



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة الشهيد حمزة لخضر الوادي  
كلية التكنولوجيا



مذكرة مقدمة لنيل شهادة:  
ماستر أكاديمي  
ميدان : علوم وتكنولوجيا  
شعبة : هندسة طرائق  
التخصص: هندسة كيميائية  
من تقديم:  
خلفاوي ريم  
بسرياتي رحاب  
بكيشة رقية  
بعنوان

تحضير و تعزيز مادة حيوية  
لازالة الصبغة الايونية

تمت مناقشة المذكرة في: 2022/06/15

أمام اللجنة المكونة من الأساتذة:

جامعة الوادي.	رئيسا	د. بن عمر محمد العربي
جامعة الوادي.	مناقشا	د. زغود العيد
جامعة الوادي.	مؤطرا	د. رغبوة عبد الله

2022/2021

# شكره وقتك

الحمد لله عز وجل الذي وفقنا في اتمام

هذا البحث العلمي والذي الهمنا الصحة والعافية

والعزيمة، فالحمد لله حمدا كثيرا،

نتقدم بجزيل الشكر والتقدير الى الاستاذ

الدكتور المشرف **رغوية عبد الله** على كل

ما قدمه لنا من توجيهات ومعلومات قيمة

ساهمت في اطراء موضوع دراستنا من جوانبها

المختلفة كما نتقدم بجزيل الشكر الى اعضاء لجنة

المناقشة الموقره دون نسيان مديري وعمال

مستشفى بن عمر الجيلاني بولاية الوادي ، ولا

ننسى تقديم الشكر الجزيل لكل الاساتذة

المحترمين والاستاذات بجامعة الشهيد حمه

لخضر ، نقول لكم شكرا جزيلا على كل مجهوداتكم.

# إهداء

أيام مضت من عمرنا بدأنها بخطوة وها نحن اليوم نقطف ثمار مسيرة أعوام  
كانهدفنا فيها واضح وكنا نسعى في كل يوم لتحقيقه والوصول اليه مهما كان  
صعب وها نحن وصلنا وبيدينا شعلة علم وسنحرص عليها كل الحرص حتى  
لا تنطفئ وشكرا لله أولا وأخيرا على أن وفقنا وساعدنا على ذلك .

إلى من أشعل لي أول شمعة، إلى عبق طفولتي، إلى دفء حياتي، وأريج شبابي،  
إلى الملجئي وملاذي، إلى من تحمل كل لحظه ألم في حياتي وحولها إلى لحظات  
فرح، إلى من حماني من حر الصيف بورود من أزهار الربيع، إلى حبيبي وروح

قلبي إلى أبي العزيز: **السعيد**

وإلى من ساندتني يوم ضعفي، إلى حبيبتي التي شاركتني همي وحزني، إلى من  
ذرفت الدموع من أجلي، إلى من سقتني الحب في صغري حتى أرتوت منه عروق  
جسدي، إلى من ارتحلت لها روحي لتعانق روحها العذبة وتتصاغر أمام

صفائها، إلى أمي الغالية: **نصيرة**

إلى من حبهم يجري في عروقي و يلهج بذكراهم فؤادي الى أخواي : **سالم و**

**محمد الأمين و أخواتي: منية , سليمة , ابتسام , شافية** رعاهم الله

إلى جدي وجدتي و كل من تجمعني معهم صلة الرحم  
والقراة

إلى التي فارقتنا في هذه الحياة ومازالت روحها

حاضرة فينا صاحبة القلب الطيب **عمتي مسعودة**

رحمها الله وغفر لها

الى كل من نساهم قلمي و لم ينساهم قلبي

بِسْمِ خَلْفَاوَيْ

خريجة 2022

# إِهْدَاء

أيام مضت من عمرنا بدأناها بخطوة وها نحن اليوم نقطف ثمار مسيرة اعوام  
كان هدفنا فيها واضحاً وكنا نسعى في كل يوم لتحقيقه والوصول اليه مهما  
كان صعباً وها نحن وصلنا وبيدينا شعلة علم وسنحرص عليها كل الحرص  
حتى لا تنطفئ وشكراً لله اولاً واخيراً على ان وفقنا وساعدنا على ذلك.  
الى من أشعل لي أول شمعة، إلى عقب طفولتي، إلى دفء حياتي، وأريج شبابي،  
إلى ملجئي وملاذي، إلى من تحمل كل لحظه ألم في حياتي وحولها إلى  
لحظات فرح، إلى حبيبي وروح قلبي إلى أبي محمد نجيب  
وإلى من ساندتني يوم ضعفي، إلى حبيبتي التي شاركتني همي وحزني، إلى من  
ذرفت الدموع من أجلي، إلى من سقتني الحب في صغري حتى أرتوت منه  
عروق جسدي، إلى أمي عرعار راضية  
إلى صاحب التميّز والأفكار النيّرة، أزكى التحيّات وأجملها وأنداها وأطيبها،  
أرسلها لك بكلّ ودّ وحبّ وإخلاص، تعجز الحروف أن تكتب ما يحمل قلبي من  
تقدير واحترام، الى عمي ابراهيم

الى من حبهم يجري في عروقي و يلهج بذكراهم  
فؤادي الى اخي حمزة و اخوتي دعاء و غفران  
و اخلاص و سجود رعاهم الله.

إلى جدي و جدتي و كل عائلتي إلى  
الأقارب قلباً ودمًا ووفاء

إلى رفقاء الدرب أشكرهم على وجودهم  
في حياتي وتشجيعي دائماً ودفعي نحو الأمام  
لا سيما في تلك اللحظات التي كدت أركن  
فيها لليأس والاستسلام.

الى كل من نساهم قلبي و لم ينساهم قلبي

بسر يا زينة ر حجاب

خريجة 2022



# إهداء

أيام مضت من عمرنا بدأناها بخطوة وها نحن اليوم نقطف ثمار مسيرة أعوام  
كان هدفنا فيها واضح وكنا نسعى في كل يوم لتحقيقه والوصول اليه مهما  
كان صعب وها نحن وصلنا وبيدينا شعلة علم وسنحرص عليها كل الحرص  
حتى لا تنطفئ

وشكرا لله أولا وأخيرا على أن وفقنا وساعدنا على ذلك .إلى من أشعل لي أول  
شمعة، إلى عقب طفولتي، إلى دفء حياتي، وأريج شبابي، إلى ملجئي وملاذي،  
إلى من تحمل كل لحظه ألم في حياتي وحولها إلى لحظات فرح، إلى من حماني  
من حر الصيف بورود من أزهار الربيع، إلى حبيبي وروح قلبي إلى أبي العزيز :

## بوبكر


وإلى من ساندتني يوم ضعفي، إلى حبيبتني التي شاركتني همي وحزني، إلى من  
ذرفت الدموع من أجلي، إلى من سقتني الحب في صغري حتى أرتوت منه  
عروق جسدي، إلى من ارتحلت لها روحي لتعانق روحها العذبة وتتصاغر أمام

صفائها، إلى أمي الغالية : **مسعودة**

إلى صاحبنا التميّز والأفكار النيّرة، أذكى التحيّات وأجملها وأنداها وأطيبها،  
أرسلها لكما بكل ود وحب وإخلاص، تعجز الحروف أن تكتب ما يحمل قلبي  
من تقدير واحترام، الى زوجي العزيز : **جباري** و إبنني الغالي **محمد العيد**  
إلى من حبهم يجري في عروقي و يلهج بذكراهم فؤادي الى أخي و أختوتي  
رعاهم الله.

إلى جدي وجدتي و كل من تجمعني معهم صلة الرحم والقربة

إلى رفقاء الدرب أشكرهم على وجودهم في حياتي  
وتشجيعي دائما ودفعي نحو الأمام لا سيما في تلك  
اللحظات التي كدت أركن فيها لليأس والاستسلام.  
الى كل من نساهم قلبي و لم ينساهم قلبي

 **بمبشرة رقبة**

خريجة 2022

## الملخص:

إن التوسع الكبير في استخدام الأصباغ زاد من تواجدها مع المخلفات الصناعية المائية المطروحة في البيئة والتي تسبب في مشكلة تلوث المياه، فقد أصبحت عملية إزالتها بأقل تكلفة محط اهتمام الكثير من الباحثين، مما دفع إلى محاولة استغلال البقايا العضوية وتحويلها إلى مواد حيوية لغرض معالجة المياه الملوثة.

ومن خلال عملنا هذا تم استخدام تقنية الامتزاز مميزة كبيرة مقارنة بعمليات معالجة المياه التقليدية لإزالة الملوثات، حيث اعتمدت على المادة المازة والممتزة لبلوغ أقصى قدرة لامتزاز الجزيئات الملوثة المنحلة في الماء. تم إقتباس بعض المقالات ودراسة النتائج المتحصل عليها سابقا في دراسة نماذج ايزوتارم الامتزاز وحركية الامتزاز والدراسة الترموديناميكية خلال العملية اعتمادا على معامل الارتباط لكل منهم يتم تمييز النموذج المناسب في كل دراسة.

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز، الأصباغ، الملوثات، الماز.

### Abstract

The great expansion in the use of dyes has increased their presence with industrial water waste in the environment, which causes the problem of water pollution. The process of removing them at the lowest cost has become the focus of many researchers, prompting them to try to exploit the organic residues and turn them into vital materials for the purpose of treating polluted water. .

Through our work, the adsorption technology was used as a great advantage compared to the traditional water treatment processes to remove pollutants, as it relied on the adsorbent and the adsorbent to reach the maximum ability to adsorb the polluted particles dissolved in the water. Some articles were cited and the results obtained previously in the study of isotarms adsorption models, adsorption kinetics and thermodynamic studies during the process, depending on the correlation coefficient of each of them, the appropriate model is distinguished in each study.

**Key words:** adsorption, dyes, pollutants, adsorbent.

# المحتويات

i	شكر و تقدير
iv	الاهداء
vi	الملخص
ix	قائمة الجداول
xi	قائمة الاشكال
xii	قائمة الرموز والاختصارات
1	الفصل الأول
1	1.I مقدمة: .....
4	1.1.I إشكالية البحث: .....
5	2.1.I أهمية البحث: .....
6	3.1.I الهدف: .....
7	4.1.I تقسيم البحث: .....
9	الفصل الثاني
9	2.II عموميات عن الملوثات: .....
9	1.2.II مفهوم تلوث المياه .....

