bleu de méthylène présent en solution

- aqueuse, Diplôme de Master, Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira, P23, (2019).
- [86] K.Belaribi, L.Djeddi, Etude de la faisabilité d'élimination du colorant «bleu de méthylène» en solution aqueuse par certains matériaux d'origine naturelle, Diplôme de Master, Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira, P6, (2018).
- [87] W.Ouari, Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d'argile commerciale K10 modifiée, Diplôme de Master, Université de Tlemcen, P5, (2017).
- [88] K.M.Kifuani, Adsorption d'un colorant basique, Blue de méthylène, on solution aqueuse, sur un bio adsorbant issu de déchets agricoles de cucumeropsis manni noudin. Vol.12.No.1(2018), 558-575.
- [89] M^{elle} Belbachir Ihssan, «Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds» thèse du doctorat Chimie Analytique et Environnement, université ABOU-BEKR BELKAID – Tlemcen, 2018.
- [90] Ihssane Belbachir, Benamar Makhoukh, Adsorption of Bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous Solutions , article in press Journal of the Taiwan Institute of chemical engineers, march 21, 2017; 13:34.
- [91] M^{elle} 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.
- [92] M.Kone, Cinitique d'élimination du blue méthylène(BM) par échange ionique, Diplôme de Master, Université badji mokhtar-Annaba, P25, (2018).
- [93] S.Sakhri, Exploitation des propriétés adsorbantes de la vermiculite dans le domaine de traitement des eaux, Diplôme de Master, Université Mohamed boudiaf-M'sila, P9, (2019).
- [94] M^{me}.A.Ouldmoumna, Etude de la bi sorption de certains colorants basique, Thèse de doctorat, Université Abdelhamid ibn badis-Mostaganem, P11, (2013).
- [95] M^{elle}.S.Amrouche, T.Arouri, Adsorption des colorants textiles sur le minerai du phosphate noir de kef Es sennon (Tébessa.Algérie), Diplôme de Master, Universite Abderrahmane Mira-Bejaia, P8, (2013).
- [96] S.Reguardati, W.Barthe, Enseignants de physique-chimie, Les colorants organique utilisés en teinturerie: aspect physico-chimiques, (2012).
- [97] A.Birech, H.Haffar, Adsorption dynamique de bleu méthylène sur charbon actif commercial, Diplôme de Master, Université Kasdi Merbah-Ouargla, P5, (2016).

- [98] M^{elle}.N.Nait Merzoug, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, Diplôme de Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia, souk-Ahras, P12, (2014).
- [99] S.Moumenine, Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, Diplôme d'ingénieur d'état en chimie, Université Abou bekr belkaid-Tlemcen, (2011).
- [100] L.Renugopal, K.W.Kow, P.L.Yeap, H.S.Chua, C.H.Chan, R.Yusoff, Selective adsorption of copper and cadmium ions using nano-particles aligned in silica gel matrix, (2019).
- [101] A.H.Dewan, S. Mustafi, M.Ahsan, M.S.Ullah, Investigation on physical properties of patia clay (Chittagong), Bangladesh, Bangladesh J.Sci.Ind.Res, 2014, 49(4), 255-262.
- [102] P. S. Nayak, B. K. Singh, Instrumental Characterization of Clay by XRF, XRD and FTIR, J. Bull. Mater. Sci, 30(3), pp. 235-238, (2007).
- [103] A.Chandrasekaran, R.Ravisankar, A.Rajalakshmi, P.Eswaran, D.Premanand, FT-IR Spectroscopy Investigation of Soils From Yelagiri Hills, Tamil Nadu, India, Scientia Acta Xaveriana, 2, pp.29-40, (2013).
- [104] J.Su, S.Lin, Z.Chen, M.Megharaj, R.Naidu, Dechlorination of p-chlorophenol from aqueous solution using bentonite supported Fe/Pd nanoparticles: synthesis, characterization and kinetics, Desalin water treat, 73, pp167-280, (2011).
- [105] N.Fayoud, S.Alami Younssi, S.Tahiri, A.Albizane, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (kinetic and thermodynamic study of the adsorption of méthylène blue on wood ashes), J.Mater. Environ. Sci.(11), 3295-3306, (2015).
- [106] R. Slimani, A. Anouzla, Removal of cationique dye -Methylene Blue-from aqueous media by the use of animal bone meal as a new low cost adsorbent, J. Mater. Environ. Sci.2(1), pp 77-87, (2011).
- [107] 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) 3054-3065.
- [108] K. Allam, K. Gourai, A. El bouari et al, Adsorption of methylene blue on raw and activated clay: case study of bengurir clay, J.Mater.Environ.Sci, Volume 9, Issie 6, pp1750-1761, (2018).
- [109] Abdallah et al, Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de l'eucalyptus selon la taille des particules, Treatment of industrial wastewater using a natural and biodegradable adsorbent based on Eucalyptus, J. Mater. Environ. Sci. 7 (11) (2016) 4036-4048.

