الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي

كلية الـــتـكـنـولـوجـيـا

مذكرة مقدمة لنيل شهادة:

مـــاســـــتر أكـــاديـمـــــي

ميدان :علوم وتكنولوجيا

شعبة : هندسة طرائق

التخصص: هندسة كيميائية

من تقديم الطالبات:

نصير وفاء

مصباحي أحلام

مرغني زيدان مباركة

بعنوان

دراسة مقارنة لبعض النتائج التجريبية لنماذج الإيزوثارم

تمت مناقشة المذكرة في: 2022/06/13

أمام اللجنة المكونة من الأساتذة:

د. شعبية نـاصر	رئيسا	جامعة الوادي.
د. رواحـنة نور الـدين	مناقشا	جامعة الوادي.
د. رغـيوة عبد الله	مؤطرا	جامعة الوادي.

2022/2021

{وَقُلِ اعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ وَسَتُرَدُّونَ إِلَىٰ عَالِمِ الْغَيْبِ وَالشَّهَادَةِ فَيُنَبِّئُكُم بِمَا كُنتُمْ تَعْمَلُونَ }

سورة التوبة الاية 105

إهداء

الحمد لله الذي وفقنا لتثمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بمذكرتنا ثمرة الجهد و النجاح، بفضله تعالى نهدي هذه المذكرة

إلى من بلغ الرسالة و أدى الأمانة

إلى من كلله الله بالوقار

إلى من علمنا العطاء دون انتظار

إلى سيد الخلق محمد -صلى الله عليه وسلم -

إلى الوالدين الكريمين حفظهما الله و رعاهما و أدامهما تاجا فوق رؤوسنا

إلى الإخوة و الأخوات

إلى الأعمام، العمات، الأخوال، الخالات، و الأجداد الأفاضل

إلى كل من يحمل لقب مصباحي نصير مرغني

إلى من علمونا حروفا من ذهب و كلمات من درر

إلى من صاغوا لنا علمهم حروفا و من فكرهم منارة

إلى أساتذتنا في قسم الهندسة الكيميائية

إلى كل من لم تسعهم مذكرتنا ولكنهم سيبقون دائما في ذاكرتنا نهدي عملنا المتواضع هذا راجين من المولى عز وجل ان يجد القبول والنجاح.

شكر وعرفان

الشكر لله عز وجل أولا الذي اعطانا القوة والارادة والشجاعة والصبر على القيام بهذا العمل المتواضع ،ثم نتقدم بالشكر الاستاذ الفاضل: **رغيوة عبد الله** الذي كان لنا خير مرشدا وموجه احاطنا وافادنا وكان لنا خير مشرف ولذلك نشكره من اعماق قلوبنا على ثقته ومجهوداته ومساعدته الثمينة ،وكذا نتقدم بالشكر للأستاذة الافاضل الذين جادو علينا بكل توجيهاتهم ومجهوداتهم طوال مسيرتنا الجامعية ، كما نتقدم بجزيل الشكر إلى من كان سببا ودعما اكبر في وصولنا لهذا المستوى الى الوالدين الكريمين

ونشكر كل من ساهم بصدق في مساندتنا وتقديم المساعدة لإتمام مذكرتنا بأحسن صورة مضمونا وشكلا.

جزى الله الجميع خير الجزاء وجعلهم فخرا لامتهم.

المـــــــلخص

نظرا للأهمية الكبرى التي يحضى بها الماء في الحياة البشرية، الحيوانية و النباتية، أدى هذا إلى استهلاكه بشكل كبير في شتى المجالات مما جعله عرضة للتلوث. و بالتالي قرر العامل البشري التدخل لإيجاد حلول و طرق لمعالجة هذه الثروة الثمينة على الأرض و اعتمد على تقنية الامتزاز كأفضل حل لإزالة الملوثات نظرا لكونه الأقل تكلفة و الأبسط لمعالجة المياه و الأفضل من بين الطرق الأخرى.

و من خلال بحثنا هذا تم التطرق إلى بعض المقالات و دراسة النتائج المتحصل عليها سابقا حيث تبين أن عملية الامتزاز تعتمد على المادة المازة و الممتزة للوصول إلى أقصى قدرة لامتزاز الجزيئات الملوثة المذابة في الماء، و يتم توظيف نماذج الامتزاز خلال العملية و اعتمادا على معامل الارتباط يتم تمييز النموذج المناسب لعملية الامتزاز و يختلف النموذج المختار على حسب المادة المازة و الممتزة المدروسة.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، نموذج لانغمير، إيزوثارم ، ماز، ممتز

Abstract

Given the great importance of water in human, animal and plant life, this led to its consumption in various fields, which made it vulnerable to pollution. And therefore the human factor decided to intervene to find solutions and ways to treat this precious wealth on Earth and relied on adsorption technology as the best solution to remove pollutants because it is the least expensive and .simplest for water treatment and the best among other methods

Through our research, some articles were discussed and the results obtained previously were studied, as it was found that the adsorption process depends on the adsorbent and the adsorbate to reach the maximum adsorption capacity of the polluting particles dissolved in the water, and adsorption models are employed during the process and depending on the correlation coefficient is Distinguishing the appropriate model for the adsorption process, and the chosen model differs according to the studied adsorbent and adsorbeate material.

Key words: adsorption, Langmuir model, isotherm, adsorbent, adsorbate

المحتويات

الأهـداء iii

التشكرات iv

الملخص v

فهـرس المحتويات viii

فهـرس الجداول ix

فهرس الاشكال xi

فهـرس الرموز والاختصارات xii

I مقدمة عامة 1

1-I مقـــدمة 1

2-I مشكلة البحث 4

3-I أهمية البحث 5

4-I الهدف من البحث 6

5-I تقسيم المذكرة 7

1- 5-I الفصل الأول 7

2- 5-I الفصل الثاني 7

3- 5-I الفصل الثالث 7

II بحث توثيقي 8
1-II تعريف المياه 9
2-II خصائص المياه 9
1- 2-II الخصائص الفيزيائية 9
2- 2-II الخصائص الكيميائية 9
3-II أنواع المياه 10
1- 3-II حسب المصدر 10
2- 3-II حسب التركيبة 10
3- 3-II حسب التوزيع 11
4-II تلوث المياه 11
5-II أنواع تلوث المياه 11
1- 5-II التلوث الفيزيائي 11
2- 5-II التلوث الكيميائي 12
3- 5-II التلوث البيولوجي 13
6-II طرق معالجة تلوث المياه 13
1- 6-II المعالجة الفيزيائية 14
2- 6-II المعالجة البيولوجية 14
3- 6-II المعالجة الكيميائية 14
7-II تعريف الامتزاز 15
8-II أهمية الامتزاز 15
9-II أنواع الامتزاز 15
1- 9-II الامتزاز الكيميائي 15
2- 9-II الامتزاز الفيزيائي 16
10-II العوامل المؤثرة على الامتزاز 17
1- 10-II طبيعة السطح المازر 17
2- 10-II طبيعة المادة الممتزة 17
3- 10-II أبعاد المسامات 17
4- 10-II السطح النوعي 17
5- 10-II درجة الحرارة 17

II-10 -6الرقم الهيدروجيني 18
II-10 -7سرعة الرج 18
II-10 -8وقت الإتصال 18
II-11 تعريف الممتزات 18
II-12 مميزات المادة المازة 18
II-13 الخصائص الفيزيائية للمادة المازة 19
II-14 الممتزات الرئيسية 19
II-15 آلية الامتزاز 21
II-15 -1قوى فاندرفالس 21
II-15 -2قوى كولوم 22
II-15 -3الروابط الهيدروجينية 22
II-16 مجالات تطبيق الامتزاز 22
II-17 إيزوثارم الامتزاز 22
II-18 نماذج الامتزاز 24
II-18 -1نموذج لانغمير 24
II-18 -2نموذج فراندليش 25
II-18 -3نموذج تمكين 26
II-18 -4نموذج هيل 27
II-18 -5نموذج هالسي 27
II-18 -6نموذج جوفانوفيتش 28
II-18 -7نموذج توث 29
II-18 -8نموذج الرشفات 30
II-18 -9ريدليش بيترسون 31
II-18 -10نموذج كوبل كوريجان 32
II-18 -11نموذج هاكين جورا 32
II-18 -12نموذج إيلوفيتش 33
II-18 -13نموذج دوبينين رادوشكيفيتش 34
II-18 -14نموذج فلوري هوجينز 34
II-18 -15نموذج دوبينين كاجانر رادوشكيفيتش 35

II-19 حركية الامتزاز 36
II-19 -1النموذج الحركي من الدرجة الأولى نموذج lagergen 36
II-19 -2النموذج الحركي من الدرجة الثانية الزائفة نموذج Macka et Ho . . . 37
II-20 نموذج الأنتشار داخل الجسيمات 38
II-21 الدراسة التيرموديناميكية 38

III دراسة المقارنة لبعض النتائج 40
III-1 المقال 1 41
III-2 المقال 2 43
III-3 المقال3 45
III-4 المقال4 47
III-5 المقال5 49
III-6 المقال6 51
III-7 المقال7 53
III-8 المقال8 55
III-9 المقال9 57
III-10المقال10 58
III-11المقال11 60
III-12المقال12 62
III-13المقال13 64
III-14المقال14 66
III-15المقال15 68
III-16المقال16 70
III-17المقال17 72
III-18المقال18 74

IV الخاتمة 76
IV-1 الخاتمة 77

المصادر

قائمة الجداول

III.1 نماذج الإيزوثارم لانغمير و فراندليش و تمكين للمعاملات pFO و pSO لإمتزاز RO16 على Cs-pVA/FA عند 30 درجة مئوية 42

III.2 معاملات نماذج الإيزوثارم على إمتزاز Rhodamine B Day و pb^{+2} بإستخدام مبادل أيوني مركب 44

III.3 لانغمير، فراندليش، تمكين، دوبينين كاجانرا رادوشكيفيتش، هالسي، هاكين جورا و فلوري هوجينز نماذج الإيزوثارم و المعملات إمتزاز أيونات النحاس على جزيئات nZVMn 46

III.4 معاملات الإيزوثارم لإزالة MB بإستخدام $a - MoO_3$ 48

III.5 نماذج الإيزوثارم لإمتزاز RBBR بواسطة Cs-Bz/ZnO-25/Fe304 عند 60 درجة مئوية 50

III.6 نماذج الإيزوثارم لإمتزاز MB بواسطة pFB و pI عند 25 درجة مئوية 52

III.7 إيزوثارم لعملية الامتزاز 54

III.8 نماذج الإيزوثارم لانغمير و فراندليش لإمتزاز MB على ACOS باللونين الأسود و الأخضر 56

III.9 معاملات تركيب النماذج لإمتزاز CR و CB عند درجة حرارة (298k) . . . 58

III.10نماذج امتزت العمود و معاملاته 59

III.11معاملات إيزوثارم الامتزاز و معملات لانغمير و فراندليش و تمكين 61

III.12معاملات الإيزوثارم لإمتزاز المضاد الحيوي CTCN بواسطة NAC و SAC في درجة حرارة الحيطة (293K) 63

III.13إيزوثارم،الثوابت،ومعاملات الارتباط (R^2) ل ($+RR120$) و جميع الأصباغ ($+RR120, RO84, RB160$) لإمتزاز على طين الفوشانة 65

III.14نتائج تحليل الإيزوثارم 67
III.15معاملات الارتباط المحسوبة لإمتزاز الرصاص (II)pb على الطين الأحمر المعدل . 69
III.16معاملات نموذج الإيزوثارم لإمتزاز فيريسيأند على ARM عند (pH=7.5) . . . 71
III.17معاملات إيزوثارم عند درجة حرارة (293K) لإمتزاز (II)Cd على IOARM . 73
III.18نماذج الإيزوثارم لانغمير، فراندليش، الرشفات و ريديليش بيترسون لإمتزاز TC
على BC و TB 75

قائمة الأشكال

II.1 صورة للامتزاز الكيميائي 16
II.2 صورة للامتزاز الفيزيائي 16
II.3 صورة للطين 20
II.4 صورة للفحم النشط 21
II.5 صورة تعبر على المنحنيات الأربعة لإيزوثارم الامتزاز 24

قائمة الرموز و الإختصارات

- MB - صبغة الميثيلين الزرقاء
- pFB - قاعدة السعف النخيل
- pl - منشورات النخيل
- CTNC - المضاد الحيوي كلورتتراسيكلين
- q_{max} - قدرة الامتزاز القصوى (mg/g)
- q_t - كمية الامتزاز عند التوازن في الوقت (t) وحدتها (mg/g)
- q_e - كمية الامتزاز عند التوازن (mg/g)
- q_s- سعة التشبع لمتساوي درجة الحرارة النظري (mg/g)
- R^2 - معامل الارتباط
- K_l - ثابت لانغمير (l/mg)
- K_f - ثابت فراندليش (l/mg)
- A_T - ثابت تمكين (mg/l)
- C_O - التركيز الأولي للإمتزاز عند التوازن (mg/l)
- C_e - تركيز الامتزاز عند التوازن (mg/l)
- t - وقت الإتصال (min)
- K_{int} - ثابت إنتشار الجسيمات $(mg/g.min^{-1})$
- $\Delta G°$ - التغيير في الطاقة الحرة (kj/mol)
- $\Delta S°$ - التغيير في الأنتروبي $(KJ.min^{-1}k^{-1})$
- $\Delta H°$ - التغيير في الأنطالبي (KJ/mol)

I

مقدمة عامة

I-1 مقـــدمة

الماء هو عنصر بالغ الأهمية لحياة كل الإنسان والكائنات الحية على وجه الأرض [1] ، لقوله تعالى { وَ جَعَلْنَا مِنَ الْمَاء كُلَّ شَيْءٍ حَيٍّ أَفَلاَ يُؤمِنُونَ } الأنبياء الآية "30". ويجب العمل على توفير المياه العذبة بصورة كبيرة من أجل الحد من مشكلة تلوث المياه. فهو المركب الأساسي في كل خلية حية وبدونه لا يمكن العيش[2].

و يعتبر تلوث المياه من أكبر المشاكل التي يواجهها العالم و أكثرها إنتشارا وبمفهوم التلوث فإن تلوث المياه هو أي تغيير فيزيائي أو كيميائي أو بيولوجي في نوعية المياه نتيجة لمؤثر وصل إليها بطريقة مباشرة أو غير مباشرة فيؤثر سلبا على حالتها الطبيعية[3]،

هناك عوامل عديدة أدت إلى تفاقم هذه المشكلة عالميا منها: النمو السكاني[4]، التدهور البيئي وتغير المناخ[5] ، ضخ مياه الصرف الصحي في البحر، الصناعات المختلفة كالبترول و الغاز الطبيعي[6]....الخ. ومما يجعل المياه غير صالحة للاستخدام البشري وهو ما يسبب الكثير من الأمراض[7] و وفقا لمنظمة الصحة العالمية، فإن الأمراض التي تنقلها المياه الملوثة، مثل الكوليرا والتيفوئيد والتهاب الكبد. مسؤولة عن حوالي مليوني حالة وفاة سنويا في بعض المناطق الريفية من بلدان العالم الثالث, غالبيتها لدى الاطفال دون سن الخامسة[8].

ويعد خصيصا تلوث المياه من أهم مشاكل التلوث حيث يعد عنصرا أساسيا في الصناعة، وتحتاج الصناعات كميات كبيرة من المياه تتفاوت من حيث نوعيتها ودرجة نقاوتها، حيث يأخذ تلوث المياه صورا متعددة كالتسمم بالفضلات العضوية أو المبيدات أو المنظفات أو التلوث الناتج عن الثلوث الغذائي أو التلوث الحراري أو التلوث بالمواد النفطية وغيرها الناتجة من الصناعات المختلفة، حيث تنقسم أنواع التلوث إلى تلوث طبيعي : وهو التلوث الناتج على الظواهر الطبيعية كالملوثات التي تنبعث من البراكين والغازات والزلازل والفيضانات وغيرها ، والتلوث الصناعي الناتج بفعل الإنسان من خلال نشاطاته الصناعية والزراعية والمنزلية وغيرها، وتمثل مصادر التلوث في التلوث الكيميائي، التلوث العضوي، التلوث الاشعاعي، التلوث الحراري، التلوث الزراعي، التلوث النفطي و التلوث البيولوجي [7].

حيث أصبح تلوث المياه مصدر إهتمام الكثير من العلماء من مختلف التخصصات بشكل متزايد بتحديد مصدر الثلوث و تقنيات معالجته[2].و تم استخدام عدة طرق لإزالة الملوثات حيث استعملت العديد من التقنيات البيولوجية والفيزيائية والكيميائية لإزالة هذه الملوثات من المياه وجعلها صالحة للاستعمال و مفيد للبيئة والإنسان . حيث تؤدي معالجتها إلى إعادة استخدامها أو التخلص منها بطريقة آمنة وغير ضارة للبيئة على نحو أكبر[9].

حيث أن طرق معالجة المياه تنقسم إلى عدة طرق أولها تقنية المعالجة البيولوجية التي تتضمن : برك التثبيت وهي عبارة عن جسم مائي ضحل نسبيا في حوض ترابي[10]. وأيضا عملية التهوية لمعالجة المياه وتعتمد على تصميم أحواض تهوية لإحداث أكبر سطح التماس بين الماء والهواء [11]. و التنقية الطبيعية التي تتم بواسطة النباتات التي لها القدرة على امتزاز الملوثات من الماء [12].

والمعالجة الفيزيائية تتمثل في عملية الترشيح وتعمل هذه العملية على نزع المواد العالقة في وسط مائي وتحدث طبيعيا في طبقات الارض [11]. وتعمل تقنية الترسيب على جذب الجسيمات الثقيلة الموجودة في الخليط و إزالة الحصى والجسيمات[10]. و أيضا تستخدم عملية التعويم لإزالة الجسيمات الصلبة والسائلة من الطور السائل، و الامتزاز الفيزيائي يعمل بين جزيئات السطح الصلب والمادة المازة [10].وتتمثل تقنية التخثر في زيادة حجوم الجزيئات المشتتة باستخدام مواد قادرة على توحيد هذه الجزيئات ، وتسمى هذه المواد بالمخثرات [13] .و التناضح العكسي يستعمل لتخفيض نسبة الاملاح الذائبة في معالجة المياه المالحة [14].

وأخيرا المعالجة الكيميائية التي تتمثل في التبادل الأيوني وهو تفاعل كيميائي حيث يتم فيه تبادل بين مواقع أيونات المحلول الذائب والمحلول الغروي [11].وتتضمن تقنية الاكسدة الكيميائية استخدام المؤكسدات مثل بيروكسيد الهيدروجين3، بيرسلفات المنشط، لأوزونوكاشف فنتون. والتقنيات توليد الجذور شديدة التفاعل و تقنية المعالجة الحيوية وسيلة فعالة لإفساد المركبات العضوية ، و تتضمن هذه التقنية استخدام الكائنات الحية الدقيقة والنباتات والتفاعلات الأنزيمية في إزالة السموم وتدهور الملوثات في المياه و عملية الأوزون وهو عبارة عامل مؤكسد قوي [15].

هذه كلها تقنيات تم استخدامها لإزالة الملوثات الخطرة و مع ذلك فإنها ليست ملائمة لإزالة التراكيز المنخفضة من المعادن و الأصباغ ، حيث أنها تسبب الضرر للبيئة و الحياة و بالتالي فإن عملية الامتزاز من أهم و أفضل هاته التقنيات و التي تعتبر الأنسب لإزالة الملوثات العضوية و غير العضوية من المياه و التي تشهد إقبالا كبيرا على إستخدامها و التي تعتبر الاسهل و أقل تكلفة و نظرا لكفاءتها العالية مقارنة بالتقنيات الأخرى [16][17]. فالامتزاز ظاهرة تحدث عندما يتراكم الغاز أو السائل على سطح المادة الصلبة، أو السائلة مكونا طبقة جزيئية أو ذرية. فهذه الظاهرة فعالة جدا من حيث النظم الطبيعية و الفيزيائية و البيولوجية والكيميائية، و يتم استخدامه على نطاق واسع في التطبيقات الصناعية و كذا تنقية المياه. فهذه التقنية مناسبة في الوقت الحالي لمعالجة مياه الصرف الصحي نظرا لبساطتها و فعاليتها[18].

و هناك العديد من الممتزات الأكثر شيوعا و الغير مكلفة المستخدمة في ظاهرة الامتزاز لإزالة الملوثات ومن بينها إزالة الملوثات بواسطة الكربون النشط الذي يعود إكتشافه إلى ماقبل التاريخ و يعرف الكربون بأنه سيد العناصر الكيميائية فهو يمتاز بقدرته العالية على الامتزاز و يستعمل في المجال

الصناعي ، ففي إنجلترا تم استعماله في الحرب العالمية الأولى كقناع ضد الغازات السامة [19]. و كذلك استخدام الطين و مشتقاته الذي يعتبر مادة مازة فعالة و غير مكلفة [20][21] ، فهذه المادة خضعت لدراسات كثيرة نظرا لقدرتها العالية على الامتزاز و التعقيد [22] ، فالطين مادة خام طبيعية و ممتز فعال لإزالة أيونات المعادن الثقيلة و الأصباغ العضوية الموجودة في المحلول المائي [23] ، فهو ذو محتوى مائي مناسب حيث أنه يتصلب عند عملية المعالجة الحرارية [24] ، و من بين الممتزات ذات التكلفة المنخفضة نفاية البن المضغوط التي تستخدم لإزالة المعادن من المياه كمعالجة مياه الصرف الصحي التي تحتوي على اثار المعادن حيث استخدمت مادة البن المضغوطة في إزالة برمنغنات البوتاسيوم من محاليلها المائية [25] . و يمثل إيزوثارم الامتزاز العلاقة بين كمية المادة الممتزة و السطح الماز و تركيز المذاب في المحلول عند التوازن مع دراسة كفاءة الامتزاز ، و رسم العلاقة يعطي منحنى يطلق عليه اسم إيزوثارم الامتزاز ، بالاضافة إلى أنه يوجد اربعة اصناف للإيزوثارم c-l-h-s و يحتوي أيضا على نماذج منها نموذج لانغمير ، فراندليش و تمكين [26].

I-2 مشكلة البحث

الماء هو أحد أهم الضروريات الأساسية لاستمرار حياة الكائن الحي (إنسان، حيوان، نبات) حيث يلعب دورا اساسيا في التنمية المستدامة للصناعة والزراعة ومختلف النشاطات الاخرى ،ومع ذلك فإن 15% من سكان العالم ما يعادل تقريبا 1.2 مليار شخص يعاني من نقص في الحصول على المياه النظيفة والصالحة للاستعمال بسبب الملوثات السائلة في المسطحات المائية من قبل أطراف غير مسؤولة [27].

حيث أصبحت هذه الاعمال مصدر قلق كبير ومشكلة عالمية خاصة بالنسبة للدول النامية لأنها تتسبب في وفاة الملايين سنويا ، ويعتبر تلوث المياه الإشكال الرئيسي لخطورته على حياة الإنسان ،وتتمثل الملوثات في الأصباغ والنفايات القابلة لتحلل والفوسفات والنترات والرواسب والفلوراید والمواد الخطرة والمواد الكيميائية السامة [28]، ومن بين أهم الملوثات هي الأصباغ حيث جذبت دعاة حماية البيئة ولذلك تم تطبيق عدة طرق علاجية مختلفة لإزالة الصبغات مثل مياه الصرف الصحي وتم إجراء العديد من المعالجات الخاصة به في السنوات الاخيرة وقامو بتطويره مثل : الترسيب الكيميائي[29]، التبادل الأيوني [30]، الترشيح الغشائي [31]، التحفيز الضوئي [32] و التناضح العكسي [33].

ومع ذلك كل هذه الطرق لها تكاليف تشغيل عالية أو كفاءة منخفضة يحد من فعالية العملية ،لذلك في الامتزاز هو الطريقة الأنسب والأفضل بكثير مقارنة مع الطرق العلاجية الاخرى ومع ذلك فإن للامتزاز سلبيات تتمثل في :

- كفاءة عملية الامتزاز تعتمد على الممتزات، فإذا كان الممتز له قدرة ادمصاص منخفضة فإنه غير محبب لاستعماله في الظاهرة.
- استهلاك عالي للمواد الكيميائية المصنعة للامتزاز، و ذلك باستعمال مركبات كيميائية مكلفة لامتزاز الملوثات.
- الإنتاج و التجديد من الممتزات التطبيقية و ذلك بإضافة مواد كيميائية يمكن أن تؤثر سلبا على سطح المادة المازة.
- تطبيقات محدودة و طويلة المدة لأن المادة الممتزة تستعمل خلال عملية امتزاز واحدة فقط.
- الطاقة الإستهلاكية عالية لتموضع الجزيئ لمادة المازة على سطح المادة الصلبة.
- قدرة بعض الممتزات منخفضة لمقاومة الضغط. [34]

3-I أهمية البحث

أدى الاستخدام المتزايد للمعادن والمواد الكيميائية في التصنيع إلى إنتاج كميات كبيرة من النفايات السائلة التي تحتوي على مستويات عالية من المعادن الثقيلة السامة و غيرها من ملوثات، ويمكن أن يتسبب وجودها في مشاكل بيئية بسبب طبيعتها غير القابلة للتحلل واستمراريتها ، يواجه مهندسو وعلماء البيئة المهمة الصعبة المتمثلة في تطوير تقنيات مناسبة لمعالجة مياه الملوثة منخفضة التكلفة [35].

تكمن ظاهرة الامتزاز في العديد من العمليات المهمة بحيث لا يمكن التشكيك في الأهمية التقنية والبيئية والبيولوجية للامتزاز. تطبيقه العملي في الصناعة وحماية البيئة أمرٍ بالغ الأهمية [36].

تعتبر عملية الامتزاز من أكثر عمليات الفصل والتنقية استخداماً والتي يتم فيها الامتزاز يحدث عن طريق تكوين الروابط الفيزيائية أو الكيميائية بين وسط صلب مسامي وخليط من سائل أو غاز متعدد المكونات. من خلال الأخذ في الاعتبار بيانات التوازن وخصائص الامتزاز لكل من الممتزات والممتازات ، يمكن لنماذج متساوية الامتزاز وصف آليات التفاعل بين الممتز والممتاز عند درجة حرارة ثابتة. لذلك ، يعد فهم نمذجة بيانات التوازن طريقة أساسية للغاية للتنبؤ بآليات الامتزاز لأنظمة الامتزاز المختلفة. علاوة على ذلك ،من خلال هذه الدراسة نناقش المبادئ التوجيهية لاستخدام نماذج متساوية الحرارة أحادية / متعددة المعامِلات مع تطبيقات مختلفة. تم دراسة 15 نموذجا متساوي الحرارة للامتزاز وضع المعايير R^2 لاختيار نموذج الأيزوثرم [26].

I-4 الهدف من البحث

يهدف هذا البحث إلى مقارنة لبعض نتائج تجارب التي تمت من خلال عملية الامتزاز من أجل التعرف على أفضل نموذج للعملية ، لذا فإن الأهداف الرئيسيه للدراسة متمثلة في التعرف على المياه و أهميتها و مصادرها و التطرق إلى أسباب تلوثها و معرفة مختلف الطرق المستعملة في تنقيتها. التعرف على ظاهرة الامتزاز كأفضل طريقة للتنقية ، القيام بدراسة نماذج الامتزاز و الاعتماد على معامل الارتباط لتحديد أفضل نموذج في مقارنة التجارب .

I-5 تقسيم المذكرة

تطرقنا خلال دراستنا لوصف ظاهرة الامتزاز من خلال إجراء دراسة مقارنات بعض نتائج الإيزوثارم للتعرف على أفضل نموذج يمكن العمل به خلال عملية الامتزاز.
و من أجل تحقيق هذا الهدف قسمت المذكرة على النحو التالي:

I-5 -1 الفصل الأول

مقدمة عامة تشير إلى محتوى البحث، و التعرف على أهمية و هدف الدراسة.

I-5 -2 الفصل الثاني

التحدث عن عموميات المياه و ملوثاتها و طرق معالجتها، التعرف على ظاهرة الامتزاز بشكل شامل مع ذكر النماذج التي تستعمل فيها.

I-5 -3 الفصل الثالث

القيام بمقارنات لدراسات سابقة لبعض تجارب عملية الامتزاز لتعرف على النموذج الأفضل للاعتماد عليه.

II

بحث توثيقي

II-1 تعريف المياه

المياه تعتبر من أهم المواد الطبيعية في الكون [37]، رغم تركيبته البسيطة التي تتكون من عنصري الهيدروجين (H) و عنصر الأوكسجين (O) [38]. و قد لا يقتصر تشكل المياه على مركبين فقط بل يحتوي على مواد أخرى مذابة بنسب ضئيلة، و تكون على شكل أملاح ذائبة أو مواد عالقة و تتواجد في الماء على شكل أيونات سالبة و موجبة[39].

فالمياه تعد من موارد الطبيعية المتجددة بفضل دورتها الهيدرولوجية و مصدرها الرئيسي هي الأمطار [38]. فقد تحتوي الأرض على 70% من الماء، و تكون على أشكال مختلفة مثل البحار، و المحيطات، و الأنهار و غيرها من المسطحات المائية . و لكن بسبب زيادة عدد السكان و التصنيع و استخدام الأسمدة في الزراعة و النشاطات مختلفة من صنع الإنسان، فهي شديدة التلوث بمختلف الملوثات الضارة [40].

II-2 خصائص المياه

II-2 -1 الخصائص الفيزيائية

- وزنه الجزيئي $18g/mol$.
- يغلي عند 100 درجة مئوية تحت الضغط الجوي المعتاد، ويتجمد عند الصفر درجة مئوية .
- تتغير حالاته الفيزيائية (صلب، سائل، غازي) .
- جزيئات الماء لا تتوزع فيها الشحنات الكهربائية بشكل متساوي (ذرات الهيدروجين مكونة للطرف الموجب للجزيء و ذرات الهيدروجين مكونة للطرف السالب له)
- السعة الحرارية : هي انتقال الماء من السائل إلى البخار ينبغي لكل غرام من الماء السائل 540 حريرة.
- تزداد كثافة الماء بإنخفاض درجة الحرارة ، حيث كثافة الماء عند 100 درجة مئوية = $0.985g/Cm^3$ وكثافته عند صفر المئوي $0.999g/Cm^3$
- التوتر السطحي : ناتج عن قوى تجاذب بين جزيئات الماء من أقوى المذيبات في القطبية [41].

II-2 -2 الخصائص الكيميائية

- الإذابة: هو خليط متجانس (مذيب - مذاب) و مختلف كيميائيا.
- مقاومة التحلل: نظرا لشكل ذرات الماء المائلة و روابطه الهيدروجينية يصعب تحلله إلى ذراته الأولية.

- التعادل الحمضي: الماء متعادل كيميائيا $pH \simeq 7$ حيث ارتفاعه أو إنخفاضه بشكل كبير يؤثر سلبا على الماء.
- الناقلية الكهربائية: الماء النقي غير ناقل للتيار الكهربائي، و بوجود الأيونات الناتجة عن الذوبان يصبح مادة ناقلة [38].

3-II أنواع المياه

للمياه في الطبيعة أنواع وتصنيفات عديدة و هي:

1- 3-II حسب المصدر

تعتبر مياه الأمطار المصدر الرئيسي لوجود الماء في الطبيعة، فإذا إستقر فوق الأرض على شكل مسطحات مائية تسمى مياه سطحية، أما إذا تم نفاذه عبر التربة وخزن في الينابيع والآبار يحفظ كمياه جوفية .

- المياه السطحية : هي مياه تتواد على سطح الأرض و متوفرة للإستخدام البشري بسهولة [42]. فالمياه السطحية تكون ضمن دورة الهيدرولوجية، حيث تشكل البحار 98% من احتياط الماء، و تعد من أكبر المصادر للمياه السطحية [43].
- المياه الجوفية: و هي مياه توجد في باطن الأرض و تمثل 98% من المياه العذبة في العالم، و تعتبر الأمطار مصدرها الرئيسي لها [38].

فهي مياه ترشحت عبر طبقات التربة، و تتواجد على مستوى طبقة صخرية أو رسوبية قادرة على تخزين كميات كبيرة من المياه، و تتكون من مواد غير مدمجة مثل الرمال و الحصى أو الصخور مدمجة مثل الحجر الرملي أو الحجر الجيري المتحصي، أو في الفراغات بين حبيبات التربة [42].

2- 3-II حسب التركيبة

- المياه العذبة : هي مياه ذو مورد نادر، حيث تمثل 16% من مياه الأرض، منها في الحالة الصلبة (جليد القطبين) أو سائلة (أنهار و جداول) [44].
- المياه المالحة : مياه تحتوي على تراكيز عالية جدا من الأملاح المعدنية المنحلة، و تعتبر البحار و المحيطات المصدر الرئيسي لها [42].

3-3-II حسب التوزيع

- المحيطات و البحار: و هي أكبر المسطحات المائية المتصلة ببعضها البعض بأبواب واسعة. أما البحار فهي مساحات مائية أصغر و تتميز هذه الأخيرة بخلوها من التيارات و هدوئها أكثر من المحيطات [45].
- البحيرات : عبارة عن منخفضات تضاريسية مغلقة أو أحواض أرضية مقعرة ممتلئة بالمياه [38]. حيث أن البحيرات الجليدية إرتبطت إرتباطا وثيقا بالمناخ من خلال توازن الطاقة السطحية [46].
- الينابيع : هي تدفق المياه الجوفية بشكل طبيعي من خزناتها الطبيعية، أو من الطبقات الصخرية الحاوية لها، و تظهر على سطح الأرض في شكل ينابيع طبيعية [47].

4-II تلوث المياه

هو أي تغير فيزيوكيميائي أو بيولوجي في تركيبة المياه. مما يجعلها غير صالحة للاستعمال البشري أو الحيواني أو نباتي، أو لأي استخدامات أخرى [48].
و بمفهوم آخر، تلوث المياه هو أي تغير في اللون أو الطعم أو الرائحة يطرأ على المياه، مما يؤدي إلى إتلاف نوعية المياه، أو حدوث خلل في نظام دورتها الطبيعية. و هذا ما يتسبب في إنخفاض فعاليتها لأداء دورها الطبيعي، و بالتالي تصبح خطيرة الاستعمال و تفقد قيمتها الحيوية و الاقتصادية [49].
في عام 1945، عرفها هوبنكر وشولز بأن الماء الملوث هو الماء الذي تنخفض جودته نظرا لاختلاطه بمياه الصرف الصحي و المخلفات المتنوعة فتصبح غير صالحة للشرب أو للاستعمال في الأغراض الصناعية [50].

5-II أنواع تلوث المياه

1-5-II التلوث الفيزيائي

و هو عبارة عن و جود مادة معلقة أو غروية، و يعني التحولات التي تطرأ على المياه في اللون و الطعم و الرائحة و الناقلية الكهربائية و القساوة و درجة الحرارة و بقية الخواص الفيزيائية، و يتكون من :

II-5- 1. 1 التلوث الحراري

و يعرف بإرتفاع درجة حرارة المسطحات المائية الأنهار، البحار، البحيرات و المحيطات لمستوى غير عادي بسبب التصريفات الحرارية، [51] من إطلاقات مياه التبريد من محطات الطاقة النووية، و المنشآت الصناعة الكهربائية و الصناعات النفطية.

و هذه المخلفات تؤثر بشكل سلبي بتغيير الخصائص الطبيعية و الكيميائية للمياه، كما تؤثر درجات الحرارة المرتفعة على الأنشطة البيولوجية و الأحياء المائية البيئات و الحيوانات [52].

II-5- 1. 2 التلوث الإشعاعي

يعرف التلوث الاشعاعي بتسرب المواد الكيميائية المشعة إلى الوسط البيئي من ماء و هواء و تربة [53]. و يعد من أخطر أنواع التلوث و هو ناتج عن إنبعاثات مواد مشعة من مصادر طبيعية و صناعية،و تسرب الإشعاعات النووية من النفايات المشعة و التفجيرات النووية. و من بين المواد المشعة الملوثة للمياه هي اليورانيوم ، و الراديوم [54].

II-5- 2 التلوث الكيميائي

هي وجود مواد كيميائية معينة في محلول مائي و التي تحدث تغيير في طبيعة تكوين الماء، و من بينها:

II-5- 2. 1 المعادن الثقيلة

المعدن الثقيل بأنه أحد أهم العناصر الملوثة للمياه. و الذي يعتبر بأنه أي عنصر كيميائي فلزي، لديه كثافة عالية نسبيا، فيكون ساما أو ساما بتراكيز منخفضة. تعتبر المعادن الثقيلة مكون طبيعي للقشرة الأرضية و لا يمكن تدميرها أو تحطيمها.

المعادن الثقيلة هي عناصر أثرية الطبيعية للبيئة المائية، و لكن مستوياتها المرتفعة بسبب المخلفات الصناعية، و الهيكل الكيميائي الجيولوجي، و النشاطات الزراعية و التعدين [55].

و من بين هذه المعادن نذكر: الزئبق (Hg)، الكادميوم (Cd)، الزرنيخ (As)، الكروم (Cr)، الثاليوم (Ti)، و الرصاص (pb)، و هذه كلها تشكل خطرا و تهديدا على مستخدمي المياه[56].

II-5- 2. 2 الأصباغ

تعرف الأصباغ على أنها مواد كيميائية عضوية قادرة على الامتزاز و عكس الضوء [57]. و تشتق من مصدريين رئيسيين هما القطران الفحم و البترول [58]، و هي مادة ملونة لها الألفة للمادة الملونة، و تحتاج الصباغ عادت إلى وسط مائي لتنتقل إلى المادة الملونة [57].
و تعد الأصباغ الصناعية و أصباغ النسيج من أكبر المجموعات المركبات العضوية السامة، و هي مواد كيميائية غير قابلة للمعالجة [59]. تحتوي الأصباغ على أنواع هيكلية مختلفة تصنف إلى أصباغ كاتيونية و أيونية، حسب تركيبها و من بين أنواع الصبغات Victoria، Blue Methylene blue (MB)، Black-T blue Thymol (EBT)، و ، Red، Indigo و لهذا فإن نسبة الأصبغة المتبقية في مياه الصرف تبقى مصدر قلق كبير و خطر على صحة المياه العامة [60].

II-5- 3 التلوث البيولوجي

عبارة عن وجود مواد منتشرة و كائنات حية دقيقة في البيئة المائية مما يؤدي إلى تلوثها و منها:

II-5- 3. 1 مياه الصرف الصحي

هي عبارة عن مياه ملوثة بمواد غريبة تفسد خواصها الكيميائية و سماتها الفيزيائية، و هي مياه عادمة مستخدمة من الطرف البشري في مجالات حياته اليومية، و يمكن أن تكون ذو مصدر صناعي ملوثة بمواد كيميائية،و معدنية،و عضوية حسب نشاطها الصناعي و هذا ما يجعلها مياه غير صالحة للاستعمال[61].

II-6 طرق معالجة تلوث المياه

تتم معالجة النفايات الصناعية السائلة لعدم تجانس تركيبها و تؤدي دائما إلى تصميم سلسلة معالجة تضمن القضاء على الملوثات المختلفة في مراحل متتالية، تتمثل الخطوة الأولى في القضاء على الملوثات الغير قابلة للذوبان عن طريق المعالجة المسبقة (الغربلة، إزالة الحصى، إزالة الزيت ...الخ) أو المعالجة الفيزيائية و المعالجة الكيميائية التي تضمن الفصل بين السائل و الصلب . و تنقسم تقنيات معالجة التلوث الأكثر شيوعا و استخداما إلى ثلاث فئات

II-6- 1 المعالجة الفيزيائية

[62]

- الترشيح الغشائي: يستعمل لمعالجة المياه الملوثة و تنتج عنه سوائل عالية الجودة عند استعمالها للمعالجة.
- الترسيب : هو فصل المواد الصلبة من المحاليل المائية.
- التعويم: طريقة لفصل الرغوة، و ذلك عن طريق إضافة سطح أيوني شحنته معاكسة لشحنة الأيون المراد فصله.
- التخثر: يحدث بسبب تأثير أسطح القطب أو إضافة مخثر.

II-6- 2 المعالجة البيولوجية

هي تقنية تستعمل لإزالة الملوثات و الأصباغ بواسطة الكائنات الدقيقة ومنها:

- البكتيريا و الخمائر
- الطحالب.
- الفطريات (الفطر الأبيض)

II-6- 3 المعالجة الكيميائية

- التبادل الأيوني : هو تفاعل كيميائي حيث يتم فيه تبادل بين مواقع أيونات المحلول الذائب و المحلول الغروي.
- الأكسدة الكيميائية
- طريقة التعقيد
- و من أهم طرق معالجة تلوث المياه هي الامتزاز.

اكتشفت ظاهرة الامتزاز في النصف الثاني من القرن الثامن عشر. و يعرف كظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات، على سطح مادة أخرى .

و تعتبر تقنية الامتزاز جزءا مهم من مجموعة واسعة من التقنيات الفيزيائية و الكيميائية و البيولوجية، لإزالة الملوثات و الشوائب المنحلة في الماء [63].

II-7 تعريف الامتزاز

الامتزاز ظاهرة سطحية، فهو عبارة عن زيادة في تركيز مكون ما على السطح البيني لمادة سائلة أو صلبة ، فالذرات الموجودة على السطح تتعرض لقوى جذب غير متوازنة هذه القوى هي المسؤولة عن ظاهرة الامتزاز [64]، و بالتالي فإن الامتزاز ظاهرة فيزيائية كيميائية حيث تسمى المادة التي يحدث لها امتزاز على مستوى السطح بالممتز (adsorbat) والسطح الذي يتم عليه الامتزاز بالماز (adserbent) [65]، حيث أن عملية الامتزاز يصاحبها نقصان في الطاقة الحرة للسطح الماز و الأنتروبي بسبب أن جزيئات المادة الممتزة مقيدة بالسطح الماز و بالتالي ينتج عنه نقص في الأنتالبي [66] .

II-8 أهمية الامتزاز

الامتزاز ظاهرة مهمة جدا في تطور العديد من ردود أفعال المواد الكيميائية. حيث يستخدم لاحتجاز الجزيئات غير المرغوب فيها في مائع (غاز أو سائل) أو لاسترجاع العناصر القيمة كالذهب القابل للذوبان في سائل.

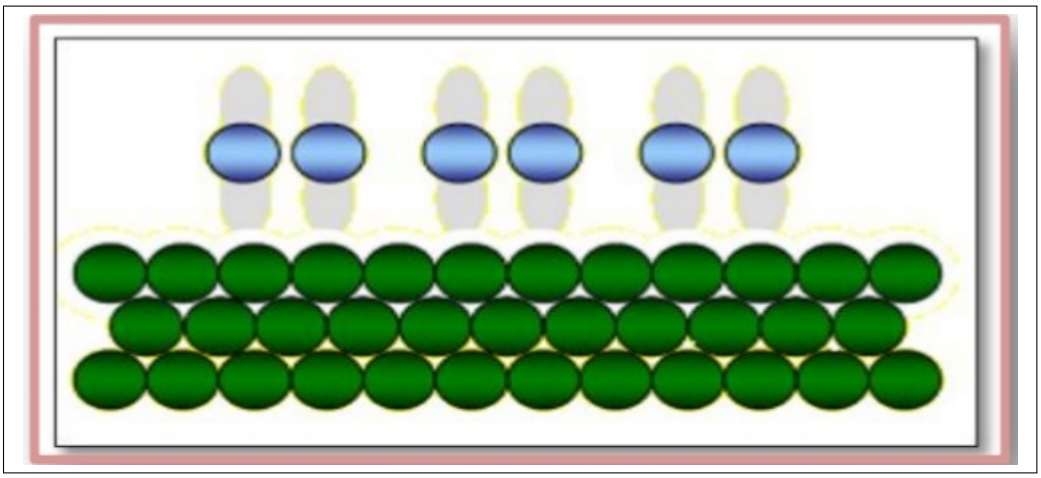
توجد ظواهر الامتزاز في الحفز الكيميائي و تلعب دورا مهما في ظاهرة الإلتصاق بين الأسطح الصلبة [67]، فالامتزاز يعتبر من أكثر التقنيات كفاءة و الأكثر استخداما فهو يستخدم في مناطق حماية البيئة العالمية. و في أحيان كثيرة تستخدم المواد الممتزة كمحفرات أو ناقلات لعامل حفاز، و في أحيان أخرى يستخدم لفصل الغاز أو تخزينه و تنفية السوائل أو التحكم في التلوث أو حماية الجهاز التنفسي وللامتزاز أهمية كبيرة تعلق على خصائص السطح و ملمس المساحيق الدقيقة كالأصباغ و المواد المالئة و الأسمنت [68]، و من أهم مميزات هذه الظاهرة أنها ذات تكلفة منخفضة و سهلة الاستخدام حيث تعتمد هذه الطريقة على استخدام مادة مازة طبيعية أو صناعية وغالبا ما يستخدم الفحم الفعال [25] .

II-9 أنواع الامتزاز

II-9 -1 الامتزاز الكيميائي

هو امتزاز بطيئ و لا رجعة فيه و محدد للغاية. حيث أنه ناتج عن قوى الترابط لمادة كيميائية أو أيونية أو تساهمية أو نقل الشحنة. هذا الامتزاز يرافقه تباين في طاقة التنشيط فهو يحدث عند درجة

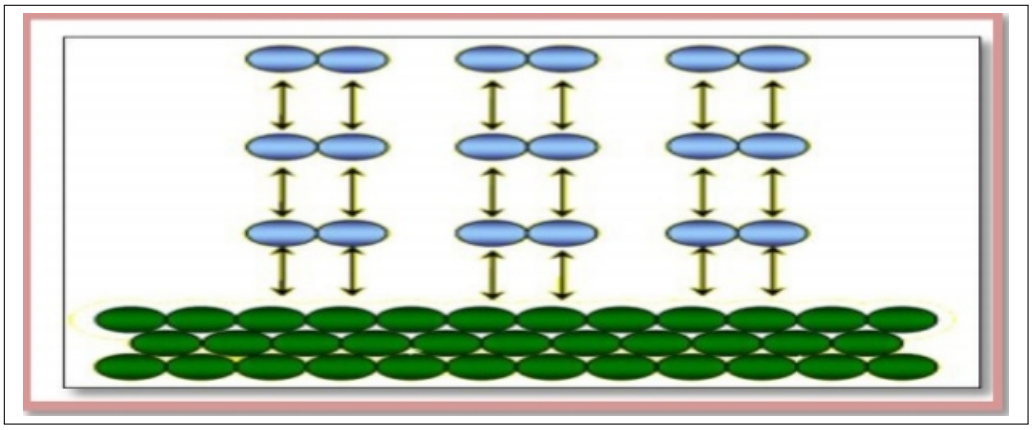
حرارة عالية [69]، وهو ناتج عن تعديل في التوزيع الإلكتروني للجزيئ الممتز [70].



شكل :II.1 صورة للامتزاز الكيميائي

II-9 -2 الامتزاز الفيزيائي

يطلق عليه أيضا امتزاز فاندرفالس و هو امتزاز قابل للعكس وينتج عن قوى التجاذب بين جزيئات المادة الصلبة و جزيئات المادة الممتزة، حيث أن هذا النوع من الامتزاز يحدث عند درجة حرارة منخفضة فالتفاعلات بين سطح جزيئات المذاب و سطح المادة الصلبة تحدث عن طريق قوى كهروستاتيكية ناتجة قوى التفاعلات بين الكترونات الجسيمات و ذرات السطح، و الامتزاز الفيزيائي امتزازا سريعا [71] .



شكل :II.2 صورة للامتزاز الفيزيائي

II-10 العوامل المؤثرة على الامتزاز

II-10 -1 طبيعة السطح الماز

السطح الماز مهم جدا فهو يؤثر على الامتزاز ، كما أن المساحة السطحية و حجم المسامات و توزيعها من ناحية الإنتظام والتجانس تؤثر كذلك على الامتزاز حيث أفادت الكثير من الدراسات بأن السطوح المسامية تعطي مساحة أكثر للامتزاز على غرار السطوح الغير مسامية و هذا راجع إلى حجم الجزيئة الممتزة و شكل و مقاس المسام [48] .

II-10 -2 طبيعة المادة الممتزة

تختلف طريقة امتزاز المواد فكل مادة لها طريقة خاصة ، حيث يعتمد الامتزاز على شكل و حجم الجزيئات فالوزن الجزيئي العالي يقلل من الإنتشار ، قابيلة الذوبان تتناسب عكسيا مع قدرة الامتزاز أي كلما كانت المادة أقل قابلية للذوبان كان امتزازها أفضل تركيز المادة الممتزة [72] .

II-10 -3 أبعاد المسامات

الجسيمات المنحلة تتغير أبعادها في حدود واسعة بالمقارنة مع الجسيمات الغازية ، حيث تلعب المسامية دورا مهما أثناء امتزاز الأجسام المنحلة مقارنة بالغازية [65] .

II-10 -4 السطح النوعي

لاستخدام الممتزات تعتمد حركية الامتزاز على أبعاد السطح الخارجي للجسيمات حيث هذه الأخيره تمثل جزء صغير جدا من إجمالي سطح الامتزاز [73] .

II-10 -5 درجة الحرارة

الامتزاز ناشر للحرارة حيث أن الامتزاز الفيزيائي يفضل أن يكون عند درجة حرارة منخفضة و في الامتزاز الكيميائي يجب رفعها فالامتزاز متعلق بشكل كبير بدرجات الحرارة [74] .

II-10- 6 الرقم الهيدروجيني

الرقم الهيدروجيني أحد العوامل التي تؤثر على عملية الامتزاز فهو يؤثر تحديدا على شحنة و درجة التأين للامتزاز و آلية الامتزاز [75] .

II-10- 7 سرعة الرج

حيث يعمل هذا العامل على توزيع المادة الممتزة على السطح الماز فسرعة الرج تحدد أقصى حد للامتزاز [76] .

II-10- 8 وقت الإتصال

وقت الإتصال أحد أهم العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز، إذ يجب تحديد الوقت اللازم للتوازن و تحديد طبيعة الإيزوثارم، فالوقت اللازم هو العامل الرئيسي للتحديد [77] .

II-11 تعريف الممتزات

الممتزات مواد مسامية ذات أحجام تتراوح بين عدد قليل من الأنجستروم إلى مائة أنجستروم و مساحة سطح محددة ، و غالبا ماتكون المواد المازة المستخدمة هي هلام السيليكا و الألومينا المنشطة و الكربون المنشط بالإضافة إلى مواد امتزاز المنخل الجزيئي مثل الزيوليت [78] .

II-12 مميزات المادة المازة

الممتز الجيد يجب أن يتمتع بالصفات التالية [79]:

- القدرة العالية للامتزاز
- الكفاءة العالية في امتزاز المواد الضعيفة
- الإندماجات
- الإنتقائية العالية
- لها القدرة على التجدد بسهولة و استخدامها مرة أخرى
- سعر منخفض

II-13 الخصائص الفيزيائية للمادة المازة

تتميز جميع الممتزات بعديد من الخصائص الفيزيائية نذكر منها [79][80] :

- المسامية الداخلية
- كثافة الجسم
- الكثافة الفعلية
- سطح مسام محدد
- متوسط نصف قطر المسام
- الكثافة الظاهرية للطبقة السائبة
- تتوافق سعة الامتزاز النظرية مع أقصى جودة للمذاب الذي يمكن امتزازه في ظل ظروف التشغيل لكل وحدة كتلة من الممتزات المصنوعة

II-14 الممتزات الرئيسية

الممتزات الأكثر شيوعا هي :

-تنشيط الألومينا[81]:

الألومينا المنشطة عبارة عن سطح مرتفع و شكل مسامي للغاية من أكسيد الألومنيوم، يمكن استخدامه في امتزاز الملوثات من غازات أو سوائل الإيثر دون تغيير شكلها

- جيل السيليكا[82]:

هلام السيليكا له بنية مجهرية غير متبلورة و مضطربة و هذا ما يجعل له توزيع واسع لحجم المسام بسبب قطبيته، فهلام السيليكا عبارة عن مواد مازة للماء، فهو قائم على الامتزاز الفيزيائي، فالماء مرتبط بقوى فاندرفالس غير القوية جدا على السطح. يبقى الماء الممتز دون تغيير كيميائيا و يمكن إذابته مرة أخرى

- الطين[83]:

لقد أصبح الطين حاليا من المواد الممتزة الأكثر أهمية، و ذلك نظرا لتكلفته المنخفضة و وفرته في جميع القارات و خصائص التبادل الأيوني و سطحه النوعي العالي، فقدرة المعادن الطينية (البنتونيت، الكاولين ...) على امتزاز الجزيئات العضوية و المعدنية كان موضوع له إهتمام كبير لسنوات عديدة

- الممتزات الحيوية [84]:

الامتزاز الحيوي عبارة عن امتزاز الملوثات السامة من المحاليل المائية عن طريق استخدام المواد

شكل :II.3 صورة للطين

البيولوجية و تسمى هذه الأخيرة بالمواد الحيوية. و تتكون من مجموعات وظيفية مختلفة تمكنها من ربط أيونات المعادن الثقيلة و تستخدم الكيتين و الكيتوزان و الخمائر و الكتلة الحيوية الفطرية و ما إلى ذلك كمواد مازة بيولوجية أو مواد مازة مخلبية

- الممتزات القائمة على البوليمر[85]: وجدت المواد القائمة على البوليمرات العضوية تطبيقات للتخلص من الملوثات أو تنقية المياه أو تصنيع الأدوية. و تعتبر كل من استرات بولي اكريليك أو راتنجات الفينول من البوليمرات الأساسية

- الفحم النشط[86]:

عبارة عن مواد مازة له استخدامات كثيرة من بينها تنقية و إزالة اللون و إزالة الروائح الكريهة و التبييض و الفصل و يستخدم كذلك لإزالة أو تعديل المكونات الضارة من الغازات و المحاليل السائلة

شكل :II.4 صورة للفحم النشط

- الزيوليت[87][88]:

الزيوليت أو ما تعرف بالمناخل الجزيئية عبارة عن بلورة مسامية ذرات و مواد محفزة صناعية لها نطاق واسع. و كلمة زيوليت مشتقة من كلمة حجر الغليان وهي كلمة يونانية أي قدرة هذه المواد على امتزاز الماء و إطلاقه عند التسخين .

II-15 آلية الامتزاز

الامتزاز ناتج عن قوى كيميائية و فيزيائية و ذلك في حالة الامتزاز الصلب و السائل وهذا يميز لنا عدة آليات للامتزاز نذكر منها :

II-15 -1 قوى فاندرفالس

يعرف الامتزاز بالتبادل الأيوني و له أهمية كبيرة في امتزاز المركبات العضوية فهو عبارة عن قوى جذب بين ثنائي القطب يحدث بين الذرات و الجزيئات بفضل الإضطرابات الكهربائية التي لها شدة منخفضة [89].

II-15- 2 قوى كولوم

هي قوى الكتروستاتيكية ناتجة من اختلاف الشحنة بين السطح الصلب و المادة الممتزة. و يظهر هذا النوع من القوى بشكل رئيسي في امتزاز الأيونات غير العضوية و الجزيئات العضوية المتاينة يعرف هذا الامتزاز بالتجاذب الكهروستايكي [90].

II-15- 3 الروابط الهيدروجينية

عبار عن روابط تنتج بين الجزيئات، حيث تكون بين ذرة الهيدروجين أقل كهروسالبية و ذرة أخرى أكثر كهروسالبية، و يعرف باستعمال الزوج الإلكتروني [91].

II-16 مجالات تطبيق الامتزاز

يستعمل الامتزاز لأغراض عديدة من بينها [92]:

- فصل السوائل
- تجفيف الهواء
- فصل و تنقية الغاز
- معالجة المياه

II-17 إيزوثارم الامتزاز

تعرف عملية الامتزاز بإستخدام إيزوثارم الامتزاز يمثل هذا الإيزوثارم منحنى العلاقة بين كمية المادة الممتزة q_e، و تركيز المذاب C_e في المحلول عند التوازن.

يتم الحصول على هذا المنحنى من نتائج الإختبارات العملية التي يتم إجراءها عند درجة حرارة ثابتة، و ذلك بإدخال الكميات المعروفة من الممتزات في أحجام الماء المراد معالجته، و بعد وقت الاتصال يتم قياس تركيز المتبقي للمذاب في المحلول [93]، بالمعادلة التالية: (المعادلة: 1)

$$q_e = \frac{(c_0 - C_e).V}{m} = \frac{X}{m} \qquad (1)$$

حيث: C_0: تركيز المذاب الأولي (mg/l)

C_e: تركيز التوازن للمذاب (mg/l)

q_e: كمية المادة الذابة الممتزة عند التوازن لكل وحدة وزن من المادة الممتزة (mg/g)

X: كمية المادة المذابة عن التوازن $X = (C_0 - C_e).V$ (mg)

m: كتلة الممتزات (g)

V: حجم المحلول (l)

و بمفهوم آخر متساوي الامتزاز هو منحنى لا يقدر بثمن يصف الظاهرة التي تحكم الإحتفاظ و تنقل المادة من الوسط المائي إلى الطور الصلب عند درجة حرارة و درجة حموضة ثابتة [94].

حيث تم تصنيف إيزوثارم الامتزاز عن طريق جيلز و آخرون إلى أربع أنواع أساسية و هي C-I- H-S [95]:

- النوع C:

هذا النوع يمثل بمنحنى خطي ذو أصل صفري، مما يعني أن النسبة بين تركيز كل من المركب المتبقي في المحلول و الممتز على المادة الصلبة هي نفسها عند أي تركيز و عادة ما يطلق على النسبة (معامل التوزيع)، و على الرغم من بساطة هذا الإيزوثارم يجب استخدامه مع التحقق كي لا يؤدي إلى استنتاجات خاطئة.

- النوع I:

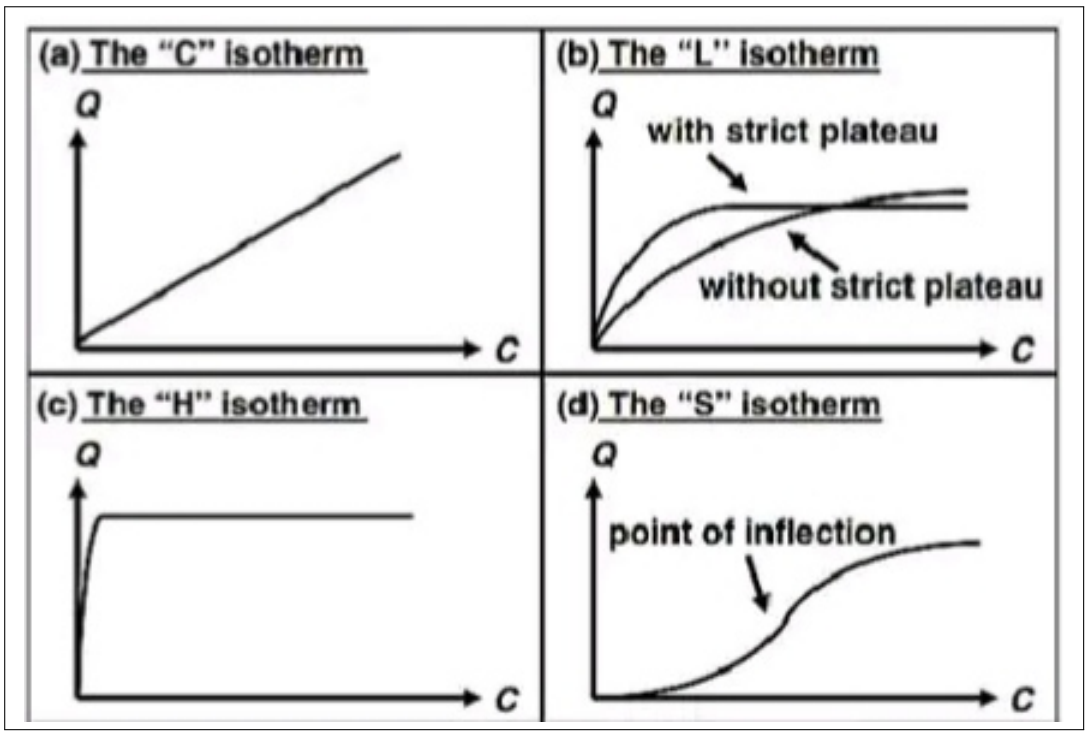
يمثل بمنحنى مقعر ناتج عن انخفاض النسبة بين تركيز المركب المتبقي في المحلول و الممتز على المادة الصلبة، عند الزيادة في تركيز المادة المذابة.

- النوع H:

هذا النوع هو حالة معينة من متساوي الحرارة ،I حيث يكون المنحدر الأولي مرتفع جدا. و يتم تمييز هذه الحالة عن الحالات الأخرى لأن المركب يظهر أحيانا تقاربا كبيرا للمادة الصلبة.

- النوع S:

هذا النوع دائما نتيجة لآليتين متعارضتين على الأقل، أي يتم التحصل عليه عندما تثبت جزيئات المذاب بالمادة الصلبة.



شكل :II.5 صورة تعبر على المنحنيات الأربعة لإيزوثارم الامتزاز

II-18 نماذج الامتزاز

II-18 -1 نموذج لانغمير

عرف إيرفينغ لانغمير بمساهمته الواسعة النطاق في الكيمياء والفيزيائية [96]، حيث يفترض لانغمير بأن الامتزاز يحدث على سطح متجانس صلب [26].

و يصف هذا النموذج أن الامتزاز يحدث على تكوين طبقة أحادية من المادة المراد إزالتها حيث تحتل موقعا واحدا فقط على سطح الخارجي للمادة الصلبة، و بعد ذلك لاتستمر عملية الامتزاز [97].

و يفترض كذلك أن قوى الجذب بين الجزيئات يتناقص كلما ابتعدنا على سطح الامتزاز [98]، و يستخدم هذا النموذج على نطاق واسع لنمذجة توازن الامتزاز و يتم تطبيقه طريقة الخطية في الغالب[99].

و يتم التعبير عن المعادلة اللاخطية لنموذج لانغمير كالتالي: (المعادلة2)

$$q_e = \frac{q_{max} K_l C_e}{1 + K_l C_e} \qquad (2)$$

و أيضا يتم التعبير عن النموذج بالمعادلة الخطية التالية : (المعادلة: 3)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_l} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3)$$

حيث:

q_e: كمية الامتزاز عند التوازن في الوقت (t) وحدتها (mg/g)

q_{max}: قدرة الامتزاز القصوى (mg/g)

K_l: ثابت لانغمير (l/mg)

C_e: التركيز الامتزاز عند التوازن (mg/l)

q_e: كمية ممتزة عند التوازن (mg/g)

II-18 -2 نموذج فراندليش

يصف نموذج فراندليش عملية الامتزاز القابلة للإنعكاس وغير المثالية. على عكس نموذج لانغمير، فإن نموذج فراندليش ليس مرتبطًا بتشكيل أحادي الطبقة [100].

يحدد تعبير نموذج فراندليش أن الامتزاز كظاهرة تحدث عبر سطح غير متجانس بإستخدام عملية الامتزاز متعددة الطبقات [26] و هذا النموذج لا يفترض أن سعة الامتزاز يتم الوصول إليها عند إكتمال طبقة الامتزاز بل تستمر العملية على مواقع مختلفة [98]، ويصف توزيع طاقة الامتزاز على الممتزات سطح غير متجانس [101].

و يتم التعبير عن نموذج فراندليش بالمعادلة اللاخطية التالية (المعادلة: 4)

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

و أيضا يتم التعبير عن النموذج بالمعادلة الخطية التالية : (المعادلة: 5)

$$log q_e = log K_f + \frac{1}{n} log C_e \quad (5)$$

حيث:

q_e: كمية ممتزة عند التوازن (mg/g)

K_f: ثابت فراندليش (l/mg)

C_e:التركيز الامتزاز عند التوازن (mg/l)

n:عامل يصف نوع الامتزاز

II-18 -3 نموذج تمكين

يحتوي هذا الإيزوثارم على عامل يأخذ صراحة في الإعتبار تفاعلات المادة الممتزة. و ذلك من خلال إهمال القيمة المنخفضة والكبيرة للغاية للتركيزات ، يفترض النموذج حرارة الامتزاز (وظيفة درجة الحرارة) لجميع الجزيئات في الطبقة من شأنه أن يخفض خطيًا بدالة من اللوغاريتمي مع التغطية السطح بسبب الممتزات [102].

يأخذ نموذج تمكين في الاعتبار تأثيرات تفاعلات المادة الممتزة غير مباشرة على عملية الامتزاز ، و من المفترض أيضًا أن حرارة الامتزاز لجميع جزيئات الطبقة تتناقص خطيًا نتيجة لزيادة تغطية السطح.

متساوي الحرارة لنموذج تمكين صالح فقط لمدى متوسط من تركيزات الأيونات[103].

و يتم التعبير عن نموذج تمكين بالمعادلة اللاخطية التالية (المعادلة: 6)

$$q_e = \frac{RT}{b_T} ln A_T C_e \qquad (6)$$

و أيضا يتم التعبير عن النموذج بالمعادلة الخطية التالية (المعادلة: 7)

$$q_e = \frac{RT}{b_T} A_T + (\frac{RT}{b_T}) ln C_e \qquad (7)$$

حيث:

q_e: كمية ممتزة عند التوازن (mg/g)

C_e:التركيز الامتزاز عند التوازن (mg/l)

A_T: ثابت تمكين (mg/g)

R: ثابت الغاز $(J/molk)$

T: درجة الحرارة (k)

b_T: حرارة الامتزاز (J/mol)

II-18- 4 نموذج هيل

تصف معادلة هيل متساوي الحرارة ارتباط الأنواع المختلفة بركائز متجانسة [104]. و يفترض النموذج أن الامتزاز هو عبارة عن ظاهرة تعاونية ، مع قدرة الترابط في موقع واحد على الجزيء الكبير، وقد يؤثر على مواقع الربط المختلفة في نفس الجزيء [103] ، وبالتالي فإن معامل هيل يشير بشكل واسع إلى التعأون بين مواقع المستقبلات فإنه، غالبًا ما تكون قيمة عدد غير صحيح [96].

و يتم التعبير عن نموذج هيل بالمعادلة اللاخطية التالية : (المعادلة: 8)

$$q_e = \frac{q_H C_e^{n_H}}{K_H + C_e^{n_H}} \qquad (8)$$

و أيضا يتم التعبير عن النموذج بالمعادلة الخطية التالية : (المعادلة: 9)

$$log(\frac{q_e}{q_H - q_e}) = n_H log(C_e) - log(k_H) \qquad (9)$$

حيث:

q_e: كمية ممتزة عند التوازن (mg/g)

C_e:التركيز الامتزاز عند التوازن (mg/l)

K_H: ثابت هيل (mg/g)

q_H: أقصى تشبع لامتزاز نموذج هيل (mg/g)

n_H: معامل تعاون هيل للتفاعل الملزم

II-18- 5 نموذج هالسي

يستخدم نموذج هالسي لتقييم الامتزاز متعدد الطبقات على مسافة كبيرة نسبيًا من السطح[105].

و يعد نموذج هالسي متساوي الحرارة مناسبا لامتزاز متعدد الطبقات، وكذلك الأسطح غير المتجانسة التي يتم فيها توزيع حرارة الامتزاز بشكل غير منتظم[106]. .

يتم التعبير عن نموذج هالسي بالمعادلة اللاخطية التالية : (المعادلة: 10)

$$q_e = e^{[lnK_{Ha} - lnC_e/n_{Ha}]} \quad (10)$$

و أيضا يتم التعبير عن النموذج بالمعادلة الخطية التالية : (المعادلة: 11)

$$lnq_e = (\frac{1}{n_{Ha}})lnk_{Ha} - (\frac{1}{n_{Ha}})lnC_e \quad (11)$$

حيث:

q_e: كمية ممتزة عند التوازن (mg/g)

C_e: التركيز الامتزاز عند التوازن (mg/l)

n_{Ha}, k_{Ha}: ثوابت هالسي

II-18 -6 نموذج جوفانوفيتش

نموذج سطح الامتزاز الذي إعتبره جوفانوفيتش هو في الأساس نفس النموذج الذي إعتبره لانغمير [107]. تم توقع نموذج جوفانوفيتش على الإفتراضات الواردة في نموذج لانغمير، مع بعض الإضافات الممكنة للإتصال الميكانيكي بين كل من الجزيئات المازة والممتزة [100]. .

يتكون سطح الامتزاز لنموذج جوفانوفيتش معادلة لها إستخدام أقل في الامتزاز المادي بينما يمكن تطبيقه على الامتزاز أحادي الطبقة بدون تفاعلات جانبية [108].و يمكن أن تصل معادلة هذا النموذج إلى حد التشبع عندما يكون التركيز مرتفعًا ، ولكن عند التركيز المنخفض يقلل من قأنون هنري. بالمقارنة مع معادلة لانغمير ، فإن معادلة جوفانوفيتش لديها نهج أبطأ تجاه التشبع. [26].

و يتم التعبير عن نموذج جوفانوفيتش بالمعادلة اللاخطية التالية : (المعادلة: 12)

$$q_e = q_{max}(1 - e^{K_e C_e}) \quad (12)$$

و أيضا يتم التعبير عن النموذج بالمعادلة الخطية التالية : (المعادلة: 13)

$$lnq_e = lnq_{max} K_e C_e \quad (13)$$

q_e: كمية ممتزة عند التوازن (mg/g)

C_e:التركيز الامتزاز عند التوازن (mg/l)

k_e: ثابت جوفانوفيتش (l/g)

q_{max}:قدرة الامتزاز القصوى (mg/g)

II-18 -7 نموذج توث

إن نموذج توث متساوي الحرارة هو عبارة عن نموذج تجريبي آخر لمعادلة لانغمير بهدف تقليل الخطأ بين البيانات التجريبية و قيمة بيانات التوازن [109]. و يعتبر أيضا هذا النموذج أكثر فائدة في وصف أنظمة الامتزاز الغير متجانسة و التي تلبي كلاً من الحدود المنخفضة والعالية لتركيز المادة الممتزة [110].

يتم التعبير عن نموذج توث بالمعادلة اللاخطية التالية : (المعادلة: 14)

$$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{\frac{1}{t}}} \qquad (14)$$

و أيضا يتم التعبير عن نموذج بالمعادلة الخطية التالية : (المعادلة: 15)

$$ln(\frac{q_e}{K_T}) = ln(C_e) - \frac{1}{t} ln(a_T + C_e) \qquad (15)$$

حيث:

q_e: كمية ممتزة عند التوازن (mg/g)

C_e:التركيز الامتزاز عند التوازن (mg/l)

k_T:ثابت توث (mg/g)

a_T:ثابت توث (l/mg)

t: ثابت توث

II-18 -8 نموذج الرشفات

ينتج عن مزيج من نماذج لانغمير و فراندليش لتكوين نموذج رشفات ، والذي تم استنتاجه للتنبؤ بعدم تجأنس أنظمة الامتزاز، وكذلك للتحأيل على القيود المرتبطة بزيادة تركيزات المادة الممتزة لنموذج فراندليش. وهذا بدوره يؤدي إلى إنتاج تعبير له حدود محدودة عند التركيز العالي.

نموذج رشفات له الصلاحية في توطين الامتزاز دون تفاعل المادة الممتزة [108]. والتحأيل أيضا على حدود تركيز الامتزاز المتصاعد المرتبط بنموذج فراندليش. في تركيزات منخفضة من المادة الممتزة ، فإنه يقلل من درجة حرارة فراندليش. بينما في تركيزات عالية، فإنه يتنبأ أحادي الطبقة قدرة الامتزاز المميزة لنموذج لانغمير. كقاعدة عامة، و تخضع أيضا معاملات المعادلة بشكل أساسي لظروف التشغيل مثل تغيير الأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة والتركيز [94].

و يتم التعبير عن نموذج الرشفات بالمعادلة اللاخطية التالية : (المعادلة: 16)

$$q_e = \frac{k_s C_e^{\beta S}}{1 + a_s C_e^{\beta S}} \qquad (16)$$

و أيضا يتم التعبير عن النموذج بالمعادلة الخطية التالية : (المعادلة: 17)

$$\beta_s ln(C_e) = -ln(\frac{k_s}{q_e}) + ln(a_s) \qquad (17)$$

حيث:

q_e: كمية ممتزة عند التوازن (mg/g)

C_e:التركيز الامتزاز عند التوازن (mg/l)

k_s:ثابت الرشفات (l/g)

a_s: ثابت نموذج الرشفات (l/g)

β_s:نموذج الرشفات الاس

II-18 -9 ريدليش بيترسون

تم إشتقاق متساوي الحرارة التجريبية الأخرى شائعة الإستخدام هي ريدليش بيترسون من خلال الجمع بين مميزات كل من نموذجي لانغمير و فراندليش في نموذج واحد .

تم تطوير معادلة النموذج بأخذ جميع ثوابت التي تظهر المعادلة المطورة أن النموذج يعتمد خطياً على التركيز في مصطلح البسط ويعتمد بشكل أسي في حد المقام. و يمكن استخدامها للتحقق من صحة بيانات التوازن عبر مجموعة متنوعة من التركيز و يعطي لنا أيضا النموذج معادلة اللاخطية .

نهج المعادلة نحو نموذج فراندليش بتركيز أعلى لقيمة مساوية إلى الصفر, و يتم تعديله إلى معادلة لانغمير عند تركيز أقل عندما تميل القيمة إلى الواحد.

يمكن تطبيق نموذج ريدليش بيترسون على الأنظمة متعددة المكونات للحصول على معلومات مختلفة [94], [111], [112]. و يمكن أن يكون هذا النموذج تطبق للتعبير عن عملية الامتزاز عند التعامل مع بعض ملوثات بتركيز عالٍ [113].

و يتم التعبير عن نموذج ريدليش بيترسون بالمعادلة اللاخطية التالية : (المعادلة: 18)

$$q_e = \frac{k_{Rp} C_e}{1 + a_{Rp} C_e^g} \qquad (18)$$

و أيضا يتم التعبير عن نموذج بالمعادلة الخطية التالية : (المعادلة: 19)

$$ln(K_{Rp}) \frac{C_e}{q_e - 1} = g ln(C_e) + ln(a_{Rp}) \qquad (19)$$

حيث:

q_e: كمية ممتزة عند التوازن (mg/g)

C_e:التركيز الامتزاز عند التوازن (mg/l)

k_{Rp}:ثابت ريدليش بيترسون (l/g)

a_{Rp}: ثابت ريدليش بيترسون (l/mg)

g:نموذج ريدليش بيترسون الأس

II-18- 10 نموذج كوبل كوريجان

على غرار نموذج الرشفات فإن نموذج كوبل كوريجان هو عبارة عن ثلاثة معاملات، والتي تضمنت كل منها نماذج لانغمير و فراندليش لتمثيل بيانات إمتزاز التوازن [94]، و يستخدم عادة مع الامتزاز غير المتجانس الأسطح [103].