9	مصادر تلوث المياه:	2.2.II
9	أنواع الملوثات	3.2.II
11	الأصبغ	4.2.II
12	تصنيف الأصبغ:	5.2.II
14	أهم التقنيات الشائعة لإزالة الملوثات :	6.2.II
16	أهمية الإمتزاز:	7.2.II
17	أنواع الإمتزاز:	8.2.II
19	المقارنة بين الإمتزاز الفيزيائي والإمتزاز الكيميائي:	9.2.II
20	تأثير درجة الحرارة على نوعي الإمتزاز:	10.2.II
20	العوامل المؤثرة على الإمتزاز:	11.2.II
22	آلية الإمتزاز:	12.2.II
23	إيزوثيرمات الإمتزاز:	13.2.II
25	سعة الإمتزاز:	14.2.II
25	طبيعة الماز و الممتز:	15.2.II
26	نماذج الايزوتارم:	16.2.II

### الفصل الثالث

32	مقدمة	3.III
32	التجربة الاولى: (امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق وأيونات النحاس (II) على البنتنونايت المعدل ب: EDTA الدراسات المتوازنة والحركية والديناميكية الحرارية)	1.3.III
33	التجربة الثانية: (قدرة قشر الموز على إزالة صبغة الكونغو الحمراء من المحلول المائي: دراسات تساوي الحرارة وعلم الحركة والديناميكا الحرارية)	2.3.III
40	التجربة الثالثة: (امتزاز صبغة النسيج (البيراترين الزرقاء) من محاليلها المائية بواسطة طين الإيليت-كاولين الطبيعي: الوادي)	3.3.III
44		

46	4.3.III التجربة الرابعة : ( امتزاز صبغة البلورة البنفسجية من محاليلها المائية بواسطة أطيان الايليت بطريقة الدفعات والعمود: الوادي ) . . . . .
53	5.3.III التجربة الخامسة: ( إمتزاز صبغة النسيج (بيز اثرين-الازرق) من محاليلها المائية بواسطة طين الخام والمنشط لمنطقة سيدي راشد الوادي: دراسة حركية وتر موديناميكية ) . . . . .
57	6.3.III التجربة السادسة: ( إزالة الاصبغة الكاتيونية من المحاليل المائية بواسطة الطين الطبيعي والطين المحسن ) . . . . .
61	7.3.III التجربة السابعة: (تطبيق أغشية الشيتوزان لإزالة صبغات الطعام من المحاليل المائية عن طريق الامتزاز) . . . . .
65	8.3.III التجربة الثامنة: (الشيتوزان المغناطيسي - الجلوتارالدهيد / أكسيد الزنك / مركب النانو: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> آلية التحسين والامتصاص لإزالة صبغة ريمازول الرائحة الزرقاء R ) . . . . .
73	9.3.III التجربة التاسعة : ( إزالة الصبغة الخضراء الرائحة من الماء عن طريق تعديل بامبوسا تولدا: دراسة تساوي درجة حرارة الامتزاز والحركية والديناميكا الحرارية) . . . . .
80	4.III الخاتمة العامة : . . . . .
81	المصادر

# قائمة الجداول

- 19 1.II مقارنة بين الامتزاز الفيزيائي و الامتزاز الكيميائي
- 36 2.III قيم نماذج ايزوتارم الامتزاز لإمتصاص صبغة MB و Cu (II)
- 37 3.III قيم النموذج الحركي لإمتزاز MB و Cu (II)
- 39 4.III معلمات الديناميكا الحرارية لامتزاز MB و Cu (II)
- 41 5.III معلمات نموذج متساوي الحرارة لإمتزاز CR على قشور الموز
- 42 6.III المعلمات الحركية لامتزاز CR على قشر الموز
- 43 7.III المعلمات الديناميكية الحرارية لامتزاز CR على قشر الموز
- 45 8.III قيم ثوابت نموذج الدرجة الأولى والثانية لمحلول صبغة bezathren-blue على سطح طين الإيليت -كاولين الخام
- 46 9.III قيم ثوابت Langmuir و Freundlich لصبغة Bezathren-blue على سطح طين الإيليت -كاولين الخام
- 48 10.III مقارنة قدرة امتزاز صبغة RR120 بواسطة مواد مازة مختلفة
- 51 11.III قيم ثوابت لانغميرو فراندليش لصبغة violet crystal
- 52 12.III قيم ثوابت نموذج الدرجة الأولى و الثانية
- 54 13.III مقارنة قدرة امتزاز صبغة RR120 بواسطة مواد مازة مختلفة
- 54 14.III قيم الدوال الترموديناميكية لمحلول صبغة bezathren-blue على سطح الإيليت-كاولين الخام و المنشط
- 55 15.III قيم ثوابت نموذج شبه الدرجة الأولى والثانية لمحلول صبغة bezathren-blue على سطح طين الإيليت -كاولين الخام و المنشط
- 58 16.III نتائج ايزوتارم الامتزاز للصبغة على الطين الخام

---

60	17.III نتائج معاملات الترموديناميكية للطين الخام
67	18.III نتائج إيزوتارم الإمتزاز للصبغة على الطين الخام
68	19.III مقارنة qmax لصبغ RBBR بواسطة الممتزات المختلفة
70	20.III المعلمات الحركية لامتزاز RBBR بواسطة Cs-Bz/ZnO-25/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
72	21.III المعلمات الديناميكية الحرارية لإمتصاص صبغة RBBR على Cs-Bz/ZnO- Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /25
77	22.III معلمات متساوية الامتزاز للصبغة الخضراء الرائعة على HABT و NCBT و DBT
78	23.III حركية الامتزاز معلمات بريلياننت جرين صبغ على HABT و NCBT و DBT

# قائمة الأشكال

18	1.II الامتزاز الفيزيائي
18	2.II الامتزاز الكيميائي
19	3.II حدوث التفاعل الفيزيائي و الكيميائي على السطح
20	4.II تحول الإمتزاز الفيزيائي إلى الإمتزاز الكيميائي بفعل زيادة درجة الحرارة
24	5.II أصناف إيزوثيرمات الإمتزاز حسب تصنيف Giles
47	6.III تأثير درجة الحرارة على عملية إمتزاز صبغة violet Crystal
49	7.III إيزوثرام إمتزاز صبغة violet Crystal على سطح طين الإيليت
50	8.III مستقيم لانكماير لإمتزاز صبغة violet Crystal على سطح طين الإيليت
50	9.III مستقيم فرندلش لإمتزاز صبغة violet Crystal على سطح طين الإيليت
51	10.III نموذج شبه الرتبة الأولى
52	11.III نموذج شبه الرتبة الثانية
57	12.III إيزوثرام الإمتزاز لصبغة MB على الطين الخام
60	13.III ترموديناميكية إمتزاز صبغة MB على الطين الخام
67	14.III متساوي الإمتزاز لصبغة RBBR بواسطة Cs-Bz/ZnO-25/Fe3O4
71	15.III ترموديناميكية إمتزاز صبغة MB على الطين الخام
72	16.III صبغ الإمتزاز لمؤامرة van't Hoff بواسطة Cs-Bz/ZnO-25/Fe3O4
	17.III دراسة متساوية الحرارة NCBT و b دراسة درجة الحرارة HABT و c دراسة
76	درجة الحرارة DBT

## قائمة الرموز و الإختصارات

ثابت سرعة الاهتزاز	$K_d$
التغير في الطاقة الحرة ( $KJ/mol$ )	$\Delta G^\circ$
التغير في الأنتروپيا ( $KJ/mol.k$ )	$\Delta S^\circ$
كمية الإمتزاز العظمى عند الإتران ( $mg/g$ )	$q_{max}$
التغير في الأنتالبي ( $KJ/mol$ )	$\Delta H^\circ$
مسحوق الرماد المتطاير	$FA$
ثابت لانغمير	$K_L$
كمية التركيز عند الإتران بالوحدة ( $mg/l$ )	$C_e$
صبغة R Blue Brilliant Remazol	$RBRR$
قدرة الامتزاز عند التوازن ( $mg/g$ )	$q_e$
كمية الصبغة الممتصة لكل وحدة من الممتزات ( $mg/g$ )	$q_t$
معامل الارتباط	$R^2$
ثابت لانغمير ( $L/mg$ )	$K_L$
ثابت فراندليش	$K_f$
ثابت تمكين	$K_T$
التركيز الإبتدائي ( $mg/L$ )	$C_0$
تركيز التوازن ( $mg/L$ )	$C_e$
الدرجة الأولى الزائفة	$PFO$
الدرجة الثانية الزائفة	$PSO$

# الفصل الأول

## 1.I مقدمة:

بسم الله الرحمن الرحيم

## ( وجعلنا من الماء كل شيء حي ) سورة الانبياء (الآية-30)

يعتبر الماء أهم عنصر للحفاظ على بقاء الجنس البشري و النظم البيئية في الحياة [1]. فهو المركب الأساسي في كل خلية حية وبدونه لا يمكن العيش، و يتم استخدامه في مجالات عديدة في الحياة اليومية نذكر منها الشرب, الري, توليد الطاقة الكهربائية... الخ. الا أنه يمكن أن يشكل خطرا على صحة الانسان عندما يتعرض للتلوث يصبح في هذه الحالة وسيلة لنقل الأمراض, لذلك فان رقابة صحة وسلامة المياه تفوق في أهميتها رقابة صحة وسلامة الأغذية, نظرا للاستهلاك اليومي الواسع, فمن بين مظاهر التلوث هناك تلوث هوائي وتلوث مائي. فإن تلوث الماء من أوائل الموضوعات التي اهتم بها العلماء والمختصون في مجال التلوث, وليس من الغريب إذن أن يكون حجم الدراسات التي تناولت هذا الموضوع أكبر بكثير من تلك التي تناولت باقي فروع التلوث [2].

وقد بدأ الاهتمام في دراسة السلوك البيئي للاصباغ بصورة فعلية بعد توارد الانباء حول احتمالية هذه المواد وخطورتها [3]. تزايد هذا الاهتمام بعد ادراك حقيقة ان الكثير من المواد الاولية المستخدمة في تحضير هذه الاصباغ هي اصلاً من العوامل المسببة لأمراض السرطانية مثل البنزيدين والانلين وغيرها من المركبات الامينية والتلوينات التي يمكن ان يعاد تشكيلها كنتيجة لبعض التفاعلات الحيوية او نتيجة تحلل هذه الاصباغ [4]. وبالتالي فزيادة وجودها في مياه الصرف هو امر غير مرغوب فيه وغير مرخص لذلك يفضل ازالة هذه المواد من المياه قبل دفعها الى البيئة ليس فقط لاسباب جمالية البيئة وانما لسمية هذه الاصباغ وتأثيراتها الطويلة الامد على البيئة والانسان [5].

وتعد الاصباغ من بين المواد العضوية المتعددة الملوثة للمصادر المائية ويعود السبب في ذلك الى استخدامها الواسع في الصناعات المتنوعة [6], فهي تستخدم في الصناعات النسيجية وفي الطباعة وفي الوان التصوير الفوتوغرافي بالاضافة الى مستحضرات التجميل والبلاستيك كما يمكن استخدامها في مجالات واسعة اخرى لا مجال لحصرها هنا [7]. وينتج من هذه الاصباغ سنويا ما يقارب 700000 طن سنويا يتم ترك من السائلة أثناء عملية الصباغة مما تسبب في تلوث المياه يستعمل في تحضيرها العديد من المركبات المختلفة التي يعتبر سلوكها البيئي غير معروف [8, 9].

من بين التقنيات التي استخدمت لمعالجة هذه المشكلة التخثر [10], التبادل الأيوني , الترشيح الغشائي [11], الترسيب الكيميائي , الطرق الكهروكيميائية [12] و الامتزاز [13, 14]. الامتزاز أصبح أكثر شيوعاً باسم "الامتزاز الحيوي" الذي يستخدم المواد الحيوية كمادة مازة لمعالجة المياه الملوثة [15, 16]. فهو يعتبر من أهم التقنيات المستخدمة بسبب الكفاءة العالية في تنقية المياه واستخدامه السهل لهذا الغرض وكلفته الواطئة اقتصادياً بمقارنته مع الطرق الأخرى, وفي الآونة الأخيرة توجه العديد من الباحثين إلى تطوير مادة مازة جديدة باستخدام بعض المواد طبيعة المنشأ وأي صناعة في وقتنا الحالي لا تكاد تخلو من وحدات معالجة ملوثات المياه قبل طرحها إلى البيئة [17].