- [110] H.Sadki, K.Ziat et M.Saidi, Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée (adsorption of dyes on Activated local clay in aqueous solution), Mater.Environ.Sci.5(S1), pp2060-2065, (2014).
- [111] S. Lagergren., Sven Vetenskapsakad Handl K., 24, 1, 1898.
- [112] C.C.Travis. , E.L.Etnier, A survey of sorption relationships for reactive solutes'. Journal of Environmental Quality, 1981, (10) ,3-17.
- [113] Guimarães Gusmão, K.A.AlvesGurgel, L.V.Sacramento MeloT. M., Gil L. F., Dyes. Pig, 2012, 92, 967.
- [114] Weber, Jr., W. J., and Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution, Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng., 89, 31.
- [115] S. Michaels. "Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange", engineering and process development, 1952, 44 (8), 1922-1929.
- [116] Jun Ma et al, Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption by cobalt-hectorite composite, Dyes and Pigments 93, 1441e1446, 2012.
- [117] N.Gherbi, Thèse de Doctorat, Faculté des sciences del'Ingénieur, Département de Chimie Industrielle, Université de Constantine, Algérie, (2008).
- [118] C.Namasiavayam, S.Senthilkumar, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1998) 2315.
- [119] B.Zohra, K.Aicha, S.Fatima, B.Nourredine, and D.Zoubir, 2008. Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by acetyl tri methyl ammonium bromide. Chem Engg . J. 136, 295 – 305.
- [120] Tabet Ainad Driss and Djillali Bassou , Djelloul Bendaho, Adsorption of acid dye onto activated Algerian clay, Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2017, 31(1), 51-62.
- [121]E. Eren. Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically. Modified Unye bentonite. Journal of Hazardous Materials. 166 (2009) 88-93.
- [122] O.Sakin Omer et al, Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K, Arabian Journal of Chemistry, S1878-5352, 30200-9, 2017.

المواقع الالكترونية

- [65] <https://www.researchgate.net/publication/311653218> 10:05/5-06- 2020
- [67] [https:// mawdoo3.com](https://mawdoo3.com) 10:45 -05-06-2020
- [68] <https://www.thaqfya.com/search-full-radiographic-cleaner/> 11:10/5-06-2020

الملاحق

الملاحق

الأجهزة المستعملة



جهاز pH متر



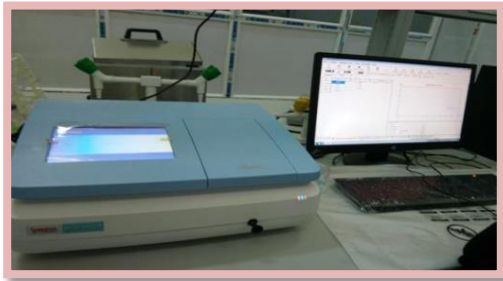
ميزان حساس



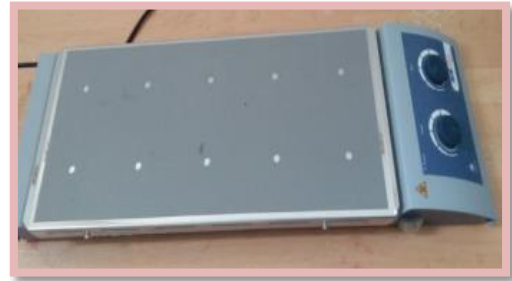
فرن



جهاز الطرد المركزي



جهاز UV-VISIBLE



جهاز الرج



جهاز الأشعة تحت الحمراء

الجداول

قيم المنحنى الشاهد لصبغة BB:

C ₀	10	20	30	40	50	60	80	90	100
Abs	0.5	0.57	0.65	0.73	0.8	0.89	1.03	1.09	1.21

قيم منحنى التركيز للطين الخام:

C ₀ (mg/l)	30	40	60	90	100	160	220	240
Q(mg/g)	29.91	32.12	39.13	54.84	60.95	85.88	126.40	132.12

قيم منحنى الزمن للطين الخام:

t (min)	10	20	30	40	50	60	90	100	110
Q(mg/g)	94.45	100.94	120.42	155.49	182.76	185.36	194.45	198.35	198.35

تأثير درجة الحموضة للطين الخام:

pH	2.27	3.61	6.15	7.82	10.21	11.64
Q(mg/g)	99.64	154.19	154.19	155.49	150.29	146.40

تأثير درجة الحرارة للطين الخام:

T(K)	293	303	313	323	333
Q(mg/g)	188	165.9	163.3	155.5	137.3

قيم المنحنى الشاهد لصبغة MB:

C ₀	1	2	3	4	5	6	11	12	13	15	16	17
Abs	0.17	0.36	0.59	0.75	0.92	1.06	1.61	1.68	1.74	1.87	2.1	2.3

منحنى قيم سعة التبادل الكاتيوني CEC:

C(M)	BRUTE	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CEC	20.213	21.057	21.070	21.161	22.174	22.420	22.589	21.057	21.018	21.005

قيم منحنى التركيز للطين المنشط:

CO(mg/l)	160	180	200	220	300	320	340	360	380
Q(mg/g)	85.88	133.15	150.55	167.96	244.06	265.36	286.66	315.75	338.35
					400	420	440	460	500
					355.75	375.75	395.75	417.05	429.77

قيم منحنى الزمن للطين المنشط:

t(min)	0	10	20	30	40	90	100	120
Q(mg/g)	0	423.28	427.18	440.16	455.75	458.35	458.35	458.35

قيم منحنى درجة الحموضة للطين المنشط:

pH	2.42	4.23	5.82	8.33	10.14
Q(mg/g)	450.55	455.75	455.75	457.05	457.05

قيم منحنى درجة الحرارة للطين المنشط:

T(K)	20	30	40	50
Q(mg/g)	445.36	427.18	376.53	340.17

ملخص

الهدف من هذا العمل هو المعالجة باستخدام الطين المحلي لمنطقة الوادي باعتباره مادة طبيعية أكثر وفرة وذات تكلفة منخفضة لإزالة الملوثات من المحاليل المائية باستخدام عملية الامتزاز. وكبداية تمت تنقية الطين للحصول على المعادن الطينية ذات قطر أقل من $2\mu\text{m}$ ثم تم تنشيط عينة منه، لتتم دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للطين بدراسة التحاليل الطيفية بواسطة IR و DRX، وتمت دراسة إمكانية امتزاز عينات الطين الخام والمنشط لجزيئات صبغة Bleu Bezathren كملوث من الملوثات في محاليلها المائية بطريقة الدفعات تحت تغير العوامل المقترحة والمتمثلة في التركيز وزمن التلامس، الأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة، كما تم تحديد عوامل الديناميك الحرارية مثل ΔS ، ΔH ، ΔG .

الكلمات المفتاحية: الطين، الخام، المنشط، Bleu Bezathren، الامتزاز، الملوثات.

Abstract

The aim of this work is to use local clay of our region as an available and inexpensive natural material to remove a pollutants from aqueous solutions by means of an adsorption process. As a start, the clay was purified to obtain clay minerals with a diameter of less than $2\mu\text{m}$ and then activated, after that the physiochemical properties of the clay were studied: spectroscopy analyzes by ATR-IR and DRX, then the possibility of adsorption of raw and activated clay samples to the Bleu Bezathren dye as a pollutant in their aqueous solutions by batch method by changing factors such as concentration, contact time, pH and temperature, thermodynamic factors such as ΔG , ΔH , ΔS were also determined.

Key words: clay, raw, activated, Bezathren Bleu, adsorption, pollutants.