و يتم التعبير عن نموذج كوبل كوريجان بالمعادلة اللاخطية التالية : (المعادلة: 20)

$$q_e = \frac{AC_e^n}{1 + BC_e^n} \qquad (20)$$

و يتم أيضا التعبير عن النموذج بمعادلة خطية التالية : (المعادلة: 21)

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{AC_e^n} + \frac{B}{A} \qquad (21)$$

حيث:

q_e: كمية ممتزة عند التوازن (mg/g)

C_e:التركيز الامتزاز عند التوازن (mg/l)

n: شدة الامتزاز

A:ثابت كوبل كوريجان $(l^n mg^{1-n}/g)$

B:ثابت كوبل كوريجان (l/mg^n)

II-18- 11 نموذج هاكين جورا

يفترض نموذج هاكين جورا أن الامتزاز يحدث بشكل متعدد الطبقات على السطح الممتزات[114]. و التي يكون لها توزيع مسامي غير متجانس[100].

يتم التعبير عن نموذج هاكين جورا بالمعادلة اللاخطية التالية: (المعادلة: 22)

$$q_e = (\frac{A_{HJ}}{B_{HJ} - logC_e}) \quad (22)$$

و يتم أيضا التعبير عن النموذج بمعادلة الخطية التالية: (المعادلة: 23)

$$\frac{1}{q_e} = \frac{B_{HJ}}{A_{HJ}} - \frac{1}{A_{HJ}} log_{10} C_e \quad (23)$$

حيث:

q_e: كمية ممتزة عند التوازن (mg/g)

$B_{HJ} A_{HJ}$: ثوابت هاكين جورا

C_e:التركيز الامتزاز عند التوازن (mg/l)

II-18- 12- نموذج إيلوفيتش

يقدم نموذج إيلوفيتش عملية الامتزاز الكيميائي للجزيئات[115]. و زيادة مواقع الامتزاز أضعاف مضاعف[116]، بما معناه أن الامتزاز متعدد الطبقات[117].

و يتم التعبير عن النموذج بالمعدلة الخطية التالية: (المعادلة: 24)

$$ln\frac{C_e}{q_e} = lnK_E q_{max} - (\frac{q_e}{q_{max}}) \quad (24)$$

حيث:

q_e: كمية ممتزة عند التوازن (mg/g)

C_e:التركيز الامتزاز عند التوازن (mg/l)

q_{max}: قدرة الامتزاز القصوى (mg/g)

K_e: ثابت إيلوفيتش (mg/g)

II-18- 13 نموذج دوبينين رادوشكيفيتش

تم تطوير نموذج متساوي الحرارة دوبينين رادوشكيفيتش لحساب التأثير للهيكل المسامي للممتزات [118]. كان يعتمد على نظرية إمكانات الامتزاز و إفترض أن عملية الامتزاز كانت مرتبطة بملئ حجم المسام الصغيرة بدلاً من إمتزاز طبقة تلو الأخرى على جدران المسام[119].

و يكون هذا النموذج متفوقا على متساوي الحرارة لانغمير، لأنها تعتبر سطحا متجانسا أو إمكانية الامتزاز ثابتة [120].

يتم التعبير عن نموذج دوبينين رادوشكيفيتش بالمعادلة اللاخطية التالية : (المعادلة: 25)

$$q_e = (q_s)exp(-K_{DR}\varepsilon^2) \qquad (25)$$

و يمكن أيضا التعبير عن النموذج بمعادلة خطية التالية : (المعادلة: 26)

$$ln(q_e) = ln(q_s) - K_{DR}\varepsilon^2 \qquad (26)$$

حيث:

q_e: كمية ممتزة عند التوازن (mg/g)

q_s:سعة تشبع متساوي درجة الحرارة النظري (mg/g)

k_{DR}: ثابت دوبينين رادوشكيفيتش (mol^2/kj^2)

ε: ثابت دوبينين رادوشكيفيتش

II-18- 14 نموذج فلوري هوجينز

يقدم لنا نموذج فلوري هوجينز نموذج رياضي بسيط ولكنه قوي للديناميكا الحرارية لمزيج البوليمر، من خلال نظرية الحل الخاصة به.

يتم اشتقاق عملية الذوبان من خلال الجمع بين عوامل الأنتروبيا والمحتوى الحراري. حيث يمكن وصفها بناءً على معادلة فلوري هوجينز .

تفترض هذه النظرية أن المواقع الشبكية تشغلها مقاطع البوليمر بينما جزيئات المذيبات تحتل مواقع

فردية. بناءًا على هذا الافتراض، يمكن حساب أنتروبيا الجزيئات المختلطة طويلة السلسلة[121]. حيث يصف نموذج الإيزوثارم هذا التغطية السطحية للمادة الممتزة على المادة المازة.

يستخدم نموذج فلوري هوجينز بشكل عام لحساب التغطية السطحية للمادة الممتزة على الممتزات [122]. مع مراعاة طبيعة السطح و درجة التغطية الممتزات, ويصف نموذج أيضا طبيعة العملية فيما يتعلق بجدوى و تلقائية عملية الامتزاز [123].

يتم التعبير عن نموذج فلوري هوجينز بالمعادلة اللاخطية التالية (المعادلة: 27)

$$\frac{\theta}{C_0} = K_{FH}(1-\theta)^{n_F H} \qquad (27)$$

و أيضا يتم التعبير عن النموذج بالمعادلة الخطية التالية (المعادلة: 28)

$$log\frac{\theta}{C_0} = log(K_{FH}) + n_{FH} log(1-\theta) \qquad (28)$$

حيث:

θ: درجة تغطية السطح

C_0:التركيز الأولي للمادة الممتزة (mg/g)

k_{FH}:ثابت فلوري هوجينز (g/l)

n_{FH}:ثابت فلوري هوجينز الأس

II-18 -15 نموذج دوبينين كاجانر رادوشكيفيتش

يستخدم نموذج "DKR" في عملية إمتزاز المعادن الثقيلة [124]. حيث يعطي نموذج "DKR" فكرة عن آلية الامتزاز، على غرار نموذجي لانغمير و فراندليش و يعد اكثر عمومية منهما، لإنه لا يفترض سطحا متجانسا أو احتمال ثابت للإمتزاز [125]. و يعد هذا النموذج الأول الذي يصف عملية لامتزاز على نوع واحد من مواقع الامتزاز [126].

يتم التعبير عن نموذج نموذج دوبينين كاجانر رادوشكفيتش بالمعادلة الخطية التالية:

(المعادلة: 29)

$$lnC_{ads} = lnX_m - \beta\varepsilon^2 \qquad (29)$$

حيث: C_{ads}: عدد الأيونات المعدنية الممتزة لكل وحدة (mol/g)

X_m: أقصى سعة للامتزاز (mol/g)

β: معامل تنشيط بمتوسط طاقة الامتزاز

ε: إمكانات بولاني$=RTln(1+1/C_e)$

II-19 حركية الامتزاز

يتم تحديد حركية ظاهرة الامتزاز من خلال النقل الشامل في الواجهة السائلة والصلبة حيث توجد جميع مقاومات النقل ,المعادلة الاساسية هي التي تحكم ظاهرة انتقال الكتلة في عام بين مرحلتين ,من خلال التعبير عن تدفق الامتزاز بشكل متناسب مع الفرق بين الكمية الممتصة q في الوقت t والكمية الممتزة عند التوازن qe [127]. وهو عبارة على امتزاز الملوثات العضوية الدقيقة [128].وتتمثل حركيات الامتزاز الاختلاف كمية المواد المذابة الممتزة بواسطة مادة ماصة كدالة لوقت الاتصال المذاب / الممتز . أن نمذجه يجعل من الممكن تحديد الأليات التي تتحكم في سرعة الامتزاز, يمكن تحديد سرعة والية التحكم في امتزاز الملوثات ,يتم استخدام العديد من النماذج الحركية [129].

II-19 -1 النموذج الحركي من الدرجة الأولى نموذج lagergen

عرف هذا النموذج من معادلة lagergen بحيث يعتمد على افتراض معدل الاحتفاظ بالمذاب مع مرور الوقت يتناسب مع الفرق بين الكمية الممتزة عند التوازن وأمتز في لحظة t , يتم تحديد حركية امتزاز المادة على الصبغة في هذا النموذج [128].ويعبر عنه بالمعادلة اللاخطية التالية :

(المعادلة: 30)

$$q_t = q_{e1}(1 - exp(-K_t.t)) \qquad (30)$$

و المعادلة الخطية لنموذج lgergen هي:

(المعادلة: 31)

$$ln(q_{e1} - q_t) = ln(q_e) - K_1 t \quad (31)$$

و نحسب المعلمات الحركية لنوذج لانغمير و الذي يطلق عليه معامل الأنحدار (R^2) و يتوافق هذا النموذج عند التقارب معامل الإنحدار لقيمة "1"

حيث:

q_t:قدرة الامتزاز عند الزمن t و وحدتها(mg/g^{-1})

q_e:قدرة الامتزاز عند التوازن لكل جرام من الممتزات (mg/g^{-1})

k_t: ثابت معدل الامتزاز من الدرجة الأولى (min^{-1})

t:وقت الاتصال (min)

II-19 -2 النموذج الحركي من الدرجة الثانية الزائفة نموذج Macka et Ho

استعمل هذا النموذج العديد من الباحثين لتحديد حركيات امتزاز الراستيمول باستخدام ممتزات مختلفة واستخدم أيضا في تحديد حركية الامتزاز وتثبيت الملوثات على الممتزات من خلال مراعاة حالة التثبيت السريع للمواد المذابة [130] . و يتم التمثيل هذا النموذج بمعادلة لا خطية التالية:

(المعادلة: 32)

$$q_t = \frac{q_{e2}^2 . K_2 . t}{(K_2 . (q_{e2}) . t + 1)} \quad (32)$$

و تكامل هذه المعادلة يعطى كالتالي (المعادلة: 33)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_e} . t \quad (33)$$

حيث:

q_t:قدرة الامتزاز عن الزمن (t) وحدتها $(mg/g)^{-1}$

q_e:قدرة الامتزاز عند التوازن لكل جرام من الممتزات (mg/g^{-1})

k_2:ثابت معدل الامتزاز لنموذج الرتبة الثانية الزائفة (g/mg.min)

t:وقت الاتصال (min)

و يمكن تحديد الكمية الممتصة عند التوازن Qe و ثابت الدرجة الثانية الزائفة K2 تجريبيا من المنحدر و الاحداثيات عند الاصل Qt/t كالدالة لـ t [130].

20-II نموذج الأنتشار داخل الجسيمات

هي مرحلة من مراحل عملية الامتزاز و تتضمن اربع خطوات للمواد الصلبة و المسامية و هي كالتالي :

- نقل المذاب من طبقة محدودة نحو سطح الماز
- نقل المذاب إلى مواقع المواز : نشره في الميكرو و الماكرو بور
- التفاعلات بين جزيئات المذاب و مواقع السطح النشطة : الامتزاز, التعقيد و الترسيب [2]

تعتمد المقالات التي تشير إلى النهج الحركي للأنتشار داخل الجسيمات عموما على عمل weber و Morris سنة 1963م حول امتزاز المركبات العطرية البسيطة عن الكربون النشط حيث اتضح أن التركيز الممتز هو عبارة عن دالة خطية للجذر التربيعي لزمن الاتصال و معادلته كالاتي: (المعادلة: 34)

$$q_t = K_{int} t^{1/2} \qquad (34)$$

حيث:

q_t:قدرة الامتزاز عند الزمن t (mg/g^{-1})

$t^{1/2}$:الميل

k_{int}: ثابت الأنتشار داخل الجسيمات $(mg/g.min^{-1})$

21-II الدراسة التيرموديناميكية

ديناميكا الحرارية و هي عبارة عن عملية لامتزاز الملوثات. و من أجل فهم هذه الظاهرة قمنا بتحديد الاختلاف في الطاقة الحرة $\Delta G°(kJ/mol)$, و $\Delta S°(kJ/molK)$ و الاختلاف في الأنتروبية $\Delta H°(kJ/mol)$. الذي يعطي فكرة متكاملة على الامتزاز عما اذا كان فيزيائي أو كيميائي [2] . حيث أن تغيير الطاقة الحرة في الامتزاز الفيزيائي تتراوح من 0 إلى $-20Kj.mol^{-1}$ اما الامتزاز الكيميائي تتراوح من 80- إلى $-400Kj.mol^{-1}$. والعوامل الحركية توضح تأثير درجة الحرارة و

التي يمكن تعيينها من علاقة $\Delta G°(kJ/mol)$ و علاقة فانت هوف.[130]. و تمثل في المعادلة التالية (المعادلة: 35)

$$\Delta G\circ = -RTlnK_d \qquad (35)$$

فنتحصل على معادلة (Eyring)

(المعادلة: 36)

$$lnK_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \qquad (36)$$

حيث:

$\Delta G\circ$: التغيير في الأنثالبي الحرة (kj/mol)

$\Delta S°$:التغيير في الأنتروبي $(Kj.mol^{-1}.k^{-1})$

$\Delta H°$: التغيير في الأنطالبي (KJ/mol)

R: $(8.314j.Kj.mol^{-1}.k^{-1})$ ثابت الغاز المثالي

T: درجة الحرارة (K)

ويعرف أيضا باستحضار عفوية عملية الامتزاز وجدوى عملها وكذلك تأثير درجة الحرارة على الامتزاز عموما تمثل القيم السلبية $\Delta H°$, تفاعل الماز للحرارة وطارد للحرارة تعكس القيمة الموجبة ل $\Delta S°$ تقارب المادة الماصة تجاه السوربات وزيادة العشوائية في الواجهة الصلبة والسائلة .وزيادة درجة حرية السوربات اكثر شرط لحدوث عملية الامتزاز ومع ذلك فإن $\Delta S°$, السالب يشير إلى واجهة أقل نشاط لنظام السوائل الصلبة مما يؤدي إلى تقليل الامتزاز [131]. تعكس القيم الموجبة ل $\Delta S°$, عملية الامتزاز التلقائية وغير التلقائية على التوالي في النهأية لديناميكا الحرارية جدوى التفاعل تعتمد على $\Delta G°$ التقدير الصحيح للمعلمة الديناميكية الحرارية ضرورية في تحديد معالجة الامتزاز [132].

III

دراسة المقارنة لبعض النتائج

هذا الفصل يحتوي على دراسة مقارنة لبعض نتائج نماذج الإيزوثارم حيث تم احضار مجموعة تجارب و دراستها دراسة نظرية، و لقد اعتمدنا في هذه التجارب على معامل الارتباط لاختيار أفضل نموذج يمكن الاعتماد عليه خلال التجربة.

1-III المقال 1

قامت الدكتورة *Nurul Najwa Malek Abd* [133]، بدراسة مزيج كحول الشيتوزان والبولي فينيل المغناطيسي المعدل بالرماد المتطاير للتفاعل إزالة الصبغة البرتقالية 16: تحسين حدودي الامتزاز.

لقد تم توليف المركب $m-Cs-pVA/FA$ وذلك لإزالة صبغة RO16 من البيئة المائية. الذي يتم فيها تطبيق نموذج التصميم BoxBehnken في تأثير العوامل المستقلة: جرعة الممتزات، درجة الحرارة ، درجة الحموضة و وقت التلامس كانت الظروف المثلى التي يتم الحصول عليها لإزالة RO16 هي 06.0 mg من جرعة الممتز ، المحلول الهيدروجيني 4، وقت الامتزاز 17.5 دقيقة و درجة حرارة الامتزاز30 درجة مئوية.

أجريت تجارب الامتزاز عن طريق تحويل $100ml$ من محلول الصبغة من $50mg/l$ إلى $250ml$, حيث تم وزن كمية M-CS-pVA/FA, و نقلها إلى حمام مائي ثم تحريك بمعدل تقليب ثابت يبلغ 100 ضربة/دقيقة. و تم تحديد الظروف المثلى لإزالة RO16 (٪) لجرعة FA / m-Cs-pVA البالغة 06.0 mg ، ودرجة الحموضة لمحلول الصبغة ، و درجة حرارة العمل 30 درجة مئوية. تم اعتماد معلمات مفتاح الامتزاز الأمثل لتحديد تأثير وقت التلامس بتركيزات أولية مختلفة للصبغة RO16 على قدرة امتزاز FA / m-Cs-pVA بعد الامتزاز اكتمال العملية ، تم استخراج FA / m-Cs-pVA بواسطة المغناطيس تم استخدام حقنة فلتر ميكرومتر لترشيح المحلول المتبقي.

نماذج الامتزاز التي تم استخدامها لتحليل البيانات التجريبية هي لانغمير و فراندليش و تمكين.

تم الحصول على البيانات التجريبية المدونة في الجدول أدناه (الجدول: III.1) تبين أن أفضل نموذج هو فراندليش مع قيمة معامل الارتباط $R^2 = 0.98$

كانت أعلى قيمة لمعامل الارتباط لنموذج فراندليش لتكون أكثر دقة في شرح عملية الامتزاز التي يمكن أن ترتبط بمجموعات وظيفية مختلفة والهياكل الموجودة على الممتز لأنه يوضح أن السطح غير المتجانس للممتاز FA / m-Cs-pVA والممتزات متعدد الطبقات يحدث على سطح المادة المازة مع توزيع غير منتظم للطاقة الحرارية . و لقد تم العثور على أقصى سعة للامتزاز FA / m-Cs-pVA لامتزاز RO 16 لتكون $q_{max} = 123.8(mg/g)$ عند 30 درجة مئوية. و تمت مقارنة قدرة الامتزاز لـ m-Cs-pVA

/ FA نحو RO 16 مع أنواع مختلفة من الممتزات. النتائج تشير إلى أداء الامتزاز المفضل ، والذي يمكن أن يكون يحتمل أن تستخدم كممتازات مركبة بيولوجية قابلة للاسترداد للإزالة من الأصباغ التفاعلية وملوثات المياه الأخرى.

جدول :III.1 نماذج الإيزوثارم لانغمير و فراندليش و تمكين للمعاملات pFO و pSO لإمتزاز RO16 على Cs-pVA/FA عند 30 درجة مئوية

نماذج الإيزوثارم	المعاملات	القيمة
لانغمير	$q_{max}(mg/g)$	**123.8**
	$K_l(l/mg)$	**0.34**
	R^2	**0.83**
فراندليش	$K_F(mg/g)(l/mg)^{1/n}$	**8.56**
	R^2	**0.98**
تمكين	$A_T(l/mg)$	**130.0**
	R^2	**0.95**

2-III المقال 2

أجرى الدكتور Saruchi و زميله VaneetKumar [134] ، دراسة حول حركية الامتزاز و متساوي الحرارة لإزالة صبغة رودامين ب B.Dye و pb^{+2} لأيونات من المحاليل المائية بواسطة مبادل أيوني هجين.

يتم تخليق مبادل أيوني هجين بأخذ محلول $0.1M\ ZrOCl_2.8H_2O$ و $0.5M$ من تنجستات الصوديوم، يودات البوتاسيوم و 1M من حامض الفوسفوريك. و اضافة 1g من صمغ الكراث، و حمض الاسكوربيك-بيرسلفات البوتاسيوم في دورق تفاعل, مع التحريك المستمر. بالتزامن مع اضافة الجلوتارالدهيد $(0.5305 * 10^{-3} mol/l)$ و الاكريلاميد $(0.35 * 10^{-3} mol/l)$. و التقليب الجيد لتحقيق التجأنس, ثم توضع في فرن هوائي على درجة حرارة 50 درجة مئوية لمدة ساعتين و بعد التبريد في درجة حرارة الغرفة تغسل بالاسيتون و تجفف في الفرن عند 60 درجة مئوية، ثم وضع العينة المركبة في محلول HNO_3 ذو تركيز $1M$ لمدة 24 ساعة لتحويل المنتج إلى H^+, ثم تجفيفها. تم سحق المبادل الأيوني الناتج في جسيم بحجم $(50-60)$ متساوي الامتزاز يصف الظواهر السائدة لاحتفاظ المادة من البيئة المائية أي الطور الصلب عند درجة حموضة ثابتة, و درجة حرارة.

أن الامتزاز يصف التفاعل بين الممتزات و المازات و الذي يساهم في معرفة العلاقة بين الماز و ممتز, و تركيز الممتز في السائل في وقت التوازن.

يمكن تحديد قدرة المبادل الأيوني الهجين المركب لصبغة pb^{+2}، و صبغة الرودامين B ، عن طريق قياس درجة حرارة التوازن.

و هناك مجموعة متنوعة من النماذج المستخدمة في هذه الدراسة، لانغمير، فراندليش، تمكين، ريدليش بيترسون، ودوبينين - رادوشكيفيتش، الرشفات وفلوري هوجينز.

تم الحصول على معلمات نماذج الامتزاز المدونة في الجدول (الجدول: III.2) التالي : لانغمير و دوبينين رادوشكيفيتش و فراندليش ، تمكين ، رشفات و ريدليش بيترسون بواسطة المخططات الخطية لـ Ce / qe مقابل قيمة R^2، لجميع متغيرات متساوي الحرارة ووجدت أن نموذج لانغمير يحتوي على أعلى قيمة R^2.

حيث تمت مقارنة دالة الخطأ لجميع المعلمات و وجدت أن نموذج لانغمير يحتوي على أقل خطأ تجريبي شامل. وبالتالي ، يمكن الاستنتاج من المناقشة السابقة أن نموذج لانغمير هو أفضل تمثيل للبيانات التجريبية وهو النموذج الأنسب للعمل الحالي. أشار نموذج لانغمير إلى التوزيع المتجانس لمواقع الامتزاز على سطح الامتزاز وهذا يعني تشكل طبقة واحدة من جزيئات الصبغة على السطح. تأتي قيمة R_l بين 0 إلى 1 ، مما يشير إلى أن عملية الامتزاز مواتية. كان النموذج الأسوأ هو دوبينين رادوشكيفيتش ،

مما يشير إلى عدم ملاءمة وصف خصائص الامتزاز .

جدول :III.2 معاملات نماذج الإيزوثارم على إمتزاز Rhodamine B Day و pb^{+2} بإستخدام مبادل أيوني مركب

نماذج الإيزوثارم	المعاملات	pb^{+2}	Rhodamine B Day
لانغمير	$q_{max}(mg/g)$	1.38	1.32
	$K_l(l/mg)$	0.861	0.856
	R^2	0.998	0.996
فراندليش	$K_F(mg/g)$	0.139	1.117
	R^2	0.989	0.975
دوبينين رادوشكيفيتش	$K_{DR}(mol^2KJ^{-2})$	2.752	2.654
	R^2	0.82	0.72
تمكين	$A_T(l/g)$	0.564	0.469
	R^2	0.97	0.89
ريديليش بيترسون	$a_{Rp}(l/g)$	0.78	0.69
	R^2	0.97	0.92
رشفات	$K_S(l/g)$	0.056	0.048
	R^2	0.89	0.87

3-III المقال3

قام الباحث A. O . Dada [135] و زملائه بدراسة إمتزاز أيونات النحاس، بواسطة منغنيز جديد صفري التكافؤ لمعالجة المياه الملوثة و ذلك بإزالة المعادن الثقيلة. التي تؤثر بشكل سلبي على البشر و الكائنات الحية.

في هذه الدراسة تم تصنيع المنغنيز صفري التكافؤ النانوي، بواسطة طريقة الاختزال الكيميائي في نظام وعاء واحد.

حيث تم تحضير $0.023M$ من $(MnCl_2.4H_2O)$ ، و محلول A $0.123M$ من $(NaBH_4)$ و تمت عملية اختزال كلوريد المنغنيز إلى منغنيز صفري وفقا للتفاعل التالي :

$$Mn^{+2} + 2BH_4^- + 6\ H_2O \longrightarrow Mn + {}_32B(OH)\uparrow + 7H_2$$

إضافة قطرات من المحلول B إلى المحلول A في دورق ذو ثلاثة عنق مستديرة القاع و عند التركيز السريع للمنغنيز الغير متكافئ لوحظ اللون البني مع تطور كبير في غاز الهيدروجين .

و عندما كان يضاف محلول بوروهيدريد إلى محلول كلوريد المنغنيز ظهرت الجسيمات النانوية (nZVMn) و تم فصلها عن المحلول بإستخدام جهاز الترشيح الفراغي و مرشح غشاء نترات السيليلوز (مرشح Millopore) . تم غسل الجسيمات النانوية (nZVMn) مرة أخرى الإ يثانول مطلق ثلاث مرات و تجفيفه في فرن Genlab عند 50 درجة للحصول على لون بني غامق من الجسيمات النانوية (nZVMn) محللة.

تم فحص العينة (nZVMn) بالمجهر الالكتروني للارسال (TEM) لتحديد الحجم، و الشكل للبنية النانوية، و تحديد مساحة السطح و حجم المسام بإستخدام طريقة (BET)

حيث في هذه الدراسة تم استخدام النماذج : فراندليش، لانغمير، تمكين، هالسي، هاكين جورا، فلوري هوجينز، دوبينين كاجانر رادوشكيفيتش

تم في هذا المقال دراسة تحضير المادة الممتزة منغنيز جديد صفري التكافؤ، لمعالجة المياه الملوثة بالمعادن الثقيلة "أيونات النحاس"، و بعد ظهور النتائج الموضحة في الجدول أدناه (الجدول: III.3) تبين أن قدرة الامتزاز القصوى q_{max} لنموذج لانغمير $(q_{max} = 181.818mg/g)$ و عوامل الإرتباط R^2 لجميع النماذج : نموذج هاكين جوار: $R^2 = 0.605$ نموذج فلوري هوجينز: $R^2 = 0.779$ و التي كانت لهما أقل قيمة لمعامل الارتباط و بالتالي لا يمكن الاعتماد عليهما في هذه الدراسة،

نموذج لانغمير: $R^2 = 0.911$ نموذج هالسي: $R^2 = 0.921$ نموذج فراندليش: $R^2 = 0.921$ نموذج تمكين: $R^2 = 0.925$ كانت لهم نسبة معتبرة لكنها ليست الأفضل أيضا، نموذج DKR : $R^2 = 0.967$ و تبعا لنتائج الظاهرة تبين أن نموذج DKR هو النموذج المناسب لعملية إمتزاز أيونات النحاس بواسطة

منغنيز جديد صفري التكافؤ لحصوله على أعلى قيمة لمعمل الارتباط .

جدول :III.3 لانغمير، فراندليش، تمكين، دوبينين كاجانرا رادوشكيفيتش، هالسي، هاكين جورا و فلوري هوجينز نماذج الإيزوثارم و المعملات إمتزاز أيونات النحاس على جزيئات nZVMn

نماذج الإيزوثارم	المعاملات	القيمة
فراندليش	$K_F(mg/g)(l/mg)^{1/n}$ R^2	**90.824** **0.921**
لانغمير	$q_{max}(mg/g)$ $K_l(l/mg)$ R^2	**181.818** **0.241** **0.911**
تمكين	$A_T(lg^{-1})$ R^2	**8.934** **0.925**
دوبينين كاجانر رادوشكيفيتش	A_{DKR} R^2	9×10^{-8} **0.967**
هالسي	K_{Ha} R^2	8.416×10^{-3} **0.921**
هاكين جورا	A_{HJ} R^2	**47.619** **0.605**
فلوري هوجينز	K_{FH} R^2	**0.101** **0.779**

4-III المقال4

الباحثة *Souad Rakass* مع زملائها [62]، قاموا بتجربة امتزاز صبغة الميثيلين الزرقاء (MB) من المحاليل المائية عن طريق تصنيع مادة الامتزاز ثلاثي أكسيد المولبيدنيوم ($\alpha - MoO_3$)

حيث تم شراء جميع المواد الكيميائية من شركة بالولايات المتحدة الأمريكية و تم استخدامها كما هي دون أي تغييرات، أما بالنسبة لصبغة أزرق الميثيلين تم شراءها من شركة بإسبانيا.

و استخدمت طريقة التحلل الحراري لمقدمة أكساليك من المولبيدنيوم المكتسبة من تفاعل حمض الأكساليك و مولبيدات الأمونيوم في الحالة الصلبة، من أجل تصنيع ثلاثي أكسيد المولبيدنيوم

حيث تم خلط حمض الأكساليك و مولبيدات الأمونيوم معا. بعدها يطحن الخليط و يسخن على طبق ساخن عند 160 درجة مئوية.

بعد ذلك تتحلل المادة المؤكسدة عند 350 درجة مئوية في فرن أنبوبي مفتوح من الطرفين.

و تمت إزالة بروميد الميثيل عن طريق تجارب الامتزاز الدفعي، حيث أزيلت (MB) بواسطة ($\alpha - MoO_3$) بتحريك كمية محددة من الممتزات إلى ($100ml$) من محلول (MB) ثم ترشيح المحلول. و لتجديد التجارب تم استخدام محلول من ($150mmp$) و تمديد وقت توازن الإزالة لمدة ساعتين، ثم يرشح ($\alpha - MoO_3$) و يجفف عند 100 درجة مئوية، تم تكرار عملية التجديد لثلاث دورات.

بينت التجربة أن ($\alpha - MoO_3$) سهلة الاستخدام و منخفضة التكلفة و لها كفاءة عالية في إزالة الصبغة، لذلك فإنها تعتبر ممتز جيد لهذه العملية.

حيث وصلت قدرة الامتزاز القصوى لإزالة أزرق الميثيلين إلى ($q_{max} = 152mg/g$)

و قد استعملت الباحثة *Souad Rakass* خلال تجربتها أربع نماذج لإيزوثارم الامتزاز المدونة في الجدول أسفله (الجدول: III.4) و هي نمودج لانغمير، فراندليش، تمكين و نموذج دوبنين دوشكيفيتش. و كانت قيم معامل الارتباط R^2 هي: $R^2 = 0.939$ بالنسبة لنموذج دوبنين دوشكيفيتش و لكن لم يكن الأفضل في عملية الامتزاز، و كانت قيمة R^2 لنموذج تمكين هي $R^2 = 0.989$ و لنموذج فراندليش هي $R^2 = 0.997$ و هما قيمتان جيدتان و لكنهما لم يكونا الأفضل أيضا في عملية الإزالة أما نموذج لانغمير فكان الأفضل و الأكثر ملائمة في وصف ظاهرة الامتزاز لهذه التجربة بما أنه تحصل على أعلى قيمة لمعامل الارتباط $R^2 = 1$

جدول :III.4 معاملات الإيزوثارم لإزالة MB بإستخدام $a-MoO_3$

نماذج الإيزوثارم	المعاملات	القيمة
لانغمير	$q_{max}(mg/g)$ $K_l(l/mg)$ R^2	**152** **9.58** **1**
فراندليش	$K_F(mg^{(1-1/n)}).(l^{1/n}.g^{-1})$ R^2	**161** **0.997**
تمكين	$A_T(l/g)$ R^2	**74.8** **0.989**
دوبينين رادوشكيفيتش	$E_{DR}(KJ/mol)$ R^2	**16** **0.939**

III-5 المقال5

قام الباحث Abd allah Reghioua و زملائه [136]، في هذا المقال العلمي، بتطوير مادة مازة و هي: $(base-chitosan-Benzil/zincoxide/Fe3O4)$ متناهية الصغر $(Cs\text{-}Bz/ZnO/Fe3O4)$ لامتزاز الصبغة الملوثة للبيئة المائية Remazol Brilliant Blue R (RBBR)

تم توليف المادة المازة $(Cs\text{-}Bz/ZnO/Fe3O4)$ ، باستخدام $50ml$ من حمض الإيثانويك (5%) . لتحويل $1g$ من رقائق Cs إلى محلول جل Cs مع استمرار التحريك بلطف لمدة 24 ساعة، بعد ذلك يتم إضافة $100ml$ من محلول مائي من أملاح $Fe(|||)$ و $Fe(||)$ إلى المحلول المحضر جل Cs، مع التقليب لمدة ساعة .

بعد التقليب تم حقن الخليط اللزج عن طريق إبرة حقن في $500ml$ من محلول $NaOH$ ذو تركيز $2M$، لتشكيل حبات هيدروجيل مغناطيسية من محلول $(Cs/Fe3O)$ ، و التي تغسل في الأخير بالماء المقطر، للوصول إلى درجة حموضة محايدة.

عند إجراء تفاعل التشابك لتشكيل مشتق base-Cs، بإضافة $100ml$ من Bz (2%)، قبل وضعها داخل هزاز حمام مائي منظم الحرارة، لمدة ساعتين عند 70 درجة مئوية لتخليق قاعدة شيف $Cs-Bz/Fe3O4$.

تم تحضير جسيمات النانوية للمركبات النانوية من $Cs-Bz/ZnO/Fe3O4$ و ذلك بالخلط المباشر لمسحوق الجسيمات النانوية ZnO بنسب مختلفة (25%) و (50%) مع رقائق Cs، و ذلك قبل إضافة حمض الإيثانويك، يتم تكرار العملية المذكورة سابقا لتحضير الخرز، من أجل إنتاج المركبات الناوية $Cs-Bz/ZnO-50/Fe3O4(Cs50\%+ZnO50\%)$ و $Bz/ZnO-25/Fe3O4(Cs75\%+ZnO25\%)$ ، و بعدها تم سحق حبات $Cs-Bz/Fe3O4, Cs-Bz/ZnO-25/Fe3O4$ و $Cs-Bz/ZnO-50/Fe3O4$ التي تم الحصول عليها و نخلها و غربلتها إلى حجم جسيم معين تقريبا $250\mu m$.

من خلال العملية تبين أن نسبة إزالة الصبغة الملوثة (RBBR) السريعة هي (98.8%) و ذلك بتحميل (25%) من المادة المازة (الجسيمات النانوية ZnO) في مصفوفة بوليميرية $(Cs-Bz/ZnO/Fe3O4)$ عند عملية الامتزاز.

و بالتالي يمكن القول أن المادة المازة المحضرة خلال هذا العمل البحثي فائقة النقاء و غير مكلفة و صديقة للبيئة و يمكن استعمالها في إزالة الصبغة الملوثة للماء $RBlueBrilliantRemazol$ ، و أيضا يمكن الإعتماد عليها في تطبيقات أخرى كإزالة أيونات المعادن الثقيلة و تثبيت مياه الصرف الصحي و غيرها...إلخ.

اعتمد في تجربته على استعمال ثلاث نماذج من إيزوثارم الامتزاز وهي: (لانغمير، فراندليش، تمكين) حيث أظهرت البيانات التجريبية المدونة في الجدول (الجدول: III.5) أن قدرة الامتزاز القصوى لنموذج لانغمير عند 60 درجة مئوية هي: ($q_{max} = 620.5 mg/g$) و لمعامل الارتباط القيم التالية: نموذج تمكين كانت قيمة معامل ارتباطه $R^2 = 0.91$ و هي قيمة جيدة لكنها ليست ملائمة لعملية الامتزاز هذه، و كانت القيمة لنموذج لانغمير $R^2 = 0.93$ و هي أعلى بقليل من نموذج تمكين لكنها أيضا ليست الأفضل لحدوث الامتزاز، أما فراندليش فكانت قيمته هي $R^2 = 0.98$ و هي أعلى قيمة مقارنة بالنماذج الأخرى، و منه يمكن القول أن أفضل نمودج لامتزاز صبغة R Remazol Brilliant Blue بواسطة ($base-chitosan-Benzil/zincoxide/Fe3O4$) هو نموذج فراندليش.

جدول III.5: نماذج الإيزوثارم لإمتزاز RBBR بواسطة Cs-Bz/ZnO-25/Fe304 عند 60 درجة مئوية

نماذج الإيزوثارم	المعاملات	القيمة
لانغمير	$q_{max}(mg/g)$ $K_l(l/mg)$ R^2	**620.5** **0.340** **0.93**
فراندليش	$K_F(mg/g)(l/mg)^{1/n}$ R^2	**208.1** **0.98**
تمكين	$A_T(l/mg)$ R^2	**2.89** **0.91**

III-6 المقال6

قام الباحث *Zegoud laid* و زملائه[137] بتحضير مادتين ممتزتين هما قاعدة السعف (pFB) و منشورات النخيل (pl) ، من أجل امتزاز ملوث الصبغة أزرق الميثيلين (MB) حيث اعتمد في هذا البحث على جمع هاتين العينتين من المنطقة الجنوبية الشرقية (الحقول المحلية لمنطقة واد سوف) .

تم في هذه الدراسة قطع الدعامات المدروسة إلى قطع طوالها حوالي $1cm$ ثم تغسل بالماء المقطر حتى تتخلص من جميع الشوائب و يتم تجفيفها في الهواء، و توضع في فرن على درجة حرارة 60 درجة مئوية لمدة 24 ساعة. المواد التي تم الحصول عليها يتم سحقها و نخلها لاستخراج أجزاء يتراوح طولها بين $125-250\mu m$.

ثم غسل الجزء المختار بالماء المقطر و تجفيفه عند 48 درجة مئوية لمدة 48 ساعة، و يتم تخزين كل من المادتين في حاوية محكمة الاغلاق. الصبغة المستخدمة في هذه الدراسة هي MB و هي الصبغة الكاتيونية صيغتها الكيميائية ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) و ذلك بتحضير 1000mg/l عن طريق اذابة $1g$ من الصبغة في $1l$ من الماء المقطر أثناء تحضير المحاليل المخففة من تراكيز مختلفة. كان الرقم الهيدروجيني للمحلول الذي يتم تعديله بإضافة حمض الهيدروكلوريك المركز أو هيدروكسيد الصوديوم. يتم وضع مخاليط $100mm$ من محلول الصبغة مع $0.4g$ من كل منها تم الحفاظ على الممتزات في قوارير ازلنماير ثم يتم تقليب هذه الخلائط بسرعة 300 دورة في الدقيقة، و بعد فترة تم سحب عينات و طردها مركزيا ، و تم تحديد تركيز الأصباغ في طور سائل باستعمال مقياس الطيف الضوئي المرئي للأشعة فوق بنفسجية في $668nm$.

استخدموا خلال هذه التجربة النماذج التالية: لانغمير, فراندليش و تمكين لتحليل البيانات التجريبية. من خلال هذه الدراسة اتضح أن قاعدة سعف النخيل ،(pFB) و منشورات النخيل .(pl) كمادة ممتزة جيدة، متوفرة و غير مكلفة لإزالة صبغة أزرق الميثيلين من محلول مائي. و بعد الحصول على نتائج الدراسة الموضحة في الجدول (الجدول: III.6) عند درجة حرارة 25 درجة مئوية، تبين أن قدرة الامتزاز القصوى لل: $pFB\ (q_{max}=60.93mg/g)$ و $pl\ (q_{max}=66.75mg/g)$ و بعد حساب عوامل الارتباط R^2 عند درجة حرارة 25 درجة مئوية للنماذج المدروسة نموذج لانغمير: pFB $(R^2=0.994)$ و pl $(R^2=0.995)$

نموذج فراندليش: pFB $(R^2=0.972)$ و pl $(R^2=0.969)$ نموذج تمكين: pFB $(R^2=0.971)$ و pl $(R^2=0.962)$.

وفقا لهذه النتائج المتحصل عليها تبين أن نموذج لانغمير هو النموذج الامثل و الأفضل لعملية امتزاز

صبغة أزرق الميثيلين ،(MB) باستخدام قاعدة سعف النخيل ،(pFB) و منشورات النخيل (pl) .

جدول :III.6 نماذج الإيزوثارم لإمتزاز MB بواسطة pFB و pl عند 25 درجة مئوية

نماذج الإيزوثارم	المعاملات	pFB	pl
لانغمير	$q_{max}(mg/g)$	60.93	66.75
	$K_l(l/mg)$	0.023	0.024
	R^2	0.994	0.995
فراندليش	$K_F(mg/g)(l/mg)^{1/n}$	3.264	3.427
	R^2	0.972	0.969
تمكين	$A_T(l/g)$	11.16	12.23
	$b_T(l/g)$	0.368	0.387
	R^2	0.971	0.962

III-7 المقال7

قام الباحث Onu Chijioke Elijah و فريقه [138] بتحضير الكربون المنشط المحضر من الأرز كمادة مازة من أجل إزالة الصبغة الأنيونية (البروموكريسول الخضراء) من المحلول المائي.

حيث كانت طريقة تحضير المادة الممتزة كالآتي: جلب قشر الأرز الذي تم الحصول عليه من مطاحن الأرز، ثم غسله و تجفيفه في الشمس لأول مرة، ثم تعديله عن طريق الكربة، و تنشيطه بحمض الفسفوريك رباعي الأكسدة و تفحيمه في الفرن. تم تقليل قشر الأرز إلى أحجام أصغر و تجفيفها لتقليل محتوى الرطوبة، و خلطها مع حمض التيتراكسوفوسفوريك لمدة 24 ساعة، و غسلها بماء منزوع الأيونات و مكربن عن طريق وضع العينة المنشطة في فرن عند درجة حرارة 575 درجة مئوية لمدة 240 دقيقة.

تم تبريد العينة المتفحمة و تجفيفها و طحنها و نخلها عند $75\mu m$.

أشارت العملية إلى أنه كلما تمت الزيادة في درجة الحرارة و جرعة الممتزات تزداد نسبة امتزاز صبغة البروموكريسول الخضراء.

من خلال الدراسة تبين أن الكربون المنشط المحضر من قشر الأرز يمكن استخدامه كمادة مازة جيدة لإزالة صبغة البروموكريسول الخضراء من المحلول في حين أن عملية الامتزاز كانت تلقائية و طاردة للحرارة.

في هذه الدراسة تم استعمال نماذج مختلفة من إيزوثارم الامتزاز من أجل و صف عملية الامتزاز هذه و النماذج هي: (فراندليش، لانغمير، تمكين، هالسي، و هاركين جورا) و من خلال النتائج التجريبية المدونة في الجدول (الجدول: III.7) تم اختيار أفضل نموذج لهذه العملية.

حيث كانت قدرة الامتزاز القصوى للمادة الممتزة الكربون المنشط هي: ($q_{max} = 0.0489 mg/g$)

و كانت نتائج معامل الارتباط R^2 للنماذج سالفة الذكر كالآتي:

أقل نسبة لمعامل الإرتباط كانت من نصيب نموذج فراندليش بالتساوي مع نموذج هالسي و هي: $R^2 = 0.872$ ، و هذه نسبة قليلة و بالتالي لا يمكن الإعتماد عليها في إزالة الصبغة الأنيونية (بروموكريسول) ، و كان لنموذج تمكين القيمة التالية $R^2 = 0.914$ و هي أيضا قليلة و لا يمكن الإعتماد عليها في إزالة الصبغة، أما نموذج هاركين جورا كان معامل الإرتباط له كالآتي $R^2 = 0.963$ و هي نسبة معتبرة مقارنة بالنسب الأخرى لكنها أيضا ليست الأمثل في إزالة البروموكريسول ، و أعلى قيمة كانت لنموذج لانغمير و هي: $R^2 = 0.999$ و هذه نسبة عالية.

و بالتالي يمكن القول أن أفضل نموذج و الأكثر ملاءمة لإزالة الصبغة الأنيونية (البروموكريسول) من المحاليل المائية بواسطة الكربون المنشط هو نموذج لانغمير لتحصله على أعلى قيمة لمعامل الإرتباط.

جدول :III.7 إيزوثارم لعملية الامتزاز

نماذج الإيزوثارم	المعاملات	القيمة
فراندليش	K_F	$1.13E-5$
	R^2	**0.872**
لانغمير	$q_{max}(mg/g)$	**0.0489**
	$K_l(mg/g)$	**6.206**
	R^2	**0.999**
تمكين	$A_T(l/g)$	**3305**
	$b_T(l/g)$	**6724**
	R^2	**0.914**
هالسي	K_{Ha}	**8.559**
	R^2	**0.872**
هاكين جورا	A	**0.000937**
	B	**0.00451**
	R^2	**0.963**

III-8 المقال8

أجرى الباحث Al-Ghouti A. Mohammad و رفيقه [139]، دراسة بإستخدام الكربون النشط المحضر من نجارة الزيتون الأخضر و الأسود، و ذلك بغية إزالة صبغة النسيج "الميثيلين الأزرق" من الماء.

تم توليف المادة الممتزة إنطلاقا من أنجار الزيتون (ACOS) ، التي إنطلق بوضع $5g$ من عينات أنجار الزيتون الأخضر و الأسود في قوارب بوتقات خزفية منفصلة داخل فرن قابل للبرمجة مع التدفق المستمر للنيتروجين $100cm^3/min$ عند ضغط $0.300bar$، و ذلك للتأكد من تطهير الهواء تماما و إستبداله بالنتيروجين المتدفق.

بعد ذلك ترفع درجة حرارة الفرن إلى 500 درجة مئوية بمعدل تسخين 10 درجة مئوية/دقيقة. و بعدها تم حفظ هذه العينات لمدة 3 ساعات عند درجة حرارة 500 درجة مئوية، و من ثم تركها تبرد لتصل إلى درجة حرارة الغرفة مع التمرير المستمر لغاز النيتروجين.

و أيضا يتم تحضير محلول مخزون االميثيلين الأزرق، و ذلك بتحضير محاليل التخفيف متسلسل بتسع تراكيز مختلفة من محاليل الميثيلين الأزرق.

أظهرت هذه الدراسة و النتائج المبينة في الجدول (الجدول: III.8) بأن الكربون النشط المحضر من أنجار الزيتون الأخضر و الأسود ممتازة لامتزاز صبغة النسيج "الميثيلين الأزرق". و ذلك من خلال إستعمال النماذج لانغمير و فراندليش حيث أظهرت النتائج أن الحد الأقصى لامتزاز الميثيلين الأزرق لنموذج لانغمير عند 25 درجة مئوية $666mg/g$ لأنجار الزيتون الكربونية الخضراء و السوداء.

تم الحصول على بيانات التوازن لقيمة R^2 عند 25 درجة مئوية لنموذج فراندليش 872.0 و 841.0 لأنجار الكربونية الخضراء و السوداء على التوالي و هي قيمة منخفضة بعض الشيء، و لا يمكن القول أن فراندليش هو النموذج المناسب.

وعلى غرار هذا فإن نتائج R^2 لنوذج لانغمير كانت قيم معتبرة و جيدة حيث $R^2 = 0.982$ لأنجار الزيتون الكربونية الخضراء و $R^2 = 0.954$ لأنجار الزيتون الكربونية السوداء، و هي قيم ممتازة و بالتالي يمكن الاعتماد على نموذج لانغمير و القول أنه النموذج الأمثل لهذه الدراسة.

جدول :III.8 نماذج الإيزوثارم لانغمير و فراندليش لإمتزاز MB على ACOS باللونين الأسود و الأخضر

Blak ACOS	Green ACOS	المعاملات	نماذج الإيزوثارم
666 0.00320 0.841	666 0.00420 0.872	$q_{max}(mg/g)$ $K_l(l/mg)$ R^2	لانغمير
7.19 0.954	10.2 0.982	$K_F(mg/g)(l/mg)^{1/n}$ R^2	فراندليش

III-9 المقال9

الدكتور lu Zhou و فريقه [140] قاموا بتحضير ممتزات خزفية من شوائب الفحم، لإزالة الأصباغ الموجبة ، لأن النفايات الصلبة الصناعية لديها إمكانيات هائلة في إزالة الملوثات، حيث تم تطبيقها لإزالة الأحمر الموجب و الأزرق الكاتيوني (red X-5GN و blue X-GRRl) من المحاليل المائية.

تم تحضير الكرات الخزفية الدقيقة بواسطة التجفيف بالرش و التقطير، ثم طحن شوائب الفحم الخام إلى مسحوق ناعم، بعد ذلك يتم تحضير ملاط شوائب الفحم بتقليب خليط من شوائب الفحم و بروبيل جالات و ماء منزوع الأيونات لمدة 10 ساعات.

يمر الملاط عبر قرص الطرد المركزي للدخول إلى برج التجفيف عند 200 درجة مئوية، بعدها تتشكل الميكروبيدات. و بعد تشكيل الميكروبيدات يتم تبريدها لتشكيل كريات مجهرية خزفية. هذا النوع من التحضير مريح و منخفض التكلفة.

أظهرت النتائج المبينة في الجدول (الجدول: III.9) أن قدرة امتزاز اللونين الأحمر الموجب و الأزرق الموجب على الممتزات الخزفية كانت ($1.044mg/g$) و ($2.170mg/g$) على التوالي.

تم الوصول إلى وقت توازن الامتزاز بسرعة فائقة مع إزالة أكثر من 90% من الأصباغ و هذا كله خلال دقيقة واحدة.

و هذا يبين أن الممتزات الخزفية المحضرة من الفحم النشط ممتز جيد لإزالة اللونين الأحمر و الأزرق الموجب. حيث يمكن أن يؤدي استخدام مواد ممتزة من شوائب الفحم لمعالجة مياه الصرف الصحي الملونة.

في هذا المقال تم استعمال نموذجين لإيزوثارم الامتزاز و هما نموذج فراندليش و لانغمير.

و كانت نتائج معمال الارتباط لهما كالتالي:

بالنسبة ل CR في نموذج لانغمير كانت قيمة R^2 هي $R^2 = 0.977$ و هي أقل من نموذج فراندليش $R^2 = 0.995$ و بالتالي لا يمكن الإعتماد على نموذج لانغمير في إزالة صبغة الأحمر الموجبة

و بالنسبة ل CB في نموذج فراندليش كانت: قيمة R^2 هي $R^2 = 0.953$ و هي نسبة قليلة و لا يمكن الاعتماد على هذا النموذج ، و في نموذج لانغمير: $R^2 = 0.965$ و هي نسبة معتبرة و بالتالي يمكن الإعتماد على هذا النموذج في إزالة صبغة الأزرق الموجب.

انطلاقا من قيم معامل الإرتباط يمكن القول أن أفضل نموذج لإزالة صبغة الأحمر الموجب هو نموذج فراندليش.

و أفضل نموذج لإزالة صبغة الأزرق الموجب هو نموذج لانغمير و ذلك باستخدام شوائب الفحم.

جدول :III.9 معاملات تركيب النماذج لإمتزاز CR و CB عند درجة حرارة (298k)

نماذج الإيزوثارم	المعاملات	CR	CB
لانغمير	$q_{max}(mg/g)$	1.044	2.170
	$K_l(l/mg)$	0.107	2.367
	R^2	0.977	0.965
فراندليش	$K_F(mg^{(1-1/n)}l^{1/n}.g^{-1})$	0.214	1.223
	R^2	0.995	0.953

III-10 المقال10

الباحث Himanshu patel [141]، قام بجمع أوراق النيم (Nlp) الناضجة من منطقة قريبة من مدرسة المحيط الهادئ للهندسة، و ذلك من أجل استعمالها في تجربة الامتزاز الدفعي المسمتر من أجل إزالة المعادن الثقيلة المتمثلة في: الرصاص (pb) ، النحاس (Cu) ، الكادميوم (Cd) ، الزنك (Zn) ، النيكل (Ni) ، و الكروم ،(Cr) و الذي استخدم فيه الفحم المنشط من مسحوق أوراق النيم.

قام الدكتور Himanshu patel ، بغسل الأوراق جيدا بالماء المقطر لإزالة الغبار و الشوائب الذائبة في الماء، و من ثم قام بتجفيفها في الفرن. بعد تجفيف (Nlp) و نخلها بمقدار $200\mu m$ من أجل أن يتحصل على مسحوق أوراق النيم المجفف.

تم تشريب $50g$ من المسحوق مع $200ml$ في $1M$ من حمض الفسفوريك، مع التقليب الجيد عند درجة حرارة 85 درجة مئوية لمدة 4 ساعات.

فمن أجل أن يحضر الكربون تم تسخين (Nlp) المشرب عند $(330-350)$ درجة مئوية في فرن لمدة 8 ساعات، ثم تركها تبرد في المجففات.

أجرى تجاربه هذه على دفعات مع تركيز ثابت للمعادن $(100mg/l)$ و سرعة تقليب 200 دورة في الدقيقة.

من خلال التجربة و النتائج الموضحة في الجدول (الجدول: III.10) أثبت الفحم المحضر من أوراق النيم أنه ممتز جيد، حيث بين قدرته العالية في امتزاز هاته المعادن الثقيلة (الرصاص، النحاس، الكادميوم، الزنك، النيكل و الكروم)

استعمل في هذه العملية ثلاث نماذج للامتزاز و التي تتمثل في: نموذج لانغمير، فراندليش و تمكين. حيث كانت قدرة الامتزاز القصوى لنموذج لانغمير لكل من (pb) ، (Cu) ، (Cd) ، (Zn) ، (Ni) ، و (Cr) هي: $(q_{max} = 174.7mg/g)$ $(q_{max} = 154.5mg/g)$ $(q_{max} = 144.2mg/g)$

($q_{max} = 133.4mg/g$) ($q_{max} = 122.5mg/g$) ($q_{max} = 111.5mg/g$) على التوالي.

و فيما يخص معامل الإرتباط كانت نتائجه كالتالي: بالنسبة لمعدن الرصاص في النماذج الثلاثة لانغمير، فراندليش، تمكين هي: $R^2 = 0.9984$ و $R^2 = 0.9875$ و $R^2 = 0.9758$ على التوالي.

و معدن النحاس لكل من لانغمير، فراندليش، تمكين: $R^2 = 0.9985$ ، $R^2 = 0.9884$ ، $R^2 =$ 0.971 على التوالي.

و للكادميوم في نموذج لانغمير، فراندليش، تمكين هي: $R^2 = 0.9963$ ، $R^2 = 0.9825$ ، $R^2 =$ 0.9756 على التوالي أيضا.

و قيمة R^2 لمعدن الزنك في نموذج لانغمير كانت $R^2 = 0.9987$ و في فراندليش $R^2 = 0.9810$ و تمكين $R^2 = 0.9752$

أما معدن النيكل فقيم معامل الإرتباط له كانت كما يلي: بالنسبة لنموذج لانغمير هي $R^2 = 0.9948$ و في فراندليش هي $R^2 = 0.9840$ و أما تمكين فكانت $R^2 = 0.9745$

و أخيرا معدن الكروم كانت القيم كالتالي: لانغمير: $R^2 = 0.9981$ و فراندليش: $R^2 = 0.9864$ و تمكين: $R^2 = 0.9762$

فبمقارنة قيم R^2 يتضح أن أفضل نموذج لإزالة المعادن الثقيلة بواسطة الفحم المحضر من أوراق النيم هو نموذج لانغمير نظرا لتحصله على أعلى قيم لمعامل الإرتباط.

جدول :III.10 نماذج امتزت العمود و معاملاته

نماذج الإيزوثارم	المعاملات	pb	Cu	Cd	Zn	Ni	Cr
لانغمير	$q_{max}(mg/g)$	174.7	154.5	144.2	133.4	122.5	111.5
	$K_l(l/mg)$	0.0678	0.0604	0.0554	0.0454	0.0401	0.0381
	R^2	0.9984	0.9985	0.9963	0.9987	0.9948	0.9981
فراندليش	$K_F(l/mg)$	19.2514	17.4514	15.1424	10.1578	7.1212	6.0287
	R^2	0.9875	0.9884	0.9825	0.9810	0.9840	0.9864
تمكين	$A_T(l/mg)$	45.45	56.45	75.45	80.12	85.12	89.23
	R^2	0.9758	0.9721	0.9756	0.9752	0.9745	0.9762

III-11 المقال11

بهدف دراسة نمذجة إيزوثارم الامتزاز أجرى الباحث *Moussa Abbas* [142]، مقال حول دراسة امتزاز أيونات المعادن الثقيلة (الرصاص pb^{+2} و الكوبالت Co^{+2}) بواسطة الكربون المنشط لأحجار المشمش من المحلول المائي.

تحضر المادة المازة إنطلاقا من أحجار المشمش المتحصل عليها من منطقة بومرداس (30 كلم شرق الجزائر العاصمة)، و التي يتم تجفيفها بالهواء جيدا، ثم تكسر و تفرز للحصول على جزئين بأحجام هندسية متوسطة تتراوح بين 63 إلى 2.5 mm .

بعد ذلك يتم تشريبها 100g من أجزاء الأحجار المختارة بمحلول H_3pO_4 المركز و بعدها تجفف بالهواء. توضع العينات في فرن الهواء ساخن ليتم تنشيطها و ذلك عند 250 درجة مئوية لمدة 4 ساعات كاملة. أخيرا تغسل المادة المتفحمة المتحصل عليها بالماء المقطر لإزالة الشوائب و الحمض الحر و تجفف عند 105 درجة مئوية لتصبح مادة ممتزة كربونية.

يتم تحضير المحاليل عن طريق إذابة كمية من $pbSO_47H_2O$ و $CoSO_47H_2O$ في الماء المقطر لتصبح المحاليل جاهزة لدراسة عملية الامتزاز.

و من خلال هذه الدراسة لقد استعمل ثلاثة نماذج للامتزاز، لانغمير، و فراندليش، و تمكين لتشخيص طبيعة الامتزاز و مادة المازة و الممتزة. أوضحت الدراسة الحالية أن الكربون النشط المحضر من أحجار المشمش يمكن إستخدامه كمادة ممتزة فعالة و منخفضة التكلفة لإزالة أيونات المعادن الثقيلة الرصاص pb^{+2} و الكوبالت Co^{+2} في المحلول المائي.

يوفر الجدول في الأسفل (الجدول: III.11) لنموذج لانغمير بيانات أقصى قدرة للامتزاز الرصاص بالكربون النشط المحضر من أحجار المشمش $q_{max} = 80.628 mg/g$، و كانت أكبر من قدرة القصوى لامتزاز الكوبالت حيث $q_{max} = 25.22 mg/g$.

أما بالنسبة لمعامل الارتباط R^2، و هو معيار لإختيار أفضل نموذج للامتزاز. فالبنسبة لنموذج تمكين كانت قيم معامل الارتباط R^2، هي 0.894 و 0.954 لرصاص pb^{+2} و الكوبالت Co^{+2} على التوالي، و هي قيم منخفضة لا يمكن الاعتماد عليها للقول بأن تمكين هو أفضل نموذج.

أما قيم معامل الارتباط لنموذج لانغمير 0.995 لكل من الرصاص pb^{+2} و الكوبالت Co^{+2} و هي قيم متوسطة و لكنها لا تزال منخفضة لإختياره كأفضل نموذج.

أظهرت نتائج R^2 لنموذج فراندليش هي 0.998 لكل من pb^{+2} و Co^{+2}، فهي قيم معتبرة و يمكن القول أن هذا النموذج الأمثل و المناسب لدراسة امتزاز أيوأنات المعادن الثقيلة (الرصاص pb^{+2} و الكوبالت Co^{+2}) بواسطة الكربون النشط المحضر من أحجار الزيتون .

جدول :III.11 معاملات إيزوثارم الامتزاز و معملات لانغمير و فراندليش و تمكين

Co^{+2}	pb^{+2}	المعاملات	نماذج الإيزوثارم
25.22	**80.628**	$q_{max}(mg/g)$	**لانغمير**
0.102	**0.034**	$K_l(l/mg)$	
0.995	**0.995**	R^2	
2.16	**2.849**	$K_F(mg.g^{-1})$	**فراندليش**
0.998	**0.998**	R^2	
8.22	**1.356**	$A_T(mg/g)$	**تمكين**
1.079	**6.588**	$b_T(mg/g)$	
0.954	**0.894**	R^2	

III-12 المقال12

قدم الباحث Ahmad Alahabadi و زملائه[143]، في هذا العمل دراسة مقارنة بين الكربون المنشط المعدل NH_4Cl (NAC)، و الكربون المنشط التجاري (SAC). في قدرتهم على امتزاز المضاد الحيوي كلورتتراسيكلين $(CTCN)$ من المحاليل المائية.

تم تصنيع الكربون المنشط المعدل NH_4Cl (NAC) من خشب الرمان المجفف،و ذلك بعد تسخين جزيئات صغيرة من الخشب عند 700 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة تحت ضغط جوي N_2 ، تم الحصول على العينات المتفحمة تأخذ و تنقع في محلول NH_4Cl_2 بنسبة 2.0 w % لمدة 24 ساعة، ثم يجفف بالفرن عند 105 درجة مئوية.

بعد ذلك يتم تنشيط الحبيبات المعالجة سابقا، عن طريق تسخين الفرن عند 800 درجة مئوية لمدة ساعتين و نصف تحت الضغط الجوي N_2 .

تم تحضير جميع المحاليل العمل بتخفيف محلول كلورتتراسيكلين $(CTCN)$ عن طريق إذابة الكميات المناسبة من المضاد الحيوي في الماء منزوع الأيونات و لحماية المحاليل $(CTCN)$ من التحلل الضوئي فقد كان محضر محكم الاغلاق وملفوف بورق الالمنيوم وتخزينه في مكان بارد ومظلم قبل الاستخدام .

في جميع أنظمة الامتزاز يتم تحقيق حالة التوازن بعد مدة زمنية من وقت الاتصال عندما تستقر جزيئات المازات على سطح ممتزات وللحصول على أفضل نموذج لتفسير بيانات التجريبية تم استخدام خمس نماذج الامتزاز المعروفة : لانغمير ،فراندليش، تمكين، دوبنين رادوشكيفيتش و ريدليش بيترسون.

أظهرت النتائج المدونة في الجدول (الجدول: III.12) أن قدرة الامتزاز القصوى لنموذج لانغمير للكربون منشط المعدل NH_4Cl (NAC) $q_{max} = 482.466mg/g$ أكبر من قدرة الامتزاز القصوى لكربون منشط التجاري (SAC) $q_{max} = 377.537mg/g$

قيم R^2 للكربون المنشط المعدل لنماذج لانغمير، فراندليش، تمكين، دوبينين رادوشكيفيتش و ريدليش بيترسون هي: 0.9965، 0.9979، 0.9983، 0.9965 و 0.9993

أما بالنسبة للقيم R^2 للكربون المنشط التجاري للنماذج الخمس: لانغمير، فراندليش، تمكين، دوبينين رادوشكيفيتش و ريدليش بيترسون على الترتيب هي: 0.9988، 0.9988، 0.9989، 0.9971و 0.9998

بعد دراسة المقارنة للنتائج أظهرت أن الكربون المنشط المعدل NH_4Cl (NAC) يمكن إعتباره مادة مازة ممتازة لبعض الملوثات العضوية كلورتتراسيكلين $(CTCN)$ أفضل من الكربون المنشط التجاري (SAC) من حيث قدراته العالية على الامتزاز وتكلفة وسرعة الامتزاز حيث تتناسب عملية الامتزاز المضاد الحيوي بواسطة الكربون المنشط المعدل مع نموذج ريديليش بيترسون الذي قدم أعلى قيمة لعامل

الارتباط وهو النموذج الامثل لعملية الامتزاز المدروسة

جدول :III.12 معاملات الإيزوثارم لإمتزاز المضاد الحيوي CTCN بواسطة NAC و SAC في درجة حرارة الحيطة (293K)

نماذج الإيزوثارم	المعاملات	NAC	SAC
لانغمير	$q_{max}(mg/g)$	482.466	377.537
	$K_l(l/mg)$	0.130	0.116
	R^2	0.9965	0.9988
فراندليش	$K_F(mg^{(1-1/n)}).(l^{1/n}.g^{-1}$	106.399	83.322
	R^2	0.9979	0.998
تمكين	$A_T(l/g)$	2.81	1.785
	$b_T(l/g)$	86.618	74.017
	R^2	0.9983	0.9989
دوبينين رادوشكيفيتش	$E(KJ/mol)$	17.421	16.688
	R^2	0.9965	0.9971
ريديليش بيترسون	$K_{Rp}(l/g)$	139.129	78.064
	$a_{Rp}(l/mg)$	0.758	0.457
	R^2	0.9993	0.9998

III-13 المقال13

الدكتور Nejib Abidi و مجموعة من الدكاترة [144]، قاموا باحضار طين فوشانة و طبرقة من شمال شرق تونس، و توفير نفايات سائلة تحتوي على صبغة حقيقية من تفريغ مصنعي نسيج (A و B) يقعان بالقرب من تونس العاصمة.

حيث أجروا تجارب الامتزاز الدفعي باستخدام المخلفات السائلة (الأحمر التفاعي 120 و البرتقالي التفاعلي 84 و الأزرق التفاعلي 160) و الطين الطبيعي (فوشانة و طبرقة)، عند درجة حرارة الغرفة. تم إنشاء النفايات السائلة بعد إجراء صباغة النسيج في الصناعة على نسيج القطن. و إنشاء حجم أولي قدره $1l$ من هاته النفايات، و ذلك بخلط مواد كيميائية في دورق مخروطي مع التقليب المغناطيسي المستمر، و هذه المواد الكيميائية المضافة ذات الطبيعة الأنزيمية (Catalase) تسهل امتزاز الأصباغ الأنيونية على الطين.

و تمر بعدة خطوات كل منها متبوعة بالشطف بالماء الساخن 90 درجة مئوية، تم تحضير الأقمشة القطنية باستخدام منظف و حوض إزالة الأنزيمات الكاتيونية في وجود بيروكسيد الهيدروجين عند 50 درجة مئوية لإزالة الشوائب و التبييض. من ثم خطوة المعالجة الفعلية لتدمير البيروكسيد المتبقي، ثم إضافة الصابون كعامل عازل لإزالة الصبغة المنحلة.

و تستخدم الأصباغ الثلاثة في محاكاة الصبغة المنحلة، رد فعل الأحمر $120(RR120)$، رد فعل البرتقالي التفاعلي $84(RO84)$، رد فعل الأزرق التفاعلي $160(RB160)$، و خلط $100ml$ من المحلول مع $(3-14g)$ من الطين الطبيعي بسرعة تقليب ثابتة، ثم جمع العينات و طردها مركزيا لمدة 15 دقيقة.

بينت تجارب الامتزاز الدفعي أن الطين الطبيعي ممتز قادر على إزالة اللون بكفاءة من النفايات السائلة المحتوية على الأصباغ و المواد المختلفة، فهو فعال في معالجة هذه النفايات.

و أظهرت النتائج كما هو موضح في الجدول (الجدول: III.13) أن قدرة الامتزاز القصوى لنموذج لانغمير بالنسبة لطين الفوشانة $(q_{max} = 54.6mg/g)$ و هي أعلى من قدرة الامتزاز القصوى لطين طبرقة و التي بلغت $(q_{max} = 30.3mg/g)$، و بالتالي فإن طين الفوشانة له كفاءة أعلى من طبرقة في تغيير لون المحلول الأكثر تحميلا بالألوان. و من هنا يتبين أن الطين مادة فعالة و غير مكلفة و قد تكون بدائل واعدة لمعالجة النفايات السائلة لصباغة النسيج.

و استعمل في هذا العمل نموذجين لإيزوثارم الامتزاز و هما نموذج لانغمير و فراندليش

حيث كانت قيم معامل الإرتباط لطين الفوشانة + $(RR120)$ بالنسبة لنموذج لانغمير هي $R^2 = 0.99$، و نموذج فراندليش في $R^2 = 0.95$ وهي أقل بقليل من نموذج لانغمير و بالتالي فهذا النموذج ليس الأنسب لحدوث الامتزاز.

أما القيم لطين الفوشانة + $(RR120, RO84, RB160)$ لنموذج لانغمير هي $R^2 = 0.99$ وهي مساوية لقيمة طين الفوشانة + $(RR120)$ ، و في نموذج فراندليش $R^2 = 0.98$ و هي أقل من نموذج لانعمير. و بالتالي فإن بعد مقارنة النتائج تبين أن نموذج لانغمير هو الأنسب لامتزاز النفايات السائلة المحتوية على الأصباغ باستخدام الطين.

جدول :III.13 إيزوثارم،الثوابت،ومعاملات الارتباط (R^2) ل
$(+RR120)$ و جميع الأصباغ $(+RR120, RO84, RB160)$ لإمتزاز على طين الفوشانة

نماذج الإيزوثارم	المعاملات	$+RR120$	$+RR120, RO84, RB160$
لانغمير	$q_{max}(mg/g)$	**6.54**	**30.3**
	$K_l(mg/g)$	**0.004**	**0.005**
	R^2	**0.99**	**0.99**
فراندليش	$K_F(mg/g)$	**6.0**	**6.2**
	R^2	**0.95**	**0.98**

III-14 المقال14

لكون أن مخلفات المنسوجات مصدرا محتملا لتلوث المياه، قام الباحث *O.T.Ogunmodede* مع مجموعة من الباحثين [145]، بالإعتماد على طريقة فعالة من أجل إزالة الأصباغ و الملونات من النفايات السائلة.

حيث قاموا بإزالة صبغة الكونغو الحمراء (CR) بواسطة طين البنتونيت مع الكاولين.

و قد تم جلب عينة الكاولين الرمادية من الرواسب الطبيعية الموجودة في *IkereEkiti* بولاية Ekiti، و تم الحصول على طين البنتونيت من *IseEkitiEkitiState* (نيجيريا)، أما عينة الكونغو الحمراء تم جلبها من متجر للأصباغ و هذا بدون أي تنقية.

بعدها تمت دراسة خصائص امتزاز طين البنتونيت مع الكاولين (KBC) تجاه صبغة الكونغو الحمراء، و هذا عند درجات حرارة مختلفة و تحت ظروف مثلى.

فقد تم تحضير محلول مخزون $1g/l$ بإذابة $1g$ من صبغة (CR) في لتر من الماء منزوع الأيونات. و تم تخفيف المحلول المخزون بماء منزوع الأيونات و هذا من أجل الوصول إلى التركيز المناسب.

حيث تم تعديل الرقم الهيدروجيني بإضافة حمض الهيدروكلوريك أو هيدروكسيد الصوديوم.

و تم استعمال مقياس الطيف الضوئي لتحديد تراكيز الصبغة في المحلول. و تم تمييز عينة الكاولين و مسحوق البنتونيت باستخدام تقنيات الأشعة تحت الحمراء و الأشعة السينية و تقنيات المسح الضوئي.

بينت الدراسة أن الكاولين و البنتونيت مادة مازة فعالة لإزالة الصبغة الأنيونية السامة أحمر الكونغو من المحاليل المائية.

كما توضح نتائج الجدول (الجدول: III.14) أن أعلى قدرة للامتزاز ، لبنتونيت الكاولين بلغت $(q_{max} = 71.43mg/g)$.

و قد استعمل ثلاث نماذج لإيزوثارم الامتزاز خلال الدراسة و هي كل من نموذج لانغمير ،فراندليش و تمكين. حيث أن نظرية فراندليش وصفت عملية الامتزاز هذه بشكل جيد، و تم تحديد هذا الوصف من خلال التحصل على قيم معامل الإرتباط و التي كانت كالتالي: بالنسبة لنموذج لانغمير كانت قيمة معامل الارتباط هي $R^2 = 0.9086$ و هي نسبة معتبرة لكنها لم تكن الأفضل لوصف عملية الامتزاز، أما نموذج تمكين فكانت قيمته $R^2 = 0.8718$ و هي قيمة قليلة و بالتالي ليست الأنسب، أما فراندليش فكانت قيمته $R^2 = 0.9753$ فبمقارنة القيم اتضح فعلا أن نموذج فراندليش هو الأفضل و الأكثر ملاءمة لوصف ظاهرة الامتزاز.

جدول :III.14 نتائج تحليل الإيزوثارم

نماذج الإيزوثارم	المعاملات	القيمة
لانغمير	$q_{max}(mg/g)$	71.43
	$K_l(l/g)$	0.03743
	R^2	0.9086
فراندليش	K_F	9.12595
	R^2	0.9753
تمكين	A_T	0.0475
	R^2	0.8718

III-15 المقال15

Fei lyu باحث قام مع فريقه [146]، بجمع الطين الأحمر من الصين، و شراء الكاشف التحليلي لنترات الرصاص $(pb(NO_3)_2)$ و (NaOH) و السيليكا الغروية من شركة صينية أيضا، لتعديل الطين الأحمر، و ذلك من أجل امتزاز أيونات الرصاص $pb(II)$ في المحاليل المائية.

و كانت طريقة التعديل على النحو التالي، تحضير المعلق بإضافة $8g$ من الطين الأحمر إلى $32ml$ من الماء منزوع الأيونات المذاب و $38g$ من NaOH. و تحضير محلول II ، بإذابة $2g$ من (NaOH) في $8g$ من $ludoxHs-30$ السيليكا الغروية عند 100 درجة مئوية.

بعدها تم خلط المعلق الأول بالمحلول الثاني مع التقليب الجيد و المستمر لمدة ساعة واحدة، ثم يتم وضعه في حمام لمدة ساعة أخرى،

ثم إضافة $0.24g$ من مسحوق الألمنيوم إلى المحلول الناتج، تم معالجة المحلول لمدة 4 دقائق عند 40 درجة مئوية، و 3 دقائق عند 90 درجة مئوية. في الأخير تم فصل عينات الطين الأحمر المعدلة عن المحلول عن طريق عملية الطرد المركزي ذو سرعة عالية مع التجفيف و الطحن.

تمت إضافة $0.05g$ من الطين الأحمر المعدل إلى $50ml$ من المحاليل بتركيز معين من $pb(II)$ الذي تم تحضيره عن طريق إذابة $(pb(NO_3)_2)$ في ماء منزوع الأيونات ثم تجفيفه.

من خلال العملية اتضح أن الطين الأحمر المعدل هو مرشح محتمل لإزالة الرصاص $pb(II)$ من المحاليل المائية. إضافة إلى ذلك، فهو أيضًا طريقة للتخفيف من الضغوط البيئية.

وضحت تجارب الامتزاز أن قدرة امتزاز الطين الأحمر المعدل لأيونات الرصاص قد تحسنت بشكل ملحوظ، تقريبًا 10 أضعاف قدرة الطين الأحمر الأصلي. إن الأداء الممتاز للطين الأحمر المعدل في امتزاز أيونات الرصاص يجعله ممتازا واعدًا لمعالجة مياه الصرف الملوثة بأيونات المعادن الثقيلة.

تم استعمال عدة نماذج من إيزوثارم الامتزاز في هذه الدراسة و هي كل من نموذج لانغمير، فراندليش، تمكين و دوبنين رادوشكيفيتش

حيث أظهرت نتائج الجدول في الأسفل (الجدول: III.15) أن أعلى قدرة للامتزاز لنموذج لانعمير $(q_{max} = 588.50595mg/g)$ و قيم معامل الإرتباط لهم كانت كالآتي: نموذج فراندليش تحصل على أقل قيمة $R^2 = 0.82512$، و نموذج تمكين تحصل على $R^2 = 0.86625$ و هما قيمتين متقاربتين و تعتبر قيم قليلة و بالتالي لا يمكن الإعتماد عليهما في عملية الامتزاز هذه.

أما نموذج لانغمير كانت R^2 له هي $R^2 = 0.93728$ هذه قيمة جيدة لكن لا يعتمد عليها أيضا.

أما نموذج دوبنين رادوشكيفيتش فتحصل على أعلى معامل إرتباط مقارنة بقيم النماذج الأخرى $R^2 = 0.95806$، و منه يمكن القول أن أفضل نموذج لامتزاز الرصاص

$pb(II)$ من المحاليل المائية بواسطة الطين الأحمر المعدل هو نموذج دوبنين رادوشكيفيتش.

جدول :III.15 معاملات الارتباط المحسوبة لإمتزاز الرصاص pb(II) على الطين الأحمر المعدل

نماذج الإيزوثارم	المعاملات	القيمة
لانغمير	$q_{max}(mg/g)$	588.50595
	K_l	0.15506
	R^2	0.93728
فراندليش	K_F	193.4125
	R^2	0.82512
تمكين	A_T	20.48789
	b_T	38.31538
	R^2	0.86625
دوبينين رادوشكيفيتش	K_{DR}	4.36803
	$E(KJ/mol)$	0.33833
	R^2	0.95806

III-16 المقال16

تنشيط الطين الأحمر لامتزاز أيونات فيريسيانيد، هذا ما قام به Nazanin Deihimi و زملائه [147]،

حيث تم احضار الطين الأحمر (RM) من منجم يقع بمحافظة إيرانية كمادة مازة.

تم طحن RM و غربلته من خلال غربال للحصول على حجم الحبوب أقل من $0.149mm$ من أجل تقليل الرقم الهيدروجيني للطين الأحمر، ثم وضعه في محلول لمياه البحر الذي بدوره أدى إلى ترسيب الهيدروكسيد، حتى الوصول إلى درجة الحموضة المطلوبة.

ثم تحريك المحلول لمدة ساعة واحدة، و الذي استغرق أيضا ساعة واحدة أكثر من ساعة ليترسب الخليط.

تم ترشيح RM باستعمال ورق الترشيح، ثم تم الإحتفاظ به في فرن (100 درجة مئوية) من أجل أن يجف تماما.

و قبل إضافة أي عوامل تنشيط للحصول على حجم موحد من المسحوق. تمت غربلة مسحوق الطين الأحمر من خلال غربال.

عملية تنشيط الحمض بعد تحييد الطين الأحمر كانت فعالة لأنها عملت على تحسين الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للطين الأحمر.

و لزيادة قدرة امتزاز RM تم اتباع طريقة التنشيط بالغسل باستخدام حمض الهيدروكلوريك ثم التزويد بالأمونيا.

حيث تمت إعادة تدفق 5g من الطين الأحمر في محلول حمض الهيدروكلوريك لمدة 30 دقيقة و بعدها إضافة الأمونيا لإكمال عملية الترسيب من أجل الوصول إلى أفضل رقم هيدروجيني.

تم إجراء هذه التجارب في دورق سعته $250ml$ بمعدل تقليب ثابت عند درجة حرارة $298.15K$

فقد أظهرت النتائج أن الطين الأحمر المنشط (ARM) ممتز جيد لإزالة أنيونات فيريسيانيد من المحلول المائي. و كل من التجارب و نتائج الجدول أدناه (الجدول: III.16) توضح أن قدرة الامتزاز القصوى له وصلت إلى ($q_{max} = 2.73mg/g$) عند درجة حموضة $pH = 7.5$

و قد استعمل كل من نموذج لانغمير و فراندليش و تمكين و دوبنين رادوشكيفيتش و ريدليش بيترسون في تجارب الامتزاز هذه. و كانت نتائج معامل الارتباط لهم هي $R^2 = 0.467$ لنموذج تمكين و هي قيمة ضئيلة جدا حيث أنها غير ملاءمة لعملية الامتزاز.

و قيمة كل من نموذج فراندليش و دوبنين رادوشكيفيتش هي: $R^2 = 0.83$ و $R^2 = 0.871$ على التوالي، و هي قيم جيدة لكنها غير مناسبة. أما نموذج لانغمير فهي $R^2 = 0.999$، و لنموذج ريدليش

بيترسون هي $R^2 = 0.975$، وهما قيمتان معتبرتان لكن نموذج لانغمير هو الأفضل لكونه تحصل على أعلى قيمة. و منه و بعد مقارنة النتائج يمكن القول أن أفضل نموذج لامتزاز أنيونات فيريسيانيد باستخدام الطين الأحمر المنشط هو نموذج لانغمير لتحصله على معامل ارتباط.

جدول III.16: معاملات نموذج الإيزوثارم لإمتزاز فيريسيأند على ARM عند (pH=7.5)

نماذج الإيزوثارم	المعاملات	القيمة
لانغمير	$q_{max}(mgg^{-1})$	2.73
	K_l	0.64
	R^2	0.999
فراندليش	$K_F(mg^{(1-1/n)}).(l^{1/n}.g^{-1})$	1.58
	R^2	0.83
تمكين	$A_T(lm/g)$	506.659
	$b_T(KJ/mol)$	9938.115
	R^2	0.467
دوبينين رادوشكيفيتش	$E_{DR}(KJ/mol)$	22617.03
	R^2	0.871
ريديليش بيترسون	K_{Rp}	1.53
	a_{Rp}	3.26
	R^2	0.975

III-17 المقال17

الدكتور Tabrez A. Khan مع فريقه [148]، قام بامتزاز الكادميوم $Cd(II)$ من المحلول المائي و هذا من خلال استعمال الطين المنشط بأكسيد الحديد.

حيث كانت طريقة التحضير للعملية كالآتي: تم إحضار الطين و جميع المواد الكيميائية المستعملة من شركة هندية.

تم غسل الطين الأحمر بالماء المقطر من أجل الوصول إلى درجة حموضة محايدة. ثم تمت معالجته باستخدام 2% من H_2O_2 لمدة 24 ساعة لأكسدة أي مادة عضوية ملتصقة.

ثم تم غسلها بالماء المقطر و تجفيفها. و في الأخير تطحن و تنخل لأحجام و جزيئات مختلفة.

و من أجل التنشيط تمت إضافة $50g$ من الطين الأحمر إلى $500ml$ من $0.5M$ $(Fe(NO_3)9H_2o)$ في دورق ذو سعة $1l$، مع التقليب المغناطيسي لمدة 10 ساعات عند 70 درجة مئوية مع الحفاظ على الرقم الهيدروجيني $pH=7$ باستخدام $0.5M$ من Hcl أو NaOH .

تم رفع درجة الحرارة إلى 105 درجة مئوية، و استمر التقليب لمدة 5 ساعات إضافية. الكتلة الصلبة الناتجة تغسل بالماء و تجفف عند 105 درجة مئوية في فرن.

و تم تحضير محلول مخزون $Cd(II)$ $(100mg/l)$ بإذابة $(2.1032g)$ من $Cd(NO_3)4(H_2O)$ في $1l$ من الماء المقطر في دورق قياسي. تم إجراء تخفيفات للحصول على التراكيز المطلوبة

تشير النتائج إلى أن الطين الأحمر المنشط بأكسيد الحديد IORM ممتز جيد لإزالة الكادميوم $Cd(II)$ من المحلول المائي.

استعمل Tabrez A. Khan أربع نماذج للامتزاز في هذه العملية و هي كل من نموذج لانغمير، فراندليش، تمكين و دوبنين رادوشكيفيتش. و الجدول في الأسفل (الجدول: III.17) يوضح النتائج التي تحصل عليها

حيث كانت أعلى قيمة للامتزاز هي $(q_{max}=117.640g/g)$، و كانت قيم معاملات الارتباط التي أعتمد عليها لتحديد النموذج الأفضل عند درجة حرارة $309K$ هي: $R^2=0.953$ لنموذج لانغمير و $R^2=0.955$ لنموذج تمكين و هما قيمتان متقاربتان جدا و جيدة و لكنهما ليسا الأفضل لحدوث الامتزاز. أما دوبنين رادوشكيفيتش $R^2=0.761$ و هي أقل قيمة و بالتالي ليست مناسبة.

و كانت أعلى قيمة لنموذج فراندليش $R^2=0.997$ لذلك فهو النموذج الأنسب لعملية امتزاز الكادميوم $Cd(II)$ باستخدام الطين الأحمر المنشط بأكسيد الحديد IORM .

جدول :III.17 معاملات إيزوثارم عند درجة حرارة (293K) لإمتزاز Cd(II) على IOARM

نماذج الإيزوثارم	المعاملات	القيمة
لانغمير	$q_{max}(\mu g/g)$	117.640
	$K_l(l/\mu g)$	0.0169
	R^2	0.985
فراندليش	$K_F\ (\mu g/g)(l/g^{1/n})$	3.823
	R^2	0.981
تمكين	$A_T(l/g)$	0.00642
	$b_T(KJ/mol)$	0.0987
	R^2	0.986
دوبينين رادوشكيفيتش	$E_{DR}(KJ/mol)$	8.6626
	$K_{DR}(\mu g/g)$	58.909
	R^2	0.942

III-18 المقال18

Ali Maged مع مجموعة من الباحثين [149]، أحضرو عينة من طين البنتونيت الطبيعي (BC) من منطقة الحمام بمصر و استخدمها كممتز لإزالة مضادات التتراكسيلين الحيوية (TC) من المحلول المائي.

لكنه لم يقم باستعمالها مباشرة فقد قام بتعديلها أولا و تحسينها و تنشيطها بطريقة التنشيط الحراري لأن البتونيت المنشط حراريا (TB) يؤدي إلى زيادة ثبات المادة المازة و قدرة التبادل الأيوني، و بالتالي يصبح له قدرة أفضل على امتزاز الملوثات.

تم سحق العينة و طحنها و غربلتها إلى حجم جزيئي أقل من $160\mu g$، ثم غسل هذا الطين بماء Milli-Q و تجفيفه.

و من أجل إزالة المواد العضوية و الكربونات، تمت معالجة $25g$ من طين البنتونيت ب $400ml$ من $0.1N$ (NaOH) و إضافة $100ml$ من H_2O_2 تدريجيا مع التقليب المغناطيسي لمدة 24 ساعة.

تم طرد المحلول عند 5000 دورة في الدقيقة لمدة 5 دقائق، ثم غسل المتبقي ثلاث مرات باستخدام محلول NaOH ، ثم طرد المحلول مرة أخرى لمدة 15 دقيقة و ترشيحه و غسله مرة أخرى، و تجفيفه لمدة 24 ساعة.

بعد ذلك تم طحن البنتونيت و غربلته باستخدام غربال $160\mu m$، بعدها تم تبريد العينة في درجة حرارة الغرفة طوال الليل.

تمت معالجة البنتونيت بنجاح من أجل تحقيق أعلى كفاءة لامتزاز مضادات التتراكسيلين فقد تبين أن بنية الطين الخام عدلت بطريقة جيدة مما أدى إلى عدم إتلاف هيكلها، فقد أدى التنشيط إلى زيادة أكثر بمرتين في مساحة السطح المحدد و حجم المسام.

بينت النتائج أن الطين المنشط مادة مازة واعدة لإزالة (TC) و هذا يقود إلى فوائد بيئية في المستقبل.

فقد كانت أعلى قدرة للامتزاز قبل التنشيط ($q_{max} = 156.7m/g$) و بعد التنشيط أصبحت قدرة الامتزاز القصوى ($q_{max} = 388.10m/g$) و هذه زيادة كبيرة جدا في كمية الامتزاز.

و قد استعمل كل من نموذج لانغمير، فراندليشن، الرشفات و ريدليش بيترسون في وصف ظاهرة الامتزاز.

و نتائج معامل الارتباط لهم قبل التنشيط لطين البنتونيت (BC) هي $R^2 = 0.968$ لنموذج لانغمير، $R^2 = 0.989$ لنموذج فراندليش، $R^2 = 0.987$ لنموذج الرشفات و $R^2 = 0.989$ لنموذج ريدليش بيترسون.

أما قيم R^2 بعد التنشيط ل (TB) هي $R^2 = 0.977$ لنموذج لانغمير، أما في نموذج فراندليش فهي $R^2 = 0.997$ و لنموذج الرشفات هي $R^2 = 0.996$ و أخيرا نموذج ريديليش بيترسون فكانت $R^2 = 0.995$

فقد تبين أن قيم معامل الارتباط زادت بعد عملية التنشيط هذا دليل على أن البنتونيت المعدل أصبح أفضل في عملية الامتزاز.

و بمقارنة نتائج قيم معامل الارتباط للعملية بعد التنشيط تبين أن القيم كانت متقاربة جدا و لكن يعتبر أفضل نموذج لإزالة مضادات التتراكسين الحيوية من المحاليل المائية بواسطة بنتونيت الطين المنشط هو نموذج فراندليش لتحصله على أعلى معامل ارتباط. و الجدول التالي (الجدول: III.18) يوضح النتائج التي تحصل عليها من خلال تجربته

جدول :III.18 نماذج الإيزوثارم لانغمير، فراندليش، الرشفات و ريديليش بيترسون لإمتزاز TC على BC و TB

TB	BC	المعاملات	نماذج الإيزوثارم
388.10 0.015 0.977	156.70 0.018 0.968	$q_{max}(mg/g)$ $K_l(dm^3.mg^{-1})$ R^2	لانغمير
21.13 0.997	10.76 0.989	$K_F(mg/g)(l/mg^{1/n})$ R^2	فراندليش
21.13 0.996	11.41 0.987	$K_S(l/g)$ R^2	رشفات
131600 6230 0.995	13400 1245 0.989	$K_{Rp}(l/g)$ $a_{Rp}(1/mg)$ R^2	ريديليش بيترسون

IV

الخاتمة

1-IV الخاتمة

نظرا لنشاطات الإنسان المختلفة و التطور الصناعي السريع ، خلف أثر فادح على المورد الطبيعي الأول و هو المياه، حيث أصبحت عرضة لتلوث بالممارسات البشرية و المخلفات الصناعية مما يجعلها غير صالحة لإستعمال الإنسان أو الحيوان أو النبات. و من خلال دراستنا هذه تطرقنا إلى أبرز تقنية مستخدمة و متعارف عليها لإزالة هذه الملوثات و هي تقنية الامتزاز، حيث قدمنا مفهوما واسعا له و لنماذج إيزوثارم الامتزاز، و مدى أهمية إختيار النموذج الأنسب لعملية الامتزاز المدروسة،

حيث تضمن البحث دراسة مقارنة لبعض نتائج الامتزاز المتحصل عليها من خلال تجارب سابقة، فهذه الدراسة تعتمد على إزالة الملوثات عن طريق مواد ممتزة تتمثل في الطين ، الفحم النشط و المواد المصنعة و من ثم تحديد أفضل نموذج لإزالة الملوثات، و من المعروف أن كفاءة الامتزاز تعتمد على خواص كل من السطح الماز و المادة الممتزة، إذ أنه و في كل تجربة يتم إحضار الممتزات و القيام بتعديلها ببعض المواد الكيميائية للوصول إلى أعلى قدرة لامتزاز، و ذلك بتوفير أفضل الظروف لحدوث الظاهرة، حيث أنه و في كل مرة نتحصل على أفضل نموذج لامتزاز الملوثات فقد تبين من خلال أغلب التجارب أن أفضل نموذج و الأكثر ملاءمة لإزالة الملوثات هو نموذج لانغمير. فقد تم تحديد أفضل نموذج اعتمادا على أعلى قيمة لمعامل الارتباط.

- الاقتراحات و التوصيات:

- المحافظة على الثروة المائية قدر المستطاع باعتبارها المورد الأصلي لحياة كل الكائنات
- اللجوء إلى ظاهرة الامتزاز في إزالة الملوثات المائية لأنها ذات كفاءة عالية و بسيطة و غير مكلفة
- إستغلال الطين و الفحم لإزالة الملوثات كونهما موردا طبيعيا و غير مكلف و له نتائج جيدة
- إستعمال المواد المازة في عمليات الامتزاز لبساطة استخدامها

المصادر

[1] المعالج الغرافين أكسيد خليط من متقدمة أغشية ``تصنيع ,عبدالله أحمد . عبدالله أمنية العضوية," بالزيوت الملوثة المياه معالجة في واستخدامها سيلفون والبولي Arabian Journal of Scientfiic Research-العلمي للبحث العربية المجلة, vol. ,2020 no. ,2 p. ,7 .2020

[2] خليفة ايمان. جامعة قاصدي مرباح ورقلة, ,2020 vol. .212

[3] العيونى, جهاد محمود أحمد . جهاد محمود أحمد . عبد الفتاح . حسن v. n. p. y. p. إبراهيم . الوفائى . ناهد أمين, journal=Zagazig Journal of Agricultural Research, أسيا." دول وبعض مصر فى بها المرتبطة والأمراض الشرب مياه تلوث عن ``دراسات

[4] L. Boretti, Alberto . Rosa, ``Reassessing the projections of the world water development report," NPJ Clean Water, vol. ,2 no. ,1 pp. ,6--1 .2019

[5] Y. . S. W. . B. C. . H. X. Hou, Jingke . Chen, ``Graphene oxide/methylene blue composite membrane for dyes separation: Formation mechanism . separation performance," Applied Surface Science, vol. ,505 p. ,144145 .2020

[6] الخصائص ``دراسة , الهادي بن منصور. وفاء حسن . سميحة محمدي .سناء عليبي المهديّة-تونس," مدينة في برجيش البحر شاطئ لمياه والبكتيريّة الفيزيوكيميائية Arabian Journal of Scientfiic Research-العلمي للبحث العربية المجلة, vol. ,2020 no. ,2 p. ,9 .2020

[7] ابتسام ناصري . مرباح قاصدي جامعة , .2019

[8] R. الصرف لمياه والميكروبي الفيزيائي-الكيميائي التلوث ``تقييم ,الهادي بن منصور متوسطية," دول خمس في البحر ومياه الصحي Arabian Journal of Scientfiic Research-المجلة العربية للبحث العلمي, vol. ,2021 no. ,1 p. ,6 .2021

[9] H. . M. G. . A. A. A. Diraki, Ahmad . Mackey, ``Removal of oil from oil--water emulsions using thermally reduced graphene . graphene nanoplatelets," Chemical Engineering Research . Design, vol. ,137 pp. ,59--47 .2018

[10] كمرشو عباس . ورقلة ، مرباح قاصدي جامعة , , 2017 vol. .212

[11] الحايك نصر . سوريا التكنولوجية، و التطبيقية للعلوم العالي المعهد منشورات ,2017 vol. .212

[12] أمال صغير بن . الوادي جامعة , , 2021 vol. .212

[13] التقليدية الشرب مياه تنقية محطات في المتبقي الألمنيوم بقيم ``التنبؤ ,م. ربا دحام السعيد الصنعي," الذكاء تقنيات باستخدام مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسية, vol. ,37 no. ,3 .2021

[14] y. p. الامين محمد شوقي , volume=212.

[15] P. B. Adeola, Adedapo O . Forbes, ``Advances in water treatment technologies for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons: existing concepts, emerging trends, . future prospects," Water Environment Research, vol. ,93 no. ,3 pp. ,359--343 .2021

[16] M. K. . B. R. . A. A. . N. S. A. Khan, Meraj Alam . Uddin, ``Synthesis . characterization of polyaniline zr (iv) molybdophosphate for the adsorption of phenol from aqueous solution," Reaction Kinetics, Mechanisms . Catalysis, vol. ,113 no. ,2 pp. ,517--499 .2014

[17] J. F. . M. G. Choy, Keith KH . Porter, ``A film-pore-surface dffiusion model for the adsorption of acid dyes on activated carbon," Adsorption, vol. ,7 no. ,3 pp. ,247--231 .2001

[18] D. Lakherwal, ``Adsorption of heavy metals: a review," International journal of environmental research . development, vol. ,4 no. ,1 pp. --41 ,48 .2014

[19] M. I. Boughaita, ``Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants," Ph.D. dissertation, Thèse doctorat, Université 20 Août 1955-Skikda Faculté de Technologie ,... .2017

[20] T.-M. . W. M.-K. Chen, Yue-Ming . Tsao, ``Removal of crystal violet . methylene blue from aqueous solution using soil nano clays," in Inter. Conference on Environment Science . Engineering, vol. ,8 ,2011 pp. -252 .254-

[21] P. . J. P. . N.-K. . M. S. . T. H. Tanthapanichakoon, W . Ariyadejwanich, ``Adsorption--desorption characteristics of phenol . reactive dyes from aqueous solution on mesoporous activated carbon prepared from waste tires," Water research, vol. ,39 no. ,7 pp. ,1353--1347 .2005

[22] W. . M. G. Valix, M . Cheung, ``Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation . physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption," Chemosphere, vol. ,56 no. ,5 pp. ,501--493 .2004

[23] J. . Y. J. Joo, Ji Bong . Park, ``Preparation of polyelectrolyte-functionalized mesoporous silicas for the selective adsorption of anionic dye in an aqueous solution," Journal of hazardous materials, vol. ,168 no. ,1 pp. ,107--102 .2009

[24] H. . L. Y. Sheng, Guodong . Dong, ``Characterization of diatomite . its application for the retention of radiocobalt: role of environmental parameters," Journal of environmental radioactivity, vol. ,113 pp. --108 ,115 .2012

[25] R. R. ملك الجبة .أ .د ,خصائص ``امتزاز برمنغنات البوتاسيوم ونواتج البوتاسيوم المتفككه على السطحية تفككه ونواتج البوتاسيوم برمنغنات امتزاز ``خصائص ,أ. د. ملك الجبة R. R. مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية المسلفن," المضغوطة البن نفاية فحم, vol. ,37 no. ,1 .2021

[26] D. A. Al-Ghouti, Mohammad A . Da'ana, ``Guidelines for the use . interpretation of adsorption isotherm models: A review," Journal of hazardous materials, vol. ,393 p. ,122383 .2020

[27] B. . L. F. . W.-H. . Y. Y. . X. S. . W. C. . R. T. P. . C. Y. He, Zhicai . Xiao, ``Single-junction polymer solar cells with high efficiency . photovoltage," Nature Photonics, vol. ,9 no. ,3 pp. ,179--174 .2015

[28] S.-M. Reddy, D Harikishore Kumar . Lee, ``Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal . dyes from aqueous solutions," Advances in colloid . interface science, vol. ,201 pp. ,93--68 .2013

[29] G. Y. . L. W.-H. . B. S. Kurniawan, Tonni Agustiono . Chan, ``Physico--chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals," Chemical engineering journal, vol. ,118 no. ,2-1 pp. ,98--83 .2006

[30] J. . A. M. K. . A. M. . A. C. . B. L. M. . B. D. H. . B. E. J. . B. K. . B. G. . o. Murray, Christopher JL . Abraham, ``The state of us health, :2010-1990 burden of diseases, injuries, . risk factors," Jama, vol. ,310 no. ,6 pp. ,606--591 .2013

[31] A. . A. L. C. . B. D. R. A. . M. S. S. . A. Z. Z. Fakhru'l-Razi, Ahmadun . Pendashteh, ``Review of technologies for oil . gas produced

water treatment," Journal of hazardous materials, vol. ,170 no. ,3-2 pp. ,551--530 .2009

[32] M. . J. S. . W. K. D. . E. T. . A. T. Maziak, Wasim . Jawad, ``Interventions for waterpipe smoking cessation," Cochrane Database of Systematic Reviews, no. ,7 .2015

[33] K. H. . C. R. . B. J. . C. A. J. . C. S.-A. . C. H. J. . D. J. R. J. . D. D. W. . D. J. . o. Calkins, Hugh . Kuck, 2012`` hrs/ehra/ecas expert consensus statement on catheter . surgical ablation of atrial fibrillation: recommendations for patient selection, procedural techniques, patient management . follow-up, definitions, endpoints, . research trial design: a report of the heart rhythm society (hrs) task force on catheter . surgical ablation of atrial fibrillation. developed in partnership with the european heart rhythm association (ehra), a registered branch of the european society of cardiology (esc) . the european cardiac arrhythmia society (ecas); . in collaboration with the american college of cardiology (acc), american heart association (aha), the asia pacfiic heart rhythm society (aphrs), . the society of thoracic surgeons (sts). endorsed by the governing bodies of the american college of cardiology foundation, the american heart association, the european cardiac arrhythmia society, the european heart rhythm association, the society of thoracic surgeons, the asia pacfiic heart rhythm society, . the heart rhythm society," Europace, vol. ,14 no. ,4 pp. ,606--528 .2012

[34] A. . T. F. . J.-Z. A. Shahedi, A . Darban, ``A review on industrial wastewater treatment via electrocoagulation processes," Current opinion in electrochemistry, vol. ,22 pp. ,169--154 .2020

[35] D. Ahluwalia, Sarabjeet Singh . Goyal, ``Microbial . plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater," Bioresource technology,

vol. ,98 no. ,12 pp. ,2257--2243 .2007

[36] A. Dąbrowski, ``Adsorption—from theory to practice," Advances in colloid . interface science, vol. ,93 no. ,3-1 pp. ,224--135 .2001

[37] Z. Soumia, ``Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'est-algérien. application à l'adsorption des colorants de tannerie," Ph.D. dissertation, GUELMA, .2015

[38] المستعملة المياه معالجة في القصب نبات استعمال ``اختبار ,بن صغير . عربي . نضال . ناصر (دراسة)," نظرية). 2021.

[39] ,سويدوفاء ليل الفيزيوكيميائي لماء الحنفية (الوادي) و كذا مياه معدنية تجارية و مقارنة النتائج بالأنظمة العالمية ,جامعة الشهيد حمة لخضر, .2021

[40] D. . D. R. Patil, PN . Sawant, ``Physico-chemical parameters for testing of water-a review," International journal of environmental sciences, vol. ,3 no. ,3 p. ,1194 .2012

[41] ,الجزائر القبة, جامعة . معالجتها و المياه تلوث ,السعيد الامين,بوشحدان محمد شنوقي .2006

[42] ,الجمهورية العربية السورية .مصادر تلوث مياه الجوفية ,هدى عساف محمد سعيد .2007

[43] ,عمان .تحليلها و المياه معالجة تكنولوجيا ,العكيدي حسن خالد حسن .2001

[44] A. Fadel, ``Etude et modélisation du traitement des eaux de surface par des procédés électromembranaires," Ph.D. dissertation, Université Ferhat Abbas, .2016

[45] ,العظيم عبد . مشتهى البحار علوم في ``محاضرات ,والمحيطات," .2013

[46] F. S. Carrivick, Jonathan L . Tweed, ``Proglacial lakes: character, behaviour . geological importance," Quaternary Science Reviews, vol. ,78 pp. ,52--34 .2013

[47] J. Q. . V. D.-J. Moel, Peter J . Verberk, Drinking water: principles . practices. World Scientfiic New Jersey, .2006

[48] نظرية." النشط-دراسة الفحم على الامتزاز تقنية بإستعمال الماء تلوث ``إزالة

[49] التنمية تحقيق و الصناعية بالمخلفات المياه تلوث مشكلة ``دارة ,كافي فريدة . ايمان بوشنقير التطبيق." و النظري بين المستدامة

[50] إزالة في وتطبيقه النخيل سعف من إنطلاقا منشط فحم ``تحضير ,عامر . بدر الدين . عثماني 2020. مائي," محلول من الميثيلين أزرق صبغة

[51] M. M. . P. S. . H. M. A. . P. G. J. . K.-A. Verones, Francesca . Hanafiah, ``Characterization factors for thermal pollution in freshwater aquatic environments," Environmental Science & Technology, vol. ,44 no. ,24 pp. ,9369--9364 .2010

[52] D. Caissie, ``The thermal regime of rivers: a review," Freshwater biology, vol. ,51 no. ,8 pp. ,1406--1389 .2006

[53] جامعة باجي مختار .الحماية القانونية للبيئة من التلوث في ضوء القانون الدولي الانساني ,نصرالله ,عنابة, .2011

[54] المستوى على الإشعاعي للتلوث البيئية ``المخاطر ,خولة . غرارة . جهيدة . حمايزية . مرامرية 2021. الدولي,"

[55] L. Järup, ``Hazards of heavy metal contamination," British medical bulletin, vol. ,68 no. ,1 pp. ,182--167 .2003

[56] C. . S. L. . T. F. . G. M. . C. C. Sprocati, Anna Rosa . Alisi, ``Investigating heavy metal resistance, bioaccumulation . metabolic profile of a metallophile microbial consortium native to an ab.oned mine," Science of the total environment, vol. ,366 no. ,3-2 pp. ,658--649 .2006

[57] على . رجاء عبد الواحد محمد . الإمام . شيماء فضل المولى عبد الفضيل الإمام . ادم . المنتجات في المستخدمة ``الإصباغ ,منيرة علوان حمد الله . مشرف-عبد المنعم صلاح الدين

جامعة السودان للعلوم ,Ph.D. dissertation الغذائية," للمواصفات مطابقتها ومدى المحلية والتكنلوجيا, .2014

[58] M. Q. . M.-H. C. Bensalah, N . Aflaro, ``Electrochemical treatment of synthetic wastewaters containing alphazurine a dye," Chemical Engineering Journal, vol. ,149 no. ,3-1 pp. ,352--348 .2009

[59] R. . D.-P. J. . V. A. . T. A. . K. M. R. . P. M. . d. V. M. . H. M. A. . S. R. C. Bleeker, Petra M . Mirabella, ``Improved herbivore resistance in cultivated tomato with the sesquiterpene biosynthetic pathway from a wild relative," Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. ,109 no. ,49 pp. 20 20--124 ,129 .2012

[60] M. . A. S. . N. F. . K. M. . K. Q. . M. M. Rafiq, Asma . Ikram, ``Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution," Journal of Industrial . Engineering Chemistry, vol. ,97 pp. ,128--111 .2021

[61] جامعة الشهيد حمه .معالجة المياه المستعملة باستعمال النباتات الصحراوية ,نادية,رمضاني لخضر, .2020

[62] H. . A. M. . K. F. . M. A. . A. A. . A. W. F. Rakass, Souad . Oudghiri Hassani, ``Molybdenum trioxide: efficient nanosorbent for removal of methylene blue dye from aqueous solutions," Molecules, vol. ,23 no. ,9 p. ,2295 .2018

[63] N. Ouikene, Samir . Chemeur, ``Etude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive," Ph.D. dissertation, UMMTO, .2015

[64] O. M. Faust, Samuel D . Aly, Adsorption processes for water treatment. Elsevier, .2013

[65] R. حقيق. ``إزالة الأصبغة الكاتيونية و الأنيونية من المحاليل المائية بواسطة الطين الطبيعي," .2021

[66] بن قدور مسعودة. بن درويش. ``دراسة امتزاز انتقائية الملوثات من العضوية المحاليل المائية (rsm)," السطوع استجابة باستعمال .2020

[67] A. P. Elabed, Anwar . Saoiabi, ``Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier: Application à l'élaboration du charbon actfi par activation chimique à l'acide phosphorique," .2007

[68] F. . L. P. . M. G. . S. K. S. Rouquerol, Jean . Rouquerol, Adsorption by powders . porous solids: principles, methodology . applications. Academic press, .2013

[69] A. . R. K. E. Djemai, Chahira . Boukrouk, ``Contribution à l'étude de l'élimination de polluants émergents de type pharmaceutiques par adsorption," Ph.D. dissertation, Université de Jijel, .2020

[70] D. Farida, ``Etude de l'adsorption de bleu de méthylène sur charbon brute préparé à partir des écorces de chêne."

[71] K. R. Boukhemkhem, Ali . Rida, ``Synthèse et caractérisation des matériaux modfiiés à partir du kaolin et de la bentonite pour l'élimination de quatre polluants organiques par adsorption et catalyse hétérogène," Ph.D. dissertation, .2018

[72] عمارة بن . زنيب . كشحة وصيف . حياة . حابي, ``Etude bibliographique sur la synthèse d'un composite a base hdl-charbon et leur application dans l'adsorption de micropolluants," .2021

[73] K. . S. S. MEFTAH, Lamya . SAHNOUN, ``Exploitation des propriétés adsorbantes de la vermiculite dans le domaine de traitement des eaux," Ph.D. dissertation, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila, .2019

[74] R. . R. مديحة. ,امتزاز`` الاصبغة من العضوية المحلول المائي الطين باستعمال والمنشط," المحلي .2020

[75] A. . o. Muneer, ``Study of removal malachite green dye from aqueous solution using snail shell powder as low-cost adsorbent," in IOP Conference Series: Materials Science . Engineering, vol. ,928 no. .5 IOP Publishing, ,2020 p. .052011

[76] المائية." المحاليل من العضوية وغير العضوية للملوثات المعدنية الأطيان إمتزاز وتحسين ``دراسة

[77] M. M. A. B. . Z. M. R. R. M. A. . M. M. F. . F. M. A. . B. R. Arffiin, Nurliyana . Abdullah, ``Review on adsorption of heavy metal in wastewater by using geopolymer," in MATEC Web of Conferences, vol. .97 EDP Sciences, ,2017 p. .01023

[78] R. Mebarki, Billal . Gomri, ``Etude des transferts de chaleur et de masse dans une machine frigorfiique à adsorption solaire," Ph.D. dissertation, قسنطينة. منتوري الإخوة جامعة

[79] F. Zahaf, ``Etude structurale des argiles modfiiées appliquées à l'adsorption des polluants," .2017

[80] N. Bouziane, ``Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actfi en poudre," .2007

[81] A. . Z. N. Rabia, A R . Ibrahim, ``Preparation . characterization of activated alumina," in E3S Web of Conferences, vol. .34 EDP Sciences, ,2018 p. .02052

[82] L. . A. M. . L.-C. J.-M. . D. P. Laoutid, Fouad . Bonnaud, ``New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to

nanocomposites," Materials science . engineering: R: Reports, vol. ,63 no. ,3 pp. ,125--100 .2009

[83] A. Ely, ``Synthése et propriétés de biosorbants á base d'argiles encapsulées dans des alginates: Application au traitement des eaux," Ph.D. dissertation, Limoges, .2010

[84] A. . S. A. K. . J. B. . S. A. B. H. Chakraborty, Rupa . Asthana, ``Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review," International Journal of Environmental Analytical Chemistry, vol. ,102 no. ,2 pp. ,379--342 .2022

[85] T. CHOUCHANE, ``Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques," Ph.D. dissertation, Université Badji Mokhtar de Annaba, .2010

[86] M. Bansal, Roop Ch. . Goyal, Activated carbon adsorption. CRC press, .2005

[87] E. G. Chester, Arthur W . Derouane, Zeolite characterization . catalysis. Springer, ,2009 vol. .360

[88] N. . O. K. Niwa, Miki . Katada, Characterization . design of zeolite catalysts: solid acidity, shape selectivity . loading properties. Springer Science & Business Media, ,2010 vol. .141

[89] Y. . L. C. . L. C. Tsai, WT . Chang, ``Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth," Applied Clay Science, vol. ,29 no. ,2 pp. ,154--149 .2005

[90] H. Yuh-Shan, ``Citation review of lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions," Scientometrics, vol. ,59 no. ,1 pp. ,177--171 .2004

[91] A. Wang, Li . Wang, ``Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto surfactant-modfiied montmorillonite," Journal of hazardous materials, vol. ,160 no. ,1 pp. ,180--173 .2008

[92] N. K. A. Derbal, ``Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels," .2017

[93] N. Sedira, ``Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actfi issu de noyaux de dattes," Ph.D. dissertation, University of Souk Ahras, .2013

[94] B. H. Foo, Keng Yuen . Hameed, ``Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," Chemical engineering journal, vol. ,156 no. ,1 pp. ,10--2 .2010

[95] J.-P. . C. L. . S. S. . B. V. . K. M. Limousin, G . Gaudet, ``Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling . measurement," Applied geochemistry, vol. ,22 no. ,2 pp. ,275--249 .2007

[96] N. P. Swenson, Hans . Stadie, ``Langmuir's theory of adsorption: A centennial review," Langmuir, vol. ,35 no. ,16 pp. ,5426--5409 .2019

[97] Q. . D. J. . C. X. . X. J. Sun, Youbao . Fang, ``Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modfiied with fe (iii)," Desalination, vol. ,277 no. ,3-1 pp. ,127--121 .2011

[98] الصغيرة التجمعات في المياه لتنقية بسيطة تقنية دراسة في ``مساهمة ,بدور منير إلهام طبيعية," مواد باستخدام المعزولة والمناطق Tishreen University Journal-Engineering Sciences Series,, vol. ,41 no. ,3 .2019

[99] J. Guo, Xuan . Wang, ``Comparison of linearization methods for modeling the langmuir adsorption isotherm," Journal of Molecular Liquids, vol. ,296 p. ,111850 .2019

[100] A. N. . W. D. Ayawei, Nimibofa . Ebelegi, ``Modelling . interpretation of adsorption isotherms," Journal of chemistry, vol. ,2017 .2017

[101] A. . Q. E. Aresta, Michele . Dibenedetto, ``State of the art . perspectives in catalytic processes for co2 conversion into chemicals . fuels: The distinctive contribution of chemical catalysis . biotechnology," Journal of Catalysis, vol. ,343 pp. ,45--2 .2016

[102] A. . O. A. . D. O. Dada, AO . Olalekan, ``Langmuir, freundlich, temkin . dubinin--radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of zn2+ unto phosphoric acid modfiied rice husk," IOSR Journal of applied chemistry, vol. ,3 no. ,1 pp. ,45--38 .2012

[103] N. . G. S. A. . H. A. . P. S. Shahbeig, Hossein . Bagheri, ``A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon," World Journal of Modelling . Simulation, vol. ,9 no. ,4 pp. -243 ,254- .2013

[104] N. Farouq, Rania . Yousef, ``Equilibrium . kinetics studies of adsorption of copper (ii) ions on natural biosorbent," International Journal of Chemical Engineering . Applications, vol. ,6 no. ,5 p. ,319 .2015

[105] A. T. . W. D. . D. E. D. Ayawei, Nimibofa . Ekubo, ``Adsorption of congo red by ni/al-co3: equilibrium, thermodynamic . kinetic studies," Oriental Journal of Chemistry, vol. ,31 no. ,3 p. ,1307 .2015

[106] H. Gholitabar, Soheila . Tahermansouri, ``Kinetic . multi-parameter isotherm studies of picric acid removal from aqueous solutions by

carboxylated multi-walled carbon nanotubes in the presence ، absence of ultrasound," Carbon letters, vol. ,22 pp. ,24--14 .2017

[107] P. ، F. X. ، o. Sampranpiboon, Panida ، Charnkeitkong, ``Equilibrium isotherm models for adsorption of zinc (ii) ion from aqueous solution on pulp waste," WSEAS Transactions on Environment ، Development, vol. ,10 pp. ,47--35 .2014

[108] Z. ، F. R. ، F. N. E. Saadi, Reyhaneh ، Saadi, ``Monolayer ، multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media," Korean Journal of Chemical Engineering, vol. ,32 no. ,5 pp. ,799--787 .2015

[109] Z. J. Behbahani, T Jafari ، Behbahani, ``A new study on asphaltene adsorption in porous media," Petroleum ، Coal, vol. ,56 no. ,5 pp. --459 .466

[110] C. Padder, MS ، Majunder, ``Studies on removal of as (ii) ، s (v) onto gac," MnFe, 804 Composite: Isotherm Studies ، Error Analysis, .2012

[111] r. ، D. H. ، P. J. C. Soto, María Luisa ، Moure, ``Recovery, concentration ، purfiication of phenolic compounds by adsorption: A review," Journal of Food Engineering, vol. ,105 no. ,1 pp. ,27--1 .2011

[112] A. N. ، S. J. ، J. Y.-H. ، I. N. ، I. S. Febrianto, Jonathan ، Kosasih, ``Equilibrium ، kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies," Journal of hazardous materials, vol. ,162 no. ,3-2 pp. ,645--616 .2009

[113] T. J. Brouers, F ، Al-Musawi, ``On the optimal use of isotherm models for the characterization of biosorption of lead onto algae," Journal of Molecular Liquids, vol. ,212 pp. ,51--46 .2015

[114] X. Liu, Junsheng . Wang, ``Novel silica-based hybrid adsorbents: lead (ii) adsorption isotherms," The Scientfiic World Journal, vol. ,2013 .2013

[115] K. . Q.-Z. I. . C.-G. I. . A.-C. V. Espinoza-Sanchez, Martha A . Arevalo-Nino, ``Cr (vi) adsorption from aqueous solution by fungal bioremediation based using rhizopus sp." Journal of Environmental Management, vol. ,251 p. ,109595 .2019

[116] D. . M. r. Neag, Emilia . Malschi, ``Isotherm . kinetic modelling of toluidine blue (tb) removal from aqueous solution using lemna minor," International journal of phytoremediation, vol. ,20 no. ,10 pp. --1049 ,1054 .2018

[117] N. . N. M. G. . S. N. Rangabhashiyam, S . Anu, ``Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts," Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. ,2 no. ,1 pp. ,414--398 .2014

[118] V. . P. M. . B. R. Alberti, Giancarla . Amendola, ``Beyond the synthesis of novel solid phases: review on modelling of sorption phenomena," Coordination Chemistry Reviews, vol. ,256 no. ,2-1 pp. ,45--28 .2012

[119] Z. Hu, Qili . Zhang, ``Application of dubinin--radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis," Journal of Molecular Liquids, vol. ,277 pp. ,648--646 .2019

[120] S. . M. R. . A. M. . G. V. K. Kaur, Sumanjit . Rani, ``Synthesis . adsorption properties of mesoporous material for the removal of dye safranin: kinetics, equilibrium, . thermodynamics," Journal of Industrial . Engineering Chemistry, vol. ,22 pp. ,27--19 .2015

[121] V. V. Senichev, Valery YU . Tereshatov, ``Simple solvent characteristics," in H.book of Solvents. Elsevier, ,2014 pp. .149--117

[122] J. . O. A. A. . D. F. . L. A. . O.-A. . D. O. Dada, Adewumi O . Ojediran, ``Modeling of biosorption of pb (ii) . zn (ii) ions onto pamrh: Langmuir, freundlich, temkin, dubinin-raduskevich, jovanovic, flory-huggins, fowler-guggenheim . kiselev comparative isotherm studies," International Journal of Mechanical Engineering . Technology (IJMET), vol. ,10 no. ,2 pp. ,1058--1048 .2019

[123] A. I. Jnr, M Horsfall . Spffi, ``Equilibrium sorption study of al3+, co2+ . ag+ in aqueous solutions by fluted pumpkin (teflairia occidentalis hook f) waste biomass," Acta Chim. Slov, vol. ,52 pp. ,181--174 .2005

[124] E. . P. M. Mobasherpour, I . Salahi, ``Comparative of the removal of pb2+, cd2+ . ni2+ by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study," Arabian Journal of Chemistry, vol. ,5 no. ,4 pp. ,446--439 .2012

[125] O. N. Çoruh, Semra . Ergun, ``Ni2+ removal from aqueous solutions using conditioned clinoptilolites: Kinetic . isotherm studies," Environmental Progress & Sustainable Energy: An Official Publication of the American Institute of Chemical Engineers, vol. ,28 no. ,1 pp. --162 ,172 .2009

[126] T. S. . H. E. Z. Ibrahim, Hanan S . Jamil, ``Application of zeolite prepared from egyptian kaolin for the removal of heavy metals: Ii. isotherm models," Journal of Hazardous materials, vol. ,182 no. ,3-1 pp. --842 ,847 .2010

[127] A. . C. Y. . T. W. . o. AMMOU, Houriya . ARAB, ``Étude expérimentale de l'élimination du polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels," Ph.D. dissertation, Université Ahmed DRAIA-Adrar, .2021

[128] F. Al Mardini, ``Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actfi en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles," Université de Poitiers (France), .2008

[129] M. Amourache, ``Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, claviceps purpurea hébergé par elytrigia repens l: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études." Ph.D. dissertation, .2019

[130] A. . E. K. M. . T. S. . M. M. . L. E. . B. M. Aarfane, A . Salhi, ``Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants red195 et bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (kinetic . thermodynamic study of the adsorption of red195 . methylene blue dyes on fly ash . bottom ash in aqueous medium)," Journal of Materials . Environmental Science, vol. ,5 no. ,6 pp. ,1939--1927 .2014

[131] S. Saha, Papita . Chowdhury, ``Insight into adsorption thermodynamics," Thermodynamics, vol. ,16 pp. ,364--349 .2011

[132] A. K. Ghosal, Partha S . Gupta, ``Determination of thermodynamic parameters from langmuir isotherm constant-revisited," Journal of Molecular Liquids, vol. ,225 pp. ,146--137 .2017

[133] A. H. . I. K. . R. R. . A. Z. A. Abd Malek, Nurul Najwa . Jawad, ``Fly ash modfiied magnetic chitosan-polyvinyl alcohol blend for reactive orange 16 dye removal: Adsorption parametric optimization," International journal of biological macromolecules, vol. ,189 pp. ,476--464 .2021

[134] V. . o. Kumar, ``Adsorption kinetics . isotherms for the removal of rhodamine b dye . pb+ 2 ions from aqueous solutions by a hybrid ion-

exchanger," Arabian Journal of Chemistry, vol. ,12 no. ,3 pp. ,329--316 .2019

[135] F. . O. E. Dada, Adewumi O . Adekola, ``A novel zerovalent manganese for removal of copper ions: synthesis, characterization . adsorption studies," Applied Water Science, vol. ,7 no. ,3 pp. ,1427--1409 .2017

[136] D. . J. A. H. . A. A. S. . A.-K. A. A. . A. Z. A. Reghioua, Abdallah . Barkat, ``Parametric optimization by box--behnken design for synthesis of magnetic chitosan-benzil/zno/fe3o4 nanocomposite . textile dye removal," Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. ,9 no. ,3 p. ,105166 .2021

[137] M. . B. M. O. . R. A. . S. M. Zeghoud, Laid . Gouamid, ``Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions using two dffierent parts of palm tree: palm frond base . palm leaflets," Water, Air, & Soil Pollution, vol. ,230 no. ,8 pp. ,9--1 .2019

[138] O. N. . O. O. C. . J. N.-B. Elijah, Onu Chijioke . Collins, ``Application of modfiied agricultural waste in the adsorption of bromocresol green dye," Asian Journal of Chemical Science, vol. ,7 no. ,1 pp. ,24--15 .2020

[139] A. O. Al-Ghouti, Mohammad A . Sweleh, ``Optimizing textile dye removal by activated carbon prepared from olive stones," Environmental Technology & Innovation, vol. ,16 p. ,100488 .2019

[140] H. . H. Y. . Y. S. . Y. J. Zhou, Lu . Zhou, ``Adsorption removal of cationic dyes from aqueous solutions using ceramic adsorbents prepared from industrial waste coal gangue," Journal of environmental management, vol. ,234 pp. ,252--245 .2019

[141] H. Patel, ``Batch . continuous fixed bed adsorption of heavy metals removal using activated charcoal from neem (azadirachta indica) leaf powder," Scientfiic Reports, vol. ,10 no. ,1 pp. ,12--1 .2020

[142] M. Abbas, ``Modeling of adsorption isotherms of heavy metals onto apricot stone activated carbon: Two-parameter models . equations allowing determination of thermodynamic parameters," Materials Today: Proceedings, vol. ,43 pp. ,3364--3359 .2021

[143] A. . M. G. . A. B. . R.-A. . K.-S. H. . F. M. . M. M. Alahabadi, Ahmad . Hosseini-B.egharaei, ``Comparing adsorption properties of nh4cl-modfiied activated carbon towards chlortetracycline antibiotic with those of commercial activated carbon," Journal of Molecular Liquids, vol. ,232 pp. ,381--367 .2017

[144] E. . D. J. . B. A. . J. A. . S. G. . G. M. . S. K. . T.-A. M. Abidi, Nejib . Errais, ``Treatment of dye-containing effluent by natural clay," Journal of cleaner production, vol. ,86 pp. ,440--432 .2015

[145] A. . A. E. . A. O. . o. Ogunmodede, OT . Ojo, ``Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by mixture of kaolin . bentonite clay: Characteristics, isotherm, kinetic . thermodynamic studies," Iranica Journal of Energy . Environment, vol. ,6 no. ,2 pp. ,153--147 .2015

[146] S. . W. L. . L. R. . S. W. . H. D. Lyu, Fei . Niu, ``Efficient removal of pb (ii) ions from aqueous solution by modfiied red mud," Journal of Hazardous Materials, vol. ,406 p. ,124678 .2021

[147] M. . R. B. Deihimi, Nazanin . Irannajad, ``Equilibrium . kinetic studies of ferricyanide adsorption from aqueous solution by activated red mud," Journal of environmental management, vol. ,227 pp. ,285--277 .2018

[148] S. A. . A. I. Khan, Tabrez A . Chaudhry, ``Equilibrium uptake, isotherm . kinetic studies of cd (ii) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution," Journal of Molecular Liquids, vol. ,202 pp. -165 ,175- .2015

[149] J. . K. S. . I. I. S. . B. A. Maged, Ali . Iqbal, ``Tuning tetracycline removal from aqueous solution onto activated :2 1 layered clay mineral: characterization, sorption . mechanistic studies," Journal of hazardous materials, vol. ,384 p. ,121320 .2020