



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية علوم الطبيعة و الحياة



مذكرة مقدمة لنيل شهادة :

ماستر أكاديمي

ميدان : علوم الطبيعة و الحياة

فرع : علوم بيولوجية

تخصص : علم السموم

بعنوان :

تأثير معالجة الماء الملوث بالصبغة العضوية على إنبات بذور  
القمح الصلب صنف *Triticum durum Desf*

من إعداد :

❖ زلاسي عبد الله

❖ مباركي صلاح الدين

❖ شوية نور الهدى

تمت مناقشة المذكرة أمام اللجنة المكونة من :

جامعة الوادي

رئيسا

أستاذ محاضر قسم أ

زيد علية

جامعة الوادي

مناقشا

أستاذ محاضر صنف ب

بروكة بوعفان

جامعة الوادي

مؤطرا

أستاذ محاضر قسم أ

كتور حداد العربي

السنة الجامعية 2021\_2022

## الملخص

تهدف هذه الدراسة لإستخدام طين طبيعي من بئر العاتر ولاية تبسة كمادة مازة لنزع ملوث عضوي ألا و هو صبغة Safranin-O من المحاليل المائية ودراسة قدرته الإمتزازية وكذا دراسة العوامل المؤثرة على الإمتزاز. تمت دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية و المعدنية للطين باستعمال XRD, FTIR, SEM/EDAX, XPS بعد معالجة الطين فيزيائيا وكيميائيا، ومن خلال نتائج الإمتزاز وحساب الكمية الممتزة تم التوصل إلى القيم المثلى التي أعطت أحسن كمية إمتزاز، وسط معتدل الحموضة، زمن تلامس قدره ساعة و في درجة حرارة 50°م. كان مردود إزالة الصبغة SAF-O . بالإضافة إلى ذلك، أوضحت نتائج النمذجة أن متساوي حرارة لونجمير كان أكثر ملائمة، كما بلغت الكمية العظمى الممتزة حسب نموذج لونجمير. أما النمذجة الحركية فقد بينت نتائجها أن حركية الإمتزاز تتبع نموذج شبه الرتبة الثانية بمعامل انحدار يساوي 1.

تمّ التحسين في كفاءة إمتزاز الطين بتعديله بملح ألكيلي حيث تحصلنا على كمية ممتزة عظمى من الطين الطبيعي.

## الكلمات المفتاحية

الطين المعدني، الإمتزاز، Safranin-O، النمذجة الترموحرورية.

### Abstract

This study aims to use natural clay from Mesila state as an adsorbent to remove an organic pollutant, namely Safranin-O dye from aqueous solutions and to study its adsorption capacity as well as study the factors affecting adsorption. The physicochemical and mineral properties of clay were studied using XRD, FTIR, SEM/EDAX, XPS after treating the clay physically and chemically. For 1 hour at a temperature of 50°C. The yield of SAF-O stain removal. In addition, the modeling results showed that the Longmire isotherm was more suitable with a regression coefficient, and the maximum amount adsorbed according to the Longmire model. As for the kinetic

modeling, its results showed that the adsorption kinetics followed a quasi-second-order model with a regression coefficient equal to 1.

The slurry adsorption efficiency was improved by modifying it with alkyl salt, as we obtained a maximum adsorbent using instead mass used in natural clay.

**Key words** : Natural clay , adsorption , Safranine-O , kinetic modeling.

# الشكر والعرفان

قال رسول الله ﷺ

"لا يشكر الله من لا يشكر الناس"

صدق رسول الله ﷺ

في البداية ، الشكر والحمد لله ، جل في علاه ، فإليه ينسب الفضل كله في إكمال- والكمال لله وحده- هذا العمل. وبعد الحمد لله ، فإننا نتوجه إلى أستاذنا "الدكتور حداد العربي" بالشكر والتقدير الذي لن تفيه أي كلمات حقه لأنه سبب النجاح وشريك لإنجاز مذكرتنا صنع معنا الفرق ، يشرفنا أن نتقدم له بجزيل الشكر والإمتنان على جهده في سبيل إنجاز مذكرتنا ، فلولا مثابرتة ودعمه لنا طوال هذا العام ماتمّ هذا العمل.

كما نتقدم بالشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة لقبولهم هذه المذكرة.

كما لا يفوتنا التوجه بخالص الشكر إلى كل من ساهم في تقديم يد العون لنا من قريب أو بعيد لإتمام هذا البحث.

وفي الأخير لا يسعنا إلا أن ندعوا الله عز وجل أن يرزقنا السداد وأن يجعلنا هداة مهتدين.

والله ولي التوفيق.



# إهداء

إلى من أفضلها على نفسي ولم لا فلقد ضحت من أجلي ، ولم تدخر جهداً في  
سبيل إسعادي على الدوام **علي .. الحبيبة** أدامك الله تاجاً فوق رأسي ومملكة في  
عيني وضياء في درب حياتي.

نسير في دروب الحياة ، ويبقى من يسيطر على أذهاننا في كل مسلك نسلكه.  
صاحب الوجه الطيب والأفعال الحسنة ، فلم يبخل عليّ طيلة حياتي **(.. العزيز)**.  
إلى أصدقائي وجميع من وقفوا بجواري وساعدوني بكل مايملكون وفي أصعدة  
كثيرة.

أقدم لكم البحث وأتمنى أن يحوز على رضاكم.



# الفهارس

فهرس المحتويات

الصفحة	المحتوى
	الملخص
-	الشكر والعرفان
-	الاهداء
II	فهرس المحتويات
II	قائمة الصور
II	قائمة الأشكال
II	قائمة الجداول
01	مقدمة
الجانب النظري	
الفصل الأول: عرض دراسات سابقة	
03	1.I. المقدمة
05	2.I. دراسة إحصائية
06	3.I. عرض الدراسات السابقة
الفصل الثاني: عموميات حول الإمتزاز والطين	
10	1.II. المقدمة
10	2.II. تعريف الإمتزاز
11	3.II. أنواع الإمتزاز

## الفهارس

11	11.3.II. الإمتزاز الفيزيائي
11	11.2.3.II. الإمتزاز الكيميائي
12	11.4.II. مقارنة بين الإمتزاز الفيزيائي و الإمتزاز الكيميائي
13	11.5.II. العوامل المؤثرة في الإمتزاز
13	11.5.1.II. طبيعة ومساحة السطح الماز
13	11.5.2.II. طبيعة المادة الممتزة
13	11.5.3.II. درجة الحرارة
14	11.5.4.II. تركيز المادة الممتزة
14	11.5.5.II. درجة الحموضة pH
14	11.5.6.II. سرعة الرجّج
14	11.6.II. آلية الإمتزاز
14	11.6.1.II. قوى فاندرفالس
15	11.6.2.II. قوى كولوم
15	11.6.3.II. الروابط الهيدروجينية
15	11.7.II. ايزوتارما لإمتزاز
16	11.7.1.II. نموذج فرنديش
17	11.7.2.II. نموذج لونغمير
18	11.7.3.II. نموذج تيمكن Temkin
18	11.8.II. حركة الإمتزاز
18	11.8.1.II. نموذج شبه الدرجة الأولى
19	11.8.2.II. نموذج شبه الدرجة الثانية

19	Intra-particular 3.8.II Diffusion
19	9.II تطبيقات الإمتزاز
الجزء التطبيقي	
الفصل الثالث: الخطة التجريبية	
21	1.III المقدمة
21	2.III تحضير ودراسة الطين المعدني
21	1.2.III الموقع الجغرافي لمكان أخذ العينة
22	2.2.III تحضير الطين المدروس
22	1.2.2.III الأجهزة و الأدوات المستعملة
22	2.2.2.III المواد المستعملة
22	3.2.2.III المعالجة الأولية
23	4.2.2.III المعالجة الكيميائية
24	3.III دراسة خصائص الطين المعدني
24	1.3.III حيود الأشعة السينية (XRD)
24	2.3.III طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)
24	3.3.III تقنية المسح بالمجهر الالكتروني (SEM-EDX)
24	4.III معايرة وتحضير المحلول الأم
24	1.4.III الأجهزة والمواد المستعملة
25	2.4.III تحضير محلول الأم
25	3.4.III معايرة بواسطة مطيافية (UV- visible)

26	5.III. تجارب الإمتزاز
26	1.5.III. الأجهزة والمواد المستعملة
27	2.5.III. طريقة العمل
28	3.5.III. تأثير درجة الحموضة
28	4.5.III. تأثير تركيز المادة المازة
28	5.5.III. تأثير المدة الزمنية للتلامس
28	6.5.III. تأثير درجة الحرارة
29	7.5.III. الرقم الهيدروجيني الصفري pHz
30	6.III. المادة النباتية
<b>الفصل الرابع: النتائج والمناقشة</b>	
34	1.IV. المقدمة
34	2. IV. دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للطين الطبيعي و المعدل
34	1.2. IV. الأشعة تحت الحمراء (FTIR)
35	2.2.IV. الأشعة تحت الحمراء (XRAD)
36	3.2.IV. تقنية المسح بالمجهر الإلكتروني (SEM-EDX)
37	4.2.IV. تحليل XPS
38	5.2.IV. الرقم الهيدروجيني الصفري pHz
39	6.2.IV. BET
39	7.2.IV. CEC
39	3.IV. دراسة تجارب الإمتزاز
39	1.3.IV. تحسين الشروط التجريبية للإمتزاز

## الفهارس

40	2.3.IV دراسة تأثير الأسم الهيدروجيني على الامتزاز
41	3.3.IV دراسة تأثير زمن التلامس على الامتزاز
43	4.3.IV دراسة ترموديناميكية الامتزاز
44	4.IV دراسة الإمتزاز
44	1.4.IV نماذج متساوي الحرارة
46	2.4.IV النمذجة من شبه الرتبة الأولى و الثانية
47	3.4.IV الإنتشار الداخلي للممتز
48	5.IV دراسة الإنبات
48	1.5.IV النتائج
52	2.5.IV المناقشة
55	خلاصة عامة

قائمة الصور

الصفحة	إسم الصورة	رقم الصورة
21	الموقع الجغرافي لمنطقة بئر العاتر تبسة	الصورة III.1.
22	جهاز قياس درجة الحموضة	الصورة III.2.
23	جهاز الطرد المركزي	الصورة III.3.
27	محاليل SAF-O بتراكيز مختلفة	الصورة III.4.
28	العينة في درجة حرارة 40..c°	الصورة III.5.
29	محاليل NaCl مختلفة درجة الحموضة	الصورة III.6.
36	صورة المسح بالمجهر الإلكتروني للطين الطبيعي قبل وبعد الإمتزاز	الصورة IV.1.

قائمة الأشكال

الصفحة	إسم الشكل	رقم الشكل
05	منحني تغيرات عدد الدراسات البحثية 2022-1980	الشكل I .1
06	نماذج الإمتزاز متساوي الحرارة لفرونديتشولونجيمير و توث.	الشكل I .2
07	خصائص العينات: يصف العمودان 2 و 3 نسبة الكاولينوالبنتونايت في كل عينة	الشكل I .3
08	تأثير وقت التلامس على إمتزاز MB و CV و CR على الطين الطبيعي.	الشكل I .4
09	طرق معالجة مياه الصرف الصحي المختلفة.	الشكل I .5
11	مخطط الإمتزاز الفيزيائي	الشكل II .1
12	مخطط الإمتزاز الكيميائي	الشكل II .2
16	منحني لنموذج فريندليش الكمية الممتزة بدلالة التركيز عند الإتران	الشكل II .3
17	التمثيل الخطي لمعادلة فريندليش	الشكل II .4
26	منحني معايرة الصبغة SAFRANINE-O	الشكل III .1
26	منحني المعايرة	الشكل III .2
32	عملية إنبات نبات القمح في اليوم السادس (أ) الشاهد "ماء مقطر" / (ب) ماء معالج "23.28 ملغ/ل" / (ج) ماء ملوث "100 ملغ/ل".	الشكل III .3
34	الطين الطبيعي قبل الإمتزاز	الشكل IV .1
34	الطين الطبيعي بعد الإمتزاز	الشكل IV .2
37	الشكل تحليل طيف EDX لطين "Orth-MC"	الشكل IV .3
38	تحليل XPS لطين "Orth-MC"	الشكل IV .4
38	منحني الرقم الهيدروجيني pHz	الشكل IV .5

## الفهارس

39	تأثير كتلة الطين على مردود الصبغة الممتزة	الشكل 6.IV
40	تأثير الأس الهيدروجيني على مردود الصبغة بواسطة الطين	الشكل 7.IV
41	تأثير زمن التلامس على كمية الصبغة الممتزة بواسطة الطين	الشكل 8.IV
42	الكمية الممتزة عند تراكيز مختلفة للطين	الشكل 9.IV
43	موديناميكية Safranin O على الطين.	الشكل 10.IV
45	ايزوتارم الإمتزاز لصبغة Saf-O على الطين	الشكل 11.IV
46	نمذجة شبه الرتبة الأولى للطين	الشكل 12.IV
46	نمذجة شبه الرتبة الثانية للطين	الشكل 13.IV
47	نموذج الانتشار داخل الطين	الشكل 14.IV
48	نسبة الإنبات.GP.(%) لبذور القمح الصلب Triticum durum Desf. ((. صنف VITRON. بدلالة تركيز أزرق الميثيلين (SAF-O) في الوسط	الشكل 15.IV
49	نسبة الإنبات.GP.(%) لبذور القمح الصلب Triticum durum Desf. ((. صنف VITRON. بدلالة تركيز أزرق الميثيلين (SAF-O) في الوسط	الشكل 16.IV

## الفهارس

### قائمة الجداول

الصفحة	إسم الجدول	رقم الجدول
12	نقاط الاختلاف بين الإمتزاز الفيزيائي و الإمتزاز الكيميائي	الجدول 1.II
30	بعض الخصائص لصنف القمح الصلب (VITRON)	الجدول 1.III
43	العوامل الترموديناميكية لإمتزاز الـ Safranin O على الطين	الجدول 1. IV
45	نقاط الإختلاف بين Freundlich و Langmuir للطين	الجدول 2.IV.
50	الوزن الجاف للسويقة (SHW) ، الوزن الجاف للجذير (RTW) ، الوزن الكلي الجاف للبادرة (TSW) والنسبة جذير/سويقة (RTW/SHW) لدى بادرات القمح	الجدول 3.IV.
51	طول السويقة (SHL) ، طول الجذير (RTL) ، الطول الكلي للبادرة (TSL) ، أيضا النسبة جذير/سويقة (RTL/SHL)	الجدول 4.IV.
52	وزن المدخرات البذرية المستهلكة (RSR) ، نسبة معدل استنفاد المدخرات البذرية (SRRR) ونسبة حركية المدخرات البذرية (RMRS)	الجدول 5.IV.

# قائمة الرموز

## قائمة الرموز

### قائمة الرموز

الرمز	المدلول	الوحدة
$q_e$	الكمية الممتزة في ملغ من المادة الممتزة في كل جرام من المادة المازة	(ملغ/غرام).
$C_0$	التركيز الابتدائي للمادة الممتزة	(ملغ/لتر)
$C_e$	تركيز المادة المتبقية عند الإتزان	(ملغ/لتر).
$V$	حجم المادة الممتزة	(لتر).
$m$	كتلة المادة المازة	(غرام).
$K_f$	ثابت فرنديش الذي يعبر عن قارب الإتزاز	/
$C_e$	تركيز المادة الممتزة عند الإتزان	(ملغ/لتر).
$1/n$	سعة الإتزاز	/
$K_L$	ثابت لونغمير	/
$q_m$	أعظم كمية من الإتزاز للمادة الممتزة على السطح الماز	(ملغ/غرام).
$T$	درجة الحرارة المطلقة بالكلفن	(K) .
$R$	ثابت الغازات المثالية ( $R=8.314J/mol.K$ ).	J/mol.K
$b$	هو ثابت تيمكن المرتبط بحرارة الإتزاز	(جول/ملغ)
$q_t$	الكمية الممتزة في الوقت $t$	(ملغ/غرام).
$q_e$	الكمية الممتزة عند الإتزان	(ملغ/غرام).
$K_1$	ثابت سرعة النظام الحركي الزائف من الدرجة الأولى	(min <sup>-1</sup> ).
$K_2$	ثابت سرعة النظام الحركي الزائف من الدرجة الثانية ثابت	(g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ).
$K_3$	ثابت سرعة إنتشار الجسيمات	/
$A$	الامتصاصية	/
$\epsilon$	معامل الامتصاصية المولاري	/
$b$	سمك الخلية	/
$c$	التراكيز	/
$p$	متوسط الحجم البلوري	(نانومتر).
$\lambda$	الطول الموجي للأشعة السينية	(1.54178Å).
$K$	رقم بلا أبعاد ، هو ثابت شيرير (0.94 للبلورات الكروية).	/
$b$	التوسيع الإضافي (بالتقدير الدائري).	/
$\theta$	زاوية براج	/

# مقدمة عامة

المياه شريان الحياة وبدونه لانستطيع العيش كما أنها عنصر هام لحياة الإنسان والحيوان والنبات، قال الله تعالى (وَجَعَلْنَا مَنَ الْمَاءِ كُلَّ شَيْءٍ حَيًّا) "سورة الأنبياء الآية 30" فالماء نعمة عظيمة أنعم بها المولى عز وجل علينا فهي قوام الحياة وإستمراريتها. وتتعرض المياه في وقتنا الحاضر لعدد من الأخطار كالتلوث والإستنزاف وغيرها ، إذا كانت البيئة موطن الحياة فإن أول ما يجب تحقيقه هو الحفاظ عليها من التلوث الذي يعتبر من أكبر المشاكل التي تواجه الكائن الحي والبيئة خاصة بعد التطور التكنولوجي المرافق للحياة المعاصرة، ويحدث التلوث بأشكاله المختلفة سواء كان تلوث هواء أو ماء أو تربة ويحصل ذلك من جراء تدخلات الإنسان أو بفعل الظواهر الطبيعية، والتلوث المائي يعد أخطرهما لما للماء دور كبير في الحياة اليومية ، فضلا عن أنه أساسي في الصناعة باعتبارها أكبر ملوث للبيئة ، إذ تحتاج الصناعات المختلفة كميات هائلة من المياه تتفاوت من حيث نوعيتها ودرجة نقاوتها لاعتبارات صناعية ومواصفات معينة تتطلبها كل صناعة<sup>[1]</sup>.

تعد الأصباغ من بين المواد العضوية الملوثة للمصادر المائية والسبب يعود لأهميتها الكبيرة واستخدامها الواسع في الصناعات المتنوعة فهي تستخدم في الصناعات النسيجية وفي الطباعة وكمضافات في الصناعات النفطية فضلا عن استخدامها في مجالات أخرى لا حصر لها<sup>[1]</sup>. ينتج من هذه الأصباغ سنويا ما يقارب (5×10 طن) في أنحاء العالم كافة ، ويستعمل في تحضيرها العديد من المركبات المختلفة التي يعتبر سلوكها البيئي غير معروف بصورة كبيرة ، ويفقد ما يقارب (10-15 %) من هذه الأصباغ كمخلفات في المياه الناتجة عن الصناعات المختلفة<sup>[2,3]</sup>. من النفايات المطروحة حول العالم و التي تؤثر كونها تمنع نفاذ أشعة الشمس خلال المياه و كذلك تخفض عملية التركيب الضوئي ، ومسببة مشاكل كبيرة للكائنات الحية<sup>[1]</sup>. وقد تزايد الإهتمام بإزالتها بعد الإدراك أن كثير من المواد الأولية المستخدمة في تحضير هذه الأصباغ هي أصلا من العوامل المسببة للأمراض السرطانية<sup>[4,5]</sup> ، لذلك يفضل إزالة هذه المواد من المياه قبل دفعها إلى البيئة ليس فقط لأسباب جمالية وإنما لسميتها وتأثيراتها طويلة الأمد على الإنسان و البيئة<sup>[6]</sup>.

ومما لاشك فيه هو أن الحياة المعاصرة ومقتضياتها أصبحت تفرض علينا تحديات جديدة خاصة فيما يتصل بالمسائل البيئية وتلوث المياه ، والكائنات الحية لانستطيع العيش إلا في محيط سليم خالي من التلوث الناجم عن تلك المقتضيات ، كثير من العلماء في مختلف التخصصات يهتمون بشكل متزايد بتحديد وإزالة الملوثات من البيئة<sup>[7]</sup>، وهذا بدوره طرح على العلم وأهله بإلحاح ضرورة البحث عن حلول لمشكلة التلوث فكان من بين الحلول هو تحضير مواد مازة للملوثات في الماء لسبيل الحد من تلوث هذه المياه ولكون بلدتنا تزخر بكميات هائلة من الصلصال (الطين) في مختلف مناطق الوطن. يمكننا تنميينه وجعله مفيد من الناحية الإقتصادية البيئية.

حيث استعملنا في دراستنا هذه المادة والتي تدعى بالطين كمادة مازة للملوثات العضوية في المياه المستعملة وهي مورد زهيدة الثمن وبوفرة معتبرة مما يعني أنها لا تكلف عند معالجة الملوثات الموجودة في المياه المستعملة مقارنة بالكربون المنشط على سبيل المثال.

- ✓ فالى أي مستوى سيقوم الطين بإمتزاز الملوثات من المياه المستعملة؟
- ✓ وهل ستنجح في تخطي تحديين مهمين ألا وهما التحدي البيئي (تلوث المياه) والتحدي الإقتصادي (قلة التكلفة)؟

انطلاقاً من ذلك و مجارة للأبحاث المتنوعة هنا وهناك ، ارتأينا أن نأخذ عينة لم تتم دراستها من قبل ، ولهذا تنقلنا إلى منطقة بئر العائر بولاية تبسة لأخذ عينة خام ومعالجتها فيزيائياً وكيميائياً على مستوى المخبر وذلك لتشخيصها وتثمينها في معالجة المياه المستعملة.

تم تقسيم البحث إلى جزأين : النظري و التطبيقي كالآتي :

الجزء النظري :

- ✓ الفصل الأول : دراسات سابقة حول الطين.
- ✓ الفصل الثاني : عموميات حول الإمتزاز والطين.

الجزء التطبيقي :

- ✓ الفصل الثالث : الخطة التجريبية.
- ✓ الفصل الرابع : النتائج والمناقشة.

# مراجع المقدمة

المراجع بالعربية :

[1] زهراء اسماعيل حسن، التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الامتزاز ، بحث مقدم لنيل درجة البكالوريوس ، العراق ، جامعة القادسية ، 2017 ، ص8.9.

[7] عموري مروة وصياد سهام، دراسة إدمصاص صبغة أزرق الميتلين باستعمال مخلفات نخيل التمر، مذكرة ماستر، الوادي، جامعة حمه الأخضر، 2018 ، ص1، 7، 15، 16.

المراجع بالأجنبية :

[2] U.Gurses, A. Danis and N. Canpolat, Removal of some azo dyes from wastewater for using PAC as adsorbant, 1<sup>st</sup> International Workshop on Environmental Quality and Environmental Engineering in the Middle East Region, Konya, Tuekey, 1998.

[3] L.Young and Yu Jian, Ligninase-catalyzed decolorisation, Wat, Res, 1997, p31,5,1178-1193.

[4] E.A. clarke and R. Anliker, Organic dyes and pigments in the Handbook of environment chemistry, vol 3, part A, Anthropogenic compounds, Hutzinger, o Ed , spinner –verlag, Heidelberg ,1980, p 181-215.

[5] G. Baughman and T.A. perenich, Fate of dyes in aqueous systems solubility and partitioning of hydrophobic dyes and related compounds, Environ Toxicol chem, 1988, p 7,183-199.

[6] N.B. Hanny , Treatise on solid state chemistry, vol.68, surface II, p14.

# الجزء النظري

# الفصل الأول

عرض ورامات سابقه

## 1.1. المقدمة :

تسبب الملوثات البيئية وسميتها مشكلة كبيرة في جميع أنحاء العالم. تستمر الملوثات الجديدة في الظهور وتشكل تحديات صحية وعلمية شديدة. يعد تلوث المياه من أكبر المشكلات البيئية التي تسبب مشاكل خطيرة للكائنات الحية. كانت إزالة المواد السامة المختلفة من المياه ومياه الصرف من الإهتمامات الأساسية للعديد من العلماء والباحثين حول العالم على مدى العقود الماضية. الصباغة، والبطارية، والطباعة، والهندسة المعدنية، والطلاء الكهربائي، والأصباغ، ومثبات PVC، وعمليات الطاقة النووية، وتصنيع الأجهزة الكهربائية، وأشياء الموصلات، ومستحضرات التجميل، وما إلى ذلك تنتمي إلى الصناعات التي تولد أنواعا مختلفة من الملوثات في مياه الصرف الصحي السائلة<sup>[1,2]</sup>. لذلك، فإن الحل الوحيد هو إزالتها من مجرى النفايات قبل تصريفها في النظام البيئي. وبالتالي فإن إزالة المواد العضوية وغير العضوية السامة من النفايات السائلة الصناعية لها أهمية بيئية كبيرة<sup>[3]</sup>.

تعتبر مخلفات الصبغة من أخطر مصادر تلوث المياه المتعلقة بمختلف الصناعات مثل المنسوجات والورق والبلاستيك والجلود وما إلى ذلك. من الصعب تقدير كمية الأصباغ التي يتم تفريغها من العمليات المختلفة في البيئة بدقة. ومع ذلك، تم الإبلاغ عن ما يقارب من 100 طن / سنة من الأصباغ يتم تصريفها في مجاري المياه مع إسهالك أكثر من 10000 طن / سنة في صناعة النسيج في جميع أنحاء العالم<sup>[4]</sup>. بسبب الاستخدام المتزايد للأصباغ، أصبحت مياه الصرف المصبوغة تشكل تهديدا بيئيا كبيرا، حتى الكميات الصغيرة جدا من الأصباغ في الماء أقل من 1 جزء في المليون لبعض الأصباغ (مرئية للغاية وغير مرغوب فيها). ومع ذلك، لا يزال من الصعب إزالة هذه الأصباغ من مياه الصرف الصحي، وخاصة إزالة التركيز المنخفض للأصباغ. في العقود الأخيرة، تم الإبلاغ عن العديد من التقنيات الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية.

لإزالة الأصباغ من مياه الصرف الصحي بما في ذلك الإمتزاز، التخثر، فصل الغشاء، الأكسدة الكيميائية، التحلل الضوئي، التحلل الميكروبي الكهروكيميائي والهوائي واللاهوائي، إلخ<sup>[5,6]</sup>. على النقيض من ذلك، يعد الإمتزاز أحد أكثر الطرق فعالية وجدوى لمعالجة مياه الصرف الصحي بسبب الكفاءة العالية وسهولة التشغيل وعدم الحساسية للملوثات السامة. يمكن تتبع الإمتزاز كطريقة لإمتزاز الصبغة في عام 1912، والذي تم استخدامه لفصل صبغات معينة<sup>[7]</sup>.

في السنوات الأخيرة، تم بذل العديد من الجهود في تطوير مواد مازة منخفضة التكلفة وعالية الفعالية، مثل المواد الطبيعية والمواد المازة الحيوية والنفايات الصلبة من الزراعة والصناعة، ومن بينها، معادن الطين الطبيعية مألوف للبشرية منذ الأيام الأولى للحضارة، ومن المسلم به أنهم مرشحون

واعدون بشكل استثنائي كمواد مازة منخفضة التكلفة ومستدامة وفعالة لإزالة الأصباغ نظراً لتكلفتها المنخفضة ومتوفرة في معظم قارات العالم، خواص إمتزاز عالية، أيونات غير سامة وقابلة للتغيير.

الطين، جسيم صغير، يوجد بشكل طبيعي على سطح الأرض يتكون بشكل رئيسي من السيليكات والألومينا والماء والصخور المتجمدة<sup>[8]</sup>. الطين، وهو مادة خام طبيعية دقيقة الحبيبات، للطين خاصية إظهار اللدونة من خلال تغير نطاق المحتوى المائي، والذي يمكن أن يتصلب عند تجفيفه<sup>[9]</sup>. ينشأت الطين بالتساوي ويشكل ملاطاً عند ملامسته للماء، لأن جزيئات الماء تتجذب بقوة إلى الأسطح المعدنية الطينية. يستخدم لصناعات الفخار والسيراميك وإنتاج أشياء مثل الأطباق والأكواب والأوعية والأنابيب وألعاب الأطفال إلخ<sup>[10]</sup>.

تلعب مجموعة متنوعة من الطين والمعادن الطينية دوراً مهماً في البيئة وتستخدم كمواد مازة فعالة لإزالة أيونات المعادن السامة من محلول الماء. استخدام الطين كمتز له عدة مزايا من المزايا الأخرى للمميزات المتاحة تجارياً من حيث التكلفة المنخفضة، وتوافره، ومساحة السطح المحددة العالية، وخصائص الإمتزاز الممتازة، والطبيعة غير السامة، والقدرة الكبيرة على التبادل الأيوني<sup>[11]</sup>. يحتوي الصلصال (الطين) أيضاً على كاتيونات وأنيونات قابلة للتبديل يتم الإحتفاظ بها على السطح ولهذه الأسباب تم تركيز إنتباه العلماء في جميع أنحاء العالم على استخدام مواد الطين الطبيعية أو المعدلة كمتز لمعالجة المياه<sup>[12]</sup>. معظم المعادن الطينية مشحونة سلباً وفعالة للغاية وتستخدم على نطاق واسع لإمتصاص الكاتيونات المعدنية من المحلول؛ نظراً لقدرتها العالية على التبادل الكاتيوني، ومساحة السطح العالية، وحجم المسام. يتضمن إمتصاص المعادن الطينية للمعادن الثقيلة سلسلة من آليات الإمتزاز المعقدة؛ مثل الترابط المباشر بين الكاتيونات المعدنية مع سطح المعادن الطينية، والتشكيل السطحي، والتبادل الأيوني، إلخ<sup>[13]</sup>. في العديد من الدراسات، يلزم المعالجة المسبقة لتعزيز قدرة الطين على الإمتزاز وبالتالي تعديلها لزيادة إمتصاص المعادن<sup>[14]</sup>. تعزز هذه المعالجة المسبقة مساحة السطح وحجم المسام وعدد المواقع الحمضية الموجودة على السطح. من خلال هذا العلاج أو التعديل، تصبح المعادن الطينية كارهة للماء ومحبة للعضوية، وبالتالي تعزز إمتصاص المركبات العضوية غير الأيونية الصغيرة<sup>[15]</sup>. لذلك، فإن استخدام الطين ومواده سيحل مشاكل التلوث، وكذلك الوصول إلى مواد أقل تكلفة في معالجة مياه الصرف الصحي. بسبب إنخفاض تكلفة إنتاج الطين، ليست هناك حاجة لتجديدها؛ التي توفر المزيد من المزايا لإنتاج الطين كمادة مازة.

## 2.I. دراسة إحصائية :

الهدف من هذه الدراسة الإحصائية هو معرفة تطور عدد البحوث التي أجريت على الطين والتي بينت كفاءتها في إزالة التلوث إتجاه الأصباغ والمعادن الثقيلة، وإظهار الإهتمام بهذه الدراسة على مستوى الوطني والدولي. تاريخ إدراج الإحصائيات (05/06/2022).

(www.sciencedirect.com / Adsorption ; Safranin O ; Pollution Water ; Nano Particles)

يوضح الرسم البياني تطور عدد الدراسات (المقالات المشهورة) المتعلقة بالكلمات الرئيسية (الإمتزاز ، صبغة Safranin O ، الماء الملوث ، الأجسام النانوية).

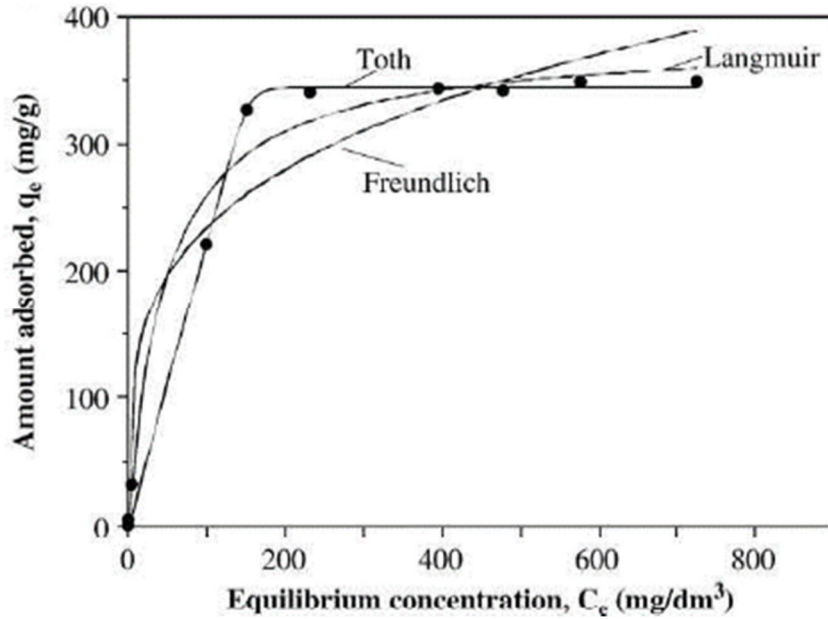
بمجموع 1686 و 453 ورقة بحثية على التوالي ، يتضح جليا أن الباحثين يبدون إهتماما بحثيا بالغا لهذا المجال حيث ينبع هذا الإهتمام من أهمية هذا العائق الذي يواجهه العالم أجمع الذي يقتضي إجراء أبحاث و إيجاد حلول عملية لهذه المعضلة.

تبقى عدد الأبحاث المتعلقة بالملوثات العضوية أكبر بكثير مقارنة بالملوثات المعدنية و ذلك الإنتشار الملوثات العضوية بكثرة في المياه بإعتبار أن مصادرها متعددة و حيوية و يتعامل معها الإنسان بكثرة في الحياة اليومية ، كما أن التعامل مع الملوثات العضوية مخبريا لا يتطلب تجهيزات معقدة على عكس المعادن الثقيلة.

## 3. I. عرض الدراسات السابقة:

لقد أثارت دراسة سلوك الطين في سياق تفاعل الطين / الملوثات والأصباغ اهتماما كبيرا لدى العلماء لسنوات عديدة ومن الضروري إعطاء لمحة موجزة عن هذا العمل قبل البدء في الجزء النظري.

في عام 2010، قام كل من Y.El Mouzdahir وآخرون بإستخدام معدن الطين النشط كمتز لإزالة صبغة أزرق الميثيلين (MB) من المحاليل المائية بالمعالجة الحرارية عند 300 درجة مئوية لمدة ساعتين و التفعيل الحمضي بحمض النتريك ( 0.5مول/دسم<sup>3</sup>). في ظل هذه الظروف تم تحسين قدرة الإمتزاز لمعدن الطين الخام من القيمة 350 إلى 500ملغ/غ من أزرق الميثيلين في حالة التوازن ، حيث تمت نمذجة بيانات التوازن الرياضي بإستخدام نماذج الإمتزاز متساوي الحرارة لفرنديلينش ولونجمير و توث<sup>[16]</sup>. خلال هذه الدراسة، تم التحصل على أفضل النتائج المناسبة باستخدام نموذج توث، وبالتالي فإن هذا هو النموذج المختار لعرضه مع البيانات التجريبية.



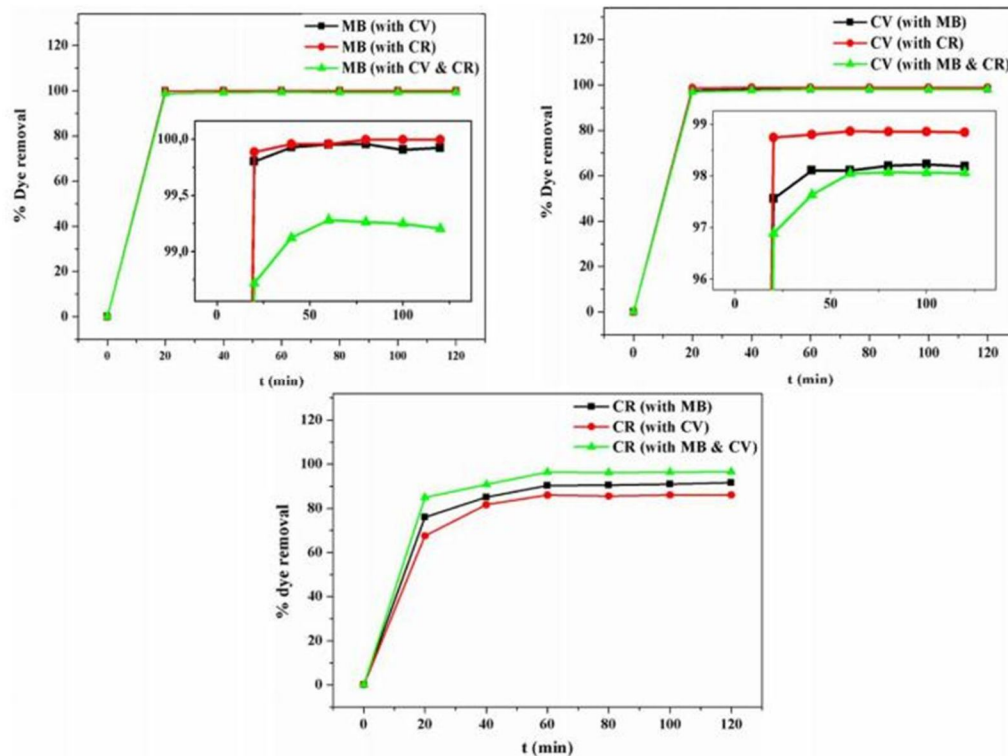
الشكل I. 2. نماذج الإمتزاز متساوي الحرارة لفروندليتش ولونجمير وتوث.

في عام 2015، قام العالم Paola Bruno وآخرون بدراسة طرق تحديد معادن الطين نظراً لحجم الجسيمات الدقيقة جداً أقل من ( $2\mu\text{m}$ ) من هذه المواد، مما يجعل من الصعب التعرف عليها بالعين المجردة. نظراً لأنها تتكون من جزيئات مشحونة كهربائياً، فإن معادن الطين تظهر سلوكاً متميزاً وديناميكياً. في هذا السياق، كان الغرض من هذا العمل هو مقارنة موثوقية طريقتين لتحديد المعادن الطينية واختبار إمتصاص أزرق الميثيلين (MB) تم تحضير خليط متناسب من الكاولينيت والبنتونيت لدراسة الطريقتين. تم إختيار هذين النوعين من الطين نظراً لسلوكهما المتميز: الكاولينيت هو معدن طيني 1:1، ويتكون البنتونيت في الغالب من المونتموريلونيت، وهو معدن طيني 1:2. أظهرت الطريقتان وجود علاقة ارتباط موجبة وعالية المعنوية<sup>[17]</sup>.

Sample	Kaolinite (%)	Bentonite (%)	MBAT (g)	DTA (g)	TG (g)
1	100	0	1	1	6.83
2	90	10	1	1	6.83
3	80	20	1	1	6.85
4	70	30	1	1	6.83
5	60	40	1	1	6.83
6	50	50	0.5	1	6.84
7	40	60	0.5	1	6.83
8	30	70	0.5	1	6.83
9	20	80	0.5	1	6.83
10	10	90	0.5	1	6.84
11	0	100	0.5	1	6.84

الشكل I. 3 خصائص العينات: يصف العمودان 2 و 3 نسبة الكاولين والبنتونيت في كل عينة ؛ تصف الأعمدة 4 و 5 و 6 الكتلة المستخدمة في إختبار إمتزاز أزرق الميثيلين (MBAT)، والتحليل الحراري التفاضلي (DTA)، والقياس الحراري (TG)، على التوالي.

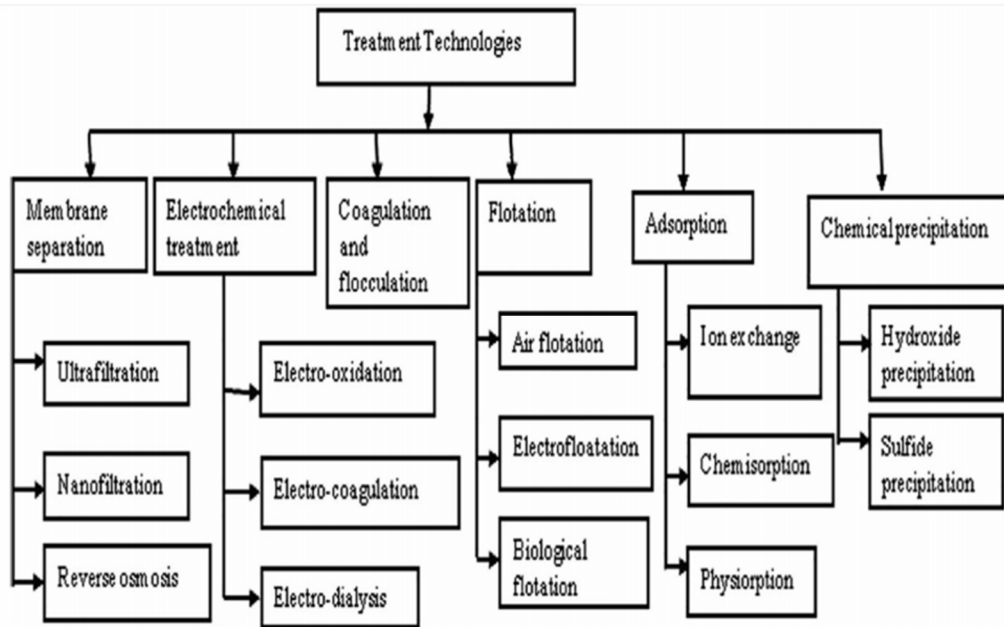
■ في عام 2017، قام كل من S.Bentahar وآخرون بإجراء إمتزاز أزرق الميثيلين (MB) والبنفسجي الكريستالي (CV) وأحمر الكونغو (RC) على الطين الطبيعي من منطقة أغادير في النظام الثنائي والثالث. تمت دراسة جميع المتغيرات التي تؤثر على إمتزاز ثلاثة أصباغ وهي تأثير النسبة المئوية، أوقات التلامس (120-20 دقيقة) ، تركيز الإبتدائي للصبغة (100-600 ملغ/لتر)، درجة الحرارة ( 50-22 درجة مئوية) ، ودرجة حموضة محلول الصبغة (2-12). أظهرت النتائج المتحصل عليها أن إمتزاز MB و CV و RC يعتمد بشكل كبير على تركيز الصبغة الأولي ودرجة الحرارة و درجة حموضة محلول الصبغة. تم إجراء الدراسة الحركية من خلال تطبيق نموذجين حركيين، نموذج شبه الدرجة الأولى ونموذج شبه الدرجة الثانية. وفقاً للنتائج التي تم الحصول عليها، فإن نموذج شبه الدرجة وقد درس إيزوتارم الإمتزاز مثل لونجمير و فروندليتس، تشير النتائج أن الإمتزاز إتبع بشكل نموذج لونجمير حيث أظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية أن إمتزاز الأصباغ في النظام الثنائي و الثلاثي يكون تلقائي و فيزيائي وماص للحرارة [18].



الشكل I. 4. تأثير وقت التلامس على إمتزاز MB و CV و CR على الطين الطبيعي.

▪ في عام 2021، أثبت AbdulGafoor وآخرون أن الإمتزاز أقوى عملية لمعالجة المياه لما له من مزايا كبيرة. تم استخدام معادن الطين على نطاق واسع كالإمتزاز لإستخراج المعادن الثقيلة الضارة من الماء وهي منتجات وفيرة وغير مكلفة. كما تم تناوله بدقة في هذا التحليل، فإن الطين ومعادنه في كل من الأنواع الطبيعية حيث تم إستخراج أيونات النيكل من المحلول المائي.

▪ خلال هذا التحليل المنهجي، و تم جمع نتائج تجارب الإمتزاز التي إستخدمت فيها معادن الطين كمتنر. لخصت الدراسة هذه تحضير الممتزات، الظروف المثلى، المادة المازة، القدرة والكفاءة وكفاءة الإمتزاز للعديد من معادن الطين وتحديد آليات و سلوك الإمتزاز. يوضح التحليل الجدوى الممتازة لكل من معادن الطين الطبيعي في إستخراج الملوثات المعدنية الضارة المختلفة. لا يزال تركيب واستخدام مواد طينية جديدة لإمتزاز ملوثات معينة، لتعزيز الحماية من التلوث<sup>[19]</sup>.



الشكل I. 5 طرق معالجة مياه الصرف الصحي المختلفة.

مراجع الفصل

الأول

- [1] I. Ali, V.K. Gupta, "Advances in water treatment by adsorption technology " , Nat. Protoc. 1 (2007) 2661–2667.
- [2] V.K. Gupta, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, Suhas, "Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment - a review", in: Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 39 (2009) 783–842.
- [3] M. Alkan, M. Dogan, "Adsorption of copper(II) onto perlite", J. Colloid Interface Sci. 243 (2001) 280–291.
- [4] M.T. Yagub, T.K. Sen, H. Ang, "Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves", Water Air Soil Pollut. 223(2012) 5267-5282.
- [5] R.F. Gomes, A.C.N. de Azevedo, A.G.B. Pereira, E.C. Muniz, A.R. Fajardo, F.H.A. Rodrigues, "Fast dye removal from water by starch-base nanocomposites", J. Colloid Interface Sci. 454 (2015) 200-209.
- [6] M.Z. Khan, S. Singh, T.R. Sreekrishnan, S.Z. Ahammad, "Feasibility study on anaerobic biodegradation of azo dye reactive orange 16", RSC Adv. 4 (2014) 46851-46859.
- [7] A.C. Chapman, A. Siebold, "On the application of adsorption to the detection and separation of certain dyes", Analyst 37 (1912) 339-345.
- [8] B.A. Kennedy, "Surface Mining. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration", second ed., Port City Press, 1990.
- [9] B.M. Das, "Introduction to Geotechnical Engineering", first ed., Cram101 Inc., Publication and services, 2012.
- [10] R.L. McConnell, D.C. Abel, "Environmental Geology Today", first ed., Jones and Bartlett Publication, 2015.

- [11] G. Crini, P.-M. Badot, "Sorption Process and Pollution, Conventional and Non- Conventional Sorbents for Pollutant Removal From Wastewaters" Presses Univ. Franche-Comté, 2010.
- [12] R. Srinivasan, "Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking Water", Adv. Mater. Sci. Eng. 2011 (2011) 1–17.
- [13] G.J. Churchman, W.P. Gates, B.K.G. Theng, G. Yuan, in: F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (Eds.), "Clays and Clay Minerals for Pollution Control", Development in Clay Science, vol. 1, Elsevier Press, 2006.
- [14] D.W. O’Connell, C. Birkinshaw, T.F. O’Dwyer, "Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review", Bioresour. Technol. 99 (2008) 6709–6724
- [15] S. Ismadji, F.E. Soetaredjo, A. Ayucitra, "Clay Materials for Environmental Remediation", in: Springer Briefs in Green Chemistry for Sustainability.

# الفصل الثاني

عموميات حول الإمتزاز والحصين

### 1.III. المقدمة:

غالبًا ما تستخدم المواد الصلبة لاستخراج مواد معينة من المحاليل الغازية أو السوائل في عمليات التبييض أو التنقية ، هذه العملية المعروفة باسم عالج الإمتزاز، تعتمد على نقل تفضيلي للمواد من مرحلة الغاز أو السائل على سطح الركيزة الصلبة.

وتعتبر ظاهرة الإمتزاز أداة مفيدة لتنقية وفصل أي مادة غير مرغوب فيها (شوائب) ، حيث تطبق في الصناعات المختلفة (البتروولية ، الكيماوية ، الدوائية ، إلخ) ، وتساهم في حل مشاكل التلوث بما في ذلك المياه ، وقد أجريت الكثير من البحوث لتطوير بدائل جديدة لتصنيع واستخدام مواد مازة اقتصادية مثل المواد الطبيعية أو من المنتجات الثانوية أو النفايات الصناعية التي تتطلب القليل من المعالجة ، وهناك عدة تطبيقات لهذه المواد في معالجة المياه مثل نشارة الخشب و الأطنان المعدنية.

وفقا للويبر وموريس، 1963"أي مادة صلبة هي مادة مازة محتملة" ، لكننا نبحت لإستغلاله من خلال تضخيمه باستخدام مادة مسامية عالية.

### 2.II. تعريف الإمتزاز :

هو ظاهرة سطحية تلقائية لتكثيف وتجمع جزيئات أو ذرات أو ايونات مادة معينة حرة أو ذائبة في السائل أو الغاز وتسمى بالمادة الممتزة (adsorbat)، على سطح صلب مسامي يدعى المادة المازة (adsorbent) مكونا طبقة جزيئية رقيقة واحدة على سطحه فيسمى في هذه الحالة الإمتزاز أحادي الجزيئة unimoléculaire Adsorption ، أو عدة طبقات أي يكون السمك بعدد الجزيئات فيسمى في هذه الحالة إمتزاز متعدد الجزيئة multimoléculaire Adsorption ، وهذا ناتج عن القوى الناشئة بين المادة الممتزة والسطح الماز فيزيائية كانت أو كيميائية مثل روابط فاندرفالس ، الروابط الهيدروجينية ، والقوى الكهربائية الساكنة وغيرها ، إذ تعتمد درجة الإمتزاز على العالقة بين مساحة السطح للمادة المازة وطبيعة وحجم المادة الممتزة ، ومن أفضل المواد المازة استعمال الفحم المنشط ، السيليكا جال ، الأطنان المعدنية.

وترافق عملية الإمتزاز تناقص في الطاقة الحرة ( $\Delta G$ ) للسطح الماز و الأنتروبي ( $\Delta S$ ) لأن جزيئات المادة الممتزة مقيدة بالسطح الماز وهذا ما يترتب عنه نقص في الأنتالبي ( $\Delta H$ ) حسب العلاقة الترموديناميكية التالية عند درجات حرارة معينة:

(II-1)

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

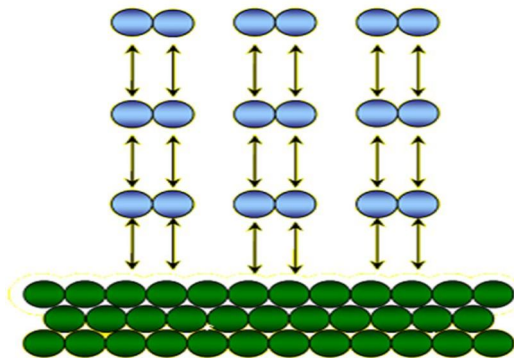
فمن خلال العلاقة نجد أن الأنتالبي يكون سالبا ومنه فعملية الإمتزاز ناشرة للحرارة لكن هناك أنواع أخرى من الإمتزاز ماصة للحرارة [2,1].

### 3.II. أنواع الإمتزاز:

يصنف الإمتزاز بالإعتماد على نوع وطبيعة القوى الناشئة بين المادة الممتزة وطبيعة السطح الماز الصلب سواء كانت هذه القوى روابط ضعيفة مثل فاندرفالس أو قوية كالروابط الكيميائية فضلا عن طبيعة النشاط الإلكتروني للسطح ، وعليه يمكن تصنيفه إلى نوعين [3,4]:

#### 3.II.1. الإمتزاز الفيزيائي:

يحدث هذا النوع من الإمتزاز على سطوح بعض المواد الخاملة نظرا لتشتع ذراتها الكترونيا، نتيجة للروابط التي ترتبط بها هذه الذرات مع الجزيئات أو الأيونات التي تمتز على سطح الذرات المجاورة للمادة نفسها بقوى تجاذب طبيعية فيزيائية ضعيفة أو ما تسمى بروابط فاندرفالس Vander force (Walles)، ونجد هذا النوع من الإمتزاز في أغلب الأحيان في الأنظمة غير القطبية ، فهو يحدث بكفاءة عالية في ظروف اعتيادية ودرجات حرارة منخفضة وبدلك فان طاقة تنشيطه منخفضة [5].

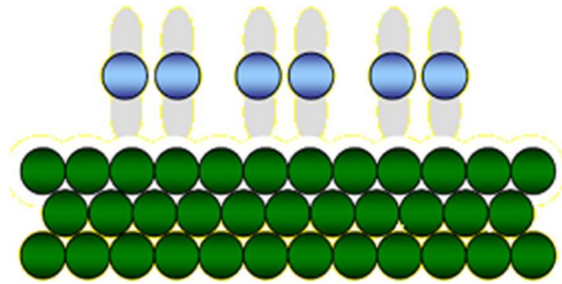


الشكل 1.II مخطط الإمتزاز الفيزيائي.

#### 3.II.2. الإمتزاز الكيميائي:

يحدث هذا النوع من الإمتزاز على السطوح النشطة غير المشبعة الكترونيا ، إذ تميل إلى تكوين روابط تساهمية مع الذرات أو الجزيئات أو الأيونات التي تمتز على السطح ، حيث تحدث تفاعلات كيميائية مشكلة مركب كيميائي على سطوح المواد الصلب ، وتشمل على تبادل أو مشاركة الإلكترونات بين السطح الماز والمادة الممتزة، وفي بعض الأحيان يحدث انتقال كامل للإلكترونات (حيث تفقد الذرة الكترونها إلى السطح الماز وتتحول إلى أيون موجب على السطح الصلب أو أن يفقد

السطح الماز الكترولوناته إلى المادة الممتزة ويتحول إلى أيون موجب) حيث يحتاج إلى طاقة تنشيط كبيرة.



الشكل 2.II مخطط الإمتزاز الكيميائي.

#### 4.II مقارنة بين الإمتزاز الفيزيائي و الإمتزاز الكيميائي:

في دراسات الإمتزاز مهما يكن تطبيقه من المناسب معرفة طبيعة هذا الإمتزاز إن كان فيزيائيا أم كيميائيا أو إن كان في بعض الحالات كالمها ، في الجدول أسفله قمنا بتلخيص أهم الفروقات بين نوعي الإمتزاز ينبغي التنبه أنه لا تزال في بعض الفروقات المذكورة إختلافات بين الكثير من المراجع.

#### جدول 1.II نقاط الاختلاف بين الإمتزاز الفيزيائي و الإمتزاز الكيميائي.

الإمتزاز الكيميائي	الإمتزاز الفيزيائي
الروابط بين المادة الممتزة والسطح الماز عبارة عن روابط كيميائية قوية تتضمن انتقال الالكترولونات	الروابط بين المادة الممتزة والسطح الماز عبارة عن روابط طبيعية ضعيفة
إنتقائي (selective)	غير انتقائي (non-selective)
الطاقة الحرارية للإمتزاز تتراوح بين 40-400Kj/mol	الطاقة الحرارية للإمتزاز 40Kj/mol
يحدث فقط في المسافات الفعالة يحتاج الوقت الكافي لحدوث التفاعل أي يمكن أن يكون سريع أو بطيء	يحدث على كامل مساحة السطح التبادل يكون لحظي ويحتاج إلى وقت كبير للوصول إلى حالة الاتزان (قد يحدث في جزء بالمائة من الثانية)
لا يتم بطريقة انعكاسية فالطبقة الممتزة لا يمكن إزالتها بالطرق العادية إل بالمعالجة الكيميائية	يتم بطريقة انعكاسية
يحدث في درجات حرارة تزيد عن درجات غليان المادة الممتزة	يحدث في درجات حرارة تقل أو تقترب من درجات غليان المادة الممتزة
يحدث عند درجات حرارة عالية ويقل بزيادتها	يحدث عند درجة حرارة منخفضة وضغط مرتفع
تتكون طبقة جزيئية واحدة كحد أقصى	تتكون طبقة أو عدة طبقات جزيئية على السطح الماز

**5.II. العوامل المؤثرة في الإمتزاز:**

تعتمد عملية الإمتزاز على عدة عوامل أهمها:

**1.5.II. طبيعة ومساحة السطح الماز:**

يعتبر الإمتزاز من الظواهر السطحية التي تعتمد على مساحة السطح المعرض للإمتزاز ، فإذا كانت مساحة السطح كبيرة فان الفعالية تزيد ، بالإضافة إلى حجم وتوزيع المسامات على السطح من حيث الإنتظام والتجانس وعدمه ، كما يعتمد على حجم الجزيئة الممتزة وأشكال المسام ومقاساتها، كما يتأثر الإمتزاز بشحنة السطح والشحنة الغالبة عليه لوجود المجاميع القطبية على السطح.

ومن الجدير بالذكر أن مساحة سطح الجسم الماز يصعب تعيينها ، وقد اصطلح على اعتبار أن كتلة الماز هي مقياس للمساحة المتاحة.

**2.5.II. طبيعة المادة الممتزة:**

تلعب الخواص الفيزيائية والكيميائية للمادة الممتزة دورا مهما خلال إمتزازها على السطح الصلب في تحديد كفاءة الإمتزاز والتداخل مع سطح المادة المازة ، فمن بين هذه الخواص نجد على سبيل المثال الشكل والحجم و الإستقطابية وكذا توفر المجاميع الفعالة ، ويعتبر الوزن الجزيئي من العوامل الرئيسية التي تؤثر على الإمتزاز، وقد يؤدي هذا التفاوت في الصفات لاسيما في الأنظمة متعددة المكونات إلى تنافس على مواقع الإمتزاز وبالتالي حدوث إمتزاز انتقائي لمكونات دون الأخرى.

**3.5.II. درجة الحرارة:**

مثل أي اتران فإن عملية الإتران تتأثر بدرجة الحرارة ، حيث أن عملية الإمتزاز باعثة للحرارة ما لم ترافقها عملية الإمتزاز أو انتشار داخل مسامات السطح الصلب وبشكل عام فان زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى نقصان كمية الإمتزاز وهذا بسبب زيادة الطاقة الحركية للجزيئات الممتزة على السطح مما يؤدي إلى انفصالها عن السطح وعودتها إلى المحلول ، أما إذا كانت عملية الإمتزاز ماصة للحرارة فان زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى اختراق الجزيئات الممتزة للسطح الصلب بنسبة أكبر وبذلك تزداد سرعة انتشارها فيه يتبعها زيادة الإمتزاز. فزيادة درجة الحرارة يكون الإمتزاز كيميائي في حين خفضه يكون الإمتزاز فيزيائي.

**4.5.II. تركيز المادة الممتزة:**

إن زيادة تركيز المادة الممتزة يؤدي إلى زيادة انتشارها على السطح الماز وبذلك زيادة الكمية الممتزة (النسبة بين كمية الممتزة (مليغرام) إلى وزن المادة المازة (غرام)) ، وفي هذه الحالة سيكون الزمن اللازم للوصول إلى الإتزان أطول.

**5.5.II. درجة الحموضة pH:**

يعتبر الرقم الهيدروجيني عامل أساسي في حدوث الإمتزاز وهذا لأنه يؤثر مباشرة على حالة الشحنة في كل من المادة الممتزة والسطح الماز، فمن المعروف أن السطوح غير المتجانسة تحتوي على مواقع موجبة الشحنة وأخرى سالبة لذا فإن تغيير الحمضية يؤثر على عملية التجاذب والتنافر في هذه المواقع، كما قد يؤثر على تأين المادة الممتزة إن هذه العوامل تؤثر في الكمية الممتزة.

**6.5.II. سرعة الرج:**

تعتبر سرعة الرج عامل مهم في عملية الإمتزاز حيث تساهم في توزيع المادة الممتزة على السطح الماز حيث تحدد الحد الأقصى للإمتزاز<sup>[6]</sup>.

**6.II. آلية الإمتزاز:**

عملية الإمتزاز ناتجة بشكل عام عن قوى كيميائية وفيزيائية متعددة التي تحدث وذلك في حالة الإمتزاز الصلب السائل وهذا ما يميز لنا عدة آليات لإمتزاز نذكر منها:

**1.6.II. قوى فاندر فالس:**

تجاذب ثنائي القطب يحدث بين الذرات أو الجزيئات بفضل الاضطرابات الكهربائية منخفضة الشدة ، هذا النوع من القوى له أهمية كبيرة وذلك في إمتزاز المركبات العضوية ويعرف بإمتزاز التبادل الأيوني<sup>[7]</sup>.

**II.2.6. قوى كولوم:**

هي قوى إلكتروستاتيكية ناتجة من اختلاف الشحنة (متعاكسة) بين السطح الصلب المشحون والمادة الممتزة يمكن أن تكون الشحنة سطحية نتيجة الإستبدال متماثل أو إضافة بروتون أو نزع بروتون من المجموعات الوظيفية السطحية تحت تأثير درجة الحموضة. ويتجلى هذا النوع من القوة بشكل رئيسي في إمتزاز الأيونات غيرالعضوية والجزيئات العضوية المتأينة يعرف الإمتزاز بالتجاذب الكهروستاتيكي<sup>[8]</sup>.

**II.3.6. الروابط الهيدروجينية:**

هي رابطة تتنج بين الجزيئات (intermoléculaire) وذلك بين ذرة الهيدروجين أقل كهروسالبي (électronégativité) و أكثر كهروسالبية، ويعرف الإمتزاز باستعمال الزوج الالكتروني<sup>[8]</sup>.

**II.7. ايزوتارم الإمتزاز:**

ايزوتارم هو العالقة بين متغيرين في عملية أو تفاعل عند درجة حرارة ثابتة ، حيث يعطي معلومات عن كمية المواد التي سيتم امتزازها لمجموعة معينة من متغيرات الحالة (التركيز C ودرجة الحرارة T عند التعامل مع إمتزاز المحاليل) وهو تمثيل بياني للكمية الممتزة بوحدة الكتلة أو وحدة المساحة بدلالة تركيز المادة الممتزة عند ثبوت درجة الحرارة في حالة الإمتزاز ، حيث من الممكن وصف تفاعلات بين الممتز/الماز من خلال دراسة تأثير التركيز الابتدائي للذوبان على قدرة إمتزاز المادة الممتزة عند درجة حرارة ثابتة.

$$(2-II) \quad q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V$$

حيث

$q_e$  : الكمية الممتزة في ملغ من المادة الممتزة في كل جرام من المادة المازة (ملغ/غرام).

$C_0$ : التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (ملغ/لتر)

$C_e$ : تركيز المادة المتبقية عند الإمتزاز (ملغ/لتر).

$V$ : حجم المادة الممتزة (لتر).

$m$ : كتلة المادة المازة (غرام).

وقد تم تطوير العديد من النماذج الرياضية لوصف تفاعلات الممتز/المزاز. وفي دراستنا ، استخدمنا ثلاث نماذج ، نموذج فريندليش ( Freundlich ) ونموذج لونغمير (Langmuir) ونموذج تيمكين (Temkin).

### 1.7.II. نموذج فرندليش:

في 1985 ، اقترح العالم (Boedecker) معادلة تجريبية تصف ايزوتارم الإمتزاز حيث افترض أن سطح المادة المازة غير متجانس مع توزيع الطاقة غير الموحد لمواقع الإمتزاز على السطح عند درجة حرارة معينة وهي معادلة تكتب على الشكل غير الخطي كالتالي:

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (3-II)$$

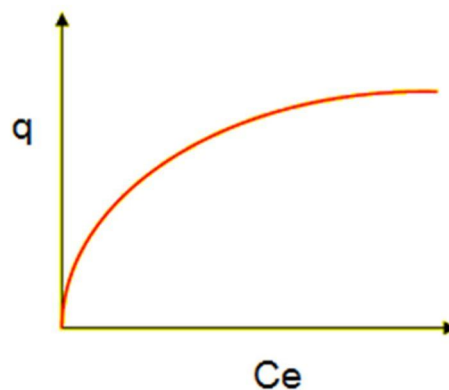
حيث :

$q_e$ : كمية الإمتزاز (ملغ/غرام).

$K_f$ : ثابت فرندليش الذي يعبر عن قارب الإمتزاز.

$C_e$ : تركيز المادة الممتزة عند الإتزان (ملغ/لتر).

$1/n$ : سعة الإمتزاز.

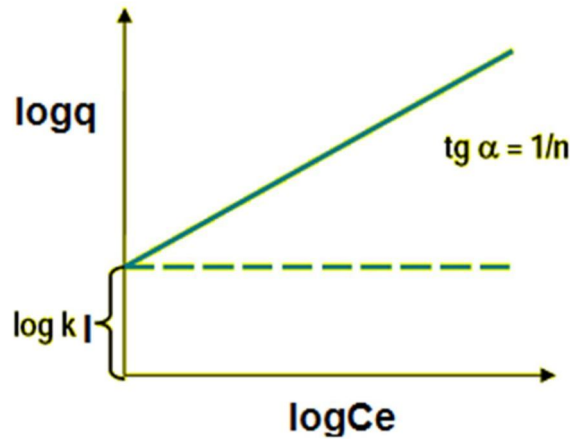


الشكل 3.II. منحنى لنموذج فريندليش الكمية الممتزة بدلالة التركيز عند الإتزان.

يمكن كتابة الثوابت  $K_f$  و  $1/n$  من الشكل الخطي التالي:

$$(\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e) \quad (4-II)$$

إن ارتفاع في قيمة  $K$  له أهمية في قدرة الإمتزاز للسطح الماز الصلب.



الشكل II.4. التمثيل الخطي لمعادلة فريندليش.

- $1 = (n/1)$  : ايزوتارم خطي من النمط C.
- $1 < (n/1)$  : ايزوتارم مقعر من النمط S.
- $1 > (n/1)$  : ايزوتارم محدب من النمط L.
- $1 \gg (n/1)$  : ايزوتارم من النمط H.

## II.2.7. نموذج لونغمير:

في عام 1916، نشر إيرفينغ النغمير نموذجا جديدا لإليزوتارم الذي حمل اسمه ، وهو الأكثر استخداما لقياس كمية الممتز-الماز كوظيفة للضغط الجزئي في وقت ودرجة حرارة معينة وخاصة في الإمتزاز الكيميائي حيث يتم التعبير عن نموذج Langmuir بالمعادلة التالية:

(5-II)

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{qmKL} + \frac{Ce}{qm}$$

حيث:

$K_L$ : ثابت لونغمير.

$q_m$ : أعظم كمية من الإمتزاز للمادة الممتزة على السطح الماز (ملغ/غرام).

### 3.7.II. نموذج تيمكين Temkin :

يعتمد على أن حرارة الإمتزاز تختلف خطيا مع درجة التداخل قد يكون هذا الإختلاف متعلقا بتجانس السطح أو بالتفاعلات الجانبية بين الجزيئات الممتزة وتمثل بالمعادلة التالية:

$$q_e = \beta \ln \alpha + \beta \ln C_e \quad (6-II)$$

حيث :  $RT/b = \beta$

**T** : درجة الحرارة المطلقة بالكلفن (K) .

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

**b** : هو ثابت تيمكين المرتبط بحرارة الإمتزاز (جول/ملغ) [4,10,11,12] .

### 8.II. حركة الإمتزاز :

تجعل من الممكن تحديد الوقت اللازم لإعداد التوازن بين السطح الماز و الممتزات ، كما يفسر آلية الإمتزاز بين الطورين السائلة والصلبة وقد تم تطوير عدة نماذج حركية لوصف حركية الإمتزاز ولتحديد طبيعة التفاعلات في إمتزاز الصلبة - السائلة.

و في هذه الدراسة ، تم اختيار ثلاثة نماذج حركية لدراسة السلوك الحركي للملوثات على سطح الطين ، نذكر منها: النموذج الحركي الزائف من الرتبة الأولى، والنموذج الحركي الزائف من الرتبة الثانية ونموذج الانتشار.

### 1.8:II. نموذج شبه الدرجة الأولى :

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

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (7-II)$$

حيث :

**q<sub>t</sub>** : الكمية الممتزة في الوقت t ب(ملغ/غرام).

**q<sub>e</sub>** : الكمية الممتزة عند الإتزان ب(ملغ/غرام).

**K<sub>1</sub>** : ثابت سرعة النظام الحركي الزائف من الدرجة الأولى (min<sup>-1</sup>).

بعد التكامل ، تصبح المعادلة السابقة:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln K_1 t \quad (8-II)$$

### 2.8.II. نموذج شبه الدرجة الثانية :

هذا النموذج يجعل من الممكن وصف حركية الإمتزاز عن طريق الإعتراف بالإمتزاز السريع في الذوبان في مواقع الطاقة العالية و الإمتزاز البطيء نسبيا على مواقع منخفضة الطاقة. يتم التعبير عن النموذج الحركي الزائف وفق المعادلة التالية :

$$(9-II) \quad \frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$$

حيث :

$K_2$  : ثابت سرعة النظام الحركي الزائف من الدرجة الثانية ثابت (1.min-1.g.mg).

بعد التكامل ، تصبح المعادلة السابقة :

$$(10-II) \quad \frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t$$

يمكن تحديد كمية الممتزات  $q_e$  و ثابت السرعة  $K_2$  من حساب الميل وتقاطع مع محور الترتيب  $t/qt$  في منحنيبدلالة الزمن  $t$ .

### 3.8.II. نموذج انتشار داخل الجسيمات Intra-particular Diffusion :

نموذج نشر الجسيمات أو نموذج وبيير وموريس يفترض أن عملية الإنتشار هي الخطوة الوحيدة التي تتحكم في الإمتزاز حيث يعبر عنه رياضيا كما يلي:

$$(11-II) \quad q_t = K_3 \cdot t^{0.5} + C$$

حيث :

$K_3$  : ثابت سرعة إنتشار الجسيمات.

$C$  : ثابت.

يمكن تحديد قيمة  $K_3$  والثابت  $C$  من حساب الميل وقاطع الترتيب من منحنى  $q_t$  بدلالة

$t^{0.5}$  [13,14].

### 9.II. تطبيقات الإمتزاز :

- عمليات الإمتزاز مفيدة في إجراء الحفز غير المتجانس.
- الكروماتوغرافيا : هي تقنية تستخدم لفصل محتويات المحلول عن طريق عملية الإمتزاز جزئي أو اختياري ، تعتمد على سرعة ومدى الإمتزاز على سطح الماز ، وتختلف باختلاف مكونات الخليط الموجود في المحلول.
- التبادل الأيوني.
- تحليل المياه.

- المواد المبللة الأسطح والمنظفات الصناعية: تستخدم المواد المبللة الأسطح الصلبة للمساعدة في انتشار السائل خاصة الماء على سطح كاره للماء.

مراجع الفصل

الثاني

المراجع بالعربية:

[1] أ.د.مجد مجدي واصل، "أسس كيمياء السطوح"، الأكاديمية الحديثة للكتاب، الكتاب الجامعي، مكتبة هبة النيل العربية للنشر والتوزيع. الطبعة 2007.

[2] أ.د.مجد مجدي عبد الله. واصل، "كيمياء الحفز والسطوح"، جامعة الأزهر، 2004.

[3] قدوري زيدان خلف، عبد القادر محمد عبد القادر، علاء عبد الكريم إبراهيم، "إزالة التلوث بالبنزالديهايد من المياه الصناعية باستخدام بعض المواد الطبيعية"، منشورات الجريدة العراقية للكيمياء الوطنية (Iraqi National Journal Chemistry)، 2017.

[7] د.حسن أحمد شحاتة، "كيمياء السطوح والحفز"، دار الفجر للنشر والتوزيع.

[8] د. نصر الحايك، "مدخل إلى كيمياء المياه"، منشورات المعهد العالي للعلوم التطبيقية

والتكنولوجية، 2017.

[9] د. جمال عطية، "إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي باستخدام

المعادن الطينية"، دكتوراه جامعة قاصدي مرباح ورقلة، صفحة 21، 2018.

المراجع بالأجنبية :

[4] Adsorption at the Solid/Gas Interface ,University Mari Curie

Skolodoweskiej,Lublin,1944.

[5] Moulay Rachid . Babaa," Contribution à L'étude De L'adsorption

Physique De Gaz sur Les Nanotubes De Carbone mono- et multi parois" Docteur, Université Henri Poincaré ,Nancy-1,2004.page 4et 5.

[6] Yassine Bentahar., "Caractérisation Physio - chimique Des Argiles

Marocaines : Application à L'adsorption De L'arsenic et Des Colorants Cationique en Solution Aqueuse",Docteur, Université de Nice –Sophia Antipolis,2016.

- [10] Charles H. Giles and DAVID Smith., " A General Treatment and Classification of Solute Adsorption Isotherm", University of strathclyde. Glasgow G1,Scotland. 1973.
- [11] Nesamalar Kantasany and Siti . Mariam Sumari , " Equilibrium and Thermodynamic Studies of Anionic Dyes Removal by an Anionic- Clay Layered Double Hydroxide", Malaysian Journal of Analytical Sciences,Selangor,Malaysia,2016.page 362.
- [12] Javier Paul., Montalvo Andia., Lidia Yokoyama., and Luiz Alberto Cesar . Teixeira," Study of the Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Boron Removal from Waters with Commercial Magnesium Oxid "International Journal of Chemical Engineering (Hindawi),2018 , page4.
- [13] Xiaol Yuan., Wentang Xia., Juan An., Jianguo Yin., Xuejiao Zhou and Wenqiang Yang ," Kinetic and Thermodynamic Studies on the Phosphate Adsorption Removal by Dolomite Mineral". Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry.2015.page 2.
- [14] Yadam Guo and Yuan yuan . Liu." Adsorption Properties of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Thermal Modified Rectorite" .Journal of Dispersion Science and Technology.Lincoln.2015 page 1356.
- Stéphanie Marsteau et Nicole Pellieux." Traitement Des Gaz Dangereux Capté Sur Les Lieux De Travail" .Institut National de Recherche et de sécurité.2006 page 4,5.

# الجزء التلخيصي

# الفصل الثالث

الخطة التجريبية

**1.III. المقدمة :**

الغرض من هذه الدراسة هو إثبات قدرة الطين على إزالة الأصباغ الصناعية. تشمل الدراسة الشاملة لإزالة الصبغات تحسين الظروف لأقصى قدر من الامتزاز من خلال دراسة تأثير العوامل المختلفة مثل التركيز الأولي ، وجرعة الممتزات ، ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة على إزالة الصبغة من المحاليل المائية.

**2.III. تحضير ودراسة الطين المعدني :****1.2.III. الموقع الجغرافي لمكان أخذ العينة :**

تم أخذ عينات من الطين الطبيعي من منطقة بئر العائر بلدية بولاية تبسة. تقع على حافة الصحراء. تعتبر بلدية بئر العائر من البلديات التي تمتاز بالطابع الفلاحي وتتربع على مساحة كبيرة من الأراضي الزراعية والفلاحية، حيث تتربع على مساحة شاسعة من زراعة النخيل، بالإضافة إلى زراعة الحبوب والخضراوات والأشجار المثمرة.. توضح الخريطة المعروضة في الصورة 1.III. موقع هذه العينات.



الصورة 1.III. : الموقع الجغرافي لمنطقة بئر العائر بتبسة.

2.2.III. تحضير الطين المدروس:  
1.2.2.III الأجهزة و الأدوات المستعملة :

- جهاز قياس pH
- جهاز قياس الحرارة
- جهاز الرج المغناطيسي
- جهاز الطرد المركزي
- ميزان الكتروني حساس
- حوالة عيار (100مل)
- مخبار مدرج(50مل)
- بيشر (ل)
- ماصة سعتها (10مل)
- ايرنرلر ماير (ل2)



الصورة 2.III. : جهاز قياس درجة الحموضة.

2.2.2.III. المواد المستعملة :

- الماء أوكسيجيني (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (6% ) .
- محلول موقى (اسيتات الصوديوم (2مولاري) + اسيد استيك (2مولاري).
- محلول كالجون (هيكساميثافوسفات الصوديوم (15مل)).

3.2.2.III. المعالجة الأولية :

- نقوم بخلط كتلة محددة من الطين الخام مع كمية معتبرة من الماء بعد مرور 24ساعة ، نمرر الخليط على خراطيش تجارية ذات قطر 5 ميكرومتر بإستعمال مضخة متوسطة القوة. بعد ذلك

نقوم بتجفيف الطين على درجة الحرارة الطبيعية بدون تسخين , الغرض من المعالجة الأولية التخلص من التكتلات الصلبة الكبيرة.

### III.4.2.2. المعالجة الكيميائية :

- يتم وزن 20 غ من الطين ويوضع في بيشر سعته (1ل) نضيف له (400مل) ماء المقطر مع الرج ثم اضافة (40مل) من المحلول الموقيهيحيث يكون (4.6\_4.8) pH نتركه 24 ساعة مع الرج بواسطة المخلاط الكهربائي وذلك لتخلص من الكربونات.
- يتم غسل الناتج 3 مرات بالماء المقطر.
- نضيف (60مل) من  $H_2O_2$  مع الرج لمدة 10 دقائق بسرعة 400 وذلك للتخلص من المواد العضوية .
- نسخن البيشر على درجة حرارة ( $80C^{\circ}$ ) نتركه 15 دقيقة وذلك لنزع غاز  $CO_2$  و أكسدة المواد العضوية .
- نترك البيشر يبرد ثم نضيف له (500مل) ماء مقطر و (15مل) من محلول كالجون و نضعه في المخلاط لمدة 10 دقائق و نضيف كمية من الماء المقطر لغاية الوصول الى حجم (1ل).
- ثم نقوم بتفريغ المحلول في علب حجمها (500مل) و نتركها 7 ساعات و 43 دقيقة دون تحريك.
- بعد مرور المدة المعينة نقوم بسحب الجزء العلوي المقدر ب(10سم).
- ثم نغسله عدة مرات (6 إلى 7 مرات) بالماء المقطر بواسطة جهاز الطرد المركزي بسرعة 5000 دورة في الدقيقة لمدة 20 دقيقة .
- نترك الطين المتحصل عليه يجف بدرجة حرارة الغرفة.



صورة III.3. : جهاز الطرد المركزي

**3.III. دراسة خصائص الطين المعدني :****1.3.III. حيود الأشعة السينية (XRD) :**

كان اكتشاف الأشعة السينية حدثًا مهمًا للغاية غير اتجاه التقدم العلمي ، في نهاية المطاف في مجال علم البلورات ، لأن حيود الأشعة السينية هو تقنية تحليلية غير مدمرة لتحديد الأشكال البلورية المختلفة الموجودة في صلب<sup>[1]</sup>.

**2.3.III. طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) :**

يكشف التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء الاهتزازات الجزيئية، ويمكن ربط المجموعات الوظيفية بنطاقات امتصاص الأشعة تحت الحمراء المميزة ، والتي تتوافق مع الاهتزازات الأساسية الدهنية للمجموعات الوظيفية<sup>[2]</sup>.

**3.3.III. تقنية المسح بالمجهر الإلكتروني (SEM-EDX) :**

يسمح مسح المجاهر الإلكترونية بالتحليل ومراقبة وجه المواد العضوية وغير العضوية غير المتجانسة<sup>[3]</sup> يتم تشيع العينات التي تم تحليلها بشعاع إلكتروني ، والذي يمكن أن يكون ثابتًا أو متحركًا عبر السطح الذي تم فحصه في نمط شبكي. تشمل الإشارات الناتجة عندما تتفاعل الحزمة مع سطح العينة الإلكترونات الثانوية ، والإلكترونات المبعثرة ، والإلكترونات أوجيه ، والأشعة السينية ، والفوتونات ذات الطاقات المختلفة ؛ ومع ذلك ، فإن الإلكترونات الثانوية والإلكترونات المرتدة هي الأكثر أهمية ، لأنها تختلف وفقًا لتضاريس السطح المختلفة وتسمح بإنتاج صور عالية الدقة تبلغ 1 نانومتر<sup>[4,3]</sup>. عند الارتباط بكاشف الأشعة السينية المشتت للطاقة (EDX) ، يمكن جمع المعلومات التركيبية في وقت واحد للمعلومات الطبوغرافية والبلورية.

**4.III. معايرة وتحضير المحلول الأم :****1.4. III. الأجهزة والمواد المستعملة:**

- جهاز UV-visible.
- ميزان إلكتروني حساس .
- مخلاط مغناطيسي.
- ملعقة .
- قمع.

- ماصة 1 مل .
- اجاصة .
- بيشر سعته 100 مل.
- حوجة سعتها 1ل.
- صبغة (SAFRANINE-O).

### 2.4.III. تحضير محلول الأم :

- نقوم بتحضير محلول ام تركيزه 100مغ/ل و ذلك عبر إتباع الخطوات التالية:
- نضع (100مغ) من صبغة (SAF-O) في حوجة سعتها (1ل).
- نسكب في الحوجة كمية من الماء المقطر و نرجها قليلا ثم نضعها في المخلاط المغناطيسي و ذلك من اجل إذابة الصبغة .
- نضيف الماء المقطر في الحوجة إلى غاية الوصول إلى الخط العياري.

### 3.4.III. معايرة بواسطة مطيافية (UV- visible) :

- من أجل قياس الطول الموجي الأعظمي ( $\lambda_{\max}$ ) .
- نضع (1مل) من محلول الأم في بيشر.
- من أجل تخفيفه نضيف له الماء المقطر و نقرأها في جهاز UV- visible.
- ومن ثم رسم الامتصاصية مماثل التركيز الاستخراج معامل الامتصاص المولاري وحسب قانونبير-لامبرت.

$$A = \epsilon b c$$

حيث :

- A: الامتصاصية.
- $\epsilon$ : معامل الامتصاصية المولاري.
- b: سمك الخلية.
- c: التراكيز.

## 5.III. تجارب الإمتزاز :

## 1.5.III. الأجهزة والمواد المستعملة :

- جهاز الطرد المركزي.
- جهاز UV- visible.
- مخلاط المغناطيسي .
- 10 بياشر سعة (100مل).
- ماصة (1مل).
- اجاصة .
- أنبوب مدرج.
- الطين المعالج.
- محلول HCl(M).
- محلول NaOH(M).
- صبغة (SAFRANINE-O).

## 2.5.III. طريقة العمل :

- تم إجراء تجارب الامتزاز بنمط الدفوعات من خلال متغيرات ( كمية المادة المازة ودرجة الحموضة في المحلول وتراكيز SAF-O ودرجة الحرارة و المدة الزمنية للتلامس). تم نمذجة بيانات امتزاز التوازن لنماذج متساوية الحرارة Langmuir و Freundlich بينما تم تركيب البيانات الحركية المحققة على النماذج الحركية من الدرجة شبه الأولى وشبه الثانية.
- في درجة حرارة الغرفة أجريت تجارب الامتزاز على دفعات باستخدام بياشر سعة 100 مل. تم تحضير محلول الأم صبغة (SAF-O) عن طريق إذابة 0.1 غ من بودرة (SAF-O) في لتر واحد من الماء المقطر. و تحضير سلسلة من عينات صبغة (SAF-O) (حجم 100 مل ، تركيز 100مغ/ل) وتم استخدامهم لجميع التجارب اللاحقة. لاستقصاء تأثير المتغيرات التالية:

## 1.2.5.III. تأثير تركيز المادة الممتزة :

- تم استخدام كتل مختلفة من مادة الممتزة تتراوح بين (0.05 إلى 0.25 مغ) قمنا بتحضير تراكيز التالية (10.50.100.150.200.250مغ/ل) حيث تم اختيار (0.1 مغ) من مادة الممتزة في حجم العينة (100 مل) بتركيز (100 مغ/ل).



الصورة III.4. : محاليل SAF-O بتركيزات مختلفة.

### III.3.5. تأثير درجة الحموضة :

- من أجل دراسة تأثير درجة الحموضة للمحلول ، مع درجة حموضة مختلفة تتراوح من (3.2-12.1). تم تعديل درجة حموضة لهذه المحاليل باستخدام محلول (HCl) و (NaOH). تم اختيار درجة حموضة الأمثل (محلول محايد ، درجة الحموضة = 11.0) .

### III.4.5. تأثير تركيز المادة المازة:

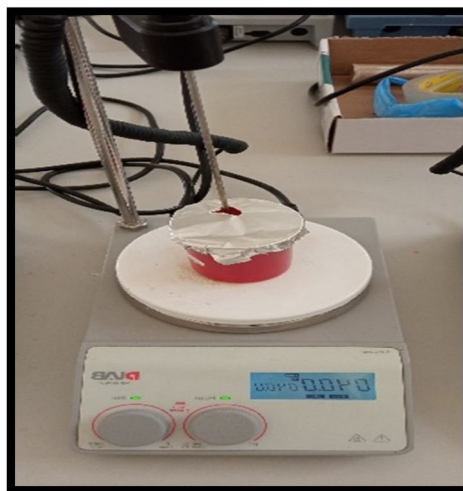
- تم استخدام كميات مختلفة من مادة المازة (20.40.60.80.100.120.140.180.200 مغ) حيث تم اختيار (140 مغ) من مادة الامتزاز لتكون الكتلة المثلى.

### III.5.5. تأثير المدة الزمنية للتلامس :

- تمت دراسة تأثير وقت التلامس مع وقت التلامس الذي يتراوح من 5 دقائق إلى ساعتين.

### III.6.5. تأثير درجة الحرارة :

- من أجل دراسة درجة الحرارة قمنا وضع المحاليل في درجة حرارة مختلفة (30، 40، 50، 55).



الصورة 5.III. : العينة في درجة حرارة 40°C

- تم طرد العينات بعد كل تجربة باستخدام جهاز طرد مركزي عند 5000 دورة في الدقيقة لمدة 20 دقيقة لفصل الطور السائل والمواد الصلبة. ثم القيام بعملية التخفيف حسب قانون التمديد ( $C_2V_2=C_1V_1$ ) وتحليله باستخدام مقياس الطيف الضوئي بالأشعة فوق البنفسجية بطول موجة 520 نانومتر.

- تم حساب مقدار الامتزاز عند التوازن ،  $q_e$  (mg / g) ، بالمعادلة التالية:

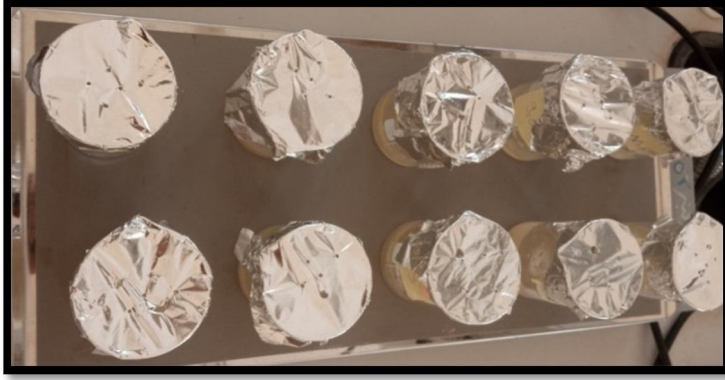
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M}$$

حيث ، تركيز الصبغة الأولي  $C_0$  (mg / L) ، و  $C_e$  هو تركيز صبغة عند التوازن في المحلول (mg / L) ،  $V$  هو حجم المحلول (L) ، و  $M$  هو كتلة المادة الماصة المستخدمة (g). تم حساب النسبة المئوية لإزالة الصبغة بالعلاقة التالية:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0}$$

7.5.III. الرقم الهيدروجيني الصفري  $pH_z$  :

- الرقم الهيدروجيني  $pH_z$  هو الرقم الهيدروجيني لشحنة نقطة الصفر ، وهي النقطة التي يكون عندها صافي شحنة المادة الممتصة صفراً. استخدم Murray و Balistreri طريقة الإضافة الصلبة لتحديد شحنة النقطة الصفيرية للمادة المازة. تمت إضافة كمية 25مغ من الطين إلى كل بيشر يحتوي على 25 مل من محلول (0.01N) NaCl. تم تعديل الأس الهيدروجيني الأولي في نطاقات (12-3.3) بواسطة محلول (0.1N) NaOH و (0.1N) HCl. يتم وضع المحلول في مخلاط المغناطيسي لمدة 24 ساعة ، تم طرد العينات باستخدام جهاز طرد مركزي عند 5000 دورة في الدقيقة لمدة 10 دقائق. يتم تسجيل الرقم الهيدروجيني النهائي.
- نقطة تقاطع المنحنى  $pH_{ip}$  مقابل  $pH_i$  هي النقطة صفر  $Charg$ .



الصورة III.6. : محاليل NaCl مختلفة درجة الحموضة.

مراجع الفصل

الثالث

- [1] J. W. Jeffry, Method In X-R Cristallography Et Radiographie, 2000.
- [2] Barth A (2000) The infrared absorption of amino acid side chains. Prog Biophys Mol Biol 74:141–173
- [3] Goldstein JI, Newbury DE, Echlin P, Joy DC, Roming AD Jr, Lyman CE, et al., editors. Scanning electronmicroscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists, 2nd edn. New York, NY: Plenum Press, 1992.
- [4] Marshall JL. Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray (SEM/EDX) characterization of solder solderability and reliability. In: Lau JH, editor. Solder joint reliability. Chicago, IL: Springer, 1991;173– 224.
- [5] Benbelkacem A., Kellou K. 2000. Evolution du progrès génétique chez quelques variétés de blé dur (*Triticum durum* Desf.) cultivées en Algérie. Symposium blé 2000 enjeux et stratégie. Pp192.
- [6] Tanveer A, Rehman A, Javaid M.M, Abbas R.N, Sibtain M, Ahmad A, Zamir M.S, Chaudhary K.M et Aziz A., (2010). Allelopathic potential of *Euphorbia helioscopia* L. against wheat (*Triticum aestivum* L.), chickpea (*Cicer arietinum* L.) and lentil (*Lens culinaris* Medic.). Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 34, 75–81.
- [7] Abdul-Baki, A. A., et Anderson, J.D. (1973). Vigor determination in soybean seed by multiple criteria 1. Crop Science, 13(6), 630- 633
- [8] Gupta S., Meena M., Datta S., (2016): Effect Of Selected Heavy Metals (Lead And Zinc) On Seedling Growth Of Soybean *Glycine Max* (L.) Merr. International Journal Of Pharmacy And Pharmaceutical Sciences 8: ( 8), 302-305.

# الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

#### 1.IV. المقدمة :

نتطرق في هذا الفصل لدراسة مدى قدرة الطين المعدني لمنطقة بئر العائر بولاية تبسة على إمتزاز الملوثات العضوية من المحاليل المائية حيث تمّ إختيار صبغة Safranine-O كنموذج. نتعرض في البداية لمعرفة الخواص الفيزيوكيميائية و المعدنية باستعمال مختلف التحاليل كالمطيافية تحت الحمراء و حيود الأشعة السينية و غيرها والتي بدورها أجريت في مخاطر كلية العلوم الدقيقة بجامعة الشهيد حمه لخضر ولاية الوادي. حيث تمت دراسة الشروط التجريبية التي تؤثر في مردود إزالة الصبغة و العمل على تحسينها للحصول على أعلى مردود إزالة. نختتم هذا الفصل بدراسة النماذج متساوية الحرارة، النماذج الحركية و كذا الدراسة الحرارية.

#### 2. IV. دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للطين الطبيعي و المعدل:

##### حجم الحبيبات :

يشير وجود خط متسع ملحوظ في قمم الحيود إلى أن Orth-MC في منطقة المقياس النانوي. تم استخدام معادلة شيرير ، المعروضة على النحو التالي ، لحساب متوسط حجم الجسيمات من العرض الكامل عند نصف الحد الأقصى FWHM لقمم الانعراج [2].

$$p = \frac{K \lambda}{b \cos \theta}$$

حيث :

**p**: هو متوسط الحجم البلوري (نانومتر).

**λ** : هو الطول الموجي للأشعة السينية. (1.54178 Å).

**K** : رقم بلا أبعاد ، هو ثابت شيرير (0.94 للبلورات الكروية).

**b** : هو التوسيع الإضافي (بالتقدير الدائري).

**θ**: هي زاوية براج.

" متوسط حجم الجسيمات النانوية (Orth-MC) هو 36.73 نانومتر."

#### 5.2.IV. الرقم الهيدروجيني الصفري pH<sub>Z</sub>:

تم قياس الرقم الهيدروجيني عند نقطة الصفر شحنة pH<sub>ZPC</sub> للمادة المازة لتكون 7.3 أي أنه يمكن اعتبار سطح الطين المعدني معتدلا نسبيا و مائلا إلى القاعدية. في (الشكل IV. 7) ، وجد أن الرقم

لهيدروجيني لنقطة الشحنة الصفرية (pHpzc) للطين هو 7.3. لذلك ، فإن سطح الطين سيأخذ شحنة موجبة أكثر إذا كان الرقم الهيدروجيني لمحلول صبغ SAF-O أقل من pHpzc. على النقيض من ذلك، فإن الشحنة السطحية للطين تحمل شحنة سالبة بدرجة أكبر عند درجة حموضة أكبر من pHpzc ، والتي تفضل إمتزاز صبغة SAF-O باعتبارها صبغة كاتيونية نتيجة لذلك ، قد تحدث التجاذبات الكهروستاتيكية بين سطح الطين سالب الشحنة جزئياً وصبغة SAF-O موجبة الشحنة. و من خلال (الشكل 7.IV) الذي يمثل تغيرات المردود بدلالة درجة حموضة الوسط، يظهر جليا أن قيم المردود تتغير و شكل طفيف جدا و غير معتبر ابتداء من القيمة 7. و عليه تمّ إختيار قيمة pH تساوي 8 لإستكمال باقي التجارب.

#### BET .6.2.IV

#### CEC .7.2.IV

#### 3.IV. دراسة تجارب الإمتزاز :

#### 1.3.IV. تحسين الشروط التجريبية للإمتزاز:

#### 1.1.3.IV. دراسة تأثير الكتلة على الإمتزاز:

تمت دراسة تأثير كتلة الطين الماز (0.02 غ) على مردود إزالة (SAF-O) للطين الطبيعي في الشروط التجريبية التالية : درجة حموضة المحلول الحرة 7.11، درجة الحرارة 293 كلفن، سرعة رج 120 دورة/دقيقة و وقت تلامس ابتدائي 120 دقيقة. تم إجراء تجارب الإمتزاز على حجم 100 مل من المحلول ذو تركيز ابتدائي 100 ملغ/ل. يوضح الشكل IV. 8 نتائج تغير مردود إزالة الصبغة بدلالة كتلة الطين. نلاحظ أن إزالة الصبغة زادت بشكل متناسب طرديا مع زيادة كتل الطين ثم تثبتت عند القيمتين 0.14 غ في حالة الطين الطبيعي ، ثم تبدأ قيم المردود في الثبات بعد هاته القيمة. يمكن تفسير الزيادة في مردود إزالة الصبغة مع زيادة كتلة الطين إلى توفر عدد كبير من مواقع الامتزاز الحرة على سطح الطين مما سمح بتثبيت المزيد من جزيئات (SAF-O) على سطح الطين [5].

يمكن أن تكون هذه الملاحظة ناتجة عن تجمعات جسيمات الطين في شكل تكتلات متفاوتة الحجم مما أدى حتميا إلى انخفاض مساحة السطح الفعالة للطين. لذلك، تم اختيار الكتل 0.14 غ من الطين الطبيعي لإستكمال باقي تجارب الإمتزاز.

## 2.3.IV. دراسة تأثير الأس الهيدروجيني على الامتزاز :

نلاحظ في الشكل الشكل IV. 9 زيادة امتزاز SAF-O بواسطة الطين الطبيعي بشكل طردي مع زيادة درجة الحموضة في المحلول. بإعتبار قيمة  $pH_{pzc}$  تساوي 7.32 فإن درجة حموضة الوسط يجب أن تكون أعلى من هذه القيمة لتفادي التنافس بين البروتونات و شوارد الصبغة الموجبة. و بإعتبار التغير غير المحسوس في نسبة مردود الإزالة في مجال درجة الحموضة من 8-12 فقد وقع إختيارنا على القيمة 8 لإستكمال باقي التجارب بالنسبة للطين الطبيعي. قد تكون القيمة المنخفضة لمردود الامتزاز عند الأس الهيدروجيني الحمضي بسبب زيادة تركيز أيونات  $H^+$  التي تتنافس مع كاتيونات صبغة SAF-O لمواقع الامتزاز. علاوة على ذلك ، عندما تكون  $pH_s < pH_{pzc} = 7.32$ ، يكون سطح الطين مشحونًا بشحنات موجبة ، وبالتالي ، قد يحدث التنافر بين كاتيونات SAF-O والبروتونات، و هو السبب الذي يقلل من سعة إمتزاز SAF-O. من ناحية أخرى ، مع زيادة الرقم الهيدروجيني للمحلول، يكتسب سطح الطين شحنات سالبة ليصبح ملائمًا بشكل متزايد لإمتزاز SAF-O بسبب قوى الجذب الكهروستاتيكية. نلاحظ أن إمتزاز SAF-O بقي ثابتًا تقريبًا مع زيادة درجة حموضة الوسط حتى القيمة 12 ، يمكن أن قد يكون هذا الثبات ناتجًا عن الإزالة الكاملة للمجموعة النشطة أي  $(COO^-)$ .

## 3.3.IV. دراسة تأثير زمن التلامس على الامتزاز :

يتم عرض بيانات الامتزاز لإزالة SAF-O بدلالة وقت التلامس بتركيزات مختلفة في الشكل 8.IV:

نلاحظ من خلال الشكل السابق أن عملية الامتزاز كانت سريعة في المرحلة الأولية ثم تصبح أبطأ تدريجيًا مع مرور الوقت. في المرحلة الأولى من عملية الامتزاز، تكون المواقع السطحية النشطة الشاغرة على سطح الطين متاحة بوفرة لإمتزاز جزيئات SAF-O، ثم مرور الوقت، يبدأ عدد المواقع الشاغرة في التناقص تدريجيا مما يؤدي حتما إلى تباطؤ العملية. ومع ذلك، أدت الزيادة في التركيز الأولي لـ SAF-O إلى زيادة قدرة امتزاز الطين. زادت كمية SAF-O الممتزة بواسطة الطين عند التوازن بشكل ملحوظ من 3.29 إلى 114.18 ملغ/غ عند التركيزين 10 و 200 ملغ/ل على الترتيب. يكمن هذا التأثير في القوة الدافعة المعززة للنقل الجماعي لجزيئات SAF-O نحو المسام النشطة داخل العمق الداخلي للطين عند تركيز كمية أولية أعلى. عند تركيز منخفض لـ SAF-O، و على الرغم من أن القوة الدافعة كانت أبطئ ، أدى امتزاز الكمية المحدودة من الصبغة بواسطة الطين إلى إنشاء حالة التوازن بشكل أسرع ومع ذلك ، عند وجود تركيز أعلى من SAF-O ، يتطلب تحقيق حالة التوازن وقتًا أطول لتحقيقه نظرًا لأن القوة الدافعة الأعلى سمحت لجزيئات SAF-O بالتغلغل بشكل أعمق في الداخل المسامي للمادة الممتزة [6].

يمثل المخطط الشكل 11.IV قيم الكمية الممتازة الأعظمية للطين. حيث نلاحظ من خلال الشكل أن قيم  $q_{max}$  الأعظمية للطين المعدل مرتفعة و يرجع ذلك إلى استعمال الملح الألكيلي ثلاثي الأمين كمادة معدلة حيث نشأ عن هذا التعديل إدخال عدة تحسينات على بنية الطين.

#### 4.3.IV دراسة ترموديناميكية الامتزاز :

تم اشتقاق المعلمات الديناميكية الحرارية لامتصاص SAF-O على الطين من البيانات التجريبية التي تم الحصول عليها عند 295، 303، 313 و 323 كلفن لاستنتاج الطبيعة والعوامل الديناميكية الحرارية لعملية الامتزاز. يتم حساب التغير القياسي في الطاقة الحرة ( $\Delta G^\circ$ ) وتغير المحتوى الحراري القياسي ( $\Delta H^\circ$ ) وتغير الأنتروبي القياسي ( $\Delta S^\circ$ ) المرتبط بعمليات الامتزاز باستخدام. تم حساب قيم  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  من ميل وتقاطع معادلة فانت هوف و التي تسمح لنا برسم المنحنى  $\ln(K_d) \ln(1/T)$ . الواردة في الشكل.... ويتم سرد القيم في الجدول ... يمكن أن نلاحظ أنه مع زيادة درجة حرارة الامتزاز ، زادت قيم  $K_d$  أيضًا ، مما يشير إلى أن سعة امتزاز SAF-O للطين زادت مع ارتفاع درجة الحرارة وهذا يشير إلى أن عملية الامتزاز كانت بطبيعتها ماصة للحرارة. دعت قيم  $\Delta G^\circ$  السالبة إلى أن عملية الامتزاز كانت تلقائية وأكثر ملائمة عند درجة حرارة منخفضة. أكدت القيمة الموجبة لـ ( $51.009 \Delta H^\circ \text{ KJ/mol}$ ) الطبيعة الماصة للحرارة لعملية الامتزاز وأظهرت القيمة الموجبة ( $184.82 \Delta S^\circ \text{ j/mol.K}$ ) زيادة العشوائية في السطح بيم المادة المازة و المادة الممتازة. إن قيمة  $\Delta H^\circ$  يوفر معلومات حول القوى التي تتحكم في عملية الامتزاز 49 .

#### 4.IV. دراسة الإمتزاز :

##### 1.4.IV. نماذج متساوي الحرارة :

يصف نموذج ايزوثرم Langmuir أن مواقع الإمتزاز في المازات متجانسة بشكل أساسي بناءً على افتراض أن الإمتزاز أحادي الطبقة يحدث في موقع امتزاز نشط بشكل موحد مع عدم وجود تفاعل بين جزيئات الإمتزاز على المواقع المجاورة<sup>[7]</sup>. تتمتع المادة المازة بقدرة إمتزاز محدودة حيث لا يمكن أن يحدث أي إمتزاز آخر بمجرد احتلال الجزيء للموقع ووصوله إلى نقطة تشبع التوازن. في المقابل، يعتمد نموذج ايزوثرم Freundlich على افتراض أن الإمتزاز يحدث على أسطح غير متجانسة مع توزيع غير منتظم لطاقة الإمتزاز. يستخدم هذا النموذج لوصف إمتزاز متعدد الطبقات مع التفاعل بين جزيئات الإمتزاز ولا يقتصر على تشكيل أحادي الطبقة لجزيئات المازة على مادة الامتزاز. يتم عرض الشكل الحسابي للدوال غير الخطية لنموذجي لونجمير و فروندليتس كما في الشكل الظاهر للطين بعد الإمتزاز.

من نموذج لانجمير ، يمكن ملاحظة أن  $R^2 = 0.85$  للطين وهو قريب نسبيًا من الوحدة ؛ هذا يدل على امتزاز جيد. يشير هذا إلى أن متساوي حرارة لانجمير قد يكون نموذجًا متساويًا للحرارة مناسبًا مقارنة بنموذج فراندليتش  $R^2 = 0.82$  للطين وهكذا تم استنتاج أن عملية الامتزاز الحيوي للطين تظهر امتزازًا حيويًا أحادي الطبقة. قيم موضحة في الجدول.

تم دراسة حركية الامتزاز لـ SAF-O على الطين باستخدام نموذج شبه الرتبة الأولى PFO وشبه الرتبة الثانية PSO لتحديد نسبة الامتزاز وتوضيح تفاعلات المادة المازة-الممتزة التي حدثت. تم تمثيل التوافق بين القيم التجريبية والقيم المتوقعة للنموذج بواسطة معامل التحديد ، قيم  $R^2$  في الجدول تم إنشاء نموذج PFO بناءً على التنبؤ بأن تغيير معدل امتزاز الصبغة مع مرور الوقت يتناسب مع الاختلاف في التركيز و مع مرور الوقت. وفي الوقت نفسه ، يعتمد PSO على افتراض أن خطوة تحديد المعدل لعملية الامتزاز قد تكون امتزازًا كيميائيًا يتضمن مشاركة أو تبادل الإلكترونات بين المادة المازة والممتزة [48]. تم حساب القيم الحركية لامتزاز SAF-O على الطين الطبيعي والمعدل من المنحنيات وتم جدولة النتائج في الجدول 4. توضح النتائج المقدمة أن القيم الحركية لامتزاز SAF-O كانت ملائمة بشكل أفضل بواسطة نموذج الدرجة شبه الثانية PSO بقيم  $R^2$  القريبة للوحدة للطين الطبيعي والطين المعدل في جميع التراكيز المدروسة. تشير هذه النتيجة إلى أن معدل امتزاز SAF-O على الطين الطبيعي و المعدل يتم التحكم به بعملية كيميائية تتضمن مشاركة الإلكترونات أو بواسطة القوى التساهمية من خلال تبادل الإلكترونات بين المادة المازة و الممتزة.

تم تطبيق نموذج الانتشار داخل الجسيمات لتحديد آليات الانتشار وتحديد خطوة الحد الممكنة لعملية الامتزاز و النتائج المتحصل عليها ممثلة في الشكل 16.IV من خلال الشكل يمكن ملاحظة أن عملية الانتشار تتم في مرحلتين أساسيتين: ، يحدث الامتزاز على السطح الخارجي أو الامتزاز الفوري في الخطوة الأولى و التي عادة ما تكون سريعة ؛ الخطوة الثانية هي خطوة الامتزاز التدريجي ، حيث يتم التحكم في الانتشار داخل الجسيمات. عادةً ما يعتمد الوقت المطلوب للخطوة الثانية على اختلافات النظام (بما في ذلك تركيز المادة المذابة ودرجة الحرارة وحجم الجسيمات المازة) ، والتي يصعب التنبؤ بها أو التحكم فيها. تكون هذه الخطوة عادة بطيئة لذا فهي الخطوة الحدية لعملية الانتشار.

مراجع الفصل

الرابع

- [1] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40(9) (1918) 1361–1403.
- [2] F. Gimbert, N. Morin-Crini, F. Renault, P.-M. Badot, G. Crini, Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based materials in a single component system: Error analysis, *J. Hazard Mater.*, 157(1) (2008) 34–46.
- [3] F.M. Machado, C.P. Bergmann, E.C. Lima, B. Royer, F.E. de Souza, I.M. Jauris, T. Calvete, S.B. Fagan, Adsorption of Reactive Blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: experiment and theory, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 11139–11153
- [4] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40(9) (1918) 1361–1403.
- [5] F. Gimbert, N. Morin-Crini, F. Renault, P.-M. Badot, G. Crini, Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based materials in a single component system: Error analysis, *J. Hazard Mater.*, 157(1) (2008) 34–46.
- [6] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, 57 (1906) 385–470.

[07] Mahesh, K. S., Chandrashekara, K. T., Rajashekar, N., & Jagannath, S. (2013). Physiological behaviour of few Cultivars of Paddy (*Oryza sativa* L.) during Seed Germination and early Growth, subjecting to distillery Effluent Stress. *Int Res J Biological Sci*, 2, 5-10.

[08] Rahman, M. A., Rayhan, M. Y. H., Chowdhury, M. A. H., Mohiuddin, K. M., & Chowdhury, M. A. K. (2018). Phytotoxic effect of synthetic dye effluents on seed germination and early growth of red amaranth. *Fundamental and Applied Agriculture*, 3(2), 480-490.

[09] Kumar, J., Hasan, W., & Rani, S. (2016). Plastic mulching based okra cultivation for moisture conservation: an innovative approach of farmer. *Natural Resou Manag Sustain Agric*, 90-92.

[10] Singh, P. K., Sharma, K. P., Kumar, S., & Sharma, S. (2007). Assessment of environmental contamination potential of distillery effluent using plant and animal bioassays. *Nature Environment and Pollution Technology*, 6(1), 63-74.

[11] Bray, C. M., Davison, P. A., Ashraf, M., & Taylor, R. (1989). Biochemical changes during osmopriming of leek seeds. *Annals of Botany*, 63(1), 185-193.

[12] Pandey, S. N., Nautiyal, B. D., & Sharma, C. P. (2008). Pollution level in distillery effluent and its phytotoxic effect on seed germination and early growth of maize and rice. *Journal of Environmental Biology*, 29(2), 267.

[13] Samuel, S., & Muthukkaruppan, S. M. (2011). Physico-chemical analysis of sugar mill effluent, contaminated soil and its effect on seed germination of paddy (*Oryza sativa* L.). *International Journal of Pharmaceutical & Biological Archives*, 2(5), 1469-1472.

[14] Öncel, I., Keleş, Y., & Üstün, A. S. (2000). Interactive effects of temperature and heavy metal stress on the growth and some biochemical compounds in wheat seedlings. *Environmental pollution*, 107(3), 315-320.

[15] Sarathchandra, U., Ghani, A., Waller, J., Burch, G., Sayer, S., Waipara, N., & Dexter, M. (2006). Impact of carbon-rich dairy factory effluent on growth of perennial ryegrass (*Lolium perenne*) and soil microorganisms. *European journal of soil biology*, 42(1), 13-22.

[16] Sundaramoorthy, P., Saravanan, S., Subramani, A., & Lakshmanachary, A. S. (2000). Toxicity effect of fertilizer factory effluent on seed germination and seedling growth of some agricultural crops. *Pollution Research*, 19(4), 529-533.

[17] Vaithiyanathan, T., & Sundaramoorthy, P. (2017). Analysis of sugar mill effluent and its influence on germination and growth of African marigold (*Tagetes erecta* L.). *Applied Water Science*, 7(8), 4715-4723.

[18] Augusthy, P. O., & Mani, A. S. (2001). Effect of rubber factory effluent on seed germination and seedling growth of *Vigna radiatus* L. *Journal of Environmental Biology*, 22(2), 137-139.

[19] Kumar, V. (2014). Sugar mill effluent utilization in the cultivation of maize (*Zea mays* L.) in two seasons. *Journal of waste management*, 2014.

[20] Suresh, B., Abraham, K., & Damodharam, T. (2014). Effect of sugar industry effluent on changes of growth and biochemical contents of *Capsicum annuum*. L. *Advances in Applied Science Research*, 5(5), 305-309.

[21] Wang, Q., Chen, L., He, L. Y., & Sheng, X. F. (2016). Increased biomass and reduced heavy metal accumulation of edible tissues of vegetable crops in the presence of plant growth-promoting *Neorhizobium*

huautlense T1-17 and biochar. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 228, 9-18.

[22] Mossor-Pietraszewska, T. (2001). Effect of aluminium on plant growth and metabolism. *Acta Biochimica Polonica*, 48(3), 673-686.

[23] Sridevi, R., & Manonmani, V. (2016). Influence of seed priming on physiological performance of foxtail, little and proso millets. *International Journal of Agricultural Science and Research*, 6(4), 179-186.

[24] Sikder, S., Hasan, M. A., & Hossain, M. S. (2009). Germination characteristics and mobilization of seed reserves in maize varieties as influenced by temperature regimes. *Journal of Agriculture & Rural Development*, 51-58.

[25] Adnan, U., Safdar, A., Treen, M. J., Ijaz, A., & Tareen, M. N. (2012). Effects of seed priming on the antioxidant enzymes activity of mungbean (*Vigna radiata*) seedlings. *Pakistan Journal of Nutrition*, 11(2), 140-144.

# خلاصة عامة

إن الطلب المتزايد في الآونة الأخيرة على طرق منخفضة التكلفة لتنقية المياه الملوثة الناتجة من مختلف الصناعات و خاصة تلك الملوثة بالأصبغة أصبح ضرورة ملحة.

تم تسليط الضوء في هذه الدراسة على مورد طبيعي مهمش وغير مستغل و الذي تملك الجزائر منه كميات ضخمة ألا وهو الطين ، و الذي يعتبر من أهم المواد المازة وأكثرها إستخداما لتنقية المياه الملوثة و إزالة الملوثات العضوية و اللاعضوية من المحاليل المائية و ذلك لخواصه الإمتزازية وتكلفته المنخفضة وكفائته العالية.

من خلال هذا البحث بالإضافة إلى إستعراض الدراسات السابقة ، تم إثبات إمكانية إستعمال إزالة صبغة Safranin O بواسطة الطين ، حيث أظهرت النتائج كفاءة عالية للإمتزاز وذلك من خلال قيم مردود الإزالة

✓ أظهرت نتائج نمذجة الإيزوتارم توافقا و معادلات فروندليتش ، لونجمير وتيمكن مع أفضلية التوافق ونموذج لونجمير بمعامل إنحدار

✓ أظهرت دراسة النمذجة الحركية توافق النتائج والنموذج الحركي من الرتبة شبه الثانية بمعامل إنحدار يساوي 1 ، كما أظهرت دراسة الإنتشار حدوث ظاهرة الإمتزاز وفق مرحلتين الأولى سريعة نسبيا و الثانية بطيئة إلى ثابتة.

✓ أظهرت نتائج النمذجة الحرارية أن الإمتزاز تلقائي وذو طبيعة فيزيائية بالنسبة للصبغة Saf-O بإعتبار القيمة السالبة للطاقة الحرة.

✓ تشير الأنتالبي الموجبة إلى أن الإمتزاز ماص للحرارة.

✓ تشير القيمة الموجبة للأنتروبي لصبغة Saf-O إلى الزيادة في مستوى عدم الإنتظام والفوضى في مكونات النظام المدروس ، والذي يحتمل إرتباطها بالتغيرات في تكوين الجزيئات وتغير سطح المادة المازة.

مما سبق يمكن أن نستخلص أن لطين منطقة بئر العائر بتبسة قدرة كبيرة على إمتزاز الملوثات العضوية ونتائج واعدة تمكنه من أن يكون مرشحا قويا من بين العديد من المواد المازة المذكورة في مختلف الأبحاث العلمية.

#### الآفاق المستقبلية :

✓ تطوير عمليات إستغلال الطين الطبيعي كونه موردا طبيعيا رخيص الثمن و متوفر و غير مكلف و له نتائج جيدة في إزالة الملوثات دون ضرر.

✓ تكثيف المصانع في معالجة الطين و إستغلاله مباشرة في إزالة أصباغ مياه المصانع.

## خلاصة عامة

---

- ✓ تحسين خصائص الطين و ذلك من خلال دراسة تغيير خصائصه الفيزيوكيميائية بواسطة تنشيطه بإستعمال مواد كيميائية مما يزيد في سطحه النوعي و بالتالي الزيادة في مردود الإمتزاز.
- ✓ كما نوصي بأن يأخذ هذا البحث بدراسة قدرة الطين على إزالة ملوثات عضوية أخرى أو معادن الثقيلة.