المواد الحيوية هي إحدى المواد المستخدمة في الأجهزة الطبية والأنظمة البيولوجية ، والتي يمكن أن تكون معادن أو سيراميك أو مواد بوليمرية أو مركبات من مواد مختلفة عن المواد الأخرى لأن لها مجموعة من الخصائص الكيميائية والميكانيكية والفيزيائية . هذه الخصائص تجعل استخدامها في البيئة البشرية مناسباً وفعالاً , نذكر من بين هذه المواد الفحم النشط و الشيتوزان . لذا أخذ هذا الأخير أهمية العديد من الباحثين من خلال خصائصه الفريدة مثل التوافق الحيوية , عدم السمية , قابلية التحلل البيولوجي , قدرة الامتزاز المفضلة , الانعكاس , والنشاط المضاد للبكتيريا [18, 19]. بالإضافة إلى ذلك يحتوي الشيتوزان على مجموعة وظيفية أمينية و هيدروكسيل في هيكلها البوليميري يمكن أن تعمل هذه المجموعات كمواقع نشطة متعددة الوظائف لإزالة أيونات المعادن و الأصباغ [20, 21].

أثبتت أكاسيد المعادن شبه الموصلية أنها مرشحة جيدة في مسألة المواد الحساسة للكشف عن الغاز ، ولكن أيضاً المحفزات الضوئية في التفاعلات للتخلص من الجزيئات الملوثة. من بين العديد من أكاسيد المعادن التي تمت دراستها خلال السنوات العشر الماضية ، أثار أكسيد الزنك ( $ZnO$ ) اهتماماً خاصاً نظراً لتعدد مكوناته [22]. في الواقع ،  $ZnO$  غير سام ومتوافق حيوياً ، سهلة التركيب نسبياً بتكلفة منخفضة مستقر كيميائياً ، كما يتميز بالقوة العالية ، والوزن الخفيف ، وكذلك التفاعل الكيميائي الممتاز ، الحجم الصغير جداً، فضلاً عن المساحة السطحية العالية [23]. كما أن لديها حساسية جيدة للتغيرات في الظروف البيئية التي يخضع لها.

تستخدم جسيمات المغنيتيت الدقيقة والنانوية في مجموعة متنوعة من التطبيقات، من الطبية الحيوية إلى البيئية. أحد الاستخدامات هو تنقية المياه: في الفصل المغناطيسي عالي التدرج، سوف ترتبط الجسيمات النانوية المغنيتيت التي يتم إدخالها في المياه الملوثة بالجسيمات العالقة (المواد الصلبة أو البكتيريا أو

العوالق، على سبيل المثال) وتستقر في قاع السائل، مما يسمح للملوثات بأن تكون إزالة جزيئات المغنيتيت وإعادة تدويرها وإعادة استخدامها [24]. نذكر من بين هذه الجسيمات المغنيتيت  $Fe_2O_3$  حيث يحتوي على العديد من الخصائص المفضلة لتكون مادة جيدة مثل التركيب الكيميائي، مساحة السطح، المسامية، حجم الجسيمات والقدرة على الاحتفاظ بالماء [25].

في الآونة الأخيرة تم استخدامه كمادة مازة لإزالة الملوثات العضوية من المياه الملوثة [26]. كما عدت من المواد الممتازة في تقنية الامتزاز لإزالة الأصباغ [27]. نظرا لخصائصها الاستثنائية مثل: مجموعات وظيفية على السطح، القدرة على الاستجابة المغناطيسية، حجم الجسيمات الصغيرة، التوافق العالي، والقابلية للتحلل البيولوجي [28].

لذلك يهدف البحث إلى إزالة الصبغات الأيونية المستخدمة في الصناعات المتنوعة والتي تطرح من المخلفات الصناعية إلى مياه البحر وغيرها باستعمال مادة حيوية وهي الشيتوزان وقد استخدمت تقنية الامتزاز بوجود أكسيد الزنك كعامل مساعد، ثم مغنطته باستعمال أكسيد الحديد لإزالة الشوائب المترسبة.

## 1.1.I إشكالية البحث:

يعد تلوث المياه من أولى الموضوعات التي تهتم العلماء والخبراء في مجال التلوث ، لذا فليس من المستغرب أن يكون عدد الدراسات المتعلقة بهذا الموضوع أكبر بكثير من تلك المتعلقة بالمجالات الأخرى. لذلك يعتبر من أكبر مشاكل التلوث ، ولعل السر يكمن في دوره وأهمية الماء في حياتنا اليومية إلا انه على الرغم من ذلك لم يحسن التعامل معه نتيجة ازدياد الأنشطة السكانية والزراعية والصناعية خاصة في المناطق القريبة من مصادر هذه المياه، مما قلل من خواصها الطبيعية والكيميائية نتيجة ازدياد تركيز العديد من الملوثات في هذه المياه .

أثبت علم الكيمياء الحيوية أن الماء ضروري لجميع التفاعلات والتحولات التي تحدث في الكائنات الحية. عند تعرضها لملوثات كيميائية أو عضوية أو جرثومية ، يمكن أن تتلوث المياه بكل ما يدمر أو يغير خصائصها الطبيعية ، مما يجعلها غير مناسبة للإنسان أو الحيوانات أو النباتات أو الكائنات الحية التي تعيش في المحيط. من أهم مصادر تلوث المياه المخلفات من مصانع الأغذية والمصانع الكيماوية والصناعات المعدنية والألياف الصناعية والدهون والبكتيريا والأحماض والقلويات والأصباغ والبتترول والمركبات البترولية والمواد الكيماوية والأملاح السامة كأملح تسبب تلوث المياه. الزئبق والزرنيخ وأملاح المعادن الثقيلة مثل الرصاص والكاديميوم. يأتي تلوث المياه أيضًا بأشكال عديدة ، مثل تسمم المنظفات أو المبيدات الحشرية ومختلف النفايات الصناعية الأخرى [29].

ويأخذ تلوث المياه صوراً متعددة كالتسمم بالفضلات اللاعضوية أو المبيدات أو المنظفات أو التلوث الناتج عند الاثراء الغذائي أو التلوث الحراري أو التلوث بالمواد النفطية أو غيرها الناتج من الصناعات المختلفة التي لا مجال لحصرها [30].

بعد معرفتنا لمخاطر وسمية الأصباغ ، أولينا اهتماماً حقيقياً لدراسة السلوك البيئي لها. في الأصل ، تعتبر الأصباغ من العوامل المسببة لأمراض السرطان نتيجة تكسير هذه الصبغات ، ووجودها في مياه الصرف الصحي أمر غير مرغوب فيه ، لذلك من الأفضل إزالة هذه الملوثات التي أصبحت مشكلة حقيقية خاصة عند المستويات والتركيزات المنخفضة [31].

## 2.1.I أهمية البحث:

يعد التلوث بمخلفات الصناعة، التي تستعمل المعادن الثقيلة وتطبيقاتها، من مشكلات البيئة المعاصرة. تطلق الصناعات المختلفة لعلم التعدين وصناعة الحديد والستيل من تعدين وصهر، صقل السطوح، الطلي الكهربائي، التحليل الكهربائي، التناضح الكهربائي، معالجة السطوح المعدنية، تجهيزات إنتاج الطاقة المختلفة، خاصة من النفط، صناعة الأسمدة، المبيدات، الجلود، التصوير الفوتوغرافي وتطبيقاته. وغدت معادن خلال فترة قصيرة تشكل مصدراً من مصادر التلوث البيئي الذي يهدد صحة الإنسان والحيوان والمحيط [32].

تتضمن طرائق إزالة الأيونات المعدنية من المحاليل المائية بشكل أساسي تقنيات فيزيائية وكيميائية وحيوية. استعملت، لإزالة الأيونات المعدنية من المحاليل المائية، طرائق تقليدية كالترسيب الكيميائي، الترشيح، التبادل الأيوني، المعالجة الكهروكيميائية، تقنيات الأغشية الرقيقة، الامتزاز على الفحم الفعال وتبخير وغيرها [33].

ان صناعة النسيج تستخدم أنواع كثيرة من الأصباغ الاصطناعية وتصريف كميات كبيرة من المياه العادمة الملونة للغاية كالإمتصاص هذه الأصباغ من الأقمشة سيئة للغاية. تؤثر هذه المياه العادمة المنسوجات ذات اللون العالي بشدة على وظيفة التمثيل الضوئي في النبات. كما أن لها تأثير على الحياة المائية بسبب انخفاض اختراق الضوء واستهلاك الأوكسجين. وقد تكون قاتلة أيضاً لأشكال معينة من الحياة البحرية بسبب بعض المعادن المتكونة والكلور الموجود في بعض تركيبات الأصباغ الاصطناعية. لذا، يجب معالجة هذه المياه المستعملة قبل إخراجها.

تم تسليط الضوء على تحضير مركب حيوي يعمل على تقليل نسبة الملوثات المائية الناتجة من الأصباغ عن طريق تعديل نوع من شيتوزان كأسلوب فعال لإزالة الصبغة بسبب تركيبته الجزئية الفريدة والمسامية العالية ومساحة السطح الواسعة مع نسبة من محسن  $ZnO$  لتحسين خرز الكيتوزان المتشابك في خصائص الامتزازية للبوليمير الحيوي مما يجعلها مواد مازة فعالة للعديد من المواد السامة كما يقلل من الحالة البلورية ويعزز السطح الداخلي للبنية البوليمرية ويسرع الانتشار معدل ملوثات المياه في هيكل البوليمر الشيتوزان [34].

### 3.1.I الهدف:

الهدف من هذه الدراسة هو تقييم كفاءة تقنية الامتزاز في ازالة الصبغة الأيونية من المياه الملوثة إذا تركز هذه الدراسة على تحضير و تعزيز مادة حيوية التي تمكن ان تعمل بشكل فعال في إزالة الصبغة الأيونية من المسطحات المائية لذلك فان الأهداف الرئيسية لهذا العمل هي:

تصنيع وتعزيز خرز مركب هجين من الشيتوزان/ محسن  $ZnO$  عن طريق تشتيت نسب مختلفة من  $ZnO$  في مصفوفة الشيتوزان باستخدام الامتزاز.

معرفة أفضل تقنية مستخدمة لتنقية المياه وهي الامتزاز.

دراسة تلوث المياه وملوثاتها.

- اختيار أفضل نموذج لكل دراسة عن طريق أعلى معامل ارتباط.

- القيام بعملية تحسين الشيتوزان ليكون مردود إزالة الصبغة الأيونية أفضل.

- استعمال التحاليل لاثبات المادة المازة.

#### 4.1.I تقسيم البحث:

تم تقديم هذا العمل في ثلاث فصول . قسمت على الشكل التالي :

#### 1.4.1.I الفصل الأول :

يحتوي على المقدمة عامة , الإشكالية البحث , أهميته , هدفه وتقسيمه .

#### 2.4.1.I الفصل الثاني :

يحتوي على عموميات حول تلوث الماء والأصباغ يعطي كذلك نظرة عامة على الإمتزاز .

#### 3.4.1.I الفصل الثالث :

يحتوي بعض النتائج و الدراسات السابقة.

## الفصل الثاني

## 2.II عموميات عن الملوثات:

### 1.2.II مفهوم تلوث المياه

في عام 1961 ، حددت منظمة الصحة العالمية (WHO) تلوث المياه بأنه: "أي تغيير في إحدى الخصائص الطبيعية والكيميائية والبيولوجية للمياه ، يؤدي بشكل مباشر أو غير مباشر إلى تغيير في حالتها بحيث يصبح الماء غير صالح له. الاستخدام الطبيعي المعين ، سواء للشرب " . أو الاستهلاك المنزلي أو الزراعي ... إلخ [35].

و يُمكن تعريف تلوث المياه ( Water Pollution : بالانجليزية) بأنه التأثير السلبي على جودة المياه نتيجة دخول مواد غريبة إلى مركباتها [36]، ويشمل تلوث المياه تلوث كافة مصادر المياه الموجودة على سطح الأرض سواءً أكانت المياه عذبة أم مياه البحر مثل: البحار، الأنهار، المحيطات والمياه الجوفية.

### 2.2.II مصادر تلوث المياه:

تتلوث المياه بكل ما يفسد خواصها أو يغير من طبيعتها؛ والمقصود بتلوث المياه هو الخصائص الطبيعية والكيميائية لكافة مصادر المياه من مجاري المياه، الآبار، البحار، الأمطار و المياه الجوفية مما يجعل الماء غير صالح للإنسان، الحيوان، النباتات والكائنات التي تعيش في البحار والمحيطات. وينتج تلوث المياه عن طريق المخلفات الإنسانية، النباتية، الحيوانية والصناعية التي تدخل فيه أو تصب في فروعه كما تتلوث المياه الجوفية نتيجة لتسرب مياه الصرف الصحي إليه بما فيه من بكتريا و صبغات كيميائية ملوثة.

### 3.2.II أنواع الملوثات

#### 1.3.2.II التلوث الطبيعي:

وفيه تتلوث الخصائص الطبيعية للمياه، فتصبح غير صالحة لاستعمال البشر، حيث تتغير درجة ملوحته، وحرارته، وتكثر فيه المواد العالقة، وتصدر منه رائحة كريهة، أو يتغير لون الماء ومذاقه.

### 2.3.2.II التلوث الكيميائي:

وفيه يصبح الماء سام، بسبب وجود المواد الكيميائية الخطيرة فتسممه وتلوثه و تجعله غير صحي ولا يمكن استعماله مطلقاً، كوجود مركبات من الزرنيخ ,الرصاص , المبيدات الحشرية والزنبق ومن اكثر تلوث كيميائي تسرب النفط .

### 3.3.2.II التلوث العضوي:

أغلبها من المنتجات الإصطناعية الناتجة عن النشاط البشري ومنها :

• الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات .

• مركبات متعددة الكلور وثنائي الفينيل .

• المذيبات المكثورة .

• المبيدات الحشرية .

• مشتقات البنزين .

• الفينول و مشتقاته .

• الأصبغة الإصطناعية .

### 4.3.2.II التلوث الحراري

قد أكدت العديد من الدراسات والأبحاث أن تسبب ما يسمى ب التلوث الحراري هو زيادة في درجة حرارة المياه المستخدمة في مصانع الإنتاج لتبريد الخط ، ما يحدث بسببها يسمى بخاراً إضافياً ، مما يزيد في درجة الحرارة أكثر فأكثر .

## 5.3.2.II التلوث الإشعاعي

مصدر هذا التلوث يكون غالباً عن طريق التسرب الإشعاعي من المفاعلات النووية، أو عن طريق التخلص من هذه النفايات في البحار، المحيطات والأنهار، وفي الغالب لا يحدث هذا التلوث أي تغيير في صفات الماء الطبيعية مما يجعله أكثر الأنواع خطورة، حيث تمتصه الكائنات الموجودة في هذه المياه في غالب الأحوال و تتراكم فيه ثم تنتقل إلى الإنسان أثناء تناول هذه الأحياء، فتحدث فيها العديد من التأثيرات الخطيرة منها الخلل و التحولات التي تحدث في الجينات الوراثية. إن مياه التسخين هذه تظهر إرجاع قيمة الأكسجين الذائب في الماء و تستطيع أن تقوم بآثار سيئة على مجموع الحيوانات.

## 4.2.II الأصباغ

### 1.4.2.II نبذة تاريخية عن الأصباغ:

عرف الإنسان الصباغة منذ أكثر من 5000 عام، حيث قام الإنسان قديماً بالاستفادة من عملية الصباغة في تلوين جلد الحيوان، أو الخامات المختلفة التي كان يستعملها لأغراض مهمة في حياته، ومن أهمها الملابس حيث قام بتلوين هذه الملابس لأول مرة من خلال دعمها بالثمار والنباتات ذات الألوان الجميلة، ومن هنا بدأت عملية الصباغة تكبر وتنتشر، كما أنّ الإنسان أيضاً عمل على الاستفادة الأصباغ الموجودة في بعض النباتات، والتي من أشهرها: نبات الرمان، والبصل وبعدها توسع في هذه العملية، أصبح الإنسان يستخدم مواد كيميائية لتثبيت هذه الصبغة لفترات أطول، وقام أيضاً بتطوير أنواع أخرى من هذه الأصباغ، ومن الأمثلة على ذلك إنتاج حامض البكريك، والذي عمل على توفير صبغة صفراء للملابس [37].

وتم اكتشاف أول صبغة صناعية بواسطة العالم وليام بيركن Perkin William في عام 1856، عندما كان يحاول تخليق دواء الكوانين من اللنين وهي مادة كيميائية موجودة في الفحم حيث نتج عن التجربة مادة متخثرة سميكة داكنة اللون، وبتخفيف المادة المتخثرة بالكحول تحصل بيركن على محلول أرجواني اللون له إمكانية التصبيغ ومقاومة الغسل، ثم توالى الاكتشافات في مجال الأصباغ، وفي بداية القرن العشرين حلت الصبغات الصناعية محل الصبغات الطبيعية بشكل كامل [38].

## 2.4.2.II تعريف الاصباغ:

هي عبارة عن مواد تستعمل لمنح اللون إلى المنسوجات و الجلود و الورق ...الخ كما تعمل على حمايتها من أشعة الضوء، الأكسجين و بعض الأحماض والقواعد وكذلك أثناء الغسل [39]. فالمركبات المستعملة لعملية الصباغة (الأصباغ) هي في العموم مركبات عضوية تحتوي روابط ثنائية قرينة. المجموعة التي تنتج اللون تعرف باسم الكروموفور (حامل الألوان) أما المجموعات غير ملونة الأخرى و التي تؤثر عليها أو تزيد من اللون تعرف باسم مساعدات صباغية.

## 5.2.II تصنيف الأصباغ:

هناك العديد من التصنيفات المعتمدة للأصباغ التجارية منها ما صنف على أساس الصيغة الكيميائية، اللون، وطريقة التطبيق. ولأن هناك تعقيدات خاصة في التسميات لهذه الأصباغ من ناحية صيغتها الكيميائية فقد تم الاعتماد مؤخرا على تصنيفها على أساس شحنة جزيئاتها عند ذوبانها في الماء مثل الكاتيونيك (الأصباغ الأساسية مثل: MB) والأنيونية (الأصباغ المباشرة، الحمضية والمتفاعلة) وغير الأنيونية (الأصباغ المشتتة) [40, 41].

## 1.5.2.II الأصباغ الكاتيونية:

مواد صبغية لها مكونات تجعلها تنفصل إلى أيونات موجبة الشحنة في محلول مائي. بمعنى آخر تنفصل الأصباغ الكاتيونية إلى أيونات وتشكل كاتيونات عند إضافتها إلى الماء. علاوة على ذلك، عند إضافة هذه الأصباغ الكاتيونية إلى الألياف، يمكن أن تتفاعل الكاتيونات مع المجموعات سالبة الشحنة على جزيئات الألياف مكونة الأملاح يمكن أيضا ربط هذه الأملاح بشدة بالألياف. لذلك يمكن أن تلتصق الألياف عادة يتم تصنيع الأصباغ الكاتيونية على أساس الأصباغ القلوية [42].

## 2.5.2.II الأصباغ الأنيونية:

الأصباغ الأنيونية هي أصباغ تحتوي على مكونات يمكن أن تجعل جزيء الصبغة يتفكك إلى أيونات سالبة الشحنة في محلول مائي. بمعنى آخر، تنفصل الأصباغ الأنيونية إلى أيونات وتشكل الأنيونات عند إضافتها إلى الماء. عادة الأصباغ الأنيونية هي أصباغ حمضية وأصباغ مباشرة. [43].

**1.2.5.2.II الأصبغ المباشرة:**

هذه أصباغ ذات خصائص أيونية (R-SO<sub>3</sub>Na) قابلة للذوبان في الماء و تستخدم في محلول مائي. يتم تقليل ذوبان هذه الأصباغ في الماء عن طريق اضافة الأملاح المحايدة للمعادن القلوية (كبريتات الصوديوم ، كلوريد الصوديوم ... إلخ). هؤلاء منها الأقل ثباتاً للضوء تستخدم في صباغة أقمشة بطانات من خيوط الصوف والبسط والعديد من العناصر الرخيصة [44].

**2.2.5.2.II الأصبغ الحمضية :**

يتم تطبيقها بشكل أساسي على مادة البولي أميد (70-75 %) والصوف (25-30%). تتكون من مجموعة chromophore (المسؤولة عن تأثير التلوين) وواحد أو عدة مجموعات سلفونات تسمح بإذابة في الماء [45].

**3.2.5.2.II الأصبغ التفاعلية:**

هذا النوع من الصبغة قابل للذوبان في الماء. يعلقون أنفسهم على الألياف عن طريق تشكيل الرابطة التساهمية. أنها تحتوي على مجموعات وظيفية يمكن أن تتفاعل معها المجموعات (مجموعة الهيدروكسيل - او المجموعة الأمينية ... إلخ) بالإضافة إلى أنها من بين الأكثر استخداماً لصباغة الأقمشة القطنية.

**3.5.2.II الأصبغ الغير أيونية :****1.3.5.2.II الأصبغ المشتتة:**

الأصبغ المشتتة هي عادة مواد كيميائية غير أيونية مع تجنب الذوبان في الماء وبالتالي ، تكون قادرة على الاحتفاظ بجوهريّة أفضل نسبياً للألياف الكارهة للماء ، مثل البوليستر والنايلون و خلات. من أجل الانتشار الفعال في المنسوجات ، فإن يجب أن تكون جسيمات الصبغة المشتتة دقيقة قدر الإمكان بحيث تشتمل على وزن جزيئي منخفض في حدود 400 - 600. من الضروري للأصبغ المشتتة أن تكون قادرة على الصمود ظروف الصباغة المختلفة ، ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة ، مما أدى إلى تغييرات طفيفة في الظل والثبات. [46, 47].

غالبًا ما يتم استبدال الأصباغ المشتتة بمركبات أزو أو أنثراكينون أو ثنائي فينيل أمين وهي غير أيونية

ولا تحتوي على مجموعات مذابة في الماء. وهكذا تكون جزيئات الصبغة المحفوظ بها في تشتت بواسطة العامل النشط السطحي والأصبغ نفسها تسمى تشتت الأصباغ. يتم تسويقها في شكل مسحوق سهل التشتت أو مركز التشتت المائي وهي الآن الفئة الرئيسية للأصبغ لألياف تركيبية معينة [48].

## 4.5.2.II سمية الأصباغ:

الأصبغ هي في الغالب مواد ملونة تستخدم لتلوين المواد الكيميائية المستخدمة في تصنيعها تشكل خطورة على حياة الإنسان. يحدث التمثيل الغذائي بشكل أساسي في الكبد ويتم نقل المستقلبات المتكونة في الدم يمكن أن تكون مقاربا للبروتين أو تخضع لترشيح كلوي في المثانة البولية حيث عند درجة الحموضة الحمضية، يمكن أن تتفاعل تساهميا مع الحمض النووي وتقريب الحمض النووي المسرطنة التي تشكلت تسبب اضطرابات في ردود الفعل الأيضية الكاملة. [49].

## 5.5.2.II طرق المعالجة من الأصباغ:

يتم إطلاق عدد كبير من الأصباغ مما يتسبب في ضرر كبير للبيئة و بالنظر الى سميتها المثبتة في المياه لذلك من الضروري تقليل وإزالة هذه الأصباغ، تم إجراء العديد من الدراسات في العديد من البلدان بهدف معالجتها وإزالة الصبغات من هذه النفايات قبل أن يصب في المسطحات المائية. أظهرت الدراسات العديد من طرق المعالجة:

الطرق الكيميائية: التبادل الأيوني، الأوكسدة بواسطة الأوكسجين والأوزون، الطرق البيولوجية.

الطرق البيولوجية: المعالجات الهوائية واللاهوائية.

الطرق الفيزيوكيميائية: الفصل بالأغشية، التكتل والتخثر والامتزاز [50].

## 6.2.II أهم التقنيات الشائعة لإزالة الملوثات :

### 1.6.2.II التبادل الأيوني:

تستخدم أنظمة التبادل الأيوني لإزالة أيونات المعادن الثقيلة والمواد العضوية من المياه الملوثة. يمكن أن تزيل هذه الطريقة بشكل فعال جزءا من أيونات المعادن الثقيلة والفوسفور والأمونيا وجزء من المواد العضوية ملوثات أخرى. بالإضافة إلى ذلك، يتم استخدام الراتنج الاصطناعية في شكل مبادلات

أيونية ، كما تستخدم بعض المواد الطبيعية مثل الزيوليت لنفس الغرض. تتمثل إحدى مزايا هذه الطريقة في انتقائية عالية ومعالجة المواد المختلفة، ولكن التكلفة العالية للمبادلات الأيونية والمصادر المحدودة لتصنيعها تعتبر من عيوب هذه الطريقة .

## 2.6.2.II الترشيح بالغشاء:

يتم التحكم في الترشيح بالغشاء بواسطة الضغط الهيدروليكي متوفر في الترشيح الدقيق ، الترشيح الفائق ، الترشيح النانوي والتناضح العكسي. يمر التدفق عبر غشاء شبه نافذية التي تحتفظ بملوثات المنبع من حجم أكبر من قطر المسام يتخلل المنقى والمركز الذي يتلقى الشوائب عضوي [51]. من بين الأربعة أنواع العمليات والترشيح النانوي والتناضح العكسي الأكثر ملاءمة للاحتفاظ الجزئي للون و جزيئات عضوية صغيرة [52] يتم تطبيق الترشيح النانوي بشكل أساسي على العلاج حمامات الصبغة التفاعلية من خلال العمل مرشح جزئي بينما يحتفظ الترشيح الدقيق المواد الغروية مثل الأصباغ المشتتة أو الأحواض بفضل "غشاء الشاشة " [53]. ينطبق الترشيح الفائق فقط على تقليل الملوثات العضوية [54] والمواد الصلبة العالقة .

## 3.6.2.II التحفيز الضوئي:

تعتمد عملية التحفيز على مادة تزيد من تحويل المواد المتفاعلة بدونها تتأثر هذه المادة أو تتضرب وتسمى هذه المادة بالمحفز يمكنك زيادة معدل التفاعل عن طريق خفض طاقة التنشيط التي يتطلبها لذلك فإن التحفيز الضوئي هو تفاعل يستخدم الضوء كمنشط للمادة التي تزيد من معدل التفاعلات الكيميائية دون أن يكون لها دور في التفاعل نفسه .

## 4.6.2.II الإمتزاز:

يعد الامتزاز أحد أهم المجالات في كيمياء السطح ، وقد أصبح الامتزاز والعوامل المساعدة الآن من العلوم المهمة للغاية. البترول والزيوت ومنتجات الألبان والأصباغ خير مثال على أهمية الامتزاز والمساعدة في نموها وتطورها [55].

إنها ظاهرة تتجمع فيها مادة على سطح مادة أخرى في شكل جزيئات أو ذرات أو أيونات. هناك العديد من الأمثلة على الامتزاز ، ذكرنا امتزاز حمض الأسيتيك على الفحم الحيواني ، وتتجمع جزيئات الحمض

على سطح جزيئات الفحم ، ويتم امتزاز الهيدروجين على سطح بعض المعادن مثل النيكل والحديد [56]. تسمى المادة التي تعاني الامتزاز على السطح بالمادة الممتزة ، كما يدعى السطح الذي يتم عليه الامتزاز بالسطح الماز .

قد يقتصر الامتزاز على تكوين طبقة جزئية واحدة على السطح الماز، وتدعى عندئذ بالامتزاز الاحادي الجزئية. ويشمل الامتزاز احياناً على تكوين عدة طبقات جزئية على السطح الماز . وتسمى العملية عندئذ بالامتزاز متعدد الجزيئات [57].

## 7.2.II أهمية الإمتزاز:

على الرغم من أن الامتزاز يعد من التقنيات القديمة فانه يمتلك من الاهمية ما يجعل أي صناعة في الوقت الحاضر لا تستغني عنه في تطبيقاتها واستخدامها، فهو يستخدم في صناعات البترول والاصباغ والصناعات الغذائية كالزيوت والالبان وغيرها من الصناعات التي لا مجال لحصرها هنا . [58] وتكفي الاشارة إلى انه تكاد لا توجد صناعة قائمة في الوقت الحاضر على الصعيدين المدني والعسكري خالية من عمليات الامتزاز .

وتستعمل عملية الامتزاز لانجاز العديد من عمليات الفصل . خاصة تلك التي يتعذر انجازها أو أن انجازها يكون غير عملي وغير مجد باستخدام الطرق التقليدية مثل عملية التقطير أو الامتزاز أو حتى باستخدام النظم ذات الاساس الغشائي [59]. وربما تكون اكثر التطبيقات المعروفة لعملية الامتزاز شيوعاً هي عملية معالجة وتنقية المياه . خاصة تلك الناتجة من العمليات الصناعية المختلفة ومياه الصرف الصحي وذلك لازالة أي اثر للمواد الملوثة ذات خطورة السمية الكبيرة على البيئة والمجتمع فضلاً عن معالجة اللون والطعم والرائحة الناتجة عن التلوث .

وقد توسعت عمليات تطبيق الامتزاز في الاونة الاخيرة في هذا المجال بسرعة كبيرة جدا بسبب الحاجة المتزايدة اليها وارتفاع المتطلبات البيئية بصورة واسعة كماً ونوعاً .

وقد سهل هذه التطبيقات التطور التكنولوجي الكبير في تحضير وتوفير العديد من المواد المازة المتنوعة وساعد هذا الامر بدوره على انجاز الكثير من التطبيقات المهمة في عمليات الامتزاز وللاغراض المختلفة .

لفترة طويلة حاول العديد من الباحثين وضع مفهوم واضح وفهم للآلية التي تحدث بها عملية الامتزاز ، في

الواقع ، أدى هذا التطور إلى تصميم وصياغة العديد من المعادلات الرياضية التي تصف عملية الامتزاز لأغراض مختلفة.

أخيرًا ، أصبح من الممكن حل هذه المعادلات الرياضية المتعلقة بالامتزاز باستخدام التحليل العددي ، وقد سمح لنا تطوير البرامج وتوافر أجهزة الكمبيوتر المتقدمة بتحديد ودراسة العوامل التي تؤثر على الامتزاز بشكل مباشر دون الخوض في منطقة مضللة.

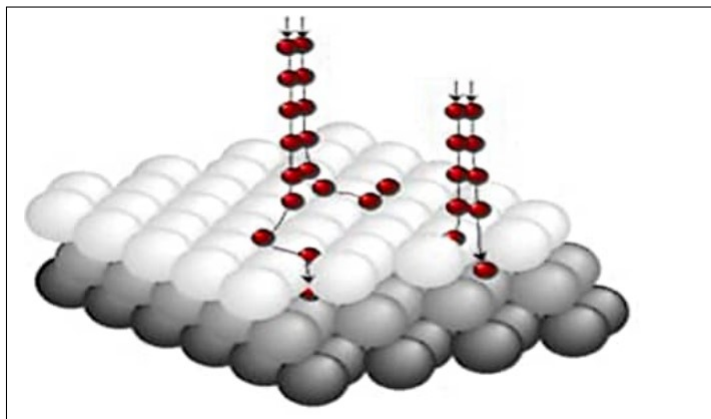
## 8.2.II أنواع الإمتزاز:

العديد من الدراسات أشارت الى ان عملية الامتزاز يمكن تقسيمها الى نوعين ، فعند اقتراب المادة الممتزة من السطح الماز تحدث عملية الامتزاز بالاعتماد على طبيعة المادة الممتزة والسطح الماز وحرارة عملية الامتزاز. فاذا تم الارتباط بين الجزيئات باواصر ضعيفة متمثلة بقوى فاندر فال يدعى بالامتزاز الفيزيائي واذا كان الارتباط بين الجزيئات بقوى كيميائية قوية يدعى بالامتزاز الكيميائي .

## 1.8.2.II الإمتزاز الفيزيائي:

ظاهرة عكسية ناتجة عن التجاذب بين الجزيئات الممتزة والجزيئات التي تشكل سطح المادة الصلبة المذاب في المرحلة السائلة ، وجاذبية هذه الخصائص الفيزيائية ، بما في ذلك ما يسمى بقوة (فان دير فالس) ، يتوافق مع طاقة ضعيفة من بضعة سعرات حرارية لكل مول

( الشكل :1.II )

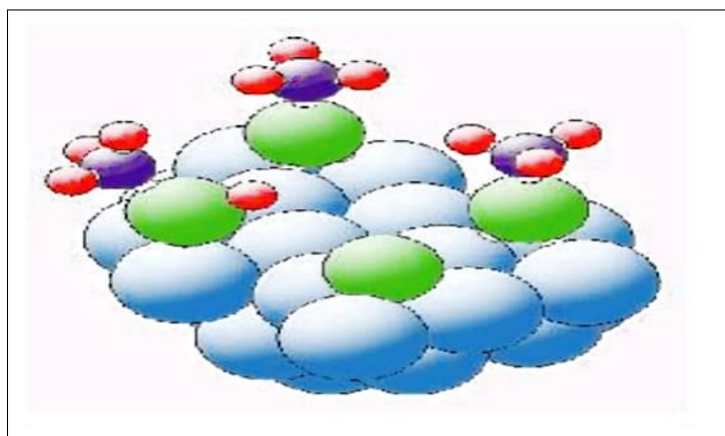


شكل 1.II: الامتزاز الفيزيائي  
[60]

2.8.2.II الإمتزاز الكيميائي:

ينتج الامتزاز الكيميائي عن قوى ربط كيميائية أكبر من قوى فان دير فال. مكان التكوين الرابطة الكيميائية بين الجزيء الممتز وسطح المادة المازة. يمكن أن تكون هذه الروابط تساهمية أو أيونية. يحدث في درجات حرارة عالية ويتضمن روابط قوية تتطلب طاقة التنشيط [61]. سوف يسبب الامتزاز تؤثر المادة الكيميائية على تكوين الطبقات الأحادية على الأسطح الصلبة.

( الشكل :2.II )



شكل 2.II: الامتزاز الكيميائي  
[62]

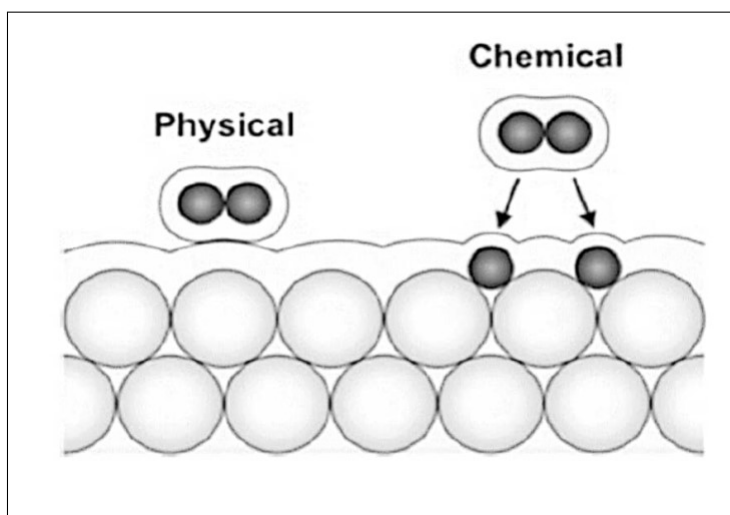
## 9.2.II المقارنة بين الإمتزاز الفيزيائي والإمتزاز الكيميائي:

(الجدول: 1.II)

جدول 1.II: مقارنة بين الامتزاز الفيزيائي و الامتزاز الكيميائي

الامتزاز الكيميائي	الامتزاز الفيزيائي	الخصائص
روابط كيميائية	روابط فاندر فالس	انواع الروابط
مرتفعة جدا	ضعيفة نسبيا	درجة الحرارة العملية
تدمير انفرادية الجزيئات	انفرادية الجزيئات محفوظة	انفرادية الجزيئات
صعب	ضعيف	الانتزاز
بطئ جدا	سريع , مستقل عن درجة الحرارة	الحركية
اكبر من 10 kcal/mol	اقل من 10 kcal/mol	حرارة الامتزاز
مرتفعة جدا	ضعيفة	الطاقة المطبقة
تكوين احادي الطبقة	تكوين متعدد و احادي الطبقة	نوع التكوين

( الشكل: 3.II )



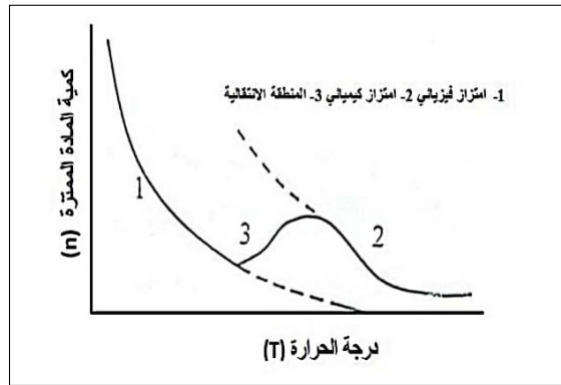
شكل 3.II: حدوث التفاعل الفيزيائي و الكيميائي على السطح

## 10.2.II تأثير درجة الحرارة على نوعي الإمتزاز:

تلعب درجة الحرارة دورا كبيرا في عملية الإمتزاز، إذ أن الإمتزاز الفيزيائي يحدث عند درجات حرارة واطئة لكن مع إستمرار زيادة درجة الحرارة فأن الجزيئات الممتزة تدخل في حالة إنتقالية بفعل الزيادة في درجة الحرارة.

تؤدي هذه الحالة الإنتقالية إلى زيادة إمتزاز الجزيئات الممتزة مع زيادة درجة الحرارة فيتحول الإمتزاز من إمتزاز فيزيائي إلى إمتزاز كيميائي . مثل إمتزاز الهيدروجين على سطح النيكل [63].

( الشكل :4.II)



شكل 4.II: تحول الإمتزاز الفيزيائي إلى الإمتزاز الكيميائي بفعل زيادة درجة الحرارة

## 11.2.II العوامل المؤثرة على الإمتزاز:

تتأثر ظاهرة الامتزاز بالعوامل التالية:

### 1.11.2.II تأثير الماز:

تتناسب سعة الامتزاز مع مساحة السطح المحددة للمادة المازة لأن حركية التفاعل تأثر بحجم المسامات شكلها وتوزيعها [64].

### 2.11.2.II تأثير الممتز

من أجل الحصول على امتزاز جيد، يجب تحقيق تقارب بين المادة الصلبة والمذاب، بشكل عام، تتمتع المواد القطبية بالميزة على النقيض من ذلك تفضل الأجسام القطبية الأخرى المركبات غير القطبية،

باستثناء الفولاذ غير القطبي لذلك تزداد ألفة المادة مع زيادة كتلة المادة المازة .

### 3.11.2.II السطح النوعي:

ترتبط حركة الامتزاز بحجم السطح الخارجي للجسيم ، وهو أمر ضروري لاستخدام مادة الامتزاز. مساحة السطح المحددة هذه تمثل الطبقة الخارجية جزءاً صغيراً من إجمالي السطح المتاح للامتزاز. يزيد إجمالي السطح الممتز مع كتلة التكسير صلب [65].

### 4.11.2.II تأثير درجة الحرارة:

الامتزاز هو ظاهرة مازة أو طاردة للحرارة ، اعتماداً على طبيعة المواد والجزيئات الممتصة الامتزاز ، بينما تحدد درجة الحرارة طبيعة الامتزاز ، أكد العديد من العلماء أن زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى انخفاض امتزاز المواد العضوية بسبب التركيب المعقد [66].

### 5.11.2.II الرقم الهيدروجيني: ph

قيمة الأس الهيدروجيني لها تأثير كبير على أداء الامتزاز ، عادة في أقل درجة حموضة ، هذه الميزة صحيحة بشكل خاص لامتزاز المواد الحمضية [65].

### 6.11.2.II المسامية:

التوزيع المسامي أو المسامية مرتبطة بتوزيع حجم المسام يعكس الهيكل الداخلي للممتزات الصغيرة التي يسهل اختراقها [67].

### 7.11.2.II سرعة الإمتزاز:

يبين الامتزاز الفيزيائي للغازات أو الأبخرة على الممتزات الصلبة وسريع للغاية ، والامتزاز في المرحلة السائلة أبطأ بكثير. لزوجة يجب أن يكون الحل عاملاً يؤثر على معدل الامتزاز ومن المحتمل أن يكون في يؤدي تقليل اللزوجة بالتسخين إلى زيادة السرعة. هذا هو أحد أسباب التي تتم في درجات حرارة عالية لإزالة لون المحاليل بواسطة الممتزات الصلبة [68].

## 8.11.2.II الوقت الثابت:

يكون الامتزاز سريعاً خلال الدقائق الأولى من التفاعل ، ويمكن تفسير ذلك من خلال حقيقة أنه في بداية الامتزاز ، فإن عدد المواقع النشطة المتاحة على سطح الممتزات ، أهم بكثير من تلك المواقع التي تبقى بعد فترة زمنية معينة [69]. في الأوقات المرتفعة ، يحتاج الجزيء إلى وقت لينتشر داخل المسام الممتزات [70].

## 12.2.II آلية الإمتزاز:

الامتزاز تقنية تستخدم في عدة مجالات منها إزالة الصبغات من المحاليل المائية ، تحدث عملية الامتزاز بشكل عام بسبب مجموعة متنوعة من القوى الكيميائية والفيزيائية التي تحدث في حالة الامتزاز المواد الصلبة السائلة والتي تميزنا عن عدة آليات امتزاز ومنها:

## 1.12.2.II قوى فاندر فالس:

يحدث التجاذب ثنائي القطب بين الذرات أو الجزيئات بسبب التداخل الكهربائي قوة منخفضة ، وهذه القوة مهمة جدا في امتزاز المركبات العضوية وتسمى الامتزاز التبادل الأيوني [71].

## 2.12.2.II قوى كولوم:

إنها قوى كهروستاتيكية ناتجة عن الشحنات التفاضلية (المعاكسة) بين أسطح المواد الصلبة المشحونة. يمكن أن تحتوي المواد المازة على رسوم سطحية بسبب الاستبدال المتماثل أو إضافة البروتون أو نزع البروتون المجموعات الوظيفية السطحية تتأثر بالرقم الهيدروجيني. تتجلى هذه القوة على أنها ما يسمى ب مبدأ امتزاز الأيونات غير العضوية والجزيئات العضوية المتأينة كهرباء ساكنة [72].

## 3.12.2.II القوى الهيدروجينية:

إنها رابطة بين الجزيئات بين ذرة هيدروجين أقل كهربياً وذرة أخرى أكثر كهرسلبية الكهربائية ، والمعروفة باسم امتزاز الزوج الإلكتروني [73].

## 13.2.II إيزوثيرمات الإمتزاز:

يمكن وصف عملية الإمتزاز بإستخدام إيزوتارم الإمتزاز، لهذا فإن الإيزوتارم هو تمثيل بياني يربط بين كمية المادة الممتزة وتركيز المادة في المحلول عند الإتزان، يتم الحصول على التمثيل من نتائج الإختبارات العملية التي أجريت في درجة حرارة ثابتة، يتم حساب كمية المادة الممتزة بإستخدام المعادلة التالية [74]:

(المعادلة: 1)

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)v}{m} \quad (1)$$

حيث:

$C_0$ : التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/l) .

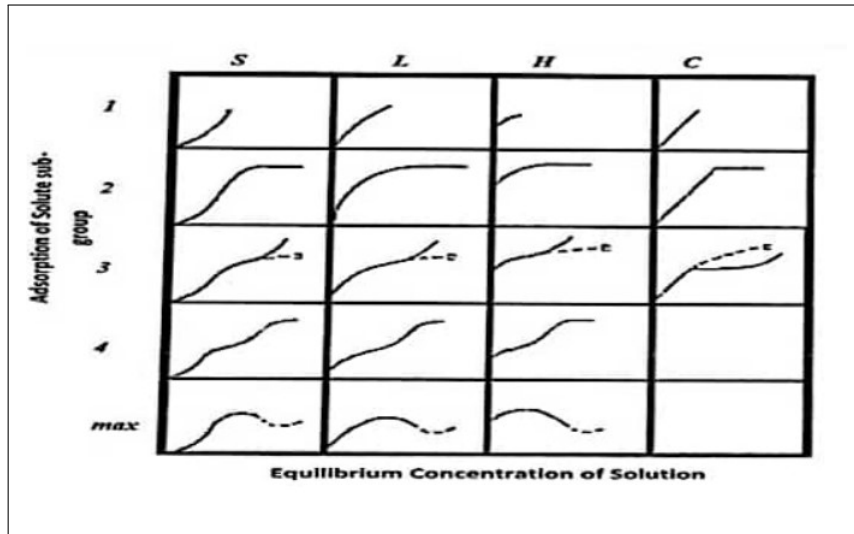
$C_e$ : تركيز المادة الممتزة في المحلول عند التوازن (mg/l) .

$V$ : حجم المادة الممتزة (l) .

$m$ : كتلة المادة المازة (g) .

إستند العالم (Giles) [75] في تصنيف إيزوثيرمات الإمتزاز في المحلول على السطح الصلب إلى المقاطع الإبتدائية إذ صنف إلى أربعة أصناف و إعتد على الميل الأولي للإمتزاز slope initial و هو (S,L,H,C)

( الشكل :5.II )



شكل 5.II: أصناف إيزوثيرمات الإمتزاز حسب تصنيف Giles

1.13.2.II الصنف S

يتخذ الإيزوثيرم في هذا الصنف شكل (S-shape) و يكون فيه إرتباط الجزيئات مائل أو عمودي على السطح الماز ، وهذا أيضا يشير إلى أن للجزيئات إمتزازا عاليا بإتجاه طبقة الإمتزاز .

2.13.2.II الصنف L

هذا الصنف يعود إلى نموذج لانكماير ، و فيه توجه الجزيئات بصورة أفقية إذ يكون محور الجزيئية بنحو موازي للسطح الماز .

3.13.2.II الصنف H

هذا الصنف يخص الإمتزاز ذا الإنجذاب العالي ، و يمثل الألفة الإلكترونية أو التجاذبية العالية ما بين الممتز و الماز كما في المحاليل المخففة،

4.13.2.II الصنف C

هذا الصنف يحدث فيه الإمتزاز الكيميائي ، إذ يوجد حاجز ثابت ما بين المحلول مع السطح الماز من جهة و بين المادة الممتزة من جهة أخرى.

## 14.2.II سعة الإمتزاز:

تُعرّف على أنها قدرة الامتزاز لكل وحدة كتلة (أو حجم) لمادة الامتزاز ، وتعتمد سعة الامتزاز على ظروف أخرى مثل تركيز المادة المازة في المرحلة السائلة ودرجة الحرارة ووظيفة الحموضة. عادة ما تقدر سعة الامتزاز عند درجة حرارة ثابتة وتركيزات مختلفة من المواد الممتصة. يتم رسم البيانات الفعلية للامتزاز في شكل متساوي الحرارة (كمية المادة الممتزة مقابل التركيز عند درجة حرارة ثابتة [76]). مؤامرة قدرة امتزاز المواد الممتزة كدالة لدرجة الحرارة مقابل التركيز المعروف أو الضغط الجزئي أو بطرق أخرى [77] خارج نطاق دراستنا. بشكل عام ، تزداد قدرة الامتزاز لمادة الامتزاز مع زيادة مساحة سطحها [78]. مساحة السطح هي مصطلح نسبي يعبر عن مقدار تغطية سطح مادة مازة بواسطة مادة مازة. تُعرف الكثافة وحجم الكسر والقيم التي تم الحصول عليها تمثل قدرة الامتزاز ، على الرغم من أنها لا تمثل معايير مثالية لاختيار الممتزات [79].

## 15.2.II طبيعة الماز و الممتز:

## 1.15.2.II طبيعة المادة الممتزة:

تتأثر عملية الامتزاز بخصائص المادة المازة من حيث الخواص الفيزيائية ، وتزداد كمية الامتزاز مع الوزن الجزيئي [80] وخصائصها الكيميائية من حيث وجود وغياب المجموعات الفعالة في التركيبة. مادة مازة لأن السطح الممتز يميل إلى امتزاز المكونات الأكثر قطبية للمحلول [81]. كما زادت قدرة الامتزاز مع زيادة تركيز المادة المازة [82, 83]

## 2.15.2.II طبيعة المادة المازة:

إن أهم ميزة للمادة الممتزة من حيث تأثيرها على عملية الامتزاز هي قطبية السطح ، حيث تميل الأسطح التي تحتوي على الركام القطبي إلى أن يكون لها أقوى المكونات القطبية في المحلول ووفرة المسام على السطح. من ناحية عدد وانتقائية هذه العملية [84] ، ومن ناحية أخرى تؤدي الزيادة في مساحة سطح الامتزاز إلى زيادة سعة الامتزاز.

## 16.2.II نماذج الايزوتارم:

### 1.16.2.II نموذج لانغمير (Langmuir):

وهي نظرية أساسية اقترحت من طرف لونغمير سنة 1918 ، لإمتزاز المذاب على المادة الصلبة، و يصف هذا النموذج أن الامتزاز يحدث على تكوين طبقة أحادية من المادة المراد إزالتها تحتل موقعا واحدا فقط على سطح الخارجي للمادة الصلبة، و بعد ذلك لاتستمر عملية الامتزاز [85]. وهو نموذج بسيط يعتمد على الفرضيات التالية [86]:

- جميع المناطق النشطة للسطح لها نفس الطاقة .
  - الغازات الممتزة على سطح الصلب عند ضغط منخفض تكون طبقة واحده .
  - الطبقة الممتزة تعمل كأنها امتداد للشبكة البلورية للصلب .
  - جزيئات الغاز الممتزة تحل محل ذرات البلورة .
  - استمرار البلورة في النمو يجعل الجزيئات الممتزة تتجه إلى فراغات إمتزازية ثابتة .
  - عملية الإمتزاز تعتبر حالة إمتزاز ديناميكي تحتوي على عمليتين متعاكستين .
- يعبر عن إيزوتارم لانغمير بالعلاقة التالية [87].

(المعادلة: 2)

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_l \cdot q_{max}} + \frac{c_e}{q_{max}} \quad (2)$$

حيث:

$C_e$ : كمية التركيز (mg/L).

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

$q_{max}$ : كمية الإمتزاز العظمى (mg/g) .

$K_L$ : ثابت معدل الإمتزاز الترموديناميكي حسب نموذج لانغمير.

## 2.16.2.II نموذج فراندليش (freundlich):

إقترح العالم الألماني فراندليش هذا النموذج سنة 1924 , نشر فراندليش المعادلة التالية الحرارة التي سميت باسمه ، وهي معادلة تجريبية تستخدم وصف الأنظمة غير المتجانسة ، التي تتميز بمعامل عدم تجانس  $n / 1$  ، ووصف الامتزاز القابل للانعكاس ، على سبيل المثال لا الحصر على تكوين أحادي الطبقة. يحدد تعبير نموذج فراندليش أن الامتزاز كظاهرة تحدث عبر سطح غير متجانس باستخدام عملية الامتزاز متعددة الطبقات [88] يمكن وصفه بالمعادلة التالية ، وهي الصيغة الأكثر استخداما.

(المعادلة: 3)

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

حيث:

$q_e$ : كمية المادة الممتزة عند الإتران بوحدة (mg/g) .

$C_e$ : كمية التركيز عند الإتران بوحدة (mg/L) .

$K_f, n$ : هي ثوابت فرندليش التي تعتمد قيمتها على درجة الحرارة و طبيعة السطح الماز .

## 3.16.2.II نموذج دوبينين-رادوشكيفيتش (dubinin-radushkevich)

نموذج Dubinin-Radushkevich لا يفترض سطحاً متجانساً أو إمكانات إمتزاز ثابتة، مثل نموذج Langmuir . تعتمد نظريته في ملء حجم المسام الصغيرة على ضوء أن إمكانات الإمتزاز متغيرة وأن المحتوى الحر للإمتزاز مرتبط بدرجة ملء المسام [89]. ويكون هذا النموذج متفوقا على متناسوي الحرارة لانغمير ، لأنها تعتبر سطحا متجانسا أو إمكانية الإمتزاز ثابتة [90]. ويعطى إمتزاز Dubinin-Radushkevich وفق المعادلة [91]:

(المعادلة: 5)

$$\ln q_e = \ln q_s - K_{ad} \epsilon^2 \quad (4)$$

حيث:

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

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

$K_{ad}$ : ثوابت دوبينين-رادوشكيفيتش ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ )

$\epsilon$ : ثابت دوبينين رادوشكيفيتش

## 4.16.2.II نموذج هاركينز-جورا (Harkins-Jura) :

يفترض نموذج هاركينز جورا أن الامتزاز يحدث بشكل متعدد الطبقات على السطح الممتزات [92]. و التي يكون لها توزيع مسامي غير متجانس [93] يمكن التعبير عن متساوي حرارة إمتزاز Harkin-Jura بالعلاقة التالية [94]:

(المعادلة: 5)

$$\frac{1}{q_e} = \frac{B_{HJ}}{A_{HJ}} - \frac{1}{A_{HJ}} \log C_e \quad (5)$$

حيث:

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

$A_{HJ}, B_{HJ}$ : ثوابت هاركينز جورا

$C_e$ : تركيز الإمتزاز عند التوازن

## 5.16.2.II نموذج تمكين (Tamkin)

هذا النموذج يعد من إيزوثيرمات الإمتزاز إذ يحتوي على عامل من خلاله يحسب التفاعل بين المادة الممتزة و المادة المازة [95]. تم وصف هذا النموذج إيزوثيرمات إمتزاز الهيدروجين على أقطاب البلاتين في المحاليل الحامضية.

معادلة تمكين تعتبر ممتازة من حيث التنبؤ بالتوازن في الطور الغازي، فقد إفتراض هذا النموذج أن حرارة الإمتزاز من جميع الجزيئات في طبقة يقلل خطيا من تغطية المادة الممتزة للسطح بدلا من لوغارتميا، تعتبر هذه المعادلة غير مناسبة في أنظمة الإمتزاز المعقدة، و يشمل ذلك إيزوثيرم الإمتزاز بالطور السائل [96].

و يمكن تمثيل إيزوثيرم تمكين بالمعادلة التالية:

(المعادلة: 6)

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

حيث:

$q_e$ : كمية المادة الممتزة عند الإمتزاز (mg/g)

$b_T$ : حرارة الإمتزاز (J/mol.k)

$C_e$ : تركيز الإمتزاز عند التوازن (mg/g)

$A_T$ : ثابت تمكين (mg/g)

$R$ : ثابت الغاز (J/mol.k)

$T$ : درجة الحرارة (K)

## 6.16.2.II نموذج هالسي (halsay):

يمكن استخدام نموذج Halsey isotherm لتقييم نظام الإمتزاز متعدد الطبقات لامتزاز أيونات المعادن على مسافة كبيرة نسبياً من السطح، والتي يمكن حسابها باستخدام المعادلة التالية [92]:

(المعادلة: 7)

$$\ln q_e = \left( \frac{1}{n_H} \ln(K_H) \right) - \left( \frac{1}{n_H} \right) \ln \left( \frac{1}{c_e} \right) \quad (7)$$

حيث  $K_H$  و  $n_H$ : هما ثوابت هالسي

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

$C_e$  تركيز الإمتزاز عند التوازن (mg/g)

## الفصل الثالث

### 3.III مقدمة

يكون الهدف من استعراض الدراسات السابقة هو تعريف القارئ بكافة الدراسات التي سبق إجراؤها في موضوع البحث، مع عرضها بطريقة منطقية وأمانة تأخذ في الحسبان أوجه التشابه و أوجه الاختلاف بين نتائجها.

هناك العديد من الدراسات التي تطرقت إلى استخدام ظاهرة الإمتزاز لإزالة الملوثات المائية كالأصباغ مستعملين في ذلك مواد مازة طبيعية وذلك في الوطن العربي و المجتمعات العالمية.

يتضمن هذا الجزء من الفصل عرضا للبحوث والدراسات السابقة التي أتيحت لنا الإطلاع عليها، والتي تتناول المتغيرات التي لها صلة بالدراسة الحالية، مرتبة من الأقدم إلى الأحدث، وبعد عرضها من أجل معرفة علاقة الدراسة الحالية بالدراسات السابقة، سيتم تحليل هذه الدراسات من حيث الموضوعات والأهداف، العينة والإجراءات المنهجية، الأدوات و النتائج.

1.3.III التجربة الاولى : ( امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق وأيونات النحاس (II) على البنثوناييت المعدل ب: EDTA الدراسات المتوازنة والحركية والديناميكية الحرارية)

### 1.1.3.III المقدمة:

بحثت *Maria.Leah.Flor.A* ورفقائها [97] في هذه الدراسة في إمكانات البنثوناييت الفليني المعدل بحمض إيثيلين أمينيتراسيستيك (EMB) كمادة مازة منخفضة التكلفة لإزالة صبغة الميثيلين الأزرق (MB) وأيونات النحاس (II) Cu من المحاليل المائية.

### 2.1.3.III دراسة الإيزوتارم :

توفر متساوي درجة حرارة الامتزاز فهماً أفضل لآلية الامتزاز وتعطي مؤشراً على خصائص السطح وتقارب وقدرة الامتزاز للممتصات. تفترض إيزوتارم الحرارة لانغمير امتزاز أحادي الطبقة في مواقع الربط الخاصة به ، والتوزيع المتجانس للمواقع النشطة على سطح الممتزات ، وعدم وجود تفاعل بين جزيئات كثف. يتم إعطاؤه في المعادلة (10) حيث :

$q_e$  : هي سعة الامتزاز عند التوازن (mg/g)

$q_m$  : هي أقصى سعة امتزاز عند تغطية أحادية الطبقة (mg/g)

$C_e$  : هو تركيز توازن محلول كثف (mg/L)

$K_L$  : هو ثابت متعلق بالطاقة الحرة للامتزاز (mg/l)

من ناحية أخرى ، يفترض إيزوتارم الحرارة فراندليش امتزاز غير متجانس متعدد الطبقات ويتم وصفه بواسطة معادلة (11)

حيث :

$K_F$  : هو ثابت فراندليش المرتبط بسعة الامتزاز النسبية (mg/g mg<sup>1/n</sup>)

$n$  : هي تقارب المادة الممتزة إلى الممتزات.

يفسر إيزوتارم الحرارة تمكين السطح غير المتجانس للممتزات وأن السقوط في حرارة الامتزاز يكون

خطيًا وليس لوغاريتميًا. تم وصف النموذج بواسطة المعادلة (11)

حيث :

$T$ : درجة الحرارة المطلقة (K)

$A$ : هو ثابت ايزوتارم لحرارة تمكين

$b$ : هو ثابت تمكين المتعلقة بحرارة الامتزاز (j/mol)

أخيرًا ، يتم استخدام ايزوتارم الحرارة (D-R) Dubinin-Radushkevich لتحديد ما إذا كانت عملية الامتزاز ذات طبيعة كيميائية أو فيزيائية .

(المعادلة: 8)

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

(المعادلة: 9)

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

(المعادلة: 10)

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (10)$$

$$q_e = q_8 \exp(-K_D \varepsilon^2) \quad (11)$$

يلخص الجدول ادناه معاملات التحديد المحسوبة ( $R^2$ ) ومعلمات النموذج لمتساويات لانغمير وفراندليش وتمكين و D-R. كما هو موضح ، فإن متساوي الحرارة لانغمير ( $R^2 > 0.98$ ) يناسب بشكل أفضل بيانات التوازن لكل من امتزاز MB و Cu (II) بواسطة EMB يشير هذا إلى أن كلا النظامين يتبعان امتزازاً متجانساً ، حيث يصبح موقع الامتزاز غير متاح للجزيئات الأخرى بمجرد امتزاز الجزيء عليه. كانت ساعات الامتزاز القصوى لـ MB و Cu (II) 160 و 27 على التوالي. بالإضافة إلى ذلك ، تعتبر عملية الامتزاز مواتية عندما يكون عامل الفصل ( $R_L$ ) ، كما هو معبر عنه في المعادلة. ، لها قيم بين 0 و 1 ؛ لا رجوع فيه عن  $R_L = 0$  ؛ الخطي لـ  $R_L = 1$  ؛ وغير مواتٍ لـ  $R_L > 1$  . كانت قيم R المحسوبة لكل من امتزاز MB و Cu (II) في نطاق 0-1. كما لوحظ انخفاض قيم  $R_L$  مع زيادة التركيز الأولي مما يعني أن الامتزاز يصبح أكثر ملاءمة. قد يكون هذا بسبب الزيادة في القوة الدافعة عند وجود المزيد من المذاب MB و Cu (II) .

جدول 2.III: قيم نماذج ايزوتارم الإمتزاز لإمتصاص صبغة MB و Cu (II)

نماذج	المعاملات	إمتزاز MB	إمتزاز Cu (II)
لانغمير	$q_m$	160	27
	$k_L$	3.45	8.56
	$R^2$	0.998	984.0
فراندليش	$n$	3.61	2.10
	$k_F$	84.8	30.8
	$R^2$	0.774	0.684
تمكين	$A$	336	100
	$b$	137	446
	$R^2$	0.929	0.870
D-R	$q_s$	145	310
	$k_D$	0.018	0.000262
	$E$	5.24	4082
	$R^2$	0.018	0.895

### 3.1.3.III الدراسة الحركية:

تعتبر دراسة الخواص الحركية ضرورية لفهم عملية الامتزاز لأنها توفر معلومات عن معدل الامتزاز والآلية التي تتحكم فيه. في هذه الدراسة، تم تحليل البيانات الحركية باستخدام نموذج شبه الرتبة الأولى (PFO) ونموذج شبه الرتبة الثانية (PSO) والانتشار داخل الجسيمات (ID) النماذج الحركية، الواردة في المعادلات على التوالي، حيث  $k_1 (min^{-1})$ ،  $k_2 (mg/g.min^{-1})$ ،  $k_{id} (mg/g.min^{1/2})$  هي PFO، ثوابت معدل PSO و ID، على التوالي؛  $q_t (mg/g)$  هي سعة الامتزاز في الوقت (t:min)؛ و  $d_i$  هي سماكة الطبقة الحدودية.

يبين الجدول أدناه قيم  $R^2$  المحسوبة ومعلمات النموذج للنماذج الحركية PFO و PSO و ID. أفضل بيانات توازن تتناسب PSO ( $R^2 > 99.0$ ) وهذا يشير إلى أن الآلية الرئيسية التي تتحكم في امتزاز MB

و Cu (II) على EMB هي الامتزاز الكيميائي. يُظهر نموذج المعرف لامتزاز MB أيضًا قيم عالية ( $R^2 > 96.0$ ) عند درجة حرارة 50 درجة مئوية

(الجدول: 3.III)

جدول 3.III: قيم النموذج الحركي لإمتزاز MB و Cu (II)

الدرجات	المعاملات	إمتزاز MB	إمتزاز Cu (II)
الدرجة الأولى الزانفة	$q_e$	119	1.15
	$K_1$	0.047	0.086
	$R^2$	0.953	0.860
الدرجة الثانية الزانفة	$q_e$	171	9
	$K_2$	0.0008	2.754
	$R^2$	0.999	0.999
ID	$K_{id1}$	22.6	4.63
	$d_1$	13.4	5.9
	$R^2$	0.904	0.967
	$K_{id2}$	2.89	0.22
	$d_2$	130.1	22.65
	$R^2$	0.9771	0.508

### 4.1.3.III دراسة الترموديناميكية:

تم تلخيص المعلمات الديناميكية الحرارية المحسوبة لإمتزاز MB و Cu (II) في الجدول أدناه. تم تحديد تغيير Gibb القياسي في الطاقة الحرة  $\Delta G^\circ$  والتغيير في المحتوى الحراري  $\Delta H^\circ$  والتغيير في الانتروبيا  $\Delta S^\circ$  ، باستخدام المعادلات ، حيث  $K_e$  هو ثابت التوازن الديناميكي الحراري. تم حساب طاقة التنشيط ،  $E_a$  (KJ/mol) ، التي تحدد الاعتماد على درجة الحرارة لمعدل التفاعل ، من معادلة Arrhenius ، في المعادلة، حيث  $k_2$  هو ثابت معدل PSO ( $g/mg.min^{-1}$ ) ، و  $k_0$  هو معامل مستقل عن درجة الحرارة ( $g/mg.min^{-1}$ ).

(المعادلة: 12)

$$K_e = \frac{q_e}{C_e} \quad (12)$$

(المعادلة: 13)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e \quad (13)$$

(المعادلة: 14)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (14)$$

(المعادلة: 15)

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (15)$$

(المعادلة: 16)

$$\ln \frac{K_2}{RT} = -\frac{E_a}{RT} + \ln K_0 \quad (16)$$

## (الجدول: 4.III)

جدول 4.III: معاملات الديناميكا الحرارية لامتراز MB و Cu (II)

T(k)	$\Delta G^\circ$	$\Delta H^\circ$	$\Delta S^\circ$	$E_a$ Adsorbate
30	-4.0	-7.6	-0.012	-10.0
40	-3.8			
50	-3.7			
30	-10.8	-43	-0.10	-41.4
40	-13.2			
50	-8.5			

كما في الجدول , تشير قيم  $\Delta G^\circ$  السلبية إلى عفوية الامتراز لكلا المذاب. بالإضافة إلى ذلك ، أصبحت قيم  $\Delta G^\circ$  أقل سلبية في درجات الحرارة المرتفعة مما يجعل الامتراز أقل ملائمة بسبب ضعف روابط الممتزات-الممتزات. تؤكد قيم  $\Delta H^\circ$  لـ 7.6 و 43 kJ/mol الطبيعة الطاردة للحرارة لامتراز MB و Cu (II) على التوالي ، وهذا يفسر الانخفاض في أداء الامتراز عند درجات حرارة مرتفعة. قيم  $\Delta S^\circ$  لـ MB (-0.012 kJ/mol.K) و Cu (II) (-0.10 kJ/mol.K) يقترحان انخفاضاً في العشوائية في عملية الامتراز ويعنيان أن العملية قد تكون قابلة للعكس. تدل الأنتروبيا الأكثر إيجابية على تقارب أقوