



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

رقم الترتيب:.....
رقم التسلسل:.....



مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة
تخصص: كيمياء عضوية
من إعداد:
عطيه جهاد
بوكي منال

الموضوع

تطبيق تقنية الامتزاز في إزالة صبغة ريمazol البرتقالي اللامع من
المحلول المائي

نوقشت يوم: 2023/05/20

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

جامعة الوادي	رئيسا	أستاذ محاضر(ب)	زيدان محمد
جامعة الوادي	ممتحنا	أستاذ محاضر(أ)	نغموش نصر صالح
جامعة الوادي	مؤطرا	أستاذ محاضر(أ)	عطية جمال

الموسم الجامعي: 2023/2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

محمد بن عبد الله

شكر وتقدير

الحمد لله حمدا يبلغني رضاه، والصلاة والسلام على عبده ورسوله محمد صلى الله عليه وسلم خير من إصطفاه وعلى أله وصحبه أجمعين .

لا يطيب لي وأنا أضع اللمسات الأخير لرسالتي ألا أن أشكر الله سبحانه على كرمه وفضله وإحسانه في

إتمام هذا العمل وأتقدم بالشكر الجزيل والثناء الجميل لأستاذي المشرف الأستاذ الدكتور جمال عطيه لاقتراحه موضوع البحث ولأرائهما التي أغنت محتواها العلمي ولما أحاطني به من توجيهات ونصائح وتشجيع في كتابة البحث، ودعمهما المتواصل لما كان له الأثر البالغ في الوصول إلى غايته، أسأل الله أن يجزيه عني خير جزاء مع تمنياتي له دوام الصحة والعطاء المستمر. كما أتقدم بخالص شكري للجنة المناقشة الدكتور زيدان محمد و الدكتور نغموش نصر صالح لقبولهم مناقشة هذا العمل وتقييمه . كما أتقدم بشكري وتقديري إلى عمادة كلية علوم الدقيقة ورئاسة قسم الكيمياء لما أبدوه من مساعدة في توفير متطلبات إنجاز هذه الرسالة وتوجيهاتهم السديدة خلال مدة البحث، كما أتقدم بوافر شكري إلى أساتذتي الأفاضل في قسم الكيمياء الذين لم يبخلوا علي بإرشاداتهم القيمة وفقهم الله جميعا. كما أتقدم بخالص شكري وتقديري إلى الدكتور عبد الله رغيوى في كلية العلوم والتكنولوجيا لدعمه المتواصل وتشجيعه ورعايته فهو منبع لا ينضب من العلم والمعرفة وفقه الله لكل خير وسدد خطاه.

كما أتقدم بالشكر إلى جميع زملائي وزميلاتي في مقاعد دراسة أسأل الله أن يسدد خطاكم ويوفقكم.

و وفاء وعرفان بالامتنان إلى أسرتي التي ساندتني وتحملت أعباء كثيرة من أجل أن توفر لي الجو

المناسب للدراسة والبحث.

وفي الختام ماكان لهذا البحث أن يتم لو لا عون الله سبحانه وتعالى فله الحمد أولا و أخيرا.

الإهداء

ما أجمل أن يجود المرء بأعلى ما لديه والأجمل أن يهدي
الغالي للأغلى.
هي ذي ثمرة جهدي أجنبيها اليوم هي هدية أهديتها إلى:
والدي الغالي حفظه الله.
أمي العزيزة أطال الله عمرها.
جميع أخواتي وأصدقائي
وإلى من ساندني في إنجاز هذا العمل.

عطيه جهاد

الإهداء

إلى من رباني طفلة صغيرة و حبه لي صافي السريرة أبي الحبيب
إلى التي نذرت شبابها من أجلي ومن أجل إخوتي من غير كلمات لا توفيتها حقها ولو كانت ملئ

البحر

أمي الحبيبة

إلى أفاق الأخوة والمحبة والرضى أخوتي (أحلام ، فايضة ، أية ، عبدالله، يوسف)

إلى رفيق دربي وسندي زوجي العزيز

إلى حبيبتي وأمي الثانية والددة زوجي

إلى روح أبي الثاني والد زوجي

إلى أخواتي التي لم تتجبهن أمي زينة، زهور، بسمة، شيماء، يوسف، قدور

إلى صديقات عمري سعدية، حفصة، مفيدة، مروة

إلى توأم الروح ونصفي الثاني جهاد ، زينب

إلى أساتذتي وكل من قدم لي يد العون والمساعدة

أهدي إليهم جميعا جهدي المتواضع.

بوكي منال

قائمة الأشكال

قائمة الأشكال

08	الشكل (1-I) : الإمتزاز الفيزيائي
08	الشكل (2-I) : الإمتزاز الكيميائي
10	الشكل (3-I) : رسم تخطيطي يوضح خطوات آلية الإمتزاز
12	الشكل (4-I) : إيزوتيرم الإمتزاز بتصنيف Giles
13	الشكل (5-I) : إيزوتارم الإمتزاز بتصنيف BET
17	الشكل (6-I) : مجالات وجود المذاب أثناء الإمتزاز
23	الشكل (7-I) : التصنيف العالمي لحجم المواد المكونة للتربة ب (mm)
24	الشكل (8-I) : طبقة رباعي السطوح
24	الشكل (9-I) : طبقة ثمانية السطوح
25	الشكل (10-I) : هيكل معدني من النوع 1/1 : حالة الكاولينت
27	الشكل (11-I) : هيكل من النوع المعدني 1/2 حالة illite
27	الشكل (12-I) : هيكل من النوع المعدني T-O-T-O حالة الكلوريت
50	الشكل (1-III) : الموقع الجغرافي لعينة الطين
52	الشكل (2-III) : خطوات المرحلة الأولى لتنقية الطين
53	الشكل (3-III) : خطوات المرحلة الثانية لتنقية الطين
55	الشكل (4-III) : خرز شيتوزان-طين (Chitosan-clay beads)
56	الشكل (5-III) : تقنية المجهر الإلكتروني الماسح MEB
57	الشكل (6-III) : مخطط توضيحي لمطياف الأشعة تحت الحمراء بتقنية تحويل فورييه FTIR
62	الشكل (7-III) : صور لبرنامج منهجية سطح الاستجابة (RSM)
69	الشكل (1-IV) : مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورية (FT-IR) للعينة الشيتوزان المحسن بالطين قبل (Before) و بعد (After) امتزاز صبغة RBO
70	الشكل (2-IV) : صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح (MEB) لعينة الشيتوزان المحسن بالطين قبل (A) وبعد (B) امتزاز صبغة RBO .
71	الشكل (3-IV) : تحليل EDS لعينة الشيتوزان المحسن بالطين قبل عملية الامتزاز

71	الشكل (4-IV) : تحليل EDS لعينة الشيتوزان المحسن بالطين بعد عملية الامتزاز
72	الشكل (5-IV) : دراسة شحنة السطح pH _{pzc} للشيتوزان المحسن بالطين
73	الشكل (6-IV) : ميكانيزم عملية الإمتزاز عند $pH > pH_{pzc}$ شيتوزان المحسن بالطين
73	الشكل (7-IV) : معايرة pH الشيتوزان المحسن بالطين لدراسة المواقع الفعالة
74	الشكل (8-IV) : طيف الإمتصاص للأشعة الكهرومغناطيسية (UV/Vis) لصبغة RBO
74	الشكل (9-IV) : المنحنى البياني لقيم الامتصاصية بدلالة التركيز من (5-50)mg/l لصبغة RBO
75	الشكل (10-IV) : المنحنى البياني لقيم الامتصاصية بدلالة التركيز من (50-100)mg/l لصبغة RBO
75	الشكل (11-IV) : المنحنى البياني لقيم الامتصاصية بدلالة التركيز من (100-150)mg/l لصبغة RBO
76	الشكل (12-IV) : المنحنى البياني لقيم الامتصاصية بدلالة التركيز من (150-200)mg/l لصبغة RBO
77	الشكل (13-IV) : الاحتمال الطبيعي بدلالة البواقي الخارجية المدروسة.
77	الشكل (14-IV) : العلاقة بين القيم الفعلية والمتوقعة لإزالة صبغة RBO.
78	الشكل (15-IV) : دراسة تأثير العوامل pH، Dose، أو Temperature على مردود إزالة صبغة RBO بواسطة BBD
79	الشكل (16-IV) : دراسة تأثير عاملين (Temperature و Time) على مردود إزالة صبغة RBO بواسطة BBD
80	الشكل (17-IV) : منحنى تغير التركيز بدلالة الزمن على الكمية الممتزة.
82	الشكل (18-IV) : منحنى تغير $\ln k_d$ بدلالة $1/T$ لامتزاز صبغة RBO بواسطة الشيتوزان المحسن بالطين
83	الشكل (19-IV) : منحنى تغير q_e بدلالة C_e لنماذج الإيزوتارم.

قائمة الجداول

قائمة الجداول

09	الجدول (1-I) : مقارنة بين الإمتزاز الفيزيائي والإمتزاز الكيميائي
39	الجدول (1-II) : تصنيف مجموعات الكروموفور و الإكسوكروم حسب الشدة
40	الجدول (2-II) : تصنيف الأصباغ كيميائيا
42	الجدول (3-II) : تصنيف الاصباغ حسب التطبيق
51	الجدول (1-III): الأجهزة والأدوات و المواد المستعملة
54	الجدول (2-III): الأجهزة والأدوات و المواد المستعملة
58	الجدول (3-III): الأجهزة والأدوات و المواد المستعملة
58	الجدول (4-III): الأجهزة والأدوات و المواد المستعملة
59	الجدول (5-III): الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة RBO
60	الجدول (6-III): الأجهزة والأدوات و المواد المستعملة
61	الجدول (7-III): المستويات التجريبية للعوامل المستقلة ورموزها في Box- Behnken.
62	الجدول (8-III): الأجهزة والأدوات و المواد المستعملة
64	الجدول (9-III): الأجهزة والأدوات و المواد المستعملة
72	الجدول (1-IV): نتائج EDS لعينة الشيتوزان المحسن بالطين قبل عملية الامتزاز
72	الجدول (2-IV): نتائج EDS لعينة الشيتوزان المحسن بالطين بعد عملية الامتزاز
83	الجدول (3-IV): نتائج العوامل الترموديناميكية لامتزاز صبغة RBO عند درجات حرارة مختلفة
84	الجدول (4-IV): نتائج الدراسة الحركية لامتزاز صبغة RBO بواسطة الشيتوزان المحسن بالطين
85	الجدول (5-IV): نتائج إيزوتارم الامتزاز صبغة RBO بواسطة الشيتوزان المحسن بالطين
86	الجدول (6-IV): مقارنة q_{max} لأصبغة مختلفة بواسطة شيتوزان

قائمة المختصرات

قائمة المختصرات

الرموز	المصطلح باللغة الأجنبية	المصطلح باللغة العربية
RBO	Remazol brilliant orange	ريمازول برتقالي لماع
ΔG°	Gibbs standard free energy variable	التغير في الطاقة الحرة لجيبس
ΔH°	Enthalpy	التغير في المحتوى الحراري
ΔS°	Entropy	التغير في الأنتروبي
Q_e	Quantity adsorbed in equilibrium	سعة الإمتزاز عند التوازن (mg/g)
Q_{max}	Maximum quantity adsorbed	سعة الإمتزاز العظمى (mg/g)
C_e	Equilibrium (final) concentration in solution	تركيز المادة الممتزة عند الاتزان
BET	BRUNAUER, EMMETT and TELLER	مقياس مساحة السطح
K_L	The Langmuir constant related to adsorption	ثابت التوازن ل langmuir التجريبي
K_f	Freundlich's constant related to adsorption	ثابت فراندليش
K_1	Adsorption rate constants for the pseudo first order	ثابت الحركية من الرتبة الشبه الأولى (min^{-1})
K_2	Adsorption rate constants for the pseudo second order	ثابت السرعة الحركية الرتبة الشبه الثانية (mg/g.min)
K_{int}	The distribution coefficient	ثابت الانتشار داخل الجسيمات ($\text{mg/g.min}^{1/2}$)
(T)	Tetrahedral	طبقات رباعي الوجوه
(O)	Octahedral	طبقات ثماني الوجوه
TO	The sheet consists of a tetrahedral layer and an octahedral layer	صفحة مكونة من طبقة رباعي الوجوه وأخرى ثمانية الوجوه
TOT	The sheet consists of two tetrahedral layers and one octahedral layer	صفحة مكونة من طبقتين رباعيات الوجوه تتوسطها طبقة ثماني الوجوه
TOTO	The sheet is made up of alternating T/O/T sheets and inter-foliar octahedral layers	صفحة مكونة من طبقتين رباعيات الوجوه بينهما طبقة من ثمانية الوجوه وأخرى تحتها
DRX	X-ray diffraction	حيود الأشعة السينية
IRFT	Fourier Transform Infrared	الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه
UV	Ultraviolet-visible spectroscopy	مطيافية الضوء المرئي وفوق البنفسجي
MEB	Scanning electron microscopy	المجهر الإلكتروني الماسح
BBD	Box Behnken Design	/

الفهرس

الفهرس

/	شكر وتقدير
/	الإهداء
I	قائمة الأشكال
IV	قائمة الجداول
VI	قائمة المختصرات
IX	الفهرس
XIII	الملخص
01	مقدمة
الجانب النظري	
الفصل الأول : عموميات حول الإمتزاز	
07	1.1.I. الامتزاز:
07	1.1.I. تعريف الامتزاز:
07	2.1.I. أنواع الامتزاز:
07	1.2.1.I. الامتزاز الفيزيائي:
08	2.2.1.I. الامتزاز الكيميائي:
09	3.1.I. آلية الامتزاز:
10	4.1.I. أهمية الإمتزاز:
12	5.1.I. العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز:
12	1.5.1.I. تصنيف Giles :
13	2.5.1.I. تصنيف I.U.P.A.C:
13	6.1.I. نماذج إيزوتارم الإمتزاز :
13	1.6.1.I. نموذج Langmuir :
14	2.6.1.I. نموذج Freundlich:
15	3.6.1.I. نموذج Temkin:

15	4.6.1.I نموذج (BRUNAUER. EMMETT. TELLER) BET:
16	7. 1.I حركية الامتزاز :
16	1.7.1.I النموذج الحركي شبه الرتبة الأولى Lagergren :
16	2.7.1.I النموذج الحركي شبه الرتبة الثانية :
16	3.7.1.I نموذج التشنت داخل الجزيئات :
17	8.1.I ترموديناميكية الإمتزاز :
18	9.1.I أهمية الإمتزاز:
19	10.1.I مجالات تطبيق الإمتزاز:
19	2.I بعض مواد الإمتزاز:
19	1.2.I الزيوليت :
20	2.2.I الأمونيا :
21	3.2.I التيتانيا TiO_2 :
21	4.2.I زركونيا ZrO_2 :
21	5.2.I السيلكا جل :
21	6.2.I الفحم المنشط :
23	7.2.I الطين:
23	1. 7.2.I بنية المعادن الطينية :
25	2. 7.2.I تصنيف الطين:
28	3. 7.2.I خصائص المعادن الطينية :
29	4. 7.2.I تنشيط الطين :
30	المراجع العربية
31	المراجع الأجنبية
الفصل الثاني : عموميات حول الأصبغة	
35	1.II تعريف التلوث البيئي :
35	2.II التلوث المائي :
35	3.II أنواع التلوث المائي :

35	1.3.II. التلوث الفيزيائي:
36	2.3.II. التلوث الكيميائي:
38	3.3.II. التلوث البيولوجي:
38	4.3.II. التلوث الطبيعي:
39	5.3.II. الأصباغ:
39	1. 5.3.II. تعريف الأصباغ:
40	2. 5.3.II. تصنيف الأصباغ:
43	3. 5.3.II. سميتها وأثارها على البيئة:
43	4. 5.3.II. طرق معالجة المياه :
45	المراجع العربية
46	المراجع الأجنبية
الجانب التطبيقي	
الفصل الثالث : الأجهزة والطرق	
50	1.III. وصف منطقة الدراسة:
50	1.1.III. الموقع الجغرافي:
50	2.1.III. الموقع الفلكي:
51	3.1.III. مكان أخذ العينة:
51	2.III. تصفية وتنقية الطين:
54	3.III. تحضير الشيتوزان المحسن بالطين:
55	4.III. تحديد خصائص الشيتوزان المحسن بالطين:
55	1.4.III. المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) :
56	2.4.III. مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورية (FTIR):
57	3.4.III. دراسة شحنة السطح pH _{pzc} :
58	4.4.III. دراسة المواقع الفعالة:
59	5.III. تحضير المحاليل :
60	1.5.III. تحضير المحلول الأم:

61	2.5.III. تحديد المنحنى الشاهد
61	6.III. النمذجة بمنهجية سطح الاستجابة (RSM):
62	7.III. دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز
62	1.7.III. دراسة تأثير التركيز:
63	2.7.III. دراسة تأثير درجة الحرارة:
65	المراجع العربية
66	المراجع الأجنبية
الفصل الرابع : الأجهزة والطرق	
69	1.IV. تحديد خصائص الشيتوزان المحسن بالطين:
69	1.1.IV. مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR):
70	2.1.IV. المجهر الإلكتروني الماسح (MEB/EDX):
72	3.1.IV. دراسة شحنة السطح (pHpzc):
73	4.1.IV. دراسة المواقع الفعالة:
73	2.IV. المعالجة :
73	1.2.IV. تحديد طول الموجة الأعظمي لصبغة RBO:
74	2.2.IV. تحديد المنحنى الشاهد:
76	3.2.IV. النمذجة بمنهجية سطح الاستجابة (RSM):
80	3.IV. دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز:
80	1.3.IV. دراسة تأثير التركيز:
81	2.3.IV. دراسة تأثير درجة الحرارة:
82	3.3.IV. حركية الامتزاز:
83	4.3.IV. إيزوتارم الامتزاز:
85	المراجع الأجنبية

الملخص

في هذا العمل البحثي ، تم تحضير خرز الشيتوزان-الطين (Cs-C) من الشيتوزان (Cs) والطين النقي (C) أقل من $2\mu\text{m}$ كمادة مازة لإزالة صبغة الريمازول برتقالي اللامع (RBO) من المحاليل. أظهرت نتائج الامتزاز أن (Cs-C25) ، كتلة 75% من (Cs) و 25% (C)، تم اختيارها كأفضل مادة مازة للصبغة (RBO)، تم تحليل بواسطة SEM ، EDX ، FTIR ، و pHpzc للتحقق من خصائص عينة Cs-C25. تم تطبيق منهج إحصائي يدعى تصميم Box-Behnken لدراسة متغيرات عملية الامتزاز (جرعة الماز ، و pH المحلول ، درجة الحرارة ووقت التلامس). تظهر النتائج المتحصل عليها أن أفضل إزالة RBO (86,96%) ، يمكن تحقيقها عن طريق (جرعة الماز 0.1g ، pH المحلول 4 ، درجة الحرارة 40°C ، ووقت التلامس 40min). في هذه الظروف المثالية ، وجد أن أقصى سعة امتصاص هي 340.5mg/g . وأفضل نموذج ايزوترم ونموذج حركي هو نموذج Freundlich ونموذج الحركي شبه الرتبة الثانية على التوالي. تم إستنتاج من العوامل الترموديناميكية أن عملية الامتزاز على المادة Cs-C25 ناشرة للحرارة وتلقائية ونوع الامتزاز فيزيائي. توفر هذه الدراسة مادة مازة جديدة وفعالة لمعالجة المياه بسبب قابليتها للاسترداد وكفاءتها العالية في إزالة ملوثات الصبغة العضوية.

الكلمات المفتاحية: شيتوزان، الطين، الريمازول برتقالي اللامع ، آلية الامتزاز، نماذج الإيزوترام.

Abstract:

In this Work ,Chitosan-clay beads (Cs-C) composites were prepared ,from chitosan (Cs) and Clay (C) less than $2\mu\text{m}$, as an adsorbent for removal of Remazol Brilliant Orange (RBO) from solutions . The adsorption results have shown that the (Cs-C25), 75% wt of (Cs) and 25% (C), was selected as the best adsorbent for RBO dye. SEM, EDX, FTIR, and pHpzc were implemented to investigate the feature Cs-C25 sample. A statistical approach called Box-Behnken design was applied to study the adsorption process variables (adsorbent dose, solution pH, temperature, and contact time). The obtained results show that the best RBO removal (86.96%) can be achieved by (adsorbent dose 0.1 g, solution pH 4, temperature 40°C , contact time 40 minutes). At these optimum conditions, the maximum adsorption capacity was found to be 340.5 mg/g . The best isotherm and kinetic models were Freundlich model and pseudo-second-order kinetic model, respectively. It was concluded from the thermodynamic factors that the adsorption process on material Cs-C25 is exothermic and spontaneous, and the type of adsorption is physical. This study provides a new and effective adsorbent for water remediation due to its recoverability and high efficiency in removing the organic dye pollutants

.Keywords: Chitosan، Clay; Remazol Brilliant Orange; Adsorption mechanism; Isotherm models

المقدمة

يعد الماء أحد الموارد الأساسية التي تعتمد عليها الكائنات الحية ، ويمكن للبشر استخدام 2.8% فقط من إجمالي محتوى الماء على الأرض [1]. ومع ذلك ، فإن الأنشطة البشرية ، مثل النفايات السائلة الصناعية ، والنفايات البشرية اليومية ، والزراعة ، وما إلى ذلك ، تصب العديد من المركبات الكيميائية الخطرة (النفايات العضوية وغير العضوية) في المياه ، مما يتسبب في تلوث شديد. حاليا ، المعادن الثقيلة والأصبغ العضوية هي الملوثات الرئيسية. تعتبر المعادن الثقيلة خطرة جدًا على جميع الكائنات الحية ، حيث تتسبب في تلف الأنظمة المائية والأعضاء البشرية ، بما في ذلك الكلى والرئتين والأنف والجلد والجهاز العصبي المركزي والدماغ والجهاز الهضمي [2]. بالنسبة للأصبغ العضوية ، فإن أقل من 1 جزء في المليون من الأصبغ يمكن أن يؤثر على قابلية الذوبان في الغاز وشفافية المسطحات المائية [3]. ومما زاد الطين بلة ، أن هذه الملوثات الكيميائية لا يمكن أن تتحلل بطبيعتها بسبب تركيبها المعقد والمستقر ، مما يشكل تهديدًا طويل الأمد للبيئة وصحة الإنسان [4].

بذلت جهود إزالة أيونات المعادن الثقيلة والأصبغ العضوية من الماء على نطاق واسع حتى الآن. بالمقارنة مع الطرق التقليدية (التلبد - الترسيب ، التحفيز الضوئي ، الأكسدة المختزلة ، استخلاص المذيبات والتفاعل الكهروكيميائي) [5] ، تعتبر طرق الامتزاز فعالة واقتصادية وودية. وفقًا لقاعدة بيانات Web of Science ، حيث تعتبر أفضل طريقة لمعالجة المياه بسبب التكلفة المنخفضة والكفاءة العالية وكونها بسيطة من حيث التشغيل ومع ذلك فإن اختيار المميزات يعتمد على أسباب اقتصادية وعملية، كما وجد أن الطين مادة طبيعية بتكلفة منخفضة تستخدم كمميزات، 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 السمكيت الطبيعي استعمل في إزالة صبغة الليشمان من المحاليل المائية [8]. حيث قام Lotfi Monia et al سنة 2018 بإزالة الصبغة الكاثيونية أزرق الميثيالن من المحاليل المائية باستخدام طين الكاولين الخام من منطقة الجزائر [9]، وقام العالم Natiela al et caponi سنة 2016 بإزالة صبغة الملكيت الأخضر بواسطة عينة طين الكاولين من البرازيل [10].

ومنه تبين لنا أن لطين أهمية بالغة في الحفاظ على الثروة الثمينة التي هي أساس الحياة وهي المياه التي تتدهور بمرور الزمن بالملوثات.

في هذا الموضوع سوف نتطرق لدراسة الطين لمنطقة الجلفة وإكتشاف مدى نجاعته في إزالة الأصبغة حيث يعتبر الهدف الأساسي لهاته الدراسة هو استغلال مورد هام من مواردنا الطبيعية وأن يكون لهذا الموضوع أبعاد تقنية وصناعية واقتصادية.

تم الإعتماد في هذه الدراسة على تقنية الإمتزاز.

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

الجزء النظري:

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

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

الجزء التطبيقي:

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

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

المراجع العربية

[7] - ج. عطية، (2018)، إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي باستخدام المعادن الطينية، شهادة دكتوراه، جامعة قاصدي مرباح.

- [1] J. Yang, X. Chen, J. Zhang, Y. Wang, H. Wen, J. Xie,(2021),Role of chitosan-based hydrogels in pollutants adsorption and freshwater harvesting: a critical review, *Int. J. Biol. Macromol.*, 189 , pp. 53-64.
- [2]S. Perumal, R. Atchudan, T.N.J.I. Edison, R.S. Babu, P. Karpagavinayagam, C. Vedhi,(2021),A short review on recent advances of hydrogel-based adsorbents for heavy metal ions *Metals*, 11 , p. 864
- [3] A.G. Pereira, F.H. Rodrigues, A.T. Paulino, A.F. Martins, A.R. Fajardo, (2021), Recent advances on composite hydrogels designed for the remediation of dye-contaminated water and wastewater: a review *J. Clean. Prod.*, 284 , Article 124703.
- [4]- V. Van Tran, D. Park, Y.-C. Lee,(2018), Hydrogel applications for adsorption of contaminants in water and wastewater treatment, *Environ. Sci. Pollut. Control Ser.*, 25 , pp. 24569-24599.
- [5]- H. Zhu, S. Chen, H. Duan, J. He, Y. Luo,(2023) ,Removal of anionic and cationic dyes using porous chitosan/carboxymethyl cellulose-PEG hydrogels: optimization, adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies,*Int. J. Biol. Macromol.* , Article 123213.
- [6]- S.Zen et al ,(2014), Adsorption of tannery anionic dyes by modified kaolin from aqueous solution, *Desalination and water treatment*, pp 1-9.
- [8]- R.A.Harez et al, (2017) ,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.
- [9]- L.Mouni et al, (2018), of methylene blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies, *Applied clay Science* 153, pp38-45.

[10]- N. Caponi et al, (2017),Use of Brazilian kaolin as a potential Low-cost adsorbent for the removal of Malachite Green from colored effluents, Materials Research,pp 14-22.

الجانب النظري

الفصل الأول:
عموميات حول
الامتاز

1.1. الامتزاز:**1.1.1. تعريف الامتزاز :**

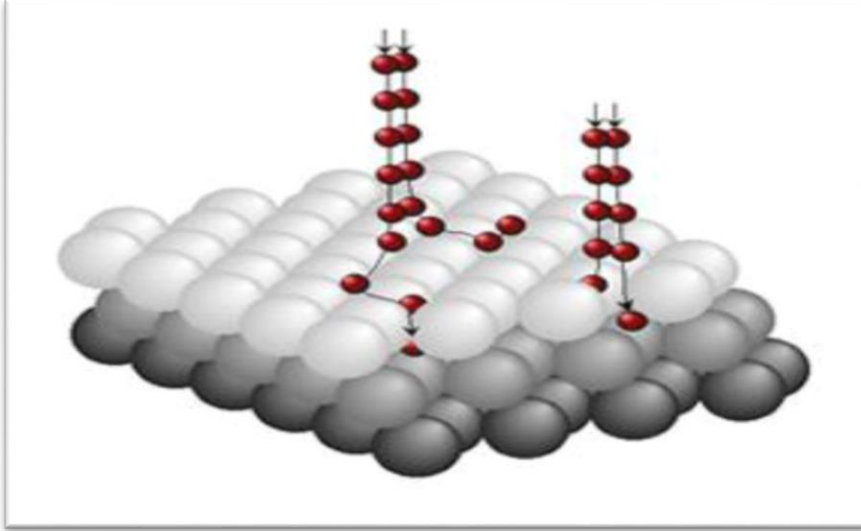
هو عبارة عن ظاهرة فيزيو كيميائية تحدث بتجمع مادة معينة تكون سائلة أو غازية يطلق عليها اسم المادة الممتزة Absorbate على سطح مادة صلبة يطلق عليها اسم المادة المازة Absorbant ، ويكون تجمع المادة الممتزة على شكل ذرات أو جزيئات أو أيونات [1] .

2.1.1. أنواع الامتزاز:

أشارت العديد من الدراسات إلى أن عملية الإمتزاز يمكن تقسيمها إلى نوعين، فعند اقتراب المادة الممتزة من السطح الماز تتم عملية الإمتزاز بالإعتماد على طبيعة المادة الممتزة والسطح الماز وكذلك حرارة عملية الإمتزاز. فإذا حدث الارتباط بين الجزيئات بروابط ضعيفة متمثلة بقوى فاندرفالز يدعى الإمتزاز الفيزيائي، وإذا كان الارتباط بين الجزيئات بقوى كيميائية قوية يدعى الإمتزاز الكيميائي [2].

1.2.1.1. الامتزاز الفيزيائي:

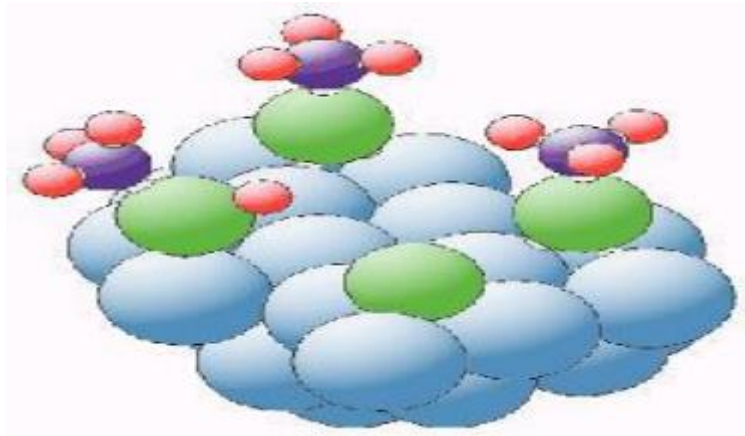
الإمتزاز الفيزيائي أو الطبيعي (adsorption Physical) (Physisorption) [3-4] ويدعى هذا النوع أيضا إمتزاز فاندرفالز (Ven der waals adsorption) [5] وهو عبارة عن قوى فيزيائية ضعيفة أو قوى تجاذب طبيعية تحدث بين السطح الماز وبين الذرات أو الأيونات التي تمتز على السطح، الجزيئية أو ذرة التي يتم امتزازها على سطح الماز لا ترتبط بالسطح الماز ارتباطا كيميائيا لكن تشغل مساحة محددة من السطح ، وهذه المساحة تعتمد على حجم الجزيئات أو الذرات أو الأيونات الممتزة ، لذلك الإمتزاز الفيزيائي لا يتميز بأي خصوصية أي غير انتقائي، و ذلك يفيد في إيجاد المساحة الفعلية للسطح الماز [6] الذي حدث عليه الإمتزاز. كما أن الإمتزاز الفيزيائي له طاقة لا تتجاوز ال (40KJ/Mol)، وطاقة تنشيطه تكون قليلة، ويحدث الإمتزاز الفيزيائي بكفاءة عند درجة حرارة اعتيادية، والسطح قد يكون أحادي الطبقة أو متعدد الطبقات على السطح الماز ، أي يكون أحادي الجزيئة أو أحادي الطبقة (Mono- Layer) أو يكون متعدد الطبقات أو الجزيئات (Multi-Layer)، كما في الشكل (1-I).



الشكل (1-I) : الإمتزاز الفيزيائي [7]

2.2.1.I. الامتزاز الكيميائي:

يدعى بالإمتزاز الكيميائي (Chemisorption) وذلك لأن السطوح فيه تميل إلى تكوين أوصار تساهمية أو كيميائية أو أيونية أو تناسقية أو خليط منها مع الجزيئات والذرات والأيونات للمادة التي يتم امتزازها [8] ، و تحدث هذه العملية بشكل كبير على سطح المادة الصلبة ، وهذا النوع من الإمتزاز يعد الخطوة الأولى للتفاعل الكيميائي لذلك فإنه يحتاج إلى طاقة تنشيط عالية. يحدث الإمتزاز الكيميائي على سطح معين عند ظروف معينة أو مناسبة من درجة حرارة وضغط، لذلك يمتاز هذا النوع من الإمتزاز بالانتقائية ، المحتوى الحراري للإمتزاز الكيميائي عالية وتكون أعلى بكثير من الإمتزاز الفيزيائي، إذ تكون حوالي (80kJ/Mol) [9]، وعند تكوين طبقة أحادية على السطح الماز ينتهي الإمتزاز الكيميائي. كما في الشكل (2-I) .



شكل (2-I) : الإمتزاز الكيميائي [10]

في دراسة الإمتزاز بغض النظر عن تطبيقه يجب معرفة طبيعة هذا الإمتزاز ، سواء كان فيزيائي أو إمتزاز كيميائي ، أو في بعض الحالات كلاهما ، في الجدول أدناه نلخص الفرق بين نوعي الإمتزاز.

الجدول (1-I) مقارنة بين الإمتزاز الفيزيائي والإمتزاز الكيميائي [11-6-7-8]

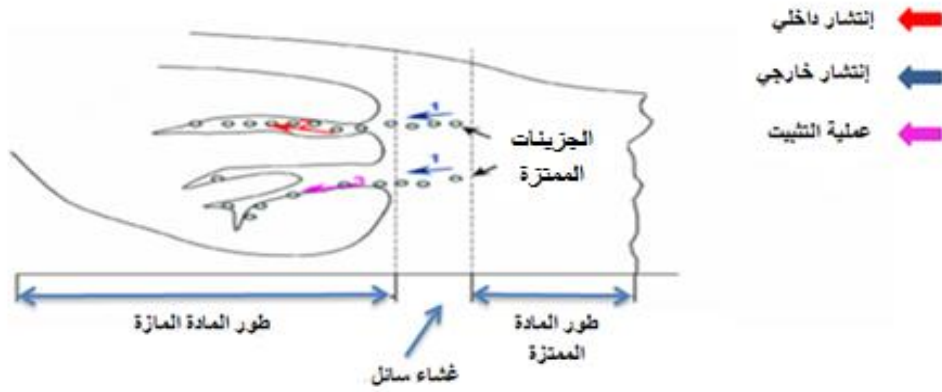
الخصائص	الإمتزاز الفيزيائي	الإمتزاز الكيميائي
طبيعة الروابط	روابط فاندر فالس	روابط كيميائية
عدد الطبقات المتشكلة	تتكون عدة طبقات على السطح	تتكون طبقة واحدة على السطح
الخصوصية	عملية غير انتقائية	عملية انتقائية
حركية الإمتزاز	سريع عكسي	بطيء عكسي
حرارة الإمتزاز	أقل من 10Kcal/mol	أكثر من 10Kcal/mol
الإمتزاز	سهل	صعب
الطاقة المطبقة	ضعيفة	قوية
درجة حرارة العملية	منخفضة نسبيا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة	مرتفعة جدا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة

3.1.I. آلية الامتزاز:

الامتزاز هو تقنية مطبقة في عدة مجالات ، بما في ذلك إزالة الصبغات من المحاليل المائية ، عندما يتم إمتزاز نوع كيميائي ، مثل جزيء الملوث ، من محلول مائي ، يكون الانتقال من الطور السائل سطح المادة الصلبة ، تحدث هذه العملية وفقاً للمراحل التالية [12-13] :

- انتشار المادة الممتزة من الطور السائل إلى الخارجي إلى المنطقة القريبة من سطح المادة المازة وهي مرحلة سريعة جد.
- انتشار خارجي للحبيبات من المواد أي انتقال المادة الممتزة من خلال غشاء سائل نحو سطح المادة المازة وهي مرحلة سريعة.

- تقال داخلي للحبيبات من المواد أي انتقال المادة داخل البنية المسامية للسطح الخارجي للحبيبات نحو المواقع النشطة وهي مرحلة بطيئة.
- ظاهرة الامتزاز في اتصال مع المواقع النشطة وهي مرحلة سريعة جدا [14].



الشكل (I-3) : رسم تخطيطي يوضح خطوات آلية الإمتزاز [15].

4.1.I. أهمية الإمتزاز:

تعتمد عملية الإمتزاز على العديد من العوامل أهمها :

➤ طبيعة الماز [16] :

يصنف الماز كالتالي :

- الماز غير القطبي: لديه أكثر ألفة مع المواد غير القطبية كالكربون، الغرافيت، الطال . وغيرها.
- الماز القطبي : يتم تثبيت الكاتيونات أو الأنيونات على حسب شحنة سطح الماز: حيث يكون الإمتزاز في هذه الحالة انتقائي كهلام السيليكا، الطين.
- تأثير الممتز: تأثر الإمتزاز أيضاً بالشكل الكيميائي للمذاب ، بما في ذلك المركبات العطرية. ويكون تأثير الامتزاز أفضل مقارنة بالمركبات الأليفاتية التي لها نفس عدد ذرات الكربون. بالإضافة إلى أن المركبات التي تحتوي على المجموعة الهيدروكسيد تقلل من الامتصاص [16] .
- أبعاد المسامات: بعد المسامات جد مهم أثناء امتزاز الأجسام المنحلة مقارنة بالغازية، وذلك لأن أبعاد الجسيمات المنحلة تستطيع أن تتغير في حدود واسعة مقارنة بأبعاد الجسيمات الغازية و تلعب المسامية دورا هاما في الإمتزاز في المركبات العضوية العطرية، كما يتميز الكربون صغير المسام بقدرته امتزاز أفضل من الكربون كبير المسام في حالة جزيء ضخم [17].

- **درجة الحرارة :** تعتبر عملية الامتزاز بشكل عام عملية طاردة للحرارة ، لذلك كلما انخفضت درجة الحرارة ، كان ذلك أفضل في الامتزاز الفيزيائي ، وزيادتها في الامتزاز الكيميائي ، لأن الامتزاز له علاقة كبيرة بالدرجة الحرارة [18].
- **تأثير التركيز:** بصورة عامة تزداد كمية المادة الممتزة من المحلول بزيادة تركيزها، وفي بعض الحالات تتوقف عملية الامتزاز عندما تتكون طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح إلا أنه قد يستمر في حالات أخرى ليكون عدة طبقات من المادة الممتزة على سطح المادة المازة، وعندها تكون كمية المادة الممتزة أكبر من الامتزاز أحادي الطبقة. إن الشكل الذي يوضح العلاقة بين كمية المادة الممتزة وتركيز الاتزان يسمى ايزوثيرم الامتزاز، ومن شكل ايزوثيرم نستطيع التنبؤ بعلاقة كمية الامتزاز مع تركيز المادة الممتزة في المحلول. [19]
- **وقت الإتصال:** بما أن الإمتزاز هو عملية نقل الملوثات من السائل إلى الصلب فلا بد من تحديد الوقت اللازم للتوازن وتحديد طبيعة الإيزوثيرم، فالوقت اللازم هو العامل الرئيسي للتحديد [20]
- **تأثير المذيب:** يؤثر المذيب في سلوك عملية الامتزاز من خلال تداخله مع المذاب في المحلول، وكلما كانت المادة قليلة الذوبان في المذيب تزداد قوة امتزازها على سطح المادة المازة وينتدخال المذيب مع السطح الماز، ويعتمد التداخل على التركيب الكيميائي لكليهما، وينتدخال المذيب أيضا مع المادة المذابة في الطبقة الممتزة على السطح الماز [19].
- **تأثير درجة الحموضة :** pH درجة الحموضة لها تأثير كبير على خصائص الامتزاز وفي معظم الحالات يتم الحصول على أفضل النتائج في أدنى قيمة للـ pH ، هذه الخاصية تنطبق بشكل خاص على امتزاز المواد الحمضية [17].
- **تأثير الدالة الحامضية:** يختلف تأثير الدالة الحامضية في سعة الامتزاز باختلاف السطوح المازة وطبيعة المادة الممتزة، حيث أن تغيرات الدالة الحامضية التي تؤدي إلى زيادة ذوبانية المادة الممتزة في المحلول تقلل من كمية الامتزاز بالعكس من التغيرات التي تؤدي إلى تقليل ذوبانية الجزيئات الممتزة، كما أنه في حالة السطوح الحاوية على مواقع مستقطبة أو مشحونة فإن كمية الامتزاز تزداد إذا اكتسب السطح شحنة مخالفة لشحنة الدقائق الممتزة من خلال تأثير الحامضية، وبالعكس تقل كمية الامتزاز إذا اكتسب السطح أو الدقائق الممتزة شحنة متشابهة [19].

➤ تأثير سرعة التحريك: هذا العامل يساعد في زيادة توزيع المادة على سطح الماز، والحصول على أعلى قيمة للإمتزاز [21]

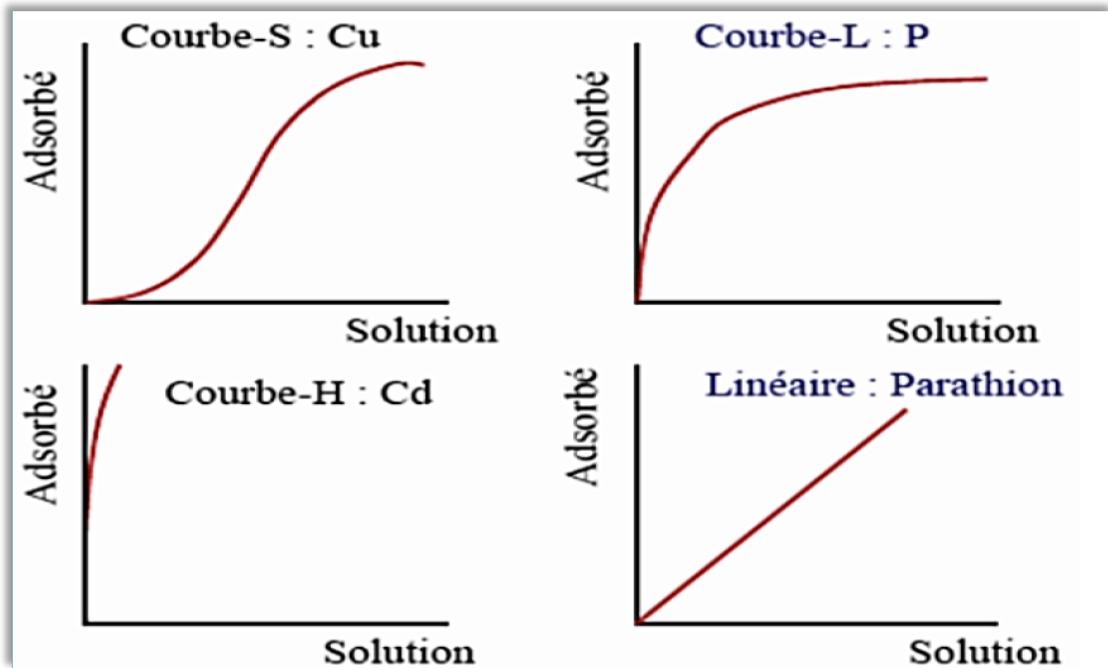
5.1.I. العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز:

نجد من أشهر تصنيفات إيزوتيرم الإمتزاز عند درجات الحرارة المتساوية ما يلي:

1.5.1.I. تصنيف Giles :

ان رسم العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح ما مقابل تركيز هذه المادة عند الاتزان مع ثبات درجة الحرارة يعطي منحنى يطلق عليه إيزوثرام الامتزاز. في سنة 1974 اقترح العالم Giles وآخرون معه تصنيف الإمتزاز متساوي الحرارة في محلول مائي، حيث صنفه إلى أربع أنواع وهي:

- ✓ **الصف S:** يشير الصف S إلى أن المذيب قد يعاني امتزازا شديدا على السطح الماز ويكون توجه الجزيئات الممتزة فيه بشكل عمودي أو مائل على السطح الماز.
- ✓ **الصف L:** يكون توجه الجزيئات الممتزة في الصف L بصورة أفقية على السطح كما أن الامتزاز يكون احادي الطبقة.
- ✓ **الصف H:** يلاحظ الصف H في المحاليل المخففة جدا وكذلك عند امتزاز جزيئات كبيرة مثل البوليرمات.
- ✓ **الصف C:** يشير الصف C إلى حصول امتزاز كيميائي اذ يوجد في هذا الصف حاجز ثابت بين المادة الممتزة من جهة وبين المحلول مع السطح الماز من جهة أخرى.



الشكل (4-I) إيزوتيرم الإمتزاز بتصنيف Giles [23]

2.5.1.I. تصنيف I.U.P.A.C:

إيزوتيرم الامتزاز هو عبارة عن اختلاف كمية الصبغة الممتزة Q_e (g/mg) ، على السطح الصلب بتركيز C_e =(mg/l) ، عند التوازن $Q_e=f(C_e)$ [24] .

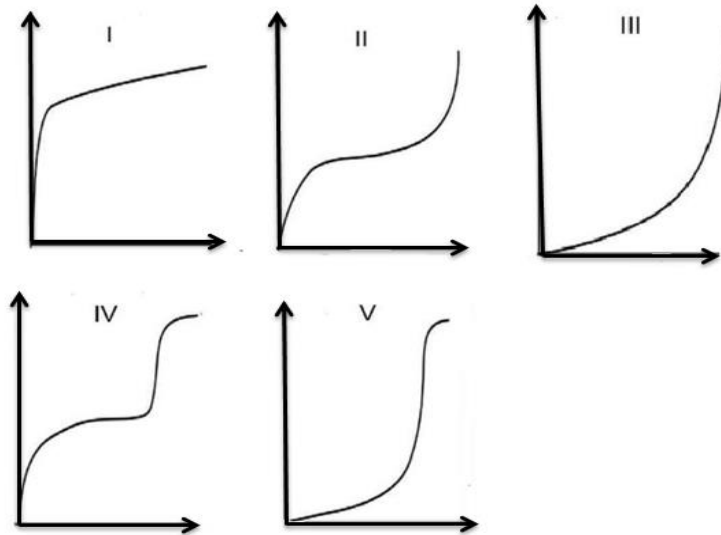
تم تطوير عدد كبير من حالات إيزوتيرم الامتزاز من قبل عدة باحثين هم Brenaue ، Emmet ، ، Taller سنة 1938 ومن هنا جاء اسم التصنيف BET نسبة إلى الباحثين، حيث تم اقتراح هذه الدراسة لأول مرة في مرحلة الغاز ثم تم تطويرها إلى مرحلة السائل. صنفت إلى ستة أنواع :

❖ النوع I : يطبق مع المواد الصلبة غير المسامية أو الدقيقة أي مسام قطره اقل من $20A^\circ$ ، وهو عبارة عن امتزاز أحادي الطبقة.

❖ النوع II و III : يطبق مع المواد الصلبة ذو قطر مسام أكبر من $500A^\circ$ ، أي مسامات كبيرة وهي عبارة عن امتزاز متعدد الطبقات.

❖ النوع IV و V : يطبق مع المواد الصلبة ذات قطر مسام يتراوح بين $20A^\circ$ و $500A^\circ$ كما يدل على وجود تباطؤ الامتزاز عند وجود مسامات يتكاثف بها البخار التي تشكل انحناء قوي .

❖ النوع VI : امتزاز متعدد الطبقات على سطح غير مسامي ومتجانس.



الشكل (I-5) : إيزوتارم الامتزاز بتصنيف BET [24]

6.1.I. نماذج إيزوتارم الامتزاز :

1. 6. 1.I. نموذج Langmuir :

وهي نظرية أساسية اقترحها Langmuir سنة 1918 ، امتزاز المذاب على المادة الصلبة [25] ، وهو نموذج بسيط يعتمد على الفرضيات التالية:

- السطوح تكون متجانسة طاقيًا.
 - فعالية موقع معين لا تتأثر بالمواقع المجاورة.
 - مركبات الممتزة لا تتفاعل فيما بينها.
 - 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.
- تكتب معادلة Langmuir كما يلي:

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

حيث

- K_L : ثابت توازن Langmuir يعبر عنه بوحدة (mg/L) ويسمى أيضا $1/b$.
 - Q_m : سعة العظمى للإمتزاز (g/mg).
 - C_e : تركيز المادة الممتزة عند التوازن في المحلول (L/mg).
 - Q_m : كمية المادة الممتزة عند التوازن لكل 1g من الماز (mg/g)[26].
- هذا النموذج مميز بمعامل اتزان R :

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

$R_L = 0$: تفاعل غير عكوس.

$1 > R_L > 0$: تفاعل ملائم تيرموديناميكا

$R_L = 1$: إمتزاز خطي.

$R_L > 1$: التفاعل غير ملائم تيرموديناميكا.[27]

1.1.6.2. نموذج Freundlich:

هذا النموذج اقترح سنة 1924، يشير إلى سطح غير متجانس أين المواقع النشطة متكافئة طاقيًا، إمكانية التجاذب بين الجزيئات الممتزة لا تؤدي إلى التنبؤ بالحدود العظمى للإمتزاز، هذا النموذج قليل النجاعة بالنسبة للتراكيز الكبيرة [28]، تعطى المعادلة لهذا النموذج كما يلي :

$$\dots\dots(3-I)q_e = K_f C_e^{1/n}$$

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[29].

حيث تتعلق K_f بسعة الإمتزاز بينما $1/n$ تتعلق بكثافته عند:
 $n=$ يكون الامتزاز خطي أي لا يوجد تفاعل بين الأنواع الممتزة
 $1/n < 1$: يكون الإمتزاز جيد أي تظهر مواقع إمتزاز جديدة.
 $1/n > 1$: يكون الإمتزاز غير جيد أي روابط إمتزاز ضعيفة.

1.1. 3.6. نموذج تيمكين Temkin:

يوضح النموذج أن حرارة الامتزاز تختلف خطيًا مع درجة التداخل [27] ، حيث يكون هذا الاختلاف إما بالنسبة :

- اختلاف يتعلق بتجانس السطح.

- تفاعل بين الجزيئات جانبيا.

وتكون معادلته كالتالي :

$$.....(4-I)q_e = B_t \ln K_t + B_t \ln C_e$$

حيث : $\beta = RT/b$

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

T : درجة الحرارة (K) .

B_t : ثابت Temkin متعلق بحرارة الإمتزاز(J/Mol).

K_t : ثابت التوازن الموافق لاقصى طاقة رابطة (L/g). [27-22].

يتم تحديد هذه الثوابت انطلاقا من تقاطع q_e مع $\ln C_e$

1.1. 4.6.1. نموذج (BRUNAUER. EMMETT. TELLER) BET:

اقترح هذا النموذج سنة 1938 الذي يستند على الفرضيات التالية [30] :

✓ تثبيت عدة طبقات متتالية من الجزيئات على المادة الممتزة.

✓ توزيع مواقع الإمتزاز على سطح الممتزات بالتساوي.

✓ كل موقع حر عن الموقع المجاور.

حيث معادلة هذا النموذج كالتالي:

$$.....(5-I) \frac{C_t}{q_t(C_0 - C_t)} = \frac{1}{q_m K} + \frac{K-1}{q_m K} \left[\frac{C_t}{C_0} \right]$$

حيث:

q_t : قدرة الإستبقاء في الزمن.

q_m : قدرة الإحتفاظ الجزيئي.

C_t : التركيز عند زمن معين .

C_0 : التركيز الابتدائي [29].

1.1.7. حركية الامتزاز:

عدة نماذج يمكن استعمالها للتعبير عن ثوابت سرعة المذاب على الصلب. [31]

1.1.7.1. النموذج الحركي شبه الرتبة الأولى Lagergren :

اقترح العالم (Lagergren) نموذجا حركيا شبه الرتبة الأولى معادلته من الشكل التالي :

$$\dots\dots(6-I) \frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

K_1 : ثابت السرعة الحركية شبه الرتبة الأولى (min^{-1}).

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

q_t : كمية الممتزة عند التوازن (mg/g).

وبادخال اللوغاريتم النيبيري للعلاقة (6-I) وبتطبيق شروط محدد $q_t = 0$ عند $t=0$ و

$q_t = q_t$ عند $t=t$ تصبح المعادلة كالتالي :

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

1.1.7.2. النموذج الحركي شبه الرتبة الثانية:

سرعة تفاعل الرتبة الثانية متعلق بالكمية الممتزة على السطح الماز والكمية الممتزة عند

التوازن. حركية شبه الرتبة الثانية تكتب بالعلاقة التالية :

$$\dots\dots(7-I) \frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$$

K_2 : ثابت سرعة الإمتزاز لنموذج شبه الرتبة الثانية (g/mg min).

q_e : كمية الإمتزاز عند التوازن.

q_t : كمية الإمتزاز عند اللحظة t .

وبتكامل العلاقة (7-I) ومع تطبيق شروط معينة عند $t=0$ و $q_t = q_t$ عند $t=t$ تصبح

المعادلة كالتالي :

$$\dots\dots(8-I) \frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

1.1.7.3. نموذج التشتت داخل الجزيئات :

عموما عملية الإمتزاز بواسطة المواد الصلبة المسامية تتم في أربع مراحل [32] كما يلي:

- نقل المذاب من المحلول إلى الطبقة المحيطة بالجسيم أي الحدودية، هذه المرحلة تتأثر بسرعة التحريك.
- نقل المادة المذابة من الطبقة الحدودية إلى السطح الماز.

- نقل المذاب إلى المواقع الممتزة، تتأثر هذه المرحلة بحجم الجزيئات ودرجة الحرارة.
- التفاعلات بين جزيئات المذاب والمواقع النشطة على السطح، تتأثر هاته المرحلة بدرجة الحرارة.

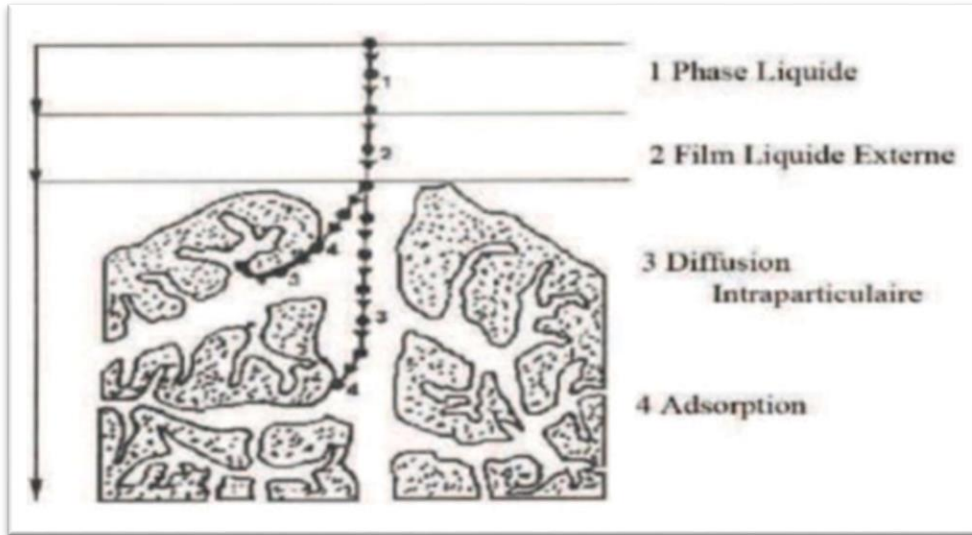
تستند المقالات التي تشير إلى النهج الحركي لإنتشار داخل الجسيمات بصفة عامة على عمل Weber و Morris سنة 1963 حول امتزاز المركبات العطرية البسيطة على الكربون المنشط، حيث تبين أن التركيز الممتز هو دالة خطية للجذر التربيعي لزمن الإتصال.

$t^{1/2}$ يكون ميله مساوي لثابت السرعة K_{int} معادلته من الشكل التالي :

$$..... (9-I)q_t = K_{int}t^{1/2}$$

K_{int} : ثابت الانتشار داخل الجسيمات في $(mg/g \cdot min^{1/2})$ يستنتج من ميل الجزئ

الخطي من المعادلة التي تعبر عن هذا النموذج. [29]



الشكل (6-I) : مجالات وجود المذاب اثناء الامتزاز.

8.1.I. ترموديناميكية الامتزاز:

تعتبر الدراسة الترموديناميكية لعملية الامتزاز مهمة جدا لفهم أو تحديد نوع الامتزاز الحاصل إن كان كيميائيا أو فيزيائيا، وأيضا تعكس الدراسة الديناميكية الحرارية الجدوى والطبيعة التلقائية لعملية 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 الأنتالبي الذي يعبر عن طاقة التفاعل بين الجزيئات و سطح 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 الأنتالبي. يتطور نظام الديناميكا الحرارية بشكل تلقائي نحو مستوى طاقة أقل، لكي يتحقق التفاعل يجب أن يكون $\Delta G < 0$ [27].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10-I)$$

حيث :

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

ΔS : التغير في الأنثروبي (kj/mol.k).

من المعروف أن ظاهرة الإمتزاز مصحوبة دوماً بعمليات حرارية إما أن تكون طاردة للحرارة أو ماصة للحرارة .

من خلال قياس درجة حرارة الإمتزاز (ΔH) يمكننا التمييز بين الإمتزاز الفيزيائي و الكيميائي ، حيث تتراوح قيمة الطاقة الحرة في الإمتزاز الفيزيائي حوالي (-20kj/mol) و (0kj/mol) ، أما الإمتزاز الكيميائي فتتراوح قيمة الطاقة الحرة بين (-40020 kj/mol) و (-80 kj/mol).

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

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (11-I)$$

نتحصل على معادلة Eyring :

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (10-I)$$

K : ثابت توزيع الإمتزاز.

T : درجة الحرارة (K).

R : ثابت الغاز المثالي (R= 8.314 j/mol.k).

ΔS : التغير في الأنثروبي.

9.1.I أهمية الإمتزاز:

على الرغم من أن الامتزاز تقنية قديمة ، إلا أنها ذات أهمية كبيرة لأي صناعة في الوقت الحالي حيث هي جزء لا يتجزأ منها فلا يستغنى عنها في تطبيقاتها واستخداماتها، فهو يستخدم في صناعات البترول والأصبغ والصناعات الغذائية كالزيوت والألبان وغيرها من الصناعات التي لا مجال لحصرها، وتستخدم عملية الامتزاز لإنجاز العديد من عمليات الفصل خاصة تلك التي يتعذر

إنجازها أو أن إنجازها يكون غير عملي باستخدام الطرق التقليدية مثل عملية التقطير أو الامتصاص أو حتى باستخدام النظم ذات الأساس الغشائي. وربما تكون أكثر التطبيقات المعروفة لعملية الامتزاز شيوعا هي عملية معالجة وتنقية المياه. خاصة تلك الناتجة من العمليات الصناعية المختلفة ومياه الصرف الصحي وذلك لإزالة أي أثر للمواد الملوثة ذات الخطورة السمية الكبيرة على البيئة والمجتمع فضلا عن معالجة اللون والطعم والرائحة الناتجة عن التلوث. [33]

10.1.I. مجالات تطبيق الإمتزاز:

- يفيد الإمتزاز في عمليات الحفز الغير متجانس.
- فصل الغاز وتنقيته.
- التبادل الأيوني.
- تحليل المياه
- فصل السوائل
- صمد المياه.
- المواد الصناعية والمواد المبللة للأسطح [34].

2.I. بعض مواد الإمتزاز:

بصفة عامة نذكر منها ما يلي [35] :

1.2.I. الزيوليت:

نوع من سيليكات الألمنيوم ، وهي مجموعة من المركبات تتكون أساساً من السيليكات والألومينات المميهة ، الفلزات الأرضية القلوية والقلوية، وهي أجسام صلبة تتواجد على شكل مسحوق أبيض، يتغير اللون إذا تم استبدال الأيونات الموجبة بعناصر انتقالية. عالية المسامية وتستخدم كثيرا في عمليات الادمصاص الكيميائي، تتمثل أنواعه فيما يلي :

أ. الزيوليت الطبيعي :

تتواجد الزيوليتات في الحالة الطبيعية في الحجارة البازلتية وفي الرواسب، فقد تكونت عبر العصور الغابرة تحت تأثير المياه المعدنية الساخنة، أغلبيتها سميت على حسب إسم مكتشفها. إن إنتاج العالم السنوي للزيوليت الطبيعي هو 4 مليون طن، 3مليون طن منها تشحن إلى الأسواق الصينية، والدول الرائدة في إنتاج الزيوليت الطبيعية في أوروبا الشرقية، وأوروبا الغربية، آسيا وأستراليا. هناك 45 نوع من الزيوليتات الطبيعية قد تم اكتشافها.

ب. الزيوليت الصناعي :

نظرا لندرة الزيوليتات الطبيعية لجأ العلماء إلى محاولة صنع زيوليت له نفس خواص الزيوليت الطبيعي. يوجد 150 نوع من الزيوليتات الاصطناعية، وهي الأكثر استعمالا في الصناعة، منها ما له نظير في الزيوليتات الطبيعية، وهناك بعض منها بدون بنية هيكلية كاملة.

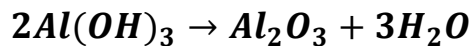
I.2.2. الأومنيا :

أكسيد الألومنيوم هو أكسيد امفوتيري للألومنيوم، صيغته الكيميائية Al_2O_3 ، ويشيع الإشارة إليه بأسماء الألومينا أو الزفير أو الألوكسيت في أوساط التعدين والسيراميك وعلم المواد. ويتم انتاجها عبر عملية باير من البوكسيت. أهم استخداماتها هو انتاج فلز الألومنيوم. الكورندم هو أكثر الصيغ البلورية شيوعا لأكسيد الألومنيوم، الياقوت والزفير هما صيغ أقل شيوعا بكثير للكورندم ويأخذوا ألوانهم المميزة من الشوائب. وتوجد أيضا مع مواد أخرى في خام البوكسيت الذي يعد مصدرا رئيسيا للألومينا التي يصنع منها المنتجون الألومنيوم. الألومينا عالية النقاوة المنتجة بعملية (باير) متاحة في صورة متفاعلة أو متكلسة، وتباع الأخيرة تحت الاسم التجاري ألومينا صفيحية. والألومينا المصهورة متاحة أيضا كمنتج مصنوع من البوكسيت، الذي ركز أثناء الصهر بإزالة الحديد والسيلكا في صورة حديد سليكوني (فروسليكون). وقد تصنع رتب خاصة من الألومينا من منتجات عملية باير.

توجد الألومينا في أشكال بلورية متعددة. ولهذه الأشكال الصيغة الكيميائية نفسها، ولكنها تختلف في انتظام ذرات الألومنيوم والأكسجين. ويمكن تتغير هذه الأشكال المتنوعة من شكل إلى آخر عن طريق تسخينها لدرجة حرارة معينة. يوجد على شكل نمطين يختلفان عن بعضهما في البنية البلورية، وبالتالي يختلفان أيضا في الخصائص الفيزيائية والكيميائية بالإضافة إلى التطبيقات، وهما النمط الفا (α) والنمط كاما (γ) .

أ. أكسيد الألمنيوم النمط (α) :

يكون على شكل بلورات بيضاء قاسية، لا تتحلل في الأحماض ولا الأسس، ولا تظهر أي شغف للرطوبة (استقطاب). يتم الحصول عليها من تسخين هيدروكسيد الألمنيوم فوق $1100C^\circ$.



ب. أكسيد الألمنيوم النمط (γ) :

يتشكل من تسخين هيدروكسيد الألمنيوم إلى حوالي $400C^\circ$ فنحصل على مسحوق أبيض ناعم شغوف للرطوبة، ينحل في كل من الأحماض والأسس. بالتسخين فوق $400 C^\circ$ يتحول إلى النمط الفا. يتميز بأن لديه قابلية كبيرة للامتصاص، لذلك يستخدم في الكروماتوغرافيا، في عمليات التجفيف وفي إزالة ألوان المحاليل.

3.2.I. التيتانيا TiO_2 :

ثاني أكسيد التيتانيوم أو أكسيد التيتانيوم الرباعي أو تيتانيا هو أكسيد يتكون طبيعياً للتيتانيوم، وله الصيغة الكيميائية TiO_2 . وثاني أكسيد التيتانيوم مشهور بسبب استخداماته الكثيرة بدءاً من الدهان من الشمس إلى استخداماته في تلوين الطعام.

4.2.I. زركونيا ZrO_2 :

أكسيد الزركونيوم الرباعي أو ثنائي أكسيد الزركونيوم والذي يعرف أيضاً باسم زركونيا عبارة عن مركب كيميائي له الصيغة ZrO_2 ، ويكون على شكل مسحوق بلوري أبيض. إن الشكل البلوري المركب يعرف باسم الزركون ويستخدم في مجال الأحجار الكريمة كبديل رخيص الثمن للألماس. يحضر صناعياً من سيليكات الزركونيوم والتي تتألف من معدن الزركون، وذلك بإجراء عمليات غسل للمعدن وتنظيفه من الشوائب ثم إجراء عملية تكليس نحصل على أكسيد الزركونيوم.

5.2.I. السيلكا جل :

هلام السيلكا جل هي مادة حبيبية لها بريق زجاجي، مسامية وهي شكل من أشكال أكسيد السيليكون، تخلق اصطناعياً من سيليكات الصوديوم. هلام السيلكا صعب وقاسي. وهو أكثر صلابة من هلام السيلكا المنزلية الشائعة، ومن صورها الجيلاتين أو الآجار، وهو معدن طبيعي حيث يتم تنقيته ومعالجته وتحويله إلى أي شكل سوى كان حبيبات أو خرز. السيلكا جل يتكون من مادة السيلكا وهي مادة شديدة الامتصاص للرطوبة، وذات درجة حموضة عالية، الأمر الذي يبين لنا الغرض من وضعها في الأحذية، حقائب اليدو كذا داخل علب الأجهزة الالكترونية وذلك للحفاظ على هذا النوع من السلع لمدة أطول لكونها معرضة للتلف من الرطوبة خاصة السلع الجلدية الالكترونية والغذائية أيضاً، إذ يتم اضافته بنسب مدروسة إلى بعض المواد الغذائية بحيث لايسبب أي أمراض أو تسمم. تحضر عن طريق تحمض محلول مائي من سيليكات الصوديوم لإنتاج راسب هلامي ثم يتم غسله ثم تجفيفه لإنتاج السيلكا جل عديمة اللون

6.2.I. الفحم المنشط :

يعد الفحم المنشط من الأنواع الخاصة من الكربون وينتج بكميات قليلة مقارنة بالفحم الحجري وفحم الكوك وأسود الكربون، ويختلف الفحم المنشط قليلاً عن غيره من أنواع الفحم من ناحية التركيب والمساحة السطحية الهائلة. يختلف الكربون المنشط عن بقية المواد المسامية مثل السيلكا جل والألومينا ببعض الصفات كاحتوائه على جميع أنواع الثغور من الكبيرة التي يمكن ملاحظتها بسهولة عن طريق المجهر الإلكتروني وحتى الدقيقة والتي تشترك في الإمتزاز فضلاً عن الطبيعة غير القطبية للكربون المشط والتي تجعل الارتباط في عملية الإمتزاز تعتمد إلى حد كبير على طبيعة التراكيب المسامية فيه.

يتميز بقدرته العالية لإمتزاز الغازات والسموم الموجودة حوله ولذلك يستخدم كدواء معالج لأمراض التسمم والغازات والمغص وأي مرض تنتشر فيه غازات سامة في الجهاز الهضمي، كما يستخدم الفحم المنشط في صناعة الكمامات وغيره من أدوات السلامة التي يستخدمها رجال الإطفاء والعاملين في المناجم. كما يستخدم لتنقية المياه الملوثة ومياه الصرف الصحي للاستخدام للشرب والزراعة والصناعة، ويستخدم أيضا في قتل البكتيريا وإزالة الروائح الكريهة، والمعروف حاليا أن الفحم المنشط هو أفضل الممتزات وأكثرها استخداما في كافة المجالات. ونميز منه:

أ. مسحوق الكربون المنشط:

ويستخدم في إزالة الألوان من المحاليل المائية للأصباغ في الصناعات النسيجية، ويعتمد اختيار نوع الكربون على الحالة التي يتطلب التعامل معها، ويكون استخدام الكربون المسحوق أكثر طوعية من الكربون الحبيبي إذ يمكن تغيير مواصفات المسحوق والتعامل معه بسهولة أكبر لغرض الحصول على بعض المواصفات المطلوبة [32].

ب. الكربون المنشط الحبيبي:

ويستخدم هذا النوع لإمتزاز المواد الغازية والأبخرة وينتج على شكل حبيبي ليسهل عملية مرور أو نفاذ الغازات خلال طبقاته. وكذلك له القابلية على إمتزاز الملوثات العضوية وغير العضوية الموجودة بتراكيز قليلة والذائبة في المحاليل المائية مثل النيتروجين والكبريت والمعادن الثقيلة المختلفة في مياه الصرف الصحي ومياه الفضلات الصناعية.

يتضمن تصنيع الفحم المنشط مرحلتين أساسيتين هما:

- **الكربنة** : تشمل تجفيف وتسخين المواد الأولية للتخلص من المواد الأخرى الجانبية الإضافية كالمطران والمواد الهيدروكربونية الأخرى وأيضا للتخلص من أي غازات ناشئة وتحريرها، وتتم عملية التسخين عند درجة حرارة $400^{\circ}\text{C} - 600$ في ظروف تكون فيها كمية الأكسجين قليلة جدا للحيولة دون حدوث احتراق للفحم.
- **تنشيط الحبيبات المكربنة**: بتعريضها لمادة مؤكسدة وعادة تكون بخار أو ثاني أكسيد الكربون عند درجات حرارة عالية، هذه العوامل المؤكسدة تحرق المواد التي تسد مسامات بنيته والتي نتجت أثناء عملية الكربنة بحيث تتكون مسامات داخل الشبكات البلورية للجرافيت، وهذا ما يعمل على زيادة السطح الفعال فيه. ويعتمد حجم المسامات المتكونة أثناء عملية التنشيط على الوقت المستهلك لهذه العملية، فكلما كان زمن التنشيط طويلا كلما كان حجم المسامات كبيرا. أشهر أنواع الفحم المنتج لهذا الغرض هو النوع الذي ينتج من الفحم القاري من الاسفلت نظرا لصلابته ومقاومته للكشط والاحتكاك

وتوزيع المسامات البيئية ورخص تكلفته، لكن تبقى كفاءته معلقة بنوع الاستخدام الذي صنع من أجله.

7.2.I. الطين:

الأطيان هي من المواد والمعادن واسعة الانتشار والتي استعملت من قبل الانسان منذ القدم حيث تم تصنيف الأطيان إلى ثلاث أصناف هي الأطيان المتبقية، الأطيان المتغيرة والأطيان المنقلة. وقد توصل العالم (LOWENSTEIN) في بداية القرن 20 إلى فرضية تنص على أن المادة الطينية تتكون من حبيبات صغيرة جدا تعود إلى عدد محدد من المعادن المتبلورة. تعد المعادن الطينية من أكثر المعادن شيوعا وقد تتكون المادة الطينية من معدن واحد أو قد تحتوي على كميات متفاوتة من المعادن غير الطينية مثل الكوارتز وغيرها من المعادن. كما أن الكثير من الأطيان تحتوي على مواد عضوية وأملاح قابلة للذوبان في الماء، وبهذا فإن المعادن الطينية المتبلورة تعد المكونات الأساسية للمواد الطينية، أي أن مكوناتها هي التي تحدد بشكل كبير خواص المواد الطينية، كما أن الكثير من المواد الطينية تمتلك تراكيب كيميائية متشابهة لكنها تختلف في التركيب البلوري ويكشف عنها من خلال حيود الأشعة السينية كأفضل طريقة تشخيصية [37].

يعتبر الطين من بين المواد الطبيعية الجيدة للإمتزاز بسبب امتلاكه للخصائص المازة ووفراته، 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 [38].

تتكون الرواسب الطينية جيولوجيا من معادن الفيلوسيليكات التي تحتوي على كميات متغيرة من الماء محصورة في الهيكل المعدني. تشمل العديد من الرواسب التي تحدث بشكل طبيعي كال طمي والطين، إن 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 اقل من 2 µm كما هو موضح في الشكل (7-I)

حصى	رمل خشن	رمل ناعم	سنت	طين
2.0	0.2	0.02	0.002	

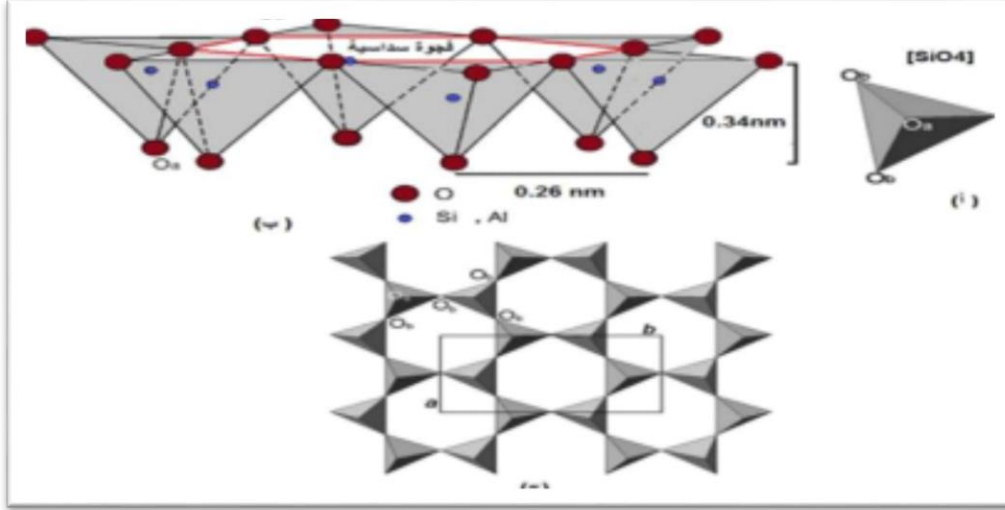
الشكل (7-I) : لتصنيف العالمي لحجم المواد المكونة للتربة ب (mm) [39].

7.2.I.1. بنية المعادن الطينية :

تتشكل جزيئات الطين من مجموعة صفائح التي تتكون من وحدتين أساسيتين وهما: [40]

• الطبقة الرباعية:

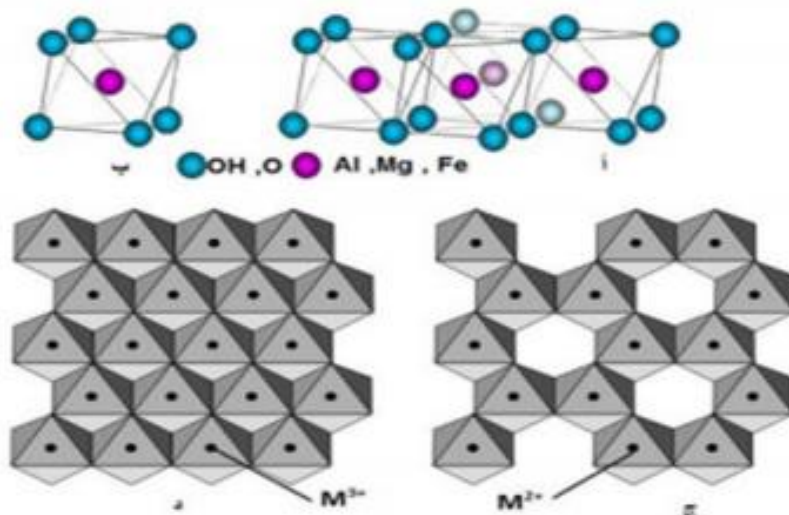
تكون الطبقة الرباعية من الأكسجين رباعي السطوح المتمركز على ذرات السيليكون (Si(OH))، تكرر مجموعات من رباعي السطوح في الشبكة السداسية نفسها لتشكيل تركيبات شبيهة بالصفائح.



الشكل (8-I) : طبقة رباعي السطوح [41].

• الطبقة الثمانية:

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



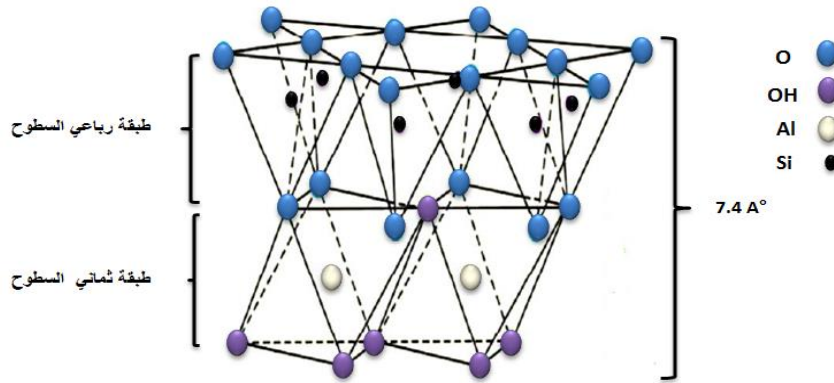
الشكل (9-I) : طبقة ثمانية السطوح [41].

2. 7.2.I تصنيف الطين:

❖ المعادن 1/1 أو T-O الكاولين :

لا تزال المعادن 1/1 مذكورة على شكل O-T بسبب تكونها من صفائح تشتمل على طبقة رباعي السطوح (T) متجاورة مع طبقة ثماني السطوح (O) يتكون النموذج الأولي بسمك يتراوح بين 1.7Å و 4.7 ، عن طريق تراكب 3 مستويات أيونية X و Y و Z ومستويين كاتيونيين، وفقا للترتيب التالي:

- المستوى X : من ذرات الأكسجين: الذي يشكل قاعدة رباعي الأسطح $(SiO_4)_4$.
- مستوى ذرات السيليكون.
- مستوى Y: وهو ناتج من دمج ذرات الأكسجين ومجموعات الهيدروكسيل (الهيدروكسيل الداخلي) المشتركة في طبقات رباعي السطوح وثمانى السطوح.
- مستوى من ذرات الألومنيوم.
- مستوى Z: مدمجة من مجموعات الهيدروكسيل (الهيدروكسيل الخارجي). [42]



الشكل (10-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 أيضا في مجموعة متنوعة من البيئات. في الواقع من المحتمل أن يتشكل الكاولين في ظل ظروف مثل التربة المدارية أو البيئات الحرارية المائية. إنه يأتي عموما من تغيير موقع جرانيت الصخور. أكبر رواسب الكاولين من أصل رسوبي، لا يزال الكاولينيت يستخدم بشكل متكرر ويسعى لتصنيع السيراميك ويجب أن يكون له من الحديد والبوتاسيوم، للحصول على لون خصائص معينة خاصة بكل تطبيق. وله محتوى منخفض نسبيا أبيض بعد التسخين. علاوة على

ذلك ، يساهم عدد كبير من الحبوب التي تبلغ مساحتها حوالي 2 ميكرون في تحسين خصائص المعلفات. الكاولين أبيض ولكن يمكن تلوينه بأكسيد هيدروكسيدات الحديد باللون الأصفر أو البرتقالي أو الأخضر. تتميز عموما المواد الخام التي يتم تسويقها تحت اسم Kaolin بالشروط التالية :

- تبقى بيضاء بعد التسخين عند 1400 درجة مئوية
- يكون الحد الأقصى لقطر الحبوب (عموما 20 ميكرون)، والذي لا يتجاوز 50 63 ميكرون .

- تحتوي على 80٪ على الأقل من وزن الكاولين

❖ المعادن T-O-T حالة illite :

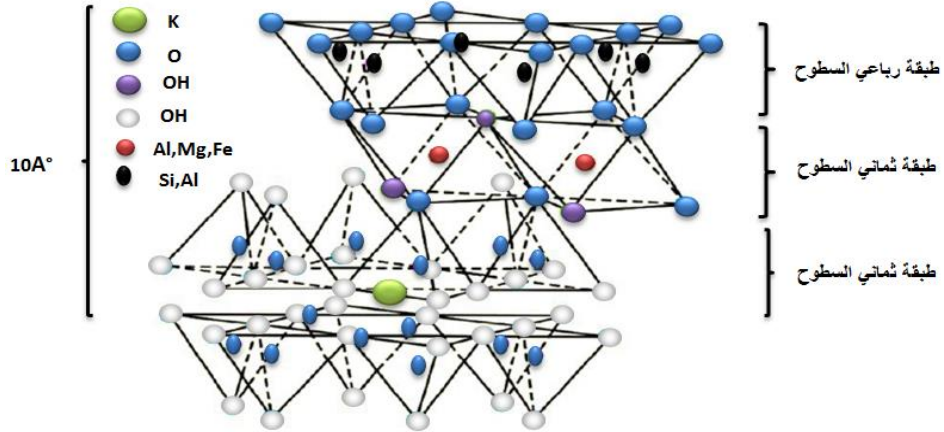
تسمى المعادن من النوع 1/2 أيضا معادن T-O-T لأن طبقاتها تتكون من طبقتين من رباعي السطوح، تحاط بطبقة ثماني السطوح كل طبقة رباعي السطوح تشكل طبقة ثالثة تتكون من حلقات سداسية الشكل، ومن 6 رباعيات لكل منها ثلاث قواسم مشتركة مع رباعي الأسطح المجاورة، ترتبط ذرة الأوكسجين الرابعة لكل رباعي السطوح بكاتيون لطبقة ثماني السطح، كل ثماني سطح يتكون من أربع ذرات أكسجين قومية، ومجموعتين من الهيدروكسيل.

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

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

اعتمادا 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 صفرا. 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.

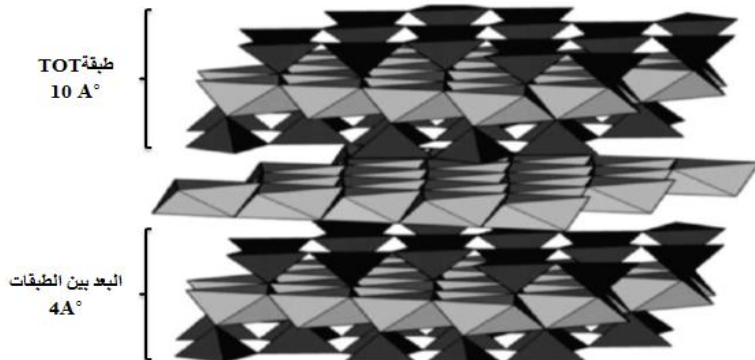
✓ الإليت (Illite) : هو ناتج تغيير البوتاسيوم (أو في بعض الأحيان المسكوفيت) نتيجة للعمليات الفيزيائية و/ أو الكيميائية التي تنطوي على المياه من سطح قشرة الأرض. ينتج فائض الشحن عن بدائل في طبقات رباعي السطوح ويتم ضمان التعويض من خلال وجود أيونات K^+ ، توفر هذه الكاتيونات الكبيرة الترابط الأيوني للطبقات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



الشكل (11-I) : هيكل من النوع المعدني 1/2 حالة illite

❖ 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 : $(Mg, Fe)_3, (Si, Al)_4O_{10}, (OH)_2, (Mg, Fe)_3, (OH)_6$.



الشكل (12-I) : هيكل من النوع المعدني T-O-T-O حالة الكلوريت

3.7.2.I. خصائص المعادن الطينية :

لمعادن الطين ثلاث 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 بالبدايل 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 العالمة السلبية.

- **شحنة سطحية متغيرة حسب درجة حموضة الوسط:** يرتبط بتفاعلات الكيمائية التي تحدث على سطح المعادن أو بعد امتزاز المواد الخافضة للتوتر السطحي، ذات العالمة الإيجابية أو السلبية.

• السطح المحدد:

السطح المحدد للمادة هو السطح الكلي المتاح للجزيئات الممتزة لكل وحدة من الكتلة الممتزة، وتتكون من السطح الخارجي والذي يتكون من جدران متوسطة المسامية والمسافات الكبيرة وكذل السطح غير المسامي، ويتوافق السطح الداخلي فقط مع سطح جدران المسام الصغيرة. [44]

• ظاهرة الإنتفاخ:

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 [45].

• قدرة التباين الأيوني :

يرجع وجود قدرة التبادل الأيوني في الطين إما إلى: استبدال Al^{3+} بـ Mg^{2+} في طبقة ثمانى الوجوه أو إلى ظواهر الحافة، بتركيز عجز الشحنات في السيليكون والأكسجين في طبقة رباعي السطوح من ناحية، والألمنيوم والأكسجين في طبقة ثمانى السطوح، من ناحية أخرى. عن طريق التحلل المائي لجزيئات الماء مع ظهور مجموعات السيلانول (OH-Si) أو الألومينول (OH-Al) والتي يمكنها، بناء على الأس الهيدروجيني، التقاط أو إطلاق البروتونات [42].

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) [46].

I.7.2.4. تنشيط الطين :

التنشيط هو عملية تنطوي على تحسين خصائص إمتزاز 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). [47]

المراجع العربية

- [13]- اساسيات الكيمياء الفيزيائية-كيمياء السطح-الوحدة الثالثة، ص40.
- [14] - ز. إسماعيل حسن، (2017)، التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الإمتزاز، بحث مقدم مجلس كلية العلوم، جمهورية العراق، وزارة التعليم العالي والبحث جامعة القادسية.
- [17]- إ. نصري ، إ. حمادة (2019)، امتزاز صبغة البلورة البنفسجية من محاليلها المائية بواسطة أطيان الإبلت بطريقة الدفعات والعمود الوادي، أطروحة لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، قسم الكيمياء.
- [19]- و. ناصر ، م . سعيد (2006)، من مذكرة الدراسة الحركية والترموديناميكية لإمتزاز الأيونات من محاليلها المائية على سطح فوسفات التيتانيوم، قسم الكيمياء، جامعة كربلاء، العراق.
- [37]- ز. إسماعيل حسن، (2017)، التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الإمتزاز، بحث مقدم مجلس كلية العلوم، جمهورية العراق، وزارة التعليم العالي والبحث جامعة القادسية.

- [1]- V. Ponec, Z. Knor , (1947). “Adsorption of Solids “ ,1 st ., Butterworth, London.
- [2]- K. K. Sharma, L. K. Sharma, (1986). “A Text Book of Physical Chemistry”, 8th edition, Van educational books, India, 551-553.
- [3]- W. Norde , J., Lyklema , (1979). “Adsorption of Human Albumin and Fibrinogen onto Heparin-like Materials I. Adsorption Isotherms”. colloid Interface Sci.,71,350.
- [4]- W. J. Moore, (1972).” Physical Chemistry”, 4 th Ed., Prentice – Hall, INC., P: 495.
- [5]- P.W. Atkins, (2001). “Physical Chemistry “, 6 th edition, Oxford university Press, Oxford, pp:857 – 864.
- [6]- D. Basmadjian, (1996). “The little Adsorption Book “, London, University, London, pp.366 -372.
- [7]- G. Z. Kadhim, (2010). "A Study of Adsorption of some Heavy Metal on Selected Iraqi Surfaces", M.Sc. thesis, College of Science for Women-University of Baghdad, Iraq.
- [8]- J.Osick, I.L. Cooper, (1982). “Adsorption”. Johnwily and Sons, New York, p: 120.
- [9]- G.M. Barrow, (1973).” Physical Chemistry “, 3 th Ed., Mcgraw – Hill, Japan, p:738 – 747.
- [10]- C. N. Sawyer, (1979). "Chemistry for Environmental Engineering", 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1161-1165.
- [11]- -A. Scharm, F. Ricca, (1972). ” Adsorption- Desorption Phenomena “, Academic Press, Inc, New York, p:57.
- [12]- Melle.S.Bendou, (2009),Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, diplôme de Magister, Université M'hamed Bougara – Boumerdes, P32.
- [15]- Melle .N.Benkhanouche, A.Ledjeri, (2013),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.
- [18]- Mlle . O.Chegaar, W.Djeribiai, (2017/2018),Polluant organique(phénol)par adsorption sur argile naturelle, diplôme de Master, Université Echahid Hamma Lakhdar-El Oued, P24.
- [20]- T.Chouchane, et al, (2008) ,Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sue du charbon actif en milieu aqueux, A-N°27 Volume-B, b, P [57-62].
- [21]- N.Alili, D.Larbi, (2019),Valorisation des déchets de la pomme de terre en vue de leur utilisation dans l'élimination du bleu de méthylène présent en solution aqueuse, diplôme de Master, Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira, P3.

- [22]- S.ARRIS,(2008),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.
- [23]- S.Dermel, D.Medjedoub,(2013/2014),Adsorption du colorant rouge sandocryl par les déchets de phosphates Algériens beige et noir, diplôme de Master, Université A.Mira-bejaia, P[8-9].
- [24]- Melle .I.Belbachir, (2018),Modification de la bentonite de maghnia et applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds, diplôme de doctorat, Université Aboubekr belkaid-tlemcen, P[26-27].
- [25]- Melle.S.Ghali,(2008), 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.
- [26]- K.K.Mar, D.Karnawati, Sarto, D.P.E.Putra, T.Igarashi, C.B.Tabelin, (2013),Comparison of arsenic Adsorption on lignite Bentonite Shale and Iron Sand from Indonesia, Procedia, P245.
- [27]- A.Oscar,(2014),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.
- [28]- R.I.Bahoussi, A.Souidi,(2013),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.
- [29]- S.Guesmia,(2015),L'adsorption des colorants (blue de méthylène et chrome III) sur la bentonite, Diplôme de Master, Université Mohamed khider –Biskra, P13.
- [30]- D.Pathania, S.Sharma, P.Singh, (2017), Removal of méthylène blue by adsorption onto activated carbon developed from ficus carica bast, Arabian Journal of Chemistry V10, S1445-S1451.
- [31]- K.Allam et al, (2018), Adsorption of méthylène blue on raw and activated Clay: case study of Bengurir clay, J.Master.Environ.Sci., Volume9, Issue6, Page 1750-1761.
- [32]- A.Hadj,(2014/2015), Synthèses d'argiles anioniques(MgFeCO₃) 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.

- [33]- Mme.A.Khalifaoui,(2012),Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux, P58-59.
- [34]- Melle.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).
- [35]- O. KHELIFI et al,(2016),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.
- [36]- S. Saoudi, O.Hamouma,(2012-2013),Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifiée, Mémoire de Master, Université A. Mira - Bejaïa -, p17.
- [38]- Mme. N. Bouchelkla,(2015),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.
- [39]- S. Bendou, (2009), « Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture », Mémoire de Magister , Université de Boumerdes.
- [40]- R. E. WHIT,(2003),Soils for Fine Wines OXFORD, UNIVERSITY PRESS, p 29.
- [41]- F. Bergayaa & G. Lagaly edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng & G. Lagaly,(2006), general introduction: clays, clay minerals, and clay science, Handbook of clay science, Developments in clay science, Elsevier Ltd, 1st edition, pp.4.
- [42]- M.F.Brigatti, E. Galan, & B.K.G. Theng,(2006),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., Vol.1,pp.19- 8.
- [43]- I. Khay, (2012),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.
- [44]- H.Messaoudene, S.Terki ,(2013-2014),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 – Bejaïa –.
- [45]- J. Wakim, (2005), « Influence des solutions aqueuse sur le comportement mécanique des roches argileuses », Thèse de doctorat de l'école national supérieure des mines de paris. France.
- [46]- B. Mrien, (2010), « synthèse et caractérisation de nano composites poly anilinesépiolite », Mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran. Faculté des sciences.

الفصل الثاني:
عموميات حول
الأصغة

1.II. تعريف التلوث البيئي :

لا يمكننا التعريف بشكل دقيق التلوث البيئي حيث اختلف العلماء حول مفهوم دقيق إلا 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 يطرأ على تركيب عناصر هذا النظام يؤدي إلى الخلل فيه، ويعرف التلوث بشكل عام بأنه التغير الذي يطرأ على تركيب احد العناصر البيئية [1] ، 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[2] .

2.II. التلوث المائي :

هناك عدة تعريفات لتلوث المائي حيث هو تغير فيزيائي أو كيميائي أو بيولوجي نوعية المياه سواء كان بصورة مباشرة أو غير مباشرة. وله تأثير سلبي على الكائنات الحية وجودة المياه حيث تصبح ضارة عند استخدامها. أو أنه تغير يطرأ على العناصر الداخلة في تركيبه بطريقة مباشرة أو غير مباشرة بسبب نشاط الإنسان، الأمر الذي يجعل هذه المياه أقل صلاحية للإستعمالات الطبيعية المخصصة لها، هذا حسب ما جاء من هيئة الصحة العالمية تلوث الماء. كما عرفت مجموعة الخبراء العالميين للأمم المتحدة GEMSAMP بأنه إحداث فساد وخلل لنوعية المياه بطرق عديدة من جانب الإنسان، مما يؤدي إلى حدوث خلل في نظامها البيئي والإيكولوجي فيقلل من قدرتها على أداء دورها الطبيعي ويجعلها مؤذية عند استعمالها، أو يفقدها الكثير من قيمتها الاقتصادية ، تختلف مصادر تلوث المياه فمنها المصادر الناتجة بشكل طبيعي من فضلات الكائنات الحية، ومنها ما تتسبب به الأنشطة البشرية وهو الأكثر إنتشارا مثل مياه الصرف الصحي والأسمدة الزراعية والمبيدات الحشرية ومخلفات تصنيع الأغذية والمعادن الثقيلة كالرصاص والزرنيق والنفائات الكيميائية ومخلفات المصانع وغيرها[2]

3.II. أنواع التلوث المائي :

1.3.II. 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 الأكسجين، فيؤدي إلى موت الكائنات الحية في هذه الأماكن[1].

• التلوث الحراري :

هو تراجع جودة المياه بسبب تغير درجة الحرارة المحيطة. السبب الشائع لهذا التلوث هو استخدام المياه كمبرد لمحطات الطاقة وللصناعات حيث عندما ترجع المياه للطبيعة بدرجة حرارة أعلى يقل دعم الأكسجين وذلك بناء على فرق درجة الحرارة مما يؤثر تماما على التركيب البيئي عندما تقوم أحد محطات الطاقة ببدء التشغيل أو التوقف لأي سبب، الكثير من الكائنات البحرية والتي قد تكيفت للعيش في درجة حرارة معينة قد تتعرض للموت المفاجئ بما يطلق عليه "الصدمة الحرارية" [3].

• 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 [4].

• التلوث النووي :

هنالك أضرار كبيرة تترتب على استخدام هذه الطاقة منها أن المولدات النووية تعمل على تلويث البحار والمحيطات، حيث تعمل على رفع درجة حرارتها بصورة كبيرة لما تحتاجه من كميات كبيرة من المياه للتبريد مما يؤدي إلى موت الكائنات البحرية والتي تعد من أهم الموارد الغذائية وهذا يدخل تحت ما يسمى التلوث الحراري أو الفيزيائي.

II.2.3. التلوث الكيميائي:

وهو زيادة المواد الكيميائية المختلفة مثل الأملاح المعدنية أو المواد العضوية ألن أي زيادة في تركيزها يؤدي إلى تغير خواص المياه في طعمها وجعلها غير مستساغ، بالإضافة إلى تغير في رائحتها وزيادة ضررها الناجم من الكيماويات [5].

• 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 [4].

اعتمادا على النشاط الصناعي، تلوثا متنوعا بوجود:

- المواد العضوية والدهون (المسالخ، الصناعات الغذائية) .
- الهيدروكربونات (الصناعات البترولية والنقل).
- المعادن (المعالجة السطحية، المعادن).
- الأحماض والقواعد والمواد الكيميائية المختلفة (الصناعات الكيميائية والمداغ) .

- المواد المشعة (محطات الطاقة النووية ومعالجة النفايات المشعة)[6].

● التلوث بالمبيدات والأسمدة الزراعية:

يأتي التلوث الزراعي بشكل رئيسي من الأسمدة والمبيدات الحشرية المنتشرة في التربة على مناطق كبيرة جدًا 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 أيضا من جودة المياه الجوفية التي يتم دفعها إليها[7].

● التلوث بالأمطار الحامضية:

تعتبر الغازات أكسيد النيتروجين وأكسيد الكبريت المتصاعدة المكون الأساسي للأمطار الحامضية وذلك عند تفاعلها مع جزيئات بخار الماء. وتؤدي الأمطار الحامضية إلى إحداث تغير في طبقة التربة الزراعية، وتذيب عددا من العناصر والمركبات التي تسري إلى جوف تربة، ومن ثم إلى المياه الجوفية التي تستخدم في الشرب أو ري المزروعات. كما تعمل الأمطار الحامضية 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[8].

● الملوثات العضوية:

- الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (PAHs) :

هي مركبات عضوية تكون في الغالب عديمة اللون أو بيضاء أو صفراء باهتة. وهي مجموعة مكونة مع هياكل مختلفة وسمية متنوعة، ولديها من العديد من المركبات ذات صلة كيميائية، وهي ثابتة بيئيا تأثيرات سامة على الكائنات الحية، يتم تصنيع بعض PAHs في الصناعة. يمكن أن تتشكل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات أثناء العمليات البيولوجية وكناتج لإحترق غير الكامل إما من مصادر لإحترق الطبيعي (حرائق الغابات) أو من مصادر الاحترق من صنع الإنسان (إنبعاثات السيارات ودخان السجائر). وبالتالي، يتم إكتشاف PAHs بشكل شائع في الهواء والتربة والماء[9].

- مركبات ثنائية الفينيل متعددة الكلور:

هي مركبات ذات ثبات كيميائي غير عادي، تم استخدامها بكثافة كمكونات رئيسية في السوائل العازلة والمنظفات العضوية والمواد البلاستيكية والمواد اللاصقة إلخ، احتراقها يولد الديوكسينات والفورانات والمواد المسرطنة المؤدية إلى تشوهات خلقية[10].

- 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[11].

- مشتقات البنزين:

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

- الفينول ومشتقاته:

الفينولات مركبات عطرية هيدروكسيلية تستخدم في صناعة البلاستيك، الألياف الاصطناعية، المستحضرات الصيدلانية، صناعة المنظفات والأصبغ والمبيدات وخاصة الكلوفينولات ومن بينها: الكلوروفينول والميثيل الفينول، ونونيل الفينول التي تصنف على أنها مواد ذات أولوية في الخطورة[12].

3.3.II. التلوث البيولوجي:

وينتج هذا التلوث عن ازدياد الكائنات الحية الدقيقة المسببة لأمراض مثل البكتيريا والفيروسات والطفيليات والطحالب في المياه، ويؤدي هذا إلى الإصابة بالعديد من الأمراض لذا يجب عدم استخدام هذه المياه في الاغتسال أو الشرب[14].

3.3.II. التلوث الطبيعي:

هذا النوع يعمل على تغيير الخصائص الطبيعية للماء فيصبح الماء غير صالح للشرب أو الاستهلاك الأدمي، فتتغير درجة حرارة الماء ودرجة ملوحته وازدياد المواد العالقة به سواء كانت من أصل عضوي أو من أصل غير عضوي، وينتج ازدياد ملوحة الماء في الغالب لازدياد كمية تبخر ماء البحيرة أو النهر خصوصا في الأيام الجافة دون تجديد لها، ويؤدي ذلك أيضا لاكتسابه

الرائحة الكريهة أو تغير لونه أو مذاقه وذلك بارتفاع نسب بعض المواد فيه، مما يشكل خطورة كبيرة على الصحة فيظهر التلوث الطبيعي في لون الماء ونكهته ورائحته.

II.5.3.الأصباغ:

II.5.3.1.تعريف الأصباغ:

الأصباغ هي مادة كيميائية ملونة، تتمتع بقدرة كبيرة جدا على صباغة معظم المنسوجات[15]. هذه الأصباغ كلها مركبات عطرية التي تأتي بشكل رئيسي من النباتات [16]، كما أنها قادرة على امتصاص الإشعاعات الضوئية في مجال الطيف المرئي 800-380 نانومتر [17]، 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[18]. ومجموعات أخرى تسمى الإكسوكروم Auxochromes تسمح بتثبيت اللون [19]. يتم تصنيف مجموعات الكروموفور و الإكسوكروم عبر الجدول (1-II) كالتالي :

الجدول(1-II): تصنيف مجموعات الكروموفور و الإكسوكروم حسب الشدة[20].

مجموعة الكروموفور (Chromophores)	مجموعة الأكسوكروم (Auxochromes)
Azo $N \equiv N$ الأزو	Amino NH_2 الأمين
Nitroso(–NO ou –N- نيتروز- OH)	مثيل الأمين $(NHCH_3)$ Méthylamine
Carbonyl ($>C=O$) كربونيل	ثنائي مثيل الأمين $N((CH_3)_2)$ Diméthylamino
Vinyl (–CH=CH–) فينيل	هيدروكسيل (–OH) hydroxyl
Sulfure ($>C=S$) كبريتيد	الكوكسيل (–OR) (Alkoxy)
Nitro (–NO ₂ ou =NO–OH) نيترو	مجموعات مانحة لإلكترونات

II.5.3.2. تصنيف الأصباغ:

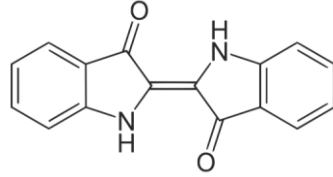
عموما هناك نوعان من تصنيف الأصباغ، تصنيف كيميائي يعتمد على التركيب الكيميائي لأصباغ، وتصنيف الصبغ الذي يعتمد على طريقة تطبيق الأصباغ على الركائز (النسيج، الورق، الجلود..الخ).

✓ التصنيف الكيميائي :

الجدول(II-2): تصنيف الأصباغ كيميائيا

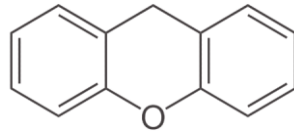
تعريفها	الأصباغ
<p>تتميز بوجود داخل جزيء مجموعة الأوزو- (N=N-) التي تربط بين حلقتين من البنزين ، لها تأثير خطير على البيئة وعلى صحة الإنسان لأنها مستقرة ومقاومة للتحلل البيولوجي [21].</p>	<p>أصباغ الأوزو</p>
<p>وهو عبارة عن هيدروكربون له ثالث حلقات فينيل مرتبطة بكاربون مركزي يتواجد في عدد كبير من المركبات العضوية الملونة.</p>	<p>أصباغ ثالثي فينيل ميثان</p>
<p>بنيتها الجزيئية تتميز بوجود مجموعة نيترو NO_2 في موضع أورثو (Ortho) لمجموعة مانحة للإلكترون (مجموعات هيدروكسيل أو أمين) [22] .</p>	<p>أصباغ نيتروسيت ونيتروساتيد</p>

اسمها استنبط من لونها، تستخدم أصباغ النيل في كإصباغ نسيجية وكما مادة مضافة في المنتجات الصيدلانية والحلويات وكذلك في التشخيص الطبي [23].



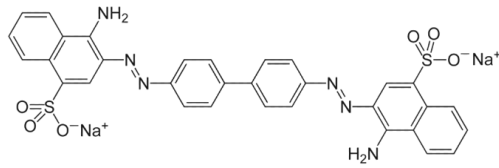
أصباغ النيل

هذه المركبات تشكل مشتقات الفلورسين، تستخدم كألوان الطعام ومستحضرات التجميل والمنسوجات والطباعة [24].



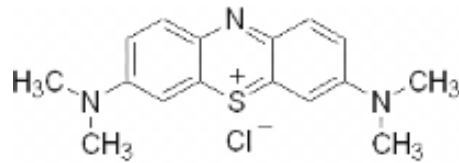
أصباغ
الزائنين

صيغتها الكيميائية $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ تستخدم في الأنسجة كما أعطت نجاح كبير في تلوين الخاليا اليوزينية وخلايا الغشاء المخاطي في المعدة [25].



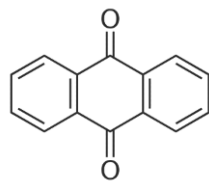
أصباغ أحمر
الكونغو

تستخدم بشكل شائع في العديد من الأنشطة الصناعية مثل صبغ الجلود والورق والمنسوجات والخشب والحريير والبالستيك إضافة إلى مستحضرات التجميل والمواد الغذائية والأدوية [26].



أصباغ أزرق
الميثيلان

صيغتها العامة مستمدة من الأنتراسين، تستخدم في تلوين ألياف البوليستر وأسيات السليلوز وثلاثي أسيتات، كما يكون الكروموفور فيها عبارة عن نواة أيونية يمكن أن ترتبط مع مجموعات الهيدروكسيل أو الأمين [22-27].



أصباغ
الأثراكينون

تستخدم هذه الأصباغ على نطاق واسع في معالجة مختلفة الصناعات النسيجية والجلود والطباعة ومستحضرات التجميل والأدوية [28].

✓ التصنيف حسب التطبيق :

يتم تصنيف الأصباغ حسب مجال تطبيقها وقابلية ذوبانها ومدى إرتباطها بألياف النسيج المختلفة [29].

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

تعريفها	الصبغة
قابلة للذوبان في الماء بفضل مجموعات السلفونات أو الكربوكسيل، تستخدم في صباغة ألياف الحيوانات (الصوف والحرير) وألياف الأكريليك [30].	أصباغ حمضية أو أنيونية
هي أملاح الأمينات العضوية، لها قابلية جيدة للذوبان في الماء. تشكل روابط بين المواقع الكاتيونية لأصباغ والمواقع الأنيونية لألياف [31].	أصباغ كاتيونية
تنتمي إلى أصباغ الازو والإنثراكينون، هي مركبات عضوية لها مجموعات متشابهة بما يكفي لتشكيل مجمعات مع أملاح Cr، Sn، Co، Ca... إلخ.	صباغ معدنية معقدة
تحتوي على مجموعات كروموفور بشكل رئيسي من عائلة أنثراكينون والازو والفتالوسيانين، يرتبط اسمها بوجود وظيفة كيميائية تفاعلية من نوع Triazine أو Vinyl Sulfone التي تكون رابطة تساهمية قوية مع الألياف، قابلة للذوبان في الماء، كما تستخدم في صباغة القطن والصوف والبولي أميد [32].	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 آزو تم تطويرها على الألياف وهي غير قابلة للذوبان [33].	أصباغ متطورة

II.3.5.3. 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 التثبيث والترطيب، أصباغ المعادن وأثارها، 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 [34].

يتمثل أثرها على البيئة فيما يلي :

• أثارها على صحة الإنسان :

أظهرت العديد من الدراسات البحثية حول التأثيرات السامة للأصباغ على صحة الإنسان، كما تسبب تهيج والتهاب الجلد إضافة إلى أثار الإكزيما وحالات الربو والسرطان بسبب تعرضهم الطويل لأصباغ الأزو [35].

• أثرها 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 استهلاكها من طرف النباتات المائية يسرع انتشارها غير المنتظم ويؤدي إلى انخفاض الأوكسجين عن طريق تثبيث 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 أثار الأصباغ المنسكبة في البيئة الطبيعية [36].

II.3.5.4. طرق معالجة المياه :

خضعت معظم البلدان لتنمية هائلة أدت إلى أثار 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 وألا هوائي، وتقنيات فيزيائية كيميائية مثل التبخير والتبادل الأيوني والإمتزاز والترشيح. أظهرت كل تقنية مزايا كل منها مما جعلها

مرغوبة مثل التكلفة والتصميم وكفاءة الفصل، لكن يعتبر الإمتزاز من أحسن طرق معالجة مياه الصرف الصحي فعالية، وكذلك من حيث عملية التشغيل السهل والتكلفة [37].

المراجع العربية

- [2]- م. محمود الروبي محمد، (2014)، الضبط الإداري ودوره في حماية البيئة، المنهل للنشر .
- [3]- ح. قراوي، ع، دليمي، تلوث الماء وانعكاساته على صحة الإنسان، جامعة قسنطينة 2، قسم علم الاجتماع صفحة150-154.
- [4]- ه. عبد القادر بن عمارة، (2010)، الماء بين العلم والإيمان، زهران للنشر.
- [5]- ح.ح. احمد حسن، (2000)، التلوث البيئي وأثره على النظام البيئي والحد من أثاره، دار الفكر للنشر والطباعة والتوزيع، عمان الأردن،.
- [6]- ع. السعداني ، ع، ث، المليجي، (2007)، مشكلات بيئية: طبيعتها-أسبابها-أثارها – كيفية معالجتها، دار الكتب الحديثة،.
- [8]- سيد عبد النبي محمد، كتاب التلوث البيئي وباء العصر والعولمة.
- [10]- أ.د. فوزي إسماعيل، (2018)، الملوثات البيئية وتأثيراتها الجانبية، ص 184-186.
- [11]- ص. ع. صالح فضل هلال، (2001)، التلوث البيئي وأثره على التنمية الاقتصادية الزراعية – الأستاذ الدكتور /قسم الاقتصاد الزراعي- كلية الزراعة،- مجلة أسبوط للدراسات البيئية، العدد 20 يناير جامعة أسبوط.
- [12]- ج. عطية، (2018)، إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي باستخدام المعادن الطينية، شهادة دكتوراه، جامعة قاصدي مرباح.
- [13]- م. جواد صالح الحيدري، (2003)، بعض التأثيرات البيئية لمياه الصرف الصناعي لشركة الفرات العامة للصناعات الكيماوية، جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الحياة، كانون الأول.
- [14]- م. هلال، ن . بالخامجة، (2018-2017)، (تحضير مواد مركبة من الرمل مدينة ورقلة) المغلف لتتنقية المياه، مذكرة لنيل شهادة الماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة.

المراجع الأجنبية

- [1]- définition de la pollution de l'eau: <http://envir.ohbrahim.com/details.php?id=84le26/01/2022> a 17:15.
- [7]- A.Hadj, (2014/2015), Synthèses d'argiles anioniques(MgFeCO₃) 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.
- [9]- Egyptian journal of petroleum, (2016),march volume25 issu1, page 107-123.
- [15]- E.Megoumane,(2016), Elimination du bleu de méthylène par le noyaux d'abricot active, Diplôme de Master, Université Abdelhamid ibn badis-mostaganem, P2,.
- [16]- N.Bouthaina,(2019), Elimination d'un colorant basique en solution aqueuse par une bentonite purifiée ,Diplôme de Master ,Université Badji Mokhtar-Annaba, P4,.
- [17]- Kh.Belazizia,(2018), Adsorption du bleu de méthylène sur différents matériaux activés en milieu aqueux, Diplôme de Master, Université Larbi ben M'hidi-Oum el-bouaghi, P7,.
- [18]- S.Guesmia, (2015) ,L'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite, Diplôme de Master, Université Mohamed khider –Biskra, P13.
- [19]- H.Belayachi,(2016), Elaboration de supports poreux carbonés par imprégnation, Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, P6.
- [20]- Melle.W.Khelfaoui, W.Garti, (2016), Elimination par adsorption du colorant Rouge Congo sur la bentonite sodique et la bentonite sodique modifiée, Diplôme de Master, Université Abderrahmane Mira-Bejaia, P14.
- [21]- H.Khan, (2010), 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, 83-92.
- [22]- Mme.S.Attouti,(2013), Activation de deux algues mediterraneennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants, Thèse de doctorat, Université Abdelhamid ibn badis-Mostaganem.
- [23]- N.Alili, D.Larbi, (2019),Valorisation des déchets de la pomme de terre en vue de leur utilisation dans l'élimination du bleu de méthylène présent en solution aqueuse, Diplôme de Master, Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira, P23.
- [24]- K.Belaribi, L.Djeddi , (2018), 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.
- [25]- W.Ouari, (2017), Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d'argile commerciale K10 modifiée, Diplôme de Master, Université de Tlemcen, P5.

[26]- K.M.Kifuani(2018), 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, 558-575.

الجانب التطبيقي

الفصل الثالث: الأجهزة والطرق

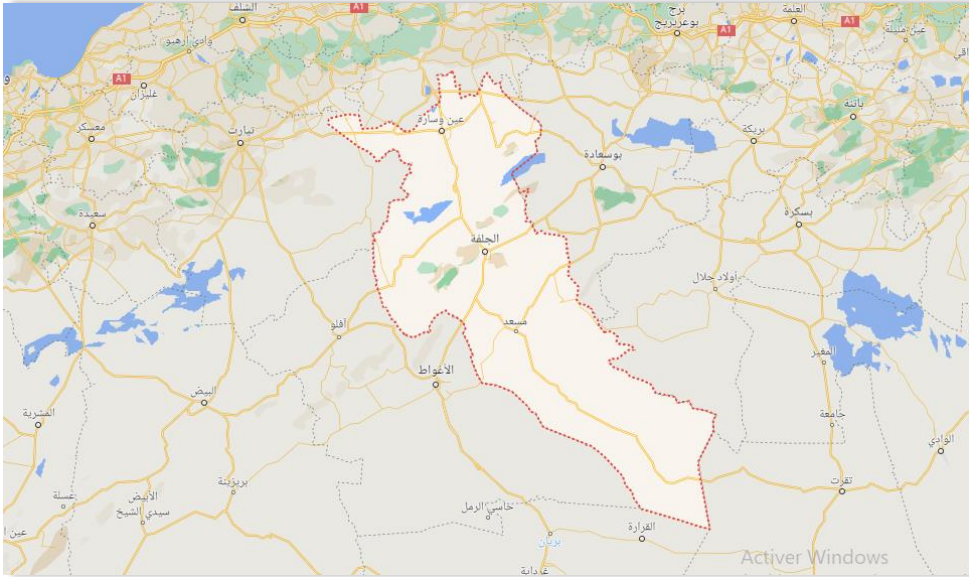
تمهيد:

سندرس في هذا الفصل تنقية الطين عبر مرحلتين أساسيتين للحصول على الطين الذي يكون قطر حبيباته أقل من $2\mu\text{m}$ ، وكذا تحديد الخواص الفيزيائية والكيميائية للشيتوزان والطين المحلي لمنطقة الجلفة، وتحسين الشيتوزان بالطين قصد استغلالها في دراسة سلوك امتزاز صبغة Remazol Brilliant Orange (RBO) من محاليلها المائية، من خلال تتبع العوامل المؤثرة على كفاءة إمتزازها وكذلك متابعة نتائج الإلتزان لنماذج ايزوتارم الامتزاز، ومقارنته مع بعض النماذج الترموديناميكية والحركية.

1.III. وصف منطقة الدراسة:

1.1.III. الموقع الجغرافي:

تعتبر ولاية الجلفة من إحدى ولايات الهضاب العليا التي تبعد عن الجزائر العاصمة ب 300 كم، يحدها شمالا ولاية المدية وشرقا ولاية المسيلة، ومن الشمال الغربي ولاية تيسمسيلت من الجنوب الشرقي ولاية بسكرة وولاية ورقلة وجنوبا ولاية غرداية والجنوب الغربي ولاية الاغواط ومن غربا ولاية تيارت.[1]



الشكل(III-1): الموقع الجغرافي لعينة الطين[2]

2.1.III. الموقع الفلكي:

تمتد أراضيها من الجنوب إلى الشمال بين خطي طول 2.00° - 5.07° شمالا ودوائر العرض 32.85° - 35.83° شرقا. [2]

3.1.III. مكان أخذ العينة:

أخذت عينة الطين من بلدية دار الشيوخ بدائرة دار الشيوخ ولاية الجلفة.

2.III. تصفية وتنقية الطين:

قصد الحصول على طين نقي نمرر الطين الخام بمرحلتين أساسيتين من التصفية والتنقية باستعمال الأدوات والمواد الآتية ، وفق دراسة تجريبية قام بها الدكتور عطيه جمال وآخرون[3].

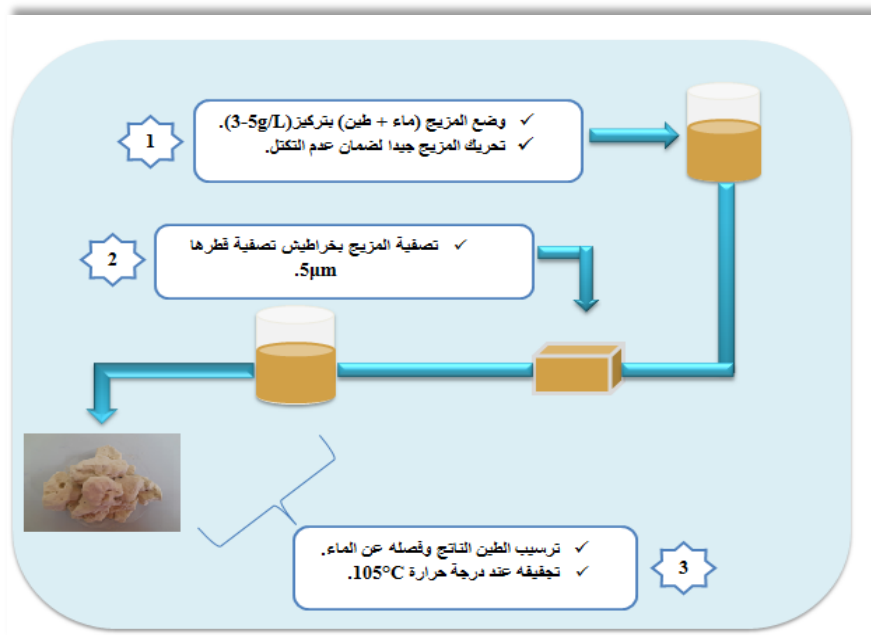
الجدول (1-III): الأجهزة والأدوات و المواد المستعملة

الكتلة أو التركيز	المواد المستعملة	النوع والعدد	الأدوات المستعملة	الأجهزة المستعملة
20g	الطين الخام	،1000)ml (250 ،500	كؤوس بيشر	خراطيش تصفيه تجارية قطر تقوبها 5 µm
أسيئات الصوديوم 2M+حمض 2M الأستيك	محلول موقى	1L	مخبار مدرج	جهاز الرج المغناطيسي
1M	محلول حمض الكلور HCl الماء		ماصات	جهاز الطرد المركزي
6%	الماء الأوكسجين H ₂ O ₂		خلاط مغناطيسي	جهاز الترشيح تحت الفراغ
6%	محلول كالجون هكسامينا فوسفات الصوديوم (NaPO ₃) ₆			ميزان إلكتروني حساس
	محلول حمض الكبريت H ₂ SO ₄ المركز			فرن

✓ طريقة العمل:

❖ مرحلة التنقية الأولية:

في بيشر نأخذ كمية من الطين الخام ونذيبه في الماء المقطر مع التحريك الجيد لضمان عدم تكثفه، ثم نمرره على تركيب تجريبي يحتوي على خراطيش تصفيه تجارية قطر ثقبها 5µm مصنوعة من Polypropylène نوع (A4260270P). ثم نتركه يركد حتى يصبح المحلول شفاف، نسحب الكمية العلوية للماء ونتخلص منها. ثم نجفف الطين الذي قطر حبيباته أقل من 5µm عند درجة حرارة 105°C [3]. الشكل (2-III) الموالي يوضح آلية العمل:

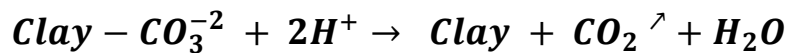


الشكل (2-III): خطوات المرحلة الأولى لتنقية الطين. [4]

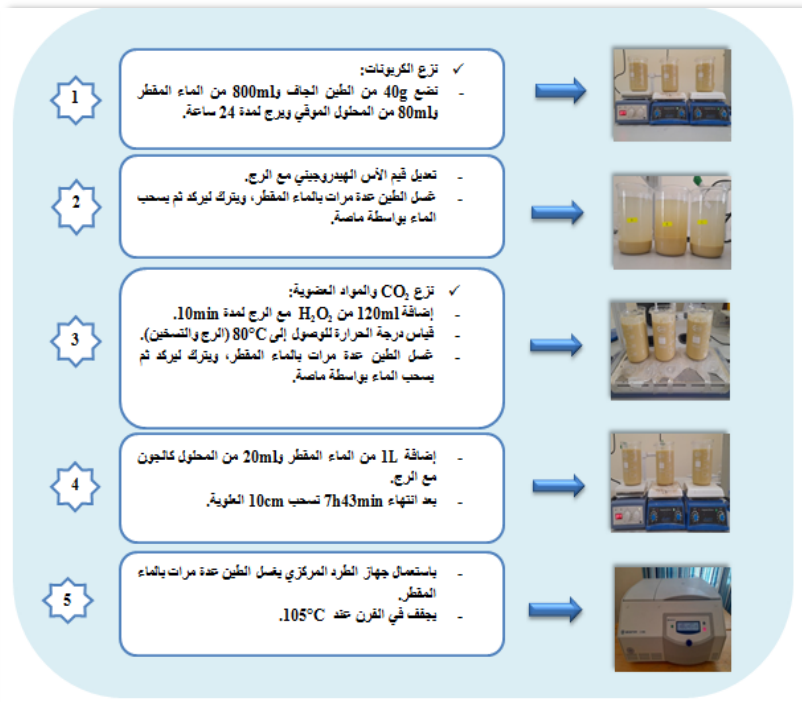
❖ مرحلة التنقية الثانوية:

للحصول على طين معدني قطر حبيباته أقل من 2µm نقوم بإتباع الخطوات التالية :

- نأخذ كأس بيشر سعته 1000ml ونضع فيه: 10g من الطين الجاف مع 200ml من الماء المقطر و20ml من المحلول الموقى، ثم يرج بواسطة جهاز التحريك المغناطيسي لمدة 24 ساعة وذلك لغرض نزع الكربونات من الطين حسب معادلة التفاعل التالية:



- بعدها نضيف قطرات من حمض كلور الماء المركز (HCl) مع الرج حتى الوصول إلى pH=4.5 ، يترك المحتوى السابق ليترك إلى أن ينفصل تقريبا الطين عن الماء، يسحب الماء العالق. ثم نغسل المحتوى بالماء المقطر عدة مرات للحصول على محلول معتدل.
- للتخلص من المواد العضوية نضيف 30ml من الماء الأوكسجين (H_2O_2) مع الرج لمدة 10min. ثم يسخن المحتوى مع الرج عند درجة الحرارة $80^{\circ}C$ فيلاحظ حدوث فوران ناتج عن انطلاق غاز ثاني أكسيد الكربون، وتتوقف هذه العملية عند إنتهاء الفوران.
- نغسل المحتوى الناتج بالماء المقطر عدة مرات لنزع ماء الأوكسجين الفائض (H_2O_2) من الطين.
- نضيف للطين المستخلص 10ml من محلول كالجون 6% كمادة مشتتة، مع الماء المقطر حتى العلامة 1L، نرج المحتوى لمدة 10 دقائق حتى يتجانس.
- نسكب المزيج في مخبر مدرج سعته 1L مع الحرص على تركه ثابتا مدة 7h و 45min وذلك باستعمال طريقة ستوكس. بعدها نسحب المحلول الطافي بعمق 10cm بواسطة ماصة.
- نغسل الطين بالماء المقطر عدة مرات لنزع جزيئات محلول كالجون بإستعمال جهاز الطرد المركزي.
- يوضع المحتوى في الفرن تحت درجة حرارة $105^{\circ}C$. [5][3]



الشكل (III-3): خطوات المرحلة الثانية لتصفية الطين.[4]

❖ قانون ستوكس:

للحصول على المواد المعدنية(الطين) التي تمتلك حبيباتها ذات قطر أقل من 2 μm ، نستعمل طريقة الماصة (Pipette méthode) المتفق عليها والتي أقرها المؤتمر الدولي لعلوم الأرض، حيث تعتمد هذه الطريقة على قانون ستوكس (Stokes)، والذي ينص على تقدير التغير في تركيز مزيج ما عند عمق ثابت لحساب الزمن بإستخدام العلاقة التالية:

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

- t: الزمن اللازم لسقوط الحبيبة(sec).

- L: عمق سقوط الحبيبة من السطح(cm).

- r: نصف قطر الحبيبة(cm).

قدر الزمن اللازم لسقوط آخر حبيبة ذات قطر أكبر من أو يساوي 2 μm بعمق 10cm فوجد 7 ساعات 43 دقيقة، ومنه فإن بعد هذا الزمن كل الحبيبات التي قطرها أقل من 2μm تبقى عالقة في المحلول بالعمق 10cm العلوية[6].

3.III. تحضير الشيتوزان المحسن بالطين:

بعد الحصول على طين نقي قطر حبيباته أقل من 2 μm ، نستعمله لتحضير المادة المازة وهي شيتوزان محسن بالطين السابق بإستعمال الأجهزة والأدوات والمواد الأتية ، وفق دراسة تجريبية قام بها الدكتور رغبة عبد الله وآخرون[7] .

الجدول (III-2): الأجهزة والأدوات و المواد المستعملة

الكتلة والتركيز	المواد المستعملة	النوع والعدد	الأدوات المستعملة	الأجهزة المستعملة
7.5g	شيتوزان	1 لتر	بيشر	خلاط مغناطيسي
2.5g	طين		ماصة	محرار
5%	حمض الخليك		دورق كروي	فرن
2M	محلول NaOH		هاون	ساحبة الأبخرة
	ماء مقطر		ورق pH	
80%	الإيثانول		حمام زيتي	
1ml	H ₂ SO ₄ مركز		مكثف	

✓ طريقة العمل:

- لتحضير 10g من الشيتوزان المحسن بالطين (w/w) 25% ، نذيب في بيشر 7.5g من الشيتوزان في محلول حمض الخليك 5% حتى الحصول على محلول معلق (لزج) يترك لمدة 24 ساعة مع الرج ، نضيف 2.5g من الطين المستخلص الى المزيج السابق ونتركه في حالة رج لمدة 6 ساعات، فنحصل على مزيج لزج بني اللون.
- نأخذ ماصة مملوءة بالمزيج السابق، ونسكب المحتوى قطرة قطرة في محلول NaOH (2M) مع الرج البطيء لتتشكل خرز شيتوزان-طين (Chitosan-clay beads) ، ثم نغسلها بالماء المقطر حتى يصبح الـ pH معتدلاً.
- لتحضير قاعدة شيف نضع المزيج السابق بدورق، ونضيف له 2.5g من المحسن في الإيثانول 80% كمذيب مع قطرات من H_2SO_4 المركز، ونتركه تحت التكتيف الارتدادي عند درجة حرارة $85C^\circ$ لمدة 3 ساعات مع الرج. يفك التركيب، ويبرد المزيج، ويغسل بالماء المقطر حتى تصبح درجة الحموضة معتدلة.
- نجفف ونطحن الحبيبات تدريجياً للحصول على مسحوق متجانس [7] [8].

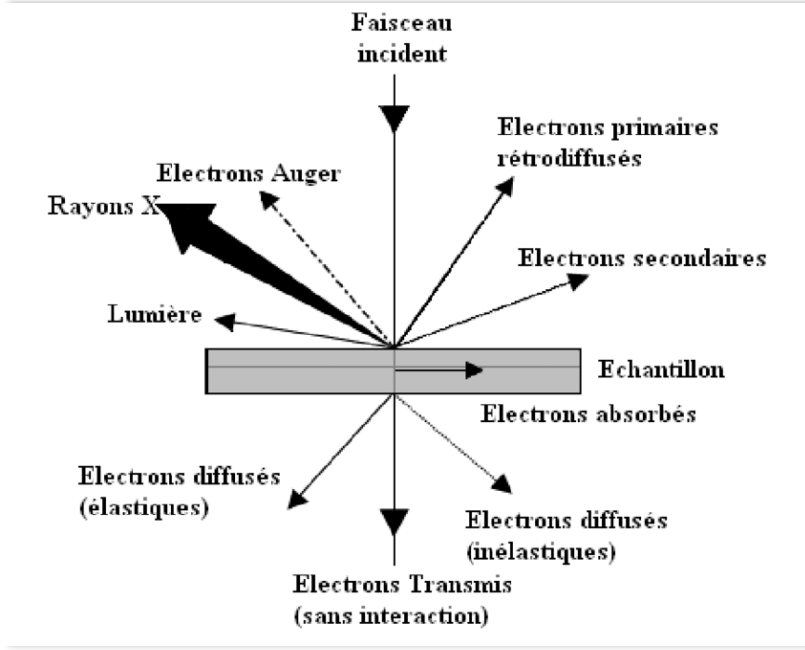


الشكل (4-III): خرز شيتوزان-طين (Chitosan-clay beads)

4.III. تحديد خصائص الشيتوزان المحسن بالطين:

1.4.III. المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) :

تسمح تقنية المجهر الإلكتروني الماسح MEB بإلتقاط صورة ضوئية لشكل و تضاريس سطح المادة وتحديد نسب العناصر الكيميائية المكونة لها [9]، تنتج الصورة بمسح شعاع مركز من الإلكترونات على حجم مجهري من العينة، تتفاعل الإلكترونات مع الذرات السطحية في العينة، فنتج إشارات مختلفة لسطح المادة، ثم يتم الجمع بين موقع الشعاع مع الإشارة لإنتاج صورة [10] [11].



الشكل (III-5): تقنية المجهر الإلكتروني الماسح MEB [12].

استخدمنا جهاز الماسح الإلكتروني في قسم الكيمياء من نوع Phenom prox.

2.4.III. مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورية (FTIR):

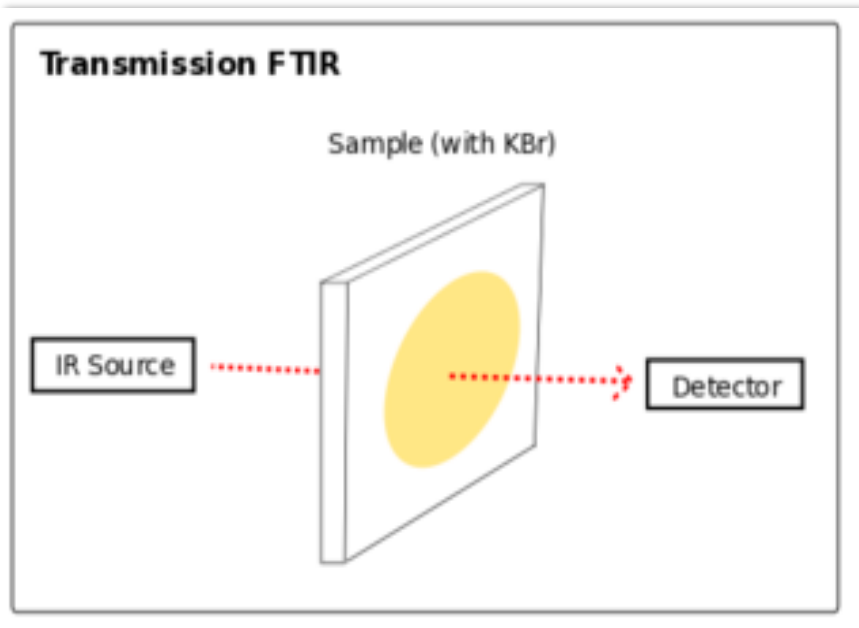
يعتمد جهاز التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) على إمتصاص طاقة الضوء من قبل المركبات في منطقة الأشعة تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي، يتحول هذا الإمتصاص إلى حركة إلكترونية إهتزازية في الذرات المكونة للمركبات، وينشأ عنها تغير دوري في طول الروابط الكيميائية أو في الزوايا بين الروابط الكيميائية للمركب، وقد تنتج كل حركة إهتزازية من حركة ذرتين أو مجموعة من الذرات ويرتبط عددها بعدد الذرات المكونة للمركب، وتمثل الحركات الإهتزازية مستويات الطاقة الإهتزازية في المركب. حيث ينتقل المركب من مستوى الطاقة الإهتزازي الأدنى إلى مستويات الطاقة الإهتزازية الأخرى.

تقع الأشعة تحت الحمراء في منطقة الطيف الواقع بين الأشعة المرئية والموجات القصيرة، والطول الموجي لهذه الأشعة يكون في مدى 7 إلى 500 ميكرو متر، أي تشغل المنطقة من $20 - 14000 \text{ cm}^{-1}$ حسب وحدات الرقم الموجي [13].

تقسم هاته الأشعة إلى ثلاث مناطق وهي:

- منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة $(4000-14000) \text{ cm}^{-1}$.
- منطقة الأشعة تحت الحمراء الوسطى $(650-4000) \text{ cm}^{-1}$.
- منطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة $(20-650) \text{ cm}^{-1}$.

تعتبر منطقة الأشعة تحت الحمراء الوسطى $(650-4000)\text{cm}^{-1}$ أكثر المناطق إستخدامًا في أجهزة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، لكن في بعض الأجهزة الحديثة يمتد التحليل فيها ليشمل منطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة $(20-650)\text{cm}^{-1}$. وعلى ذلك فإنه بتحليل طيف الإمتصاص الجزيئي للأشعة تحت الحمراء يمكن معرفة طاقة الانتقال الإهتزازي (طاقة الإمتصاص) ومنها يمكن تحديد هياكل بعض الجزيئات البسيطة، و تمكننا أساسا من معرفة نوع الروابط بين الذرات (أحادية، ثنائية أو ثنائية) والوظائف الكيميائية الموجودة في المركبات [13].



الشكل (III-6): مخطط توضيحي لمطياف الأشعة تحت الحمراء بتقنية تحويل فورييه FTIR

تم دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء بإستعمال جهاز Cary 630 FTIR المصنوع من طرف شركة Agilent.

3.4.III. دراسة شحنة السطح pH_{pzc} :

pH_{pzc} أو درجة الحموضة الصفرية وهي قيمة pH التي يكون فيها صافي مجموع كثافة الشحنة الكهربائية على سطح المادة المازة معدومة. هذه الدراسة مهمة جدًا في ظواهر الامتزاز، تهدف الى معرفة شحنة سطح المادة المازة ونوع القوى الكهروستاتيكية المتواجدة على السطح [7].

الجدول (III-3): الأجهزة والأدوات و المواد المستعملة

الكتلة أو التركيز	المواد المستعملة	النوع والعدد	الأدوات المستعملة	الأجهزة المستعملة
0.9g	شيتوزان محسن بالطين	سعة 1 لتر	بيشر أو ارلن ماير	جهاز الترشيح تحت الفراغ
0.01M	محلول NaOH	9 سعة 100 ml	كؤوس بيشر	مضخة بوخزر
0.01M	محلول H ₂ SO ₄		ورق الترشيح	خلائط مغناطيسي
1M	محلول NaCl		قمع بوخزر	pH متر
			حجلة بوخزر	

✓ طريقة العمل:

نحضر 1L من ملح NaCl بتركيز 1M. ونوزعها على 9 كؤوس بيشر في كل منها 100ml، نعدل في قيمة pH من 3 إلى 11 بواسطة NaOH أو H₂SO₄ بتركيز 0.01M. نضيف كتلة من مسحوق المادة المازة قدرها 0.1g لكل كأس بيشر ونتركها تحت الرج لمدة 24 ساعة. ثم يرشح الماز عن محلول NaCl ويقاس pH_f لكل بيشر [14].

III.4.4. دراسة المواقع الفعالة:

في هذه الدراسة نقوم بتنشيط مواقع فعالة غرض معرفة في أي قيمة لدرجة الحموضة يكون فيها الامتزاز مفضل، بإستعمال الأجهزة والأدوات والمواد الأتية:

الجدول (III-4): الأجهزة والأدوات و المواد المستعملة

الكتلة أو التركيز	المواد المستعملة	النوع والعدد	الأدوات المستعملة	الأجهزة المستعملة:
0.1g	شيتوزان محسن بالطين	100ml	بيشر	خلائط مغناطيسي
0.01M	محلول NaOH		سحاحة	pH متر
0.02M	محلول HCl		حامل السحاحة	

✓ طريقة العمل:

في بيشر نحضر حجم 50ml من محلول HCl بتركيز 0.02M، ونضيف كتلة من المسحوق قدرها 0.1g. مع الرج الخفيف لمدة 24 ساعة. ثم نعايره تدريجيا بواسطة محلول NaOH (0.01M) حتى نصل الى pH=11.

نحسب النسبة المجموعات الأمينية في العينة المدروسة بواسطة المعادلة (III – 2) [15].

$$-NH_2\% = \frac{C_{NaOH}(V_1-V_2) \times 161}{W_2} \times 100 \dots \dots \dots (III - 2)$$

حيث:

C_{NaOH} : تركيز محلول NaOH بوحدة M

V_1 : الحجم محلول NaOH المستخدم لتعديل فائض حمض الهيدروكلوريك بوحدة L.

V_2 : الحجم محلول NaOH المستخدم لتعديل بروتونات الشيتوزان بوحدة L.

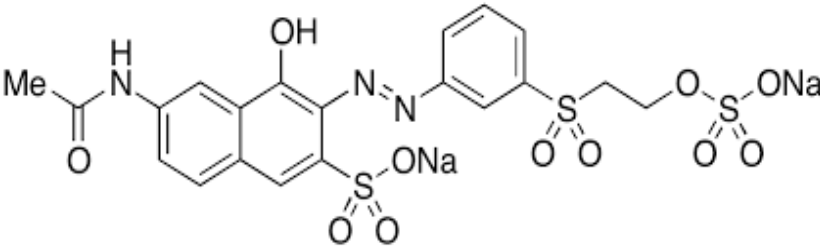
W_2 : كتلة العينة الجافة قبل المعايرة بوحدة g.

161: الوزن الجزيئي لأحدي (the monomeric unit) وحدة الشيتوزان.

5.III. تحضير المحاليل :

في هذا العمل تم إختيار صبغة RBO ذات الصيغة الكيميائية بالجدول (III-1)

الجدول (III-5): الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة RBO [16]

Remazol Brilliant Orange	الاسم الشائع
disodium;6-acetamido-4-hydroxy-3-[[4-(2-phenyl]diazenyl]naphthalene-2- sulfonatooxyethylsulfonyl) sulfonate	الاسم النظامي (IUPAC)
	الصيغة نصف المفصلة
قاعدية أنيونية	نوع
$C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$	الصيغة المجملة
617.5g/mol	الكتلة الجزيئية

1.5.III. تحضير المحلول الأم:

الجدول (III-6): الأجهزة والأدوات و المواد المستعملة

الكتلة أو التركيز	المواد المستعملة	النوع والعدد	الأدوات المستعملة	الأجهزة المستعملة
1g	صبغة RBO	250ml	ارلن ماير	ميزان حساس
1l	ماء مقطر			جهاز قياس الأشعة المرئية وفوق البنفسجية
				خلاط مغناطيسي

✓ طريقة العمل

تم تحضير المحلول الأم لصبغة RBO بتركيز 1000mg/l وذلك بإذابة كتلة 1g من الصبغة في 1l من الماء المقطر مع الرج لمدة 10 دقائق للتأكد من ذوبان الصبغة.

تم قياس الإمتصاصية بواسطة جهاز UV-Visible لتحديد الطول الموجي الأعظمي للصبغة RBO في المجال المرئي 200-800nm .

❖ طيف الأشعة فوق البنفسجية UV-Vis:

في مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية تتعرض الجزيئات المعدنية إلى أشعة كهرومغناطيسية في المجالين المرئي وفوق البنفسجي تتراوح ما بين (10-800) nm، وذلك بتوجيه حزمة من الأشعة الساقطة على العينة لتمتص بعضها وينفذ الآخر ومن ثم قياس الكمية الممتصة. هذه الطريقة تفيد في التحليل الكمي بحيث عُبر عنها في نص قانون بييرلامبر بعلاقة خطية (3 – III) تربط بين الإمتصاصية وتركيز المادة المذابة في المحلول [13].

$$A = \left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon . L . C \dots \dots \dots (III - 3)$$

حيث:

A: الإمتصاصية.

I: شدة الحزمة الضوئية الصادرة.

I₀: شدة الحزمة الضوئية احادية الطور الموجي الساقط.

ε: معامل الامتصاصية الجزيئي l.mol⁻¹.cm⁻¹

L: سمك الخلية المرجعية.

C: تركيز المحلول (mol/l).

كلما زاد تركيز هذا النوع ، زادت امتصاصيته للضوء ضمن حدود التناسب المنصوص عليها في قانون بيار لامبر.

2.5.III. تحديد المنحنى الشاهد

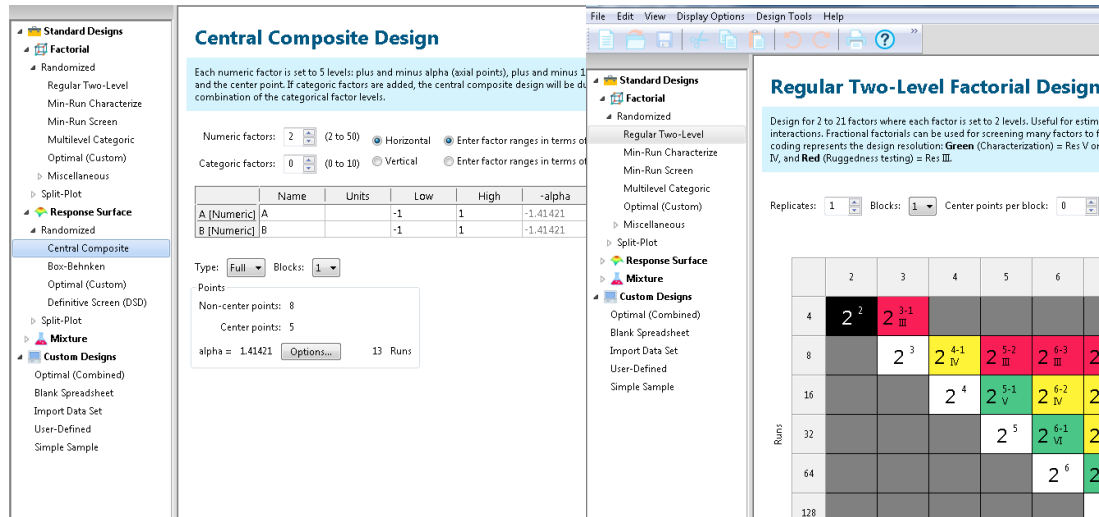
من أجل تحديد المنحنى الشاهد تم تحضير محاليل قياسية ذات تراكيز مختلفة تتراوح بين (5-200mg/l) ذو حجم 10ml من محلول الأم اعتمادا على قانون التمديد . نقيس الإمتصاصية بإستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية أحادي الشعاع من النوع (Scan 800VSpectro

6.III. النمذجة بمنهجية سطح الاستجابة (RSM):

لتحديد الظروف المثلى لتحقيق أقصى قدر من الامتزاز. نخضع نتائج هذه الخطة للمعالجة الإحصائية [17] ، حيث إختارنا في هذا العمل تصميم (BBD) Box-Behnken [17][18]. باستخدام برنامج Design-Expert13. أدرجت العوامل المؤثرة (الكتلة، درجة الحموضة، درجة الحرارة، زمن التلامس) في برنامج Design- Expert13، فأعطى 29 تجربة بمجال وشروط معينة، وقمنا بإجراء التجارب السابقة وحساب مردود إزالة صبغة RBO المدرجة في الجدول (1) في قائمة الملاحق. فتحصلنا على أحسن تجربة ذات مردود إزالة أكبر. لإستخدامها في دراسة العوامل الموالية [20] [7] [19]

الجدول (7-III): المستويات التجريبية للعوامل المستقلة ورموزها في Box-Behnken.

Name	Units	Low	High
Adsorbent dose(A)	g	0.06	0.1
pH(B)	-	4	10
Temperature(C)	°C	25	55
Time(D)	min	20	60



الشكل (7-III): صور لبرنامج منهجية سطح الاستجابة (RSM)

7.III. دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز

1.7.III. دراسة تأثير التركيز:

لدراسة تأثير التركيز لإمتزاز صبغة RBO من محاليلها المائية وتحديد التركيز الأمثل للإمتزاز نستخدم التجربة ذات الظروف الأمثل في البروتوكول التجريبي الآتي [7][20]:

الجدول (8-III): الأجهزة والأدوات و المواد المستعملة

الكتلة أو التركيز	المواد المستعملة	النوع والعدد	الأدوات المستعملة	الأجهزة المستعملة
0.6g	شيتوزان محسن بالطين	6 سعة 250 ml	كؤوس بيشر	pH متر
25-200mg/l	صبغة RBO			ميزان حساس
0.01M	محلول HCl			جهاز <i>Shaking Water Bath (SWB)</i>
0.01M	محلول NaOH			جهاز الطرد المركزي
				جهاز UV-Vis

✓ طريقة العمل

- نقوم بتحضير 6 محاليل مختلفة التركيز من الصبغة (25-200mg/l) بدرجة حموضة قدرها 4، واستعمال كتلة من المسحوق قدرها 0.1mg لكل 100ml من محلول صبغة RBO .
- تم الرج في جهاز SWB لفترات زمنية مختلفة عند درجة حرارة 40C°.
- يفصل الماز عن المحلول بإستعمال جهاز الطرد المركزي مدة 2min بسرعة 2500 rpm/min ، ثم تقاس إمتصاصية المحاليل بواسطة جهاز UV-Vis.[20][7]
- يتم حساب التركيز المتبقي إعتقادا على معادلة منحى الشاهد المعدة سابقا بالتعويض في العلاقة (4 – III) و من ثم حساب قدرة الامتزاز بإستخدام العلاقة (5 – III) . بحيث نُعرف قدرة الامتزاز على أنها كتلة المادة الممتزة على كتلة مادة المازة.

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

$$Q_e = \frac{V_{\text{sol}}(C_i - C_e)}{m} \dots \dots \dots \text{(III – 5)}$$

Qe: قدرة الامتزاز (mg/g)

Ci: التركيز الإبتدائي لصبغة RBO بوحدة (mg/L).

Ce: تركيز صبغة RBO بعد الإمتزاز بوحدة (mg/L).

Vsol: حجم محلول الصبغة RBO (l)

m: كتلة المادة المازة (شيتوزان / طين)(g).

2.7.III. دراسة تأثير درجة الحرارة:

لدراسة تأثير درجة الحرارة على إمتزاز صبغة RBO من محاليلها المائية وتحديد المتغيرات الترموديناميكية للإمتزاز، نستخدم التجربة ذات الظروف الأمثل في البروتوكول التجريبي الآتي [7][20]:

الجدول (III-9): الأجهزة والأدوات و المواد المستعملة

الكتلة أو التركيز	المواد المستعملة	النوع والعدد	الأدوات المستعملة	الأجهزة المستعملة
0.4g	شيتوزان محسن بالطين	4 سعة 250 ml	كؤوس بيشر	pH متر
50mg/l	صبغة RBO			ميزان حساس
0.01M	محلول NaCl			جهاز <i>Shaking Water Bath (SWB)</i>
0.01M	محلول NaOH			جهاز الطرد المركزي
				جهاز UV-Vis

✓ طريقة العمل

- تمت الدراسة بدرجات الحرارة المختلفة تراوحت من (25-55C°) بإستعمال محاليل من صبغة RBO متساوية التركيز (50mg/l) وبحجوم متساوية 100ml وكتلة من المادة المازة قدرها 0.1g في كل مرة.
- نرج المحاليل في جهاز SWB عند فترات زمنية مختلفة تتراوح من (10-30min)
- يفصل المادة المازة عن المحلول بإستعمال جهاز الطرد المركزي مدة 2min بسرعة 2500 rpm/min، ثم تقاس إمتصاصية المحاليل بواسطة جهاز UV-Vis [20][7].

المراجع العربية

- [1] هزرشي بشير، (2017)، الجلفة تاريخ ومآثر دراسات شاملة عن المنطقة الجزء الأول، الجلفة: عالم السعادة.
- [2] موقع خرائط Google، على شبكة الأنترنت بتاريخ 01/05/2023:
<https://www.google.com/maps/place/%D9%88%D9%84%D8%A7%D9%8A%D8%A9+%D8%A7%D9%84%D8%AC%D9%84%D9%81%D8%A9%E2%80%AD/@34.3013745,2.7493134,7.47z/data=!4m6!3m5!1s0x126205a38a05ce91:0x8f8dd993754d2f05!8m2!3d34.2788953!4d3.5812692!16zL20vMDU1bWh0>
- [4] حبيب نور الهدى، مصباحي الشيماء، نيد جهاد، (2022)، امتزاز الأصبغة الكاتيونية من المحاليل المائية باستعمال الطحالب الخضراء المحسنة بالطين، مذكرة ماستر أكاديمي في الكيمياء العضوية، كلية العلوم الدقيقة جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، ص 38-70.
- [5] حَقُّق نورة ، قدوري وحُدّة، (2017)، إزالة الأصبغة الكاتيونية والأنيونية في المحاليل المائية بواسطة الطين الطبيعي، مذكرة ماستر أكاديمي في الكيمياء العضوية، كلية العلوم الدقيقة جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، ص 38-70.
- [6] عطيه جمال، (2018)، إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي بإستخدام المعادن الطينية، أطروحة دكتوراه، كلية العلوم الدقيقة، جامعة قاصدي مرباح، الوادي.
- [8] ف. خلفاوي، (2018)، "تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO₂) المطعم بالكوبالت (Co)"، مذكرة ماستر أكاديمي، كلية العلوم الدقيقة جامعة حمه لخضر، الوادي.
- [13] عبد المنعم محمد السيد الأعسر، (1995)، التحليل الطيفي للأنظمة الكيميائية والبيوكيميائية، دار البحر الأبيض المتوسط للنشر، القاهرة، مصر، درمك: 87/1851.

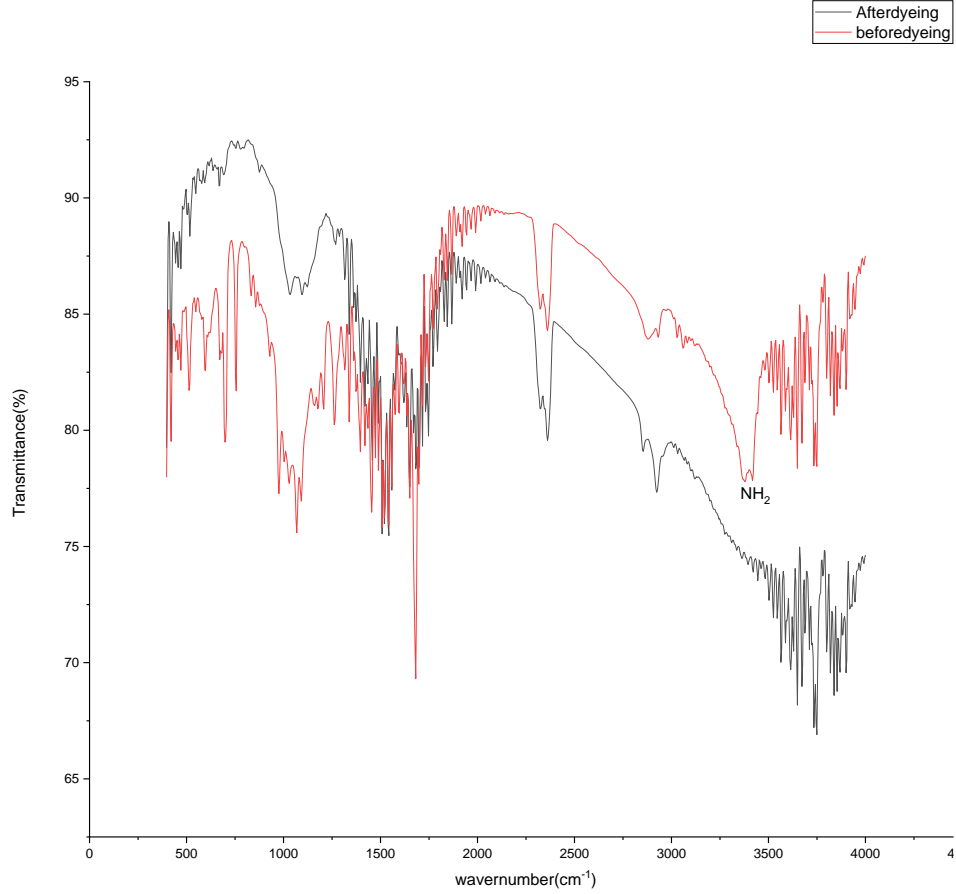
- [3] D. Atia, A. A. Bebba, L. Haddad, A. Zobeidi ,(2018), Elimination of organic pollutants from urban wastewater by illite-kaolinite local clay from south-east of Algeria, *Ciência e Técnica Vitivinícola*, 33(7), 17-28.
- [7] A. Reghioua, D. Barkat, A. H. Jawad, A. S. Abdulhameed, A. A. Al-Kahtani, Z. A. ALothman ,(2021), Parametric optimization by Box–Behnken design for synthesis of magnetic chitosan-benzil/ZnO/Fe₃O₄ nanocomposite and textile dye removal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(3),166-105 , ISSN 2213-3437.
- [9] M. Karima, (2015), "Etude et réalisation de semi-conducteurs transparents ZnO dope vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour applicatios photovoltaïques"، thèse de doctorat، Univ Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- [10] S. Camelia & B. Christine & K. Martin & T. Nobumichi. (2018). X-Ray Diffraction under Extreme Conditions at the Advanced Light Source. *Quantum Beam Science*. 2. 10.3390/qubs2010004.
- [11] Marita duToit ,2002, Analytical Techmiques to Fulfill Air pollution Monitoring Requirements, African pulp and paper week ,international convention centre,Durban.
- [12] K. Ouzaout, (2023), Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite.
- [14] A. Dalvand, R. Nabizadeh, M.R. Ganjali, M. Khoobi, S. Nazmara, A.H. Mahvi, (2016), Modeling of Reactive Blue 19 azo dye removal from colored textile wastewater using L-arginine-functionalized Fe₃O₄ nanoparticles: optimization, reusability, kinetic and equilibrium studies, *J. Magn. Magn. Mater.* 404 179–189.
- [15] R.S. Vieira, M.M. Beppu, (2006), Interaction of natural and crosslinked chitosan membranes with Hg (II) ions, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 279 (1–3) 196–207.
- [16] M., A., Ahmad, N., K., Rahman, (2011), Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, Volume 170, Issue 1, Pages 154-161, ISSN 1385-8947.
- [17] O. Ladjal, M. B. Abdennour,(2021), Optimisation du pH, dose et température paramètres d'adsorption par une modélisation avec le plan de box-behnken, *Memoire De Master Academique Process Engineering, Faculte des Sciences et de la Technologie, Abdel Hamid Ibn Badis University, Mostaganem.*

- [18] Box, G.E.P. and Behnken, D.W. ,(1960), Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables. *Technometrics*, 2, 455-475. <http://dx.doi.org/10.1080/00401706.1960.10489912>.
- [19] N.T.T. Van, P. Gaspillo, H.G.T. Thanh, N.H.T. Nhi, H.N. Long, N. Tri, N.T.T. Van, Ti.T. Nguyen, H.K. Phuong Ha ,(2022), Cellulose from the banana stem: optimization of extraction by response surface methodology (RSM) and characterization, *Heliyon*, Volume 8, Issue 12, e11845, ISSN 2405-8440.
- [20] A. Hakim,(2018), Etude des propriétés des sorptives d'un matériau naturel de son comportement comme barrière r réactive dans un sol, These de Doctorat : Genie Analytique et Environnemental, Faculte des Sciences et de la Technologie, Abdel Hamid Ibn Badis University, Mostaganem.

الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

1.IV. تحديد خصائص الشيتوزان المحسن بالطين:

1.1.IV. مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR):



الشكل (1-IV): مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورية (FTIR) لعينة الشيتوزان

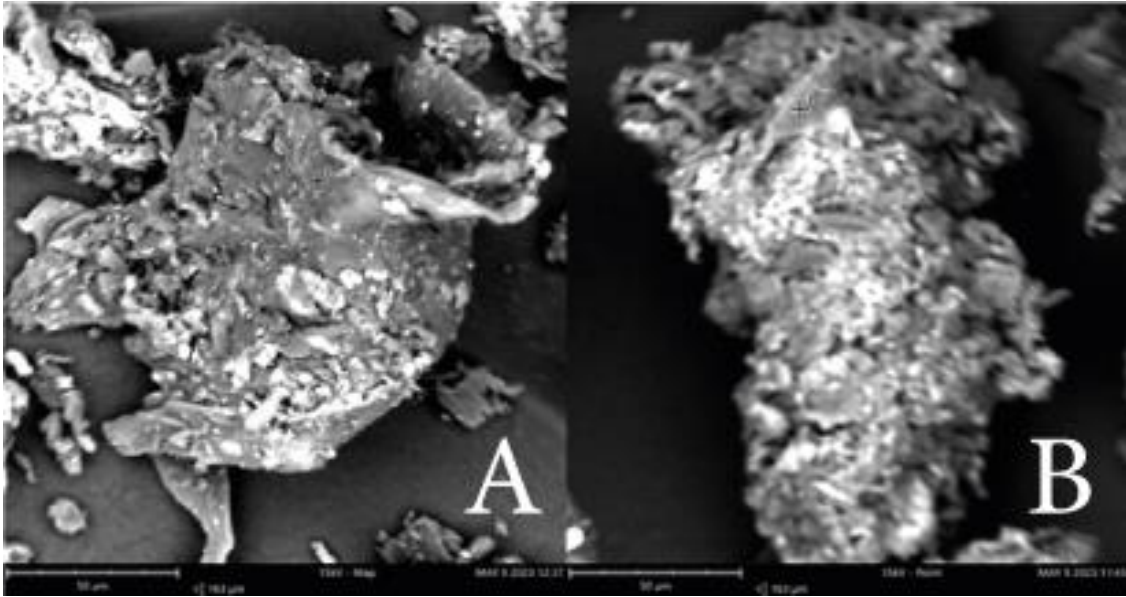
المحسن بالطين قبل (Before) و بعد (After) امتزاز صبغة RBO

نلاحظ من خلال الطيفين السابقين ما يلي:

- عصابة امتصاص حادة عند 1673cm^{-1} تمثل مجموعة الكربونيل (C=O) ذات شدة قوية في طيف قبل الامتزاز ونقصت شدتها في طيف بعد الامتزاز، هذا دليل على أن C=O ساهمت في ترابط وامتزاز صبغة RBO مع المادة المازة [1].

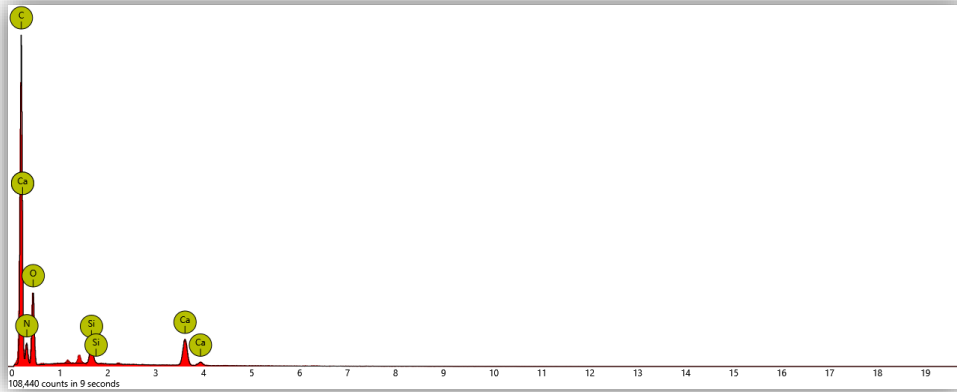
- في المجال الأكبر من 3021cm^{-1} نلاحظ عصابة امتصاص ذات رأسين في طيف قبل الامتزاز، و إستبدالها بعصابة عريضة وقوية الشدة تمثل O-H الصبغة، هذا ما يؤكد على تفاعل مجموعة الأمين الأولي N-H من وحدات الشيتوزان لامتزاز صبغة RBO [1].
- عصابة الامتصاص عند 1066cm^{-1} في الطيفين هي إشارة مميزة للرابطة C-O-C الخاصة بالحلقة السداسية الجلوكوزيدية للشيتوزان.[2]
- عصابة الامتصاص عند 2921cm^{-1} في الطيفين هي إشارة مميزة للرابطة C-H(تشوه)[2].
- في النطاق الأقل من 700cm^{-1} نلاحظ عصابات ثني واهتزازات متناظرة وغير متناظرة، فنميز منها 697cm^{-1} و 512cm^{-1} تمثل Si-O و Al-O على التوالي، حيث نجدها في طيف قبل الإمتزاز وتخففي في طيف بعد الامتزاز، هذا دليل على مساهمة حبيبات الطين في تثبيت وامتزاز الصبغة RBO[3].

2.1.IV. المجهر الإلكتروني الماسح (MEB/EDX):



الشكل (2-IV): صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح (MEB) لعينة الشيتوزان المحسن بالطين قبل (A) وبعد (B) امتزاز صبغة RBO.

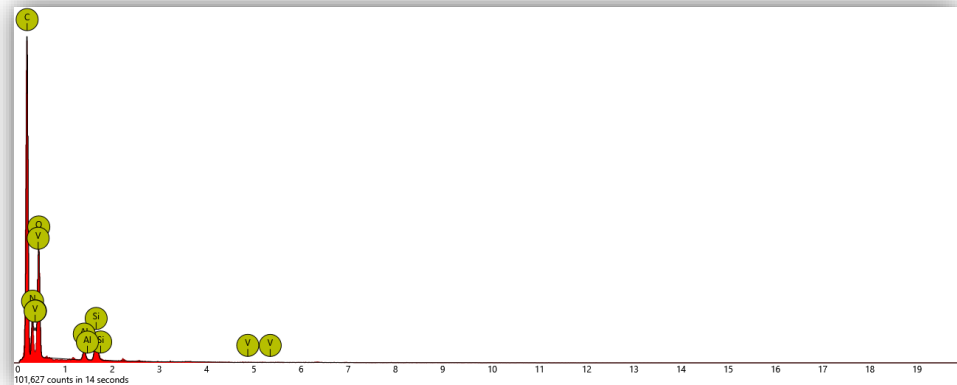
إنطلاقاً من الشكل (2-IV) الذي يعطي الفرق بين قبل وبعد عملية امتزاز صبغة RBO للشيتوزان المحسن بالطين، نلاحظ وجود فراغات في الصورة (A) وهذا ما يدل على شغور المواقع الفعالة للعينة، وفي الصورة (B) نلاحظ إختفاء الفراغات الموجودة على السطح وهذا ما يدل على نجاح عملية الامتزاز.



الشكل (3-IV): تحليل EDS لعينة الشيتوزان المحسن بالطين قبل عملية الامتزاز
جدول (1-IV): نتائج EDS لعينة الشيتوزان المحسن بالطين قبل عملية الامتزاز

Si	Ca	N	O	C	رمز العنصر
1.31	4.16	22.78	27.95	43.80	النسبة المئوية %

من نتائج تحليل EDS للعينة قبل عملية الامتزاز نلاحظ ظهور نسب كبيرة للعناصر C و O و N بنسب 43.8%، 27.95% و 22.78% على التوالي، وظهر العناصر Ca و Si بنسب ضعيفة جدا 4.16%، 1.31% على التوالي.

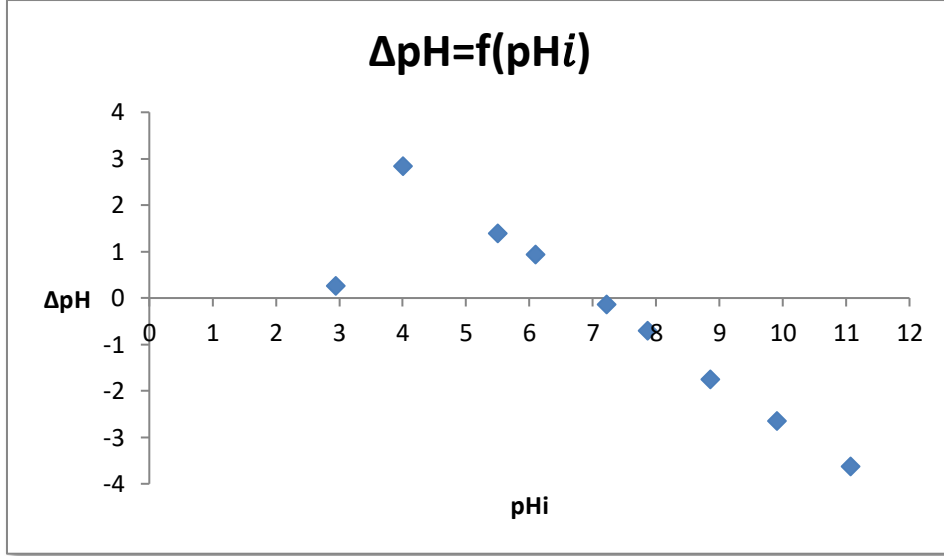


الشكل (4-IV): تحليل EDS لعينة الشيتوزان المحسن بالطين بعد عملية الامتزاز
جدول (2-IV): نتائج EDS لعينة الشيتوزان المحسن بالطين بعد عملية الامتزاز

Al	Si	N	O	C	رمز العنصر
0.52	1.21	25.01	32.34	40.87	النسبة المئوية %

من خلال نتائج التحليل EDS للعينة بعد عملية الامتزاز ، حيث نلاحظ زيادة ضعيفة في نسبة العناصر C و O و N بنسب 40.87%، 32.34% و 25.01% على التوالي، و إنخفاض بنسبة ضعيفة جدا لـ Si ، وظهور عنصر جديد Al وهذا راجع إلى تغطية سطح العينة بالمادة المازة، وهذا ما يؤكد حدوث عملية الامتزاز.

3.1.IV. دراسة شحنة السطح (pHpzc):

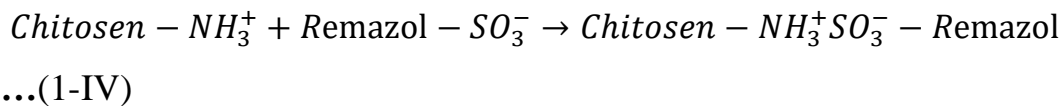


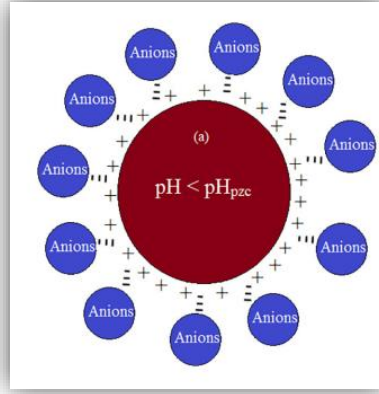
الشكل (5-IV): دراسة شحنة السطح (pHpzc) للشيتوزان المحسن بالطين

تم دراسة درجة الحموضة الصفرية (pHpzc) التي نستدل بها على إجمالي شحنة سطح الشيتوزان المحسن بالطين، بواسطة الرسم البياني أعلاه ذو المعادلة الرياضية $\Delta pH = f(pH_i)$ ، تم التعرف على قيمة pHpzc وهي 7.1.

عند pH الوسط أكبر من pHpzc يكون الوسط قاعدي، التي تسبب في منافسة عالية بين انيونات صبغة RBO و OH⁻ للوسط، بالتالي يكتسب السطح شحنة إجمالية سالبة، حيث سنلاحظ إزالة ضعيفة للصبغة RBO.

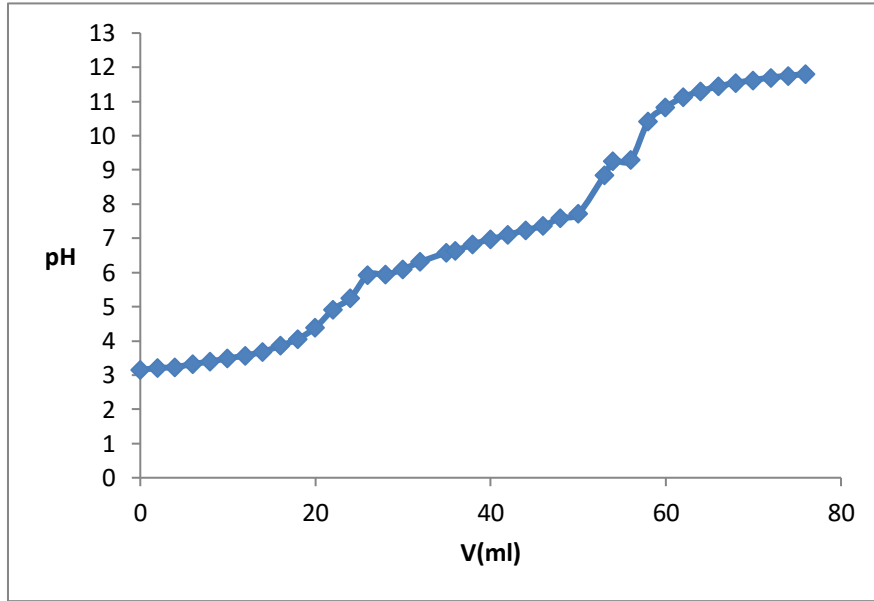
في نفس السياق، عند pH الوسط أقل من pHpzc يكون الوسط الحامضي، فيشحن NH₂ للشيتوزان بشحنة إجمالية موجبة، ونتيجة لذلك تتسبب في تجاذب إلكتروستاتيكي قوي بين شحنة السطح الموجبة وانيونات الصبغة RBO ، وهذا ما يؤدي الي إزالة عالية لصبغة RBO [4] ، كما هو موضح في المعادلة التالية (1-IV):





الشكل (6-IV): ميكانيزم عملية الإمتزاز عند $pH > pHPzc$ للشيتوزان المحسن بالطين [5]

4.1.IV. دراسة المواقع الفعالة:



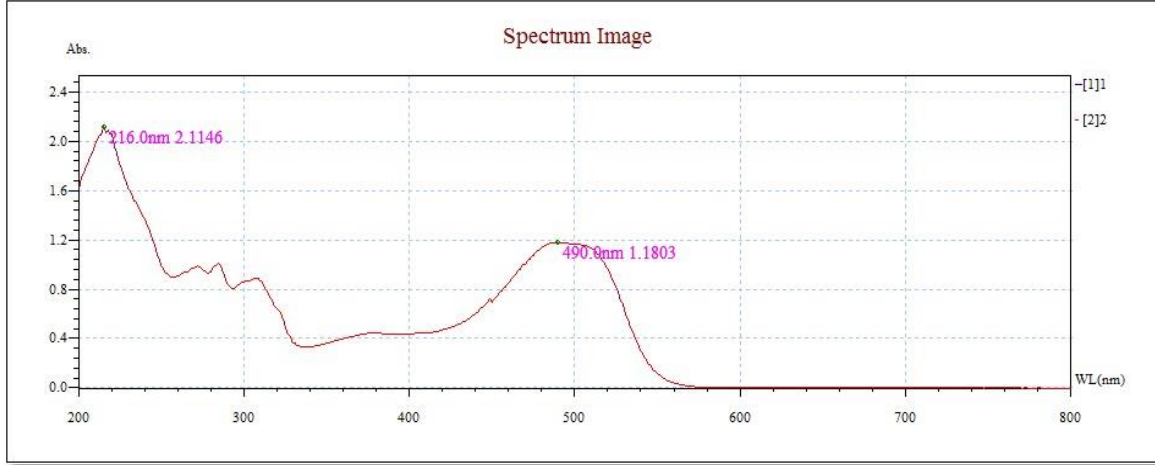
الشكل (7-IV): معايرة pH الشيتوزان المحسن بالطين لدراسة المواقع الفعالة.

من خلال الشكل نجد أن نقطة التكافؤ عند $pH=9.25$ ، $V_{eq}=54mL$ ، بالتالي نسبة مجموعة NH_2 في عينة الشيتوزان المحسن بالطين تقدر بحوالي 75%.

2.IV. المعالجة :

1.2.IV. تحديد طول الموجة الأعظمي لصبغة RBO:

تم مسح الصبغة RBO في مجالي فوق البنفسجي و المرئي (200 – 800) nm ، فتحصلنا على الطيف الموضح بالشكل (8-IV).



الشكل (8-IV): طيف الإمتصاص للأشعة الكهرومغناطيسية (UV/Vis) لصبغة RBO

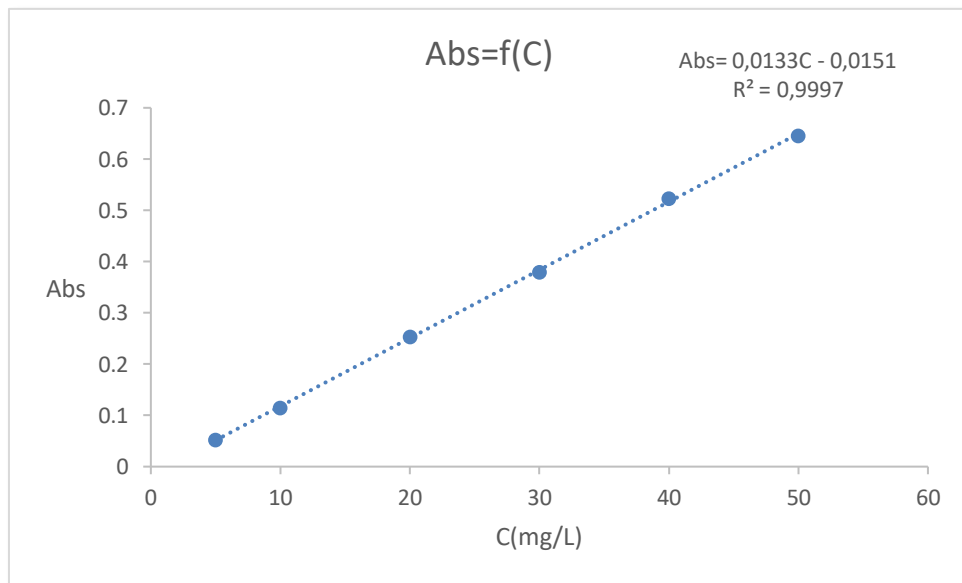
من خلال الطيف بالشكل (8-IV) نلاحظ :

- الطول الموجي لأقصى إمتصاص $\lambda_{max} = 490nm$ يقع في المجال المرئي عند اللون الممتص نيلي (أزرق مخضر) ، المتوافق مع اللون المتمم البرتقالي لصبغة RBO.

2.2.IV. تحديد المنحنى الشاهد:

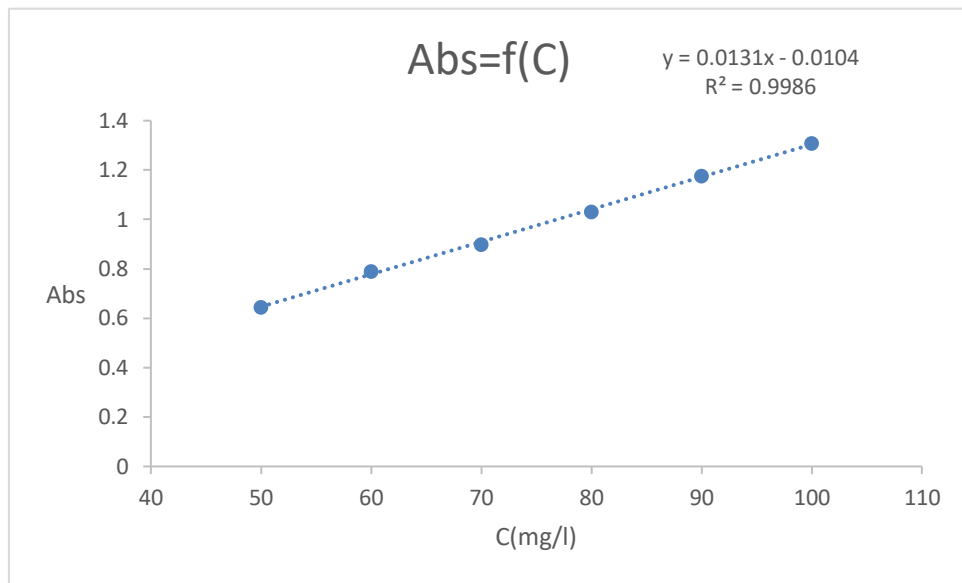
نظرا لكبر مجال دراسة تركيز الصبغة RBO، قمنا برسم المنحنيات الشاهدة في الأشكال

(9-IV) (10-IV) (11-IV) و (12-IV) التالية:



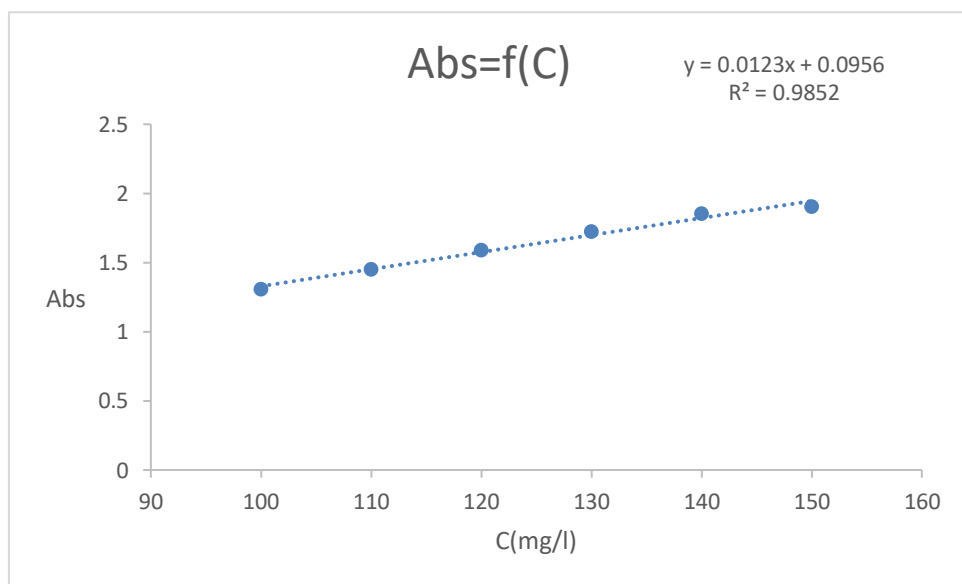
الشكل (9-IV): المنحنى البياني لقيم الامتصاصية بدلالة التركيز

من (5-50)mg/l لصبغة RBO



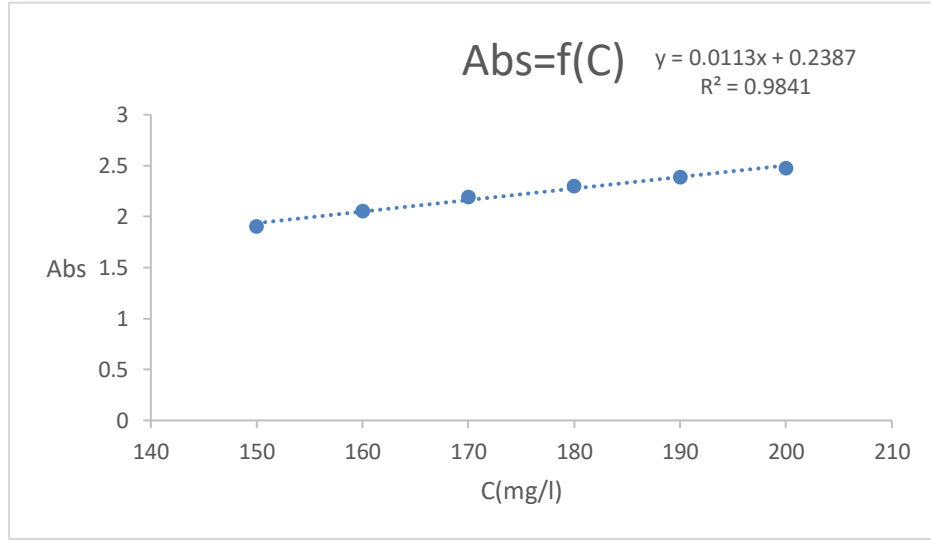
الشكل (10-IV): المنحنى البياني لقيم الامتصاصية بدلالة التركيز

من (50-100)mg/l لصبغة RBO



الشكل (11-IV): المنحنى البياني لقيم الامتصاصية بدلالة التركيز

من (100-150)mg/l لصبغة RBO



الشكل (12-IV): المنحنى البياني لقيم الامتصاصية بدلالة التركيز

من 150-200)mg/l لصبغة RBO

3.2.IV. النمذجة بمنهجية سطح الاستجابة (RSM):

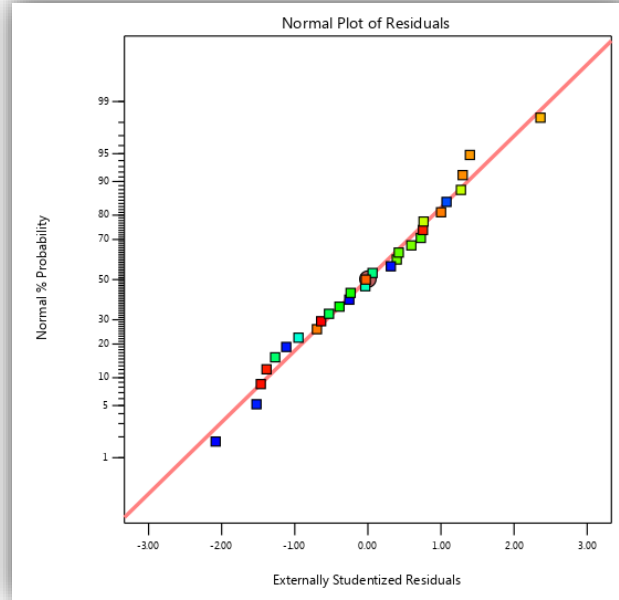
• تحديد أحسن مردود إزالة صبغة RBO:

تم إجراء 29 تجربة من نموذج BBD ، وبعد حساب مردود إزالة صبغة RBO ، تبين أن أكبر مردود إزالة لصبغة RBO (R=86,96%) يكون عند التجربة ذات الشروط التالية: جرعة الماز (A) من 0.1g ، و pH (B) 4 ، ودرجة حرارة (C) 40°C ، وزمن التلامس (D) 40 دقيقة.

• تحليل نموذج BBD:

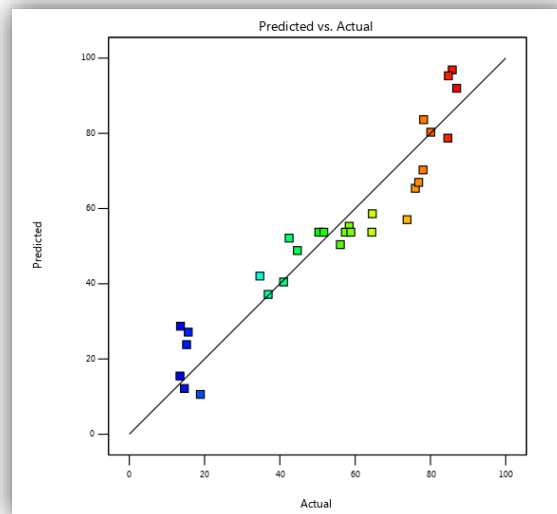
تم التحقق من صحة البيانات التجريبية التي تم الحصول عليها من BBD عن طريق تحليل التباين (ANOVA) كما هو مسجل في الجدول (3) يوضح اختبار ANOVA القيم التالية: (F=13.66) ، و (p<0.0001) . تعتبر قيمة p أقل من 0.05 مهمة حسب شروط النموذج [6]. تم العثور على القيم الإحصائية المتوقعة والتجريبية متماشية مع بعضها البعض وأظهرت قيمة عالية لمعامل الارتباط (R²=0.8636). وفقاً للجدول (3) نجد أن A ، B ، C ، E ، AB ، AC ، CD ، A² ، B² ، C² ، و E² عوامل مهمة لإزالة صبغة RBO. وبالتالي يمكن التعبير عن مردود إزالة صبغة RBO بمعادلة نموذجية بدلالة كل من العوامل الهامة وغير المهمة. كما هو موضح في المعادلة (2-IV).

$$R = 56.54 + 4.17A - 34.08B - 9.07C + 7.49D - 1.76AB - 2.16AC - 4.8AD + 1.61BC - 0.9151BD - 3.51CD + 1.27A^2 - 7.42B^2 - 0.6857C^2 + 0.0281D^2 \dots(2-IV)$$



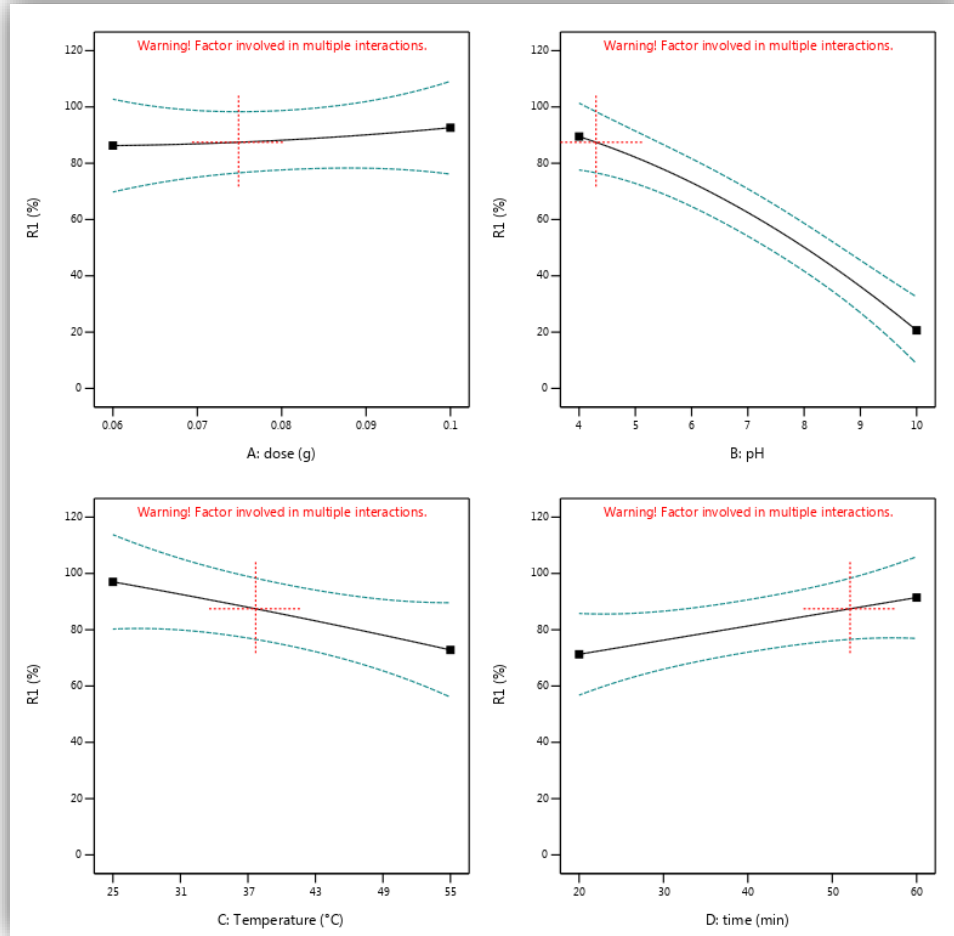
الشكل (13-IV): الاحتمال الطبيعي بدلالة البواقي الخارجية المدروسة.

نلاحظ من الشكل (13-IV) أن النقاط متوضعة على طول المنصف الأول، وبالتالي فإن النموذج ملائم ومنطقي [7].

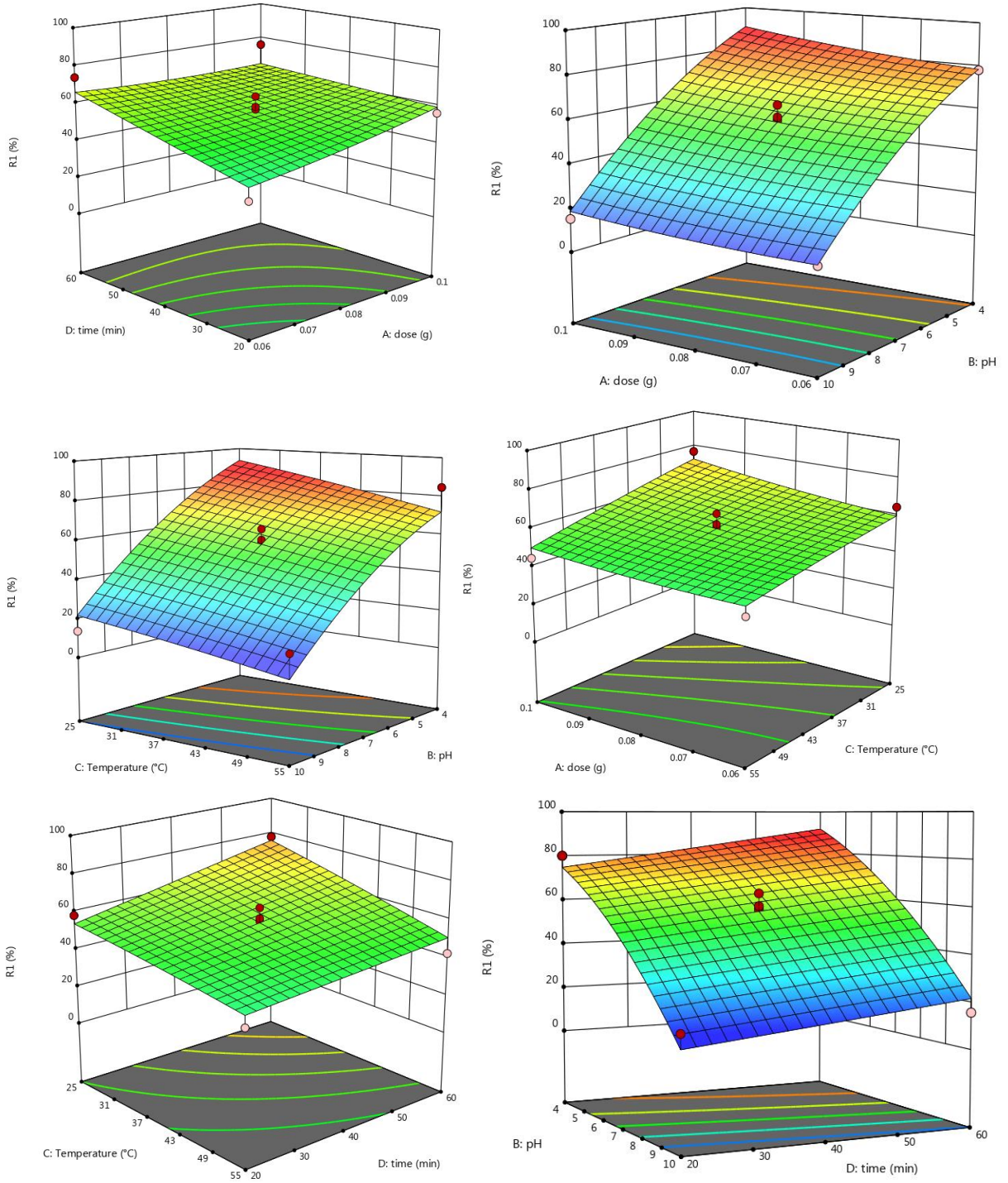


الشكل (14-IV): العلاقة بين القيم الفعلية والمتوقعة لإزالة صبغة RBO.

من الشكل (14-IV) يمكن ملاحظة أن النقاط المتوقعة والفعالية كانت في الغالب قريبة من بعضها البعض، وهذا ما يدل على أن النتائج التجريبية لهذا البحث جيدة [7].



الشكل (15-IV): دراسة تأثير العوامل Dose، pH، Temperature أو Time على مردود إزالة صبغة RBO بواسطة BBD



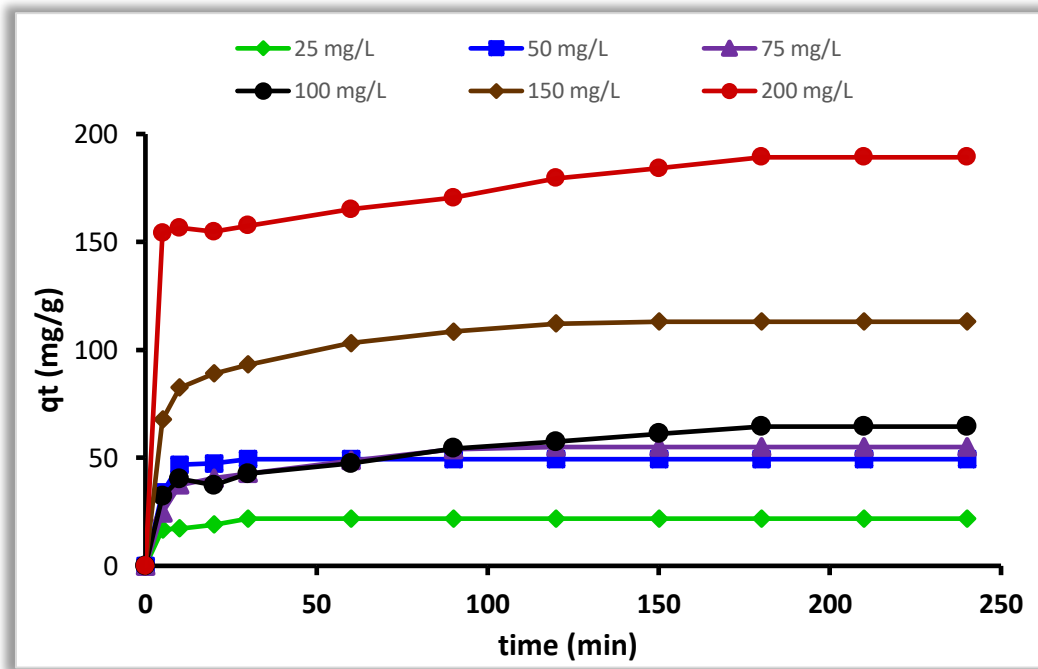
الشكل (16-IV): دراسة تأثير عاملين (Dose، pH، Temperature و Time) على مردود إزالة صبغة RBO بواسطة BBD

من الشكل (15-IV) و(16-IV) نلاحظ أن للمتغيرين Dose و Time تأثير مباشر على نسبة الإزالة إذ أن الزيادة في كلاهما تؤدي الى تحسين نسبة الإزالة، حيث يفسر التناسب الطردي للمتغيرات المدروسة مع نسبة الإزالة كما يلي:

- (A) Dose: تؤدي زيادة الجرعة الى زايدة مواقع الامتزاز النشطة ومنه زيادة نسبة الإزالة.
 - (D) Time: يتيح زمن الاتصال الأكبر إمكانية امتزاز نسبة أكبر من الصبغة.
- كما نلاحظ أن للمتغيرين pH و Temperature تأثير غير مباشر على نسبة الإزالة إذ أن الزيادة في كلاهما تؤدي الى تناقص في نسبة الإزالة، حيث يفسر التناسب العكسي للمتغيرات المدروسة مع نسبة الإزالة كما يلي:
- (C) Temperature: بما أن تفاعل الامتزاز ناشر للحرارة، فإنه ينقص بزيادة درجة الحرارة.
 - (B) pH: تفاعل الإمتزاز يكون في الجزء الحامضي أكبر، حيث كلما نقص pH زادت نسبة الإزالة.
- هذه النتائج تتوافق مع معطيات المعادلة الخاصة بإزالة RBO إذ نلاحظ أن معاملي المتغيرين Dose و Time و موجبين و المتغيرين pH و Temperature سالبين، كما هو موضح في المعادلة (2-IV).

3.IV. دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز:

1.3.IV. دراسة تأثير التركيز:



الشكل (17-IV): منحنى تغير التركيز بدلالة الزمن على الكمية الممتزة.

من خلال النتائج المتحصل عليها في الشكل (17-IV) أعلاه، نلاحظ أن الكمية الممتزة لصبغة RBO تزداد بزيادة الزمن، ففي البداية كانت سعة الامتزاز Q_e مرتفعة وتزداد بشكل سريع، يرجع ذلك لشغور مواقع الامتزاز، لكن بعدها تبدأ في التناقص نتيجة لتشبع المواقع الفعالة على سطح المادة المازة [8].

حددت أفضل كمية للمادة الممتزة 16.92 mg/g عند تركيز 25 mg/l بزمن 5 min لأن عدد المواقع الفعالة للسطح أكبر بكثير من عدد أيونات في صبغة RBO .

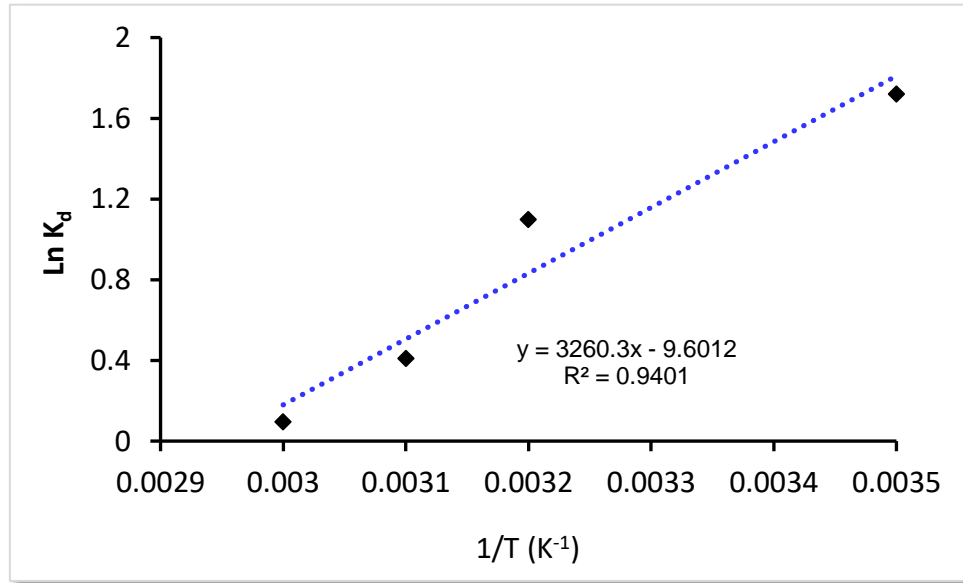
2.3.IV. دراسة تأثير درجة الحرارة:

تم تلخيص القيم الترموديناميكية المحددة لهذه الدراسة في الجدول (3-IV):

الجدول (3-IV): نتائج العوامل الترموديناميكية لامتزاز صبغة RBO عند درجات حرارة مختلفة

T (K)	Ln k_d	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
298.15	1.72	-4.33		
308.15	1.09	-2.79	-27.10	-0.07
318.15	0.41	-1.08		
328.15	0.09	-0.24		

من خلال القيم المذكورة في الجدول أعلاه (3-IV) وجد أن التغير في الطاقة الحرة (ΔG°) سالب مما يشير إلى أن عملية الامتزاز المدروسة تلقائية، ونوع الامتزاز فيزيائي، كما أنها عملية ناشر للحرارة وهذا ما أشارت إليه قيمة الأنتالبي السالبة (ΔH°) ، وبالتالي فإن كمية امتزاز صبغة RMO تقل بزيادة درجة الحرارة. أما القيمة السالبة لـ ΔS° تشير إلى أن الأيونات تنتظم على السطح البيئي بين الطور السائل والماز نتيجة لإرتباطها مما يقلل العشوائية [9][10].



الشكل (18-IV): منحنى تغير $\ln k_d$ بدلالة $1/T$ لامتماز صبغة RBO بواسطة الشيتوزان المحسن بالطين

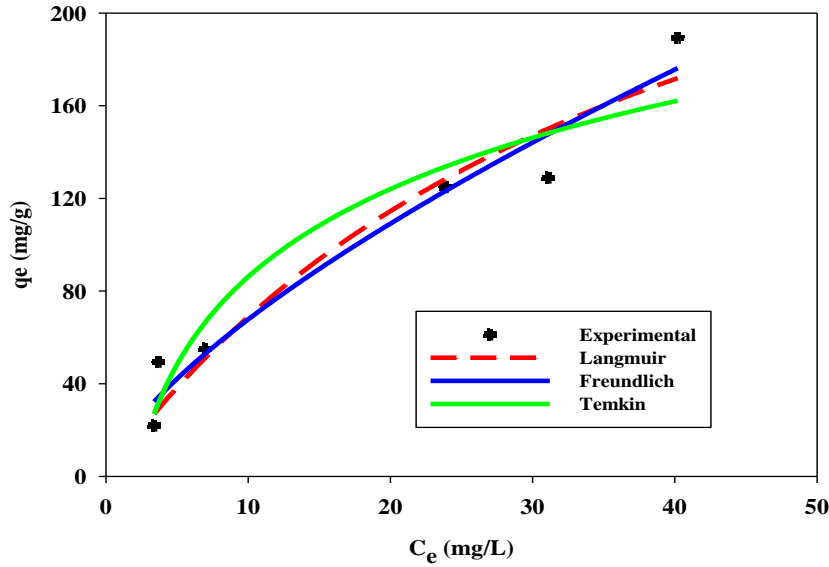
3.3.IV. حركية الامتزاز:

الجدول (4-IV): نتائج الدراسة الحركية لامتماز صبغة RBO بواسطة الشيتوزان المحسن بالطين

Concentration (mg/L)	$q_{e \text{ exp.}}$ (mg/g)	pseudo-first order			pseudo-second order		
		$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$k_2 * 10^2$ (g/mg min)	R^2
25	21.88	19.8	0.33	0.97	21.6	2.698	0.98
50	49.40	49.1	0.24	0.98	54.7	0.690	0.99
75	55.04	52.3	0.10	0.95	56.5	0.267	0.98
100	64.50	57.4	0.09	0.82	62.1	0.209	0.91
150	113.1	107	0.15	0.94	113	0.221	0.98
200	189.2	174	0.39	0.93	179	0.437	0.96

تشير بيانات كلا من النموذجين الحركيين الى أن الإمتزاز يتبع شبه الرتبة الثانية وذلك لأن $q_{e,cal}$ لنموذج شبه الرتبة الثانية أقرب الي $q_{e,exp}$ مقارنة بنموذج شبه الرتبة الأولى، وكذلك R^2 لنموذج شبه الرتبة الثانية أقرب لـ 1 مقارنة بنموذج شبه الرتبة الثانية [11].

4.3.IV. إيزوتارم الامتزاز:



الشكل (19-IV): منحنى تغير q_e بدلالة C_e لنماذج الإيزوتارم.

الجدول (5-IV): نتائج إيزوتارم الامتزاز صبغة RBO بواسطة الشيتوزان المحسن بالطين.

Adsorption isotherm	Parameter	
Langmuir	q_{max} (mg/g)	340.5
	K_L (L/mg)	0.02
	R^2	0.93
Freundlich	K_f (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	13.94
	n_F	1.45
	R^2	0.95
Temkin	K_T (L/mg)	1.97
	b_T (J/mol)	45.3
	R^2	0.91

من خلال مطابقة الجدول أعلاه (5-IV) ومنحنيات الشكل (18-IV) نلاحظ أن عينة هذه الدراسة تتبع نموذج Freundlich ، وهو أفضل من نماذج Langmuir و Temkin نظرًا لإرتفاع المعامل $R^2 = 0.95$ مقارنة بالنماذج الأخرى. بحساب معامل Freundlich $1/n$ كمؤشر لدرجة عدم تجانس السطح فقدر بـ 0.68 ، هذا يشير إلى أن ظروف الإمتزاز مواتية ، بينما يشير $1/n$ أكبر من 1 إلى أن الإمتزاز غير مواتي. يفترض نموذج Freundlich أن في عملية الإمتزاز تكون متعددة الطبقات وغير متجانسة. هذا يعني أن يمكن تقسيم سطح الصبغة الممتازة RBO إلى منطقتين: منطقة تدعم عددًا محدودًا من الطبقات الممتازة بسبب القيود الهندسية، ومنطقة أخرى يمكنها امتزاز عدد غير محدود من الطبقات [12][13].

من خلال نتائج إيزوتارم Temkin نلاحظ أن طاقة الرابطة $b_T = 45.3 \text{ J/mol}$. كما تم تقدير سعة الامتزاز القصوى (q_{\max}) بواسطة نموذج إيزوتيرم Langmuir بـ 340.5 mg/g .

جدول (6-IV): مقارنة q_{\max} لإمتزاز أصبغة مختلفة بواسطة شيتوزان

Composites	Ratio	Dyes	$q_{\max}(\text{mg/g})$	References
Chitosane / bentonite composite	20/80	Reactive orange 16	55.27	[11]
Chitosane / sepiolite	50/50	Reactive orange 16	190.96	[14]
Chitosan/montmorillonite beads	50/50	Methyl green	257.14	[15]
Chitosane/zeolite composite	08/40	Reactive red 120	19.14	[16]
Chitosane/zeolite composite	08/40	Reactive red 196	39.02	[16]
Chitosan-epichlorohydrin/zeolite	50/50	Reactive red 120	284.20	[3]
chitosan/carbon clay	40/60	Acid blue 29	132.04	[17]
Chitosan-tripolyphosphate/kaolin	50/50	Remazol brilliant blue R	687.2	[18]
Chitosan-clay	75/25	Remazol Brilliant Orange	340.5	Our study

المراجع الأجنبية

- [1]. A.H. Jawad, A.S. Abdulhameed, M.S. Mastuli, (2020), Mesoporous crosslinked chitosan-activated charcoal composite for the removal of thionine cationic dye: comprehensive adsorption and mechanism study. *J. Polym. Environ.* 28 (3), 1095–1105.
- [2]. A.H. Jawad, N.S.A. Mubarak, A.S. Abdulhameed, (2020), Hybrid crosslinked chitosan-epichlorohydrin/TiO₂ nanocomposite for reactive red 120 dye adsorption: kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism study, *J. Polym. Environ.* 28, 624–637.
- [3]. A. H. Jawad, A. S. Abdulhameed, A. Reghioua, Z. M. Yaseen, (2020), Zwitterion composite chitosan-epichlorohydrin/zeolite for adsorption of methylene blue and reactive red 120 dyes, *International Journal of Biological Macromolecules*, 163, 756-765, ISSN 0141-8130.
- [4]. A. Reghioua, D. Barkat, A.H. Jawad, A.S. Abdulhameed, A.A. Al-Kahtani, Z.A. ALOthman ,(2021), Parametric optimization by Box–Behnken design for synthesis of magnetic chitosan-benzil/ZnO/Fe₃O₄ nanocomposite and textile dye removal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(3),166-105 , ISSN 2213-3437.
- [5]. A. Kausar, F. Sher, A. Hazafa, A. Javed, M. Sillanpää, M. Iqbal, (2020), Biocomposite of sodium-alginate with acidified clay for wastewater treatment: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *International Journal of Biological Macromolecules* 161 ,1272-1285, ISSN 0141-8130.
- [6]. J. Qu, X. Meng, H. You, X. Ye, Z. Du, (2017) Utilization of rice husks functionalized with xanthates as cost-effective biosorbents for optimal Cd(II) removal from aqueous solution via response surface methodology, *Bioresour. Technol.* 241, 1036–1042.
- [7]. B.T. Iber, D. Torsabo, C.E.N.C.E. Chik, F. Wahab, S.R.S. Abdullah, H.A. Hasan, N.A. Kasan, (2023), Optimization of chitosan coagulant from dry legs of giant freshwater prawn, *Macrobrachium rosenbergii* in aquaculture wastewater treatment using response surface methodology (RSM), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3),109761 , ISSN 2213-3437.
- [8]. A. Reghioua, D. Barkat, A.H. Jawad, A.S. Abdulhameed, M.R. Khan, (2021) ,Synthesis of Schiff's base magnetic crosslinked chitosan-glyoxal/ZnO/Fe₃O₄ nanoparticles for enhanced adsorption of organic dye: Modeling and mechanism study, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 20, 100379, ISSN 2352-5541.

- [9]. R. Bassam, M. El Alouani, J. Maissara, Y. Rachdi, N. Jarmouni, E.H. El Khattabi, M.El Mahi Chbihi, S. Belaouad, (2022), Enhanced removal of cadmium ions using Moroccan natural clays: Characterization, kinetic, isotherm, thermodynamic, and regeneration investigations, *Materials Today: Proceedings*, 62(11) ,Pages 6273-6280, ISSN 2214-7853.
- [10] G. Ebrahimzadeh-Rajaei, (2023), Removal of reactive red-P2B from aqueous solutions by montmorillonite clay; Kinetics, thermodynamic and isotherm studies, *Inorganic Chemistry Communications*, 149, 110386, ISSN 1387-7003.
- [11] A. Benhouria, H. Zaghouane-Boudiaf, B. Riadh, et al., (2023), Crosslinked chitosan-epichlorohydrin/bentonite composite for reactive orange 16 dye removal: Experimental study and molecular dynamic simulation, *International Journal of Biological Macromolecules*, 124786, ISSN 0141-8130.
- [12] H. Bensalah, S. A. Younsi, M. Ouammou, A. Gurlo, M. F. Bekheet, (2020), Azo dye adsorption on an industrial waste-transformed hydroxyapatite adsorbent: Kinetics, isotherms, mechanism and regeneration studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3),103807 ISSN 2213-3437.
- [13] Lei, Y. Huang, Q. Gan, D. Huang, H. Chen, J. Deng, F. Wei, Y., (2020). A novel one-step method for preparation of sulfonate functionalized nanodiamonds and their utilization for ultrafast removal of organic dyes with high efficiency: kinetic and isotherm studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (3), 103780.
- [14] F. Marrakchi, (2016), W. Khanday, M. Asif, B. Hameed, Cross-linked chitosan/sepiolite composite for the adsorption of methylene blue and reactive orange 16, *International Journal of Biological Macromolecules* 93 1231-1239.
- [15] J. Kurczewska, (2022), Chitosan-montmorillonite hydrogel beads for effective dye adsorption, *Journal of Water Process Engineering* 48, 102928.
- [16] M.H. Dehghani, A. Dehghan, A. Najafpoor, (2017), Removing Reactive Red 120 and 196 using chitosan/zeolite composite from aqueous solutions: Kinetics, isotherms, and process optimization, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 51 185-195.
- [17] F. Marrakchi, B. Hameed, E. Hummadi, (2020) Mesoporous biohybrid epichlorohydrin crosslinked chitosan/carbon–clay adsorbent for effective cationic and anionic dyes adsorption, *International Journal of Biological Macromolecules* 163, 1079-1086.
- [18] A.H. Jawad, A.S. Abdulhameed, (2020), Facile synthesis of crosslinked chitosantripolyphosphate/kaolin clay composite for decolourization and COD reduction of remazol brilliant blue R dye: optimization by using response surface methodology, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 605, 125329.

الخلاصة

إن موضوع تنقية وتحلية المياه من أكثر المواضيع التي زاد الطلب عليها في السنوات الأخيرة، إذ تبحث الكثير من الجهات عن تقنيات غير مكلفة وصديقة للبيئة.

تم في هذا العمل إستغلال مورد طبيعي وهو الطين النقي من منطقة الجلفة وشيتوزان، وذلك لإزالة الصبغة الأنثيونية Remazol Brilliant Orange من المحاليل المائية. ثم تمت دراسة وتتبع العوامل المؤثرة على كفاءة الامتزاز ، وكذلك متابعة نتائج ايزوترام الامتزاز ومقارنته مع بعض النماذج الترموديناميكية والحركية.

- في المرحلة الأولى تم تصفية الطين عبر مرحلتين للحصول على الطين الذي قطر حبيباته أقل من $2\mu\text{m}$ ، وقمنا بتحسين الشيتوزان بالطين بنسبة 25% وإعتبارها مادة مازة، ثم تمت دراسة خصائصها الفيزيوكيميائية ، حيث وجد أن المادة ذات سطح غير منتظم، كما تبين أنه يمتاز الأصبغة الأنثيونية في الوسط الحامضي عند المجال (2-7.1). وأن مواقعها الفعالة تمثل 75%.

- في المرحلة الثانية تمت دراسة إمكانية إمتزاز عينات الشيتوزان المحسن بالطين لجزيئات صبغة RBO كملوث من الملوثات في محاليلها المائية، فكانت كالتالي:

✓ تم إجراء عدة تجارب بواسطة نمذجة إستجابة سطح RSM بتصميم Box –

Behnken وكانت العوامل المثلى لأقصى مردود امتزاز RBO هي: جرعة الماز

0.1g، pH=4، درجة الحرارة 40°C ووقت التلامس 40min، حيث وصل مردود

الامتزاز 86.96%.

✓ تمت دراسة تغير درجة الحرارة، كان نموذج Freundlich الأفضل لعملية الامتزاز

صبغة RBO ($R^2=0.95$) مقارنةً ببقية النماذج ، حيث قدر أقصى كمية ممتزة

(340.5mg/g).

✓ أعطت نتائج الترموديناميكية للعوامل ΔS° ، ΔG° و ΔH° قيم سالبة، دللت نتائجها على

أن عملية الإمتزاز ناشرة للحرارة، تلقائية، فيزيائية الامتزاز وأن الجزيئات الممتزة

تتنظم على سطح الماز.

✓ بينت النتائج أن حركية الامتزاز تتبع نموذج شبه الرتبة الثانية.

وبالتالي تشير نتائج هذا العمل البحثي إلى أن الشيتوزان المحسن بالطين 25% عبارة عن مادة

مازة فعالة ، مع إمكانية تطبيق واعدة في تقنيات معالجة مياه الصرف الصحي.

التوصيات والآفاق المستقبلية:

✓ إستغلال الطين الطبيعي كونه موردا طبيعيا رخيص الثمن ومتوفر وغير مكلف وله نتائج

جيدة في إزالة الملوثات دون ضرر.

- ✓ استخدام الشيتوزان في معالجة مياه الفضلات الحضرية من خلال إزالة الملوثات الأزوتية والفسفورية والمعادن الثقيلة، وذلك لما أظهره الشيتوزان من كفاءة عالية في إزالة الملوثات العضوية التي أشير لها في هذا البحث.
- ✓ استخلاص الشيتوزان من النفايات والبقايا.
- ✓ تحسين خصائص الشيتوزان وذلك من خلال دراسة تغيير خصائصه الفيزيوكيميائية مما يزيد في سطحه النوعي وبالتالي زيادة في كمية المادة المُمتزة.
- ✓ العمل على البحث عن مواد مازة أخرى مستخلصة من الكتلة الحيوية وذات مصادر متجددة.
- ✓ العمل على نمذجة تجارب الامتزاز في العديد من البرامج من أجل ربح الوقت والجهد والحصول على الشروط المثلى لعمليات الامتزاز في اقل وقت ممكن.

الملاحق

الجدول:

❖ جدول (1): نتائج المنحنى الشاهد

Initial concentration· Co (mg/L)	Final Abs	Initial concentration· Co (mg/L)	Final Abs	Initial concentration· Co (mg/L)	Final Abs	Initial concentration· Co (mg/L)	Final Abs
5	0,052	50	0,646	100	1,308	150	1,902
10	0,115	60	0,791	110	1,448	160	2,056
20	0,254	70	0,899	120	1,589	170	2,196
30	0,38	80	1,031	130	1,723	180	2,298
40	0,523	90	1,177	140	1,852	190	2,389
50	0,646	100	1,308	150	1,902	200	2,474

❖ جدول (2) قيم نمذجة إستجابة السطح RSM:

Number	Dose(g)	pH	Temperature(°C)	Time (min)	Removal (%)
1	0,06	4	40	40	78,18
2	0,1	4	40	40	86,96
3	0,06	10	40	40	13,46
4	0,1	10	40	40	15,22
5	0,08	7	25	20	58,41
6	0,08	7	55	20	36,89
7	0,08	7	25	60	78,03
8	0,08	7	55	60	42,45
9	0,06	7	40	20	34,69
10	0,1	7	40	20	56,07
11	0,06	7	40	60	73,79
12	0,1	7	40	60	75,98
13	0,08	4	25	40	85,79
14	0,08	10	25	40	13,61
15	0,08	4	55	40	84,62
16	0,08	10	55	40	18,88
17	0,06	7	25	40	64,56
18	0,1	7	25	40	76,86
19	0,06	7	55	40	40,99

20	0,1	7	55	40	44,65
21	0,08	4	40	20	80,08
22	0,08	10	40	20	14,64
23	0,08	4	40	60	84,77
24	0,08	10	40	60	15,66
25	0,08	7	40	40	50,36
26	0,08	7	40	40	57,39
27	0,08	7	40	40	58,85
28	0,08	7	40	40	64,42
29	0,08	7	40	40	51,68

❖ الجدول (3) تحليل التباين (ANOVA) لإزالة صبغة RBO:

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	16402.60	14	1171.61	13.66	< 0.0001	significant
A-dose	208.94	1	208.94	2.44	0.1408	
B-pH	13935.39	1	13935.39	162.51	< 0.0001	
C-Temperature	986.18	1	986.18	11.50	0.0044	
D-time	673.46	1	673.46	7.85	0.0141	
AB	12.35	1	12.35	0.1440	0.7100	
AC	18.66	1	18.66	0.2175	0.6481	
AD	91.97	1	91.97	1.07	0.3179	
BC	10.38	1	10.38	0.1210	0.7331	
BD	3.35	1	3.35	0.0391	0.8462	
CD	49.39	1	49.39	0.5760	0.4605	
A²	10.50	1	10.50	0.1225	0.7316	
B²	357.19	1	357.19	4.17	0.0606	
C²	3.05	1	3.05	0.0356	0.8531	
D²	0.0051	1	0.0051	0.0001	0.9940	
Residual	1200.54	14	85.75			
Lack of Fit	1070.61	10	107.06	3.30	0.1308	not significant
Pure Error	129.92	4	32.48			
Cor Total	17603.14	28				
R²	0.9318					
Adjusted R²	0.8636					
Predicted R²	0.6381					
Adeq Precision	12.9560					

❖ جدول (4) دراسة تغير التركيز:

Time	Q _t (mg/g)					
	25 (mg/L)	50 (mg/L)	75 (mg/L)	100 (mg/L)	150 (mg/L)	200 (mg/L)
0	0	0	0	0	0	0
5	16,91662	33,83436	24,57989	34,14016	72,03415	153,9781
10	17,29256	46,84188	37,40431	42,92065	87,96911	156,456
20	19,02188	47,44338	40,53408	39,74992	94,87967	154,7746
30	21,87902	49,39827	42,74782	45,35967	99,26992	157,6065
60	21,80383	50,37571	48,70202	50,48163	109,9203	165,0401
90	21,80383	50,37571	53,9692	57,88	115,4488	170,4383
120	21,80383	50,37571	55,0379	61,13203	119,5138	179,5534
150	21,80383	50,37571	55,0379	65,11577	120,4081	184,0666
180	21,80383	50,37571	55,0379	68,69301	120,4081	189,1994
210	21,80383	50,37571	55,0379	68,69301	120,4081	189,1994
240	21,80383	50,37571	55,0379	68,69301	120,4081	189,1994

❖ جدول (5) شحنة السطح:

pH	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ΔpH	0.253	2.834	1.383	0.93	-0.137	-0.705	-1.753	-2.647	-3.633

❖ جدول (6) المواقع الفعالة:

16	14	12	10	8	6	4	2	0	V (ml)
3,861	3,687	3,575	3,489	3,4	3,325	3,238	3,20 6	3,155	pH
36	35	32	30	28	26	24	22	20	18
6,641	6,581	6,315	6,095	5,938	5,928	5,256	4,91 3	4,392	4,05 7
56	54	53	50	48	46	44	42	40	38
9,291	9,255	8,85	7,716	7,6	7,364	7,244	7,10 3	6,976	6,82 5
76	74	72	70	68	66	64	62	60	58
11,80 5	11,75 4	11,70 2	11,62 5	11,54 6	11,44 1	11,30 3	11,1 3	10,83 5	10,4 2

❖ الصور:



جهاز UV-visible



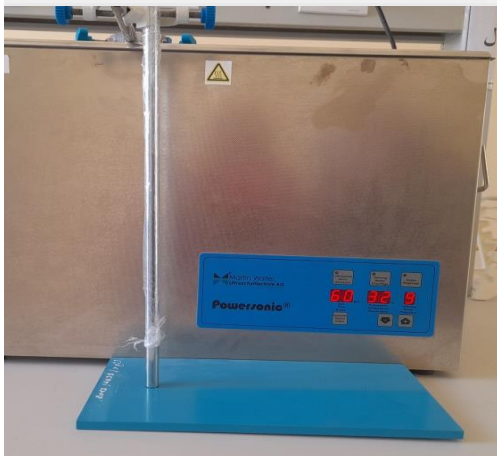
ميزان إلكتروني حساس



جهاز حيود الأشعة السينية طراز DRX



خلاط مغناطيسي



جهاز امواج الفوق الصوتية



جهاز الطرد المركزي



مجفف



حمام مائي مع الرج



جهاز الأشعة تحت الحمراء IR



جهاز pH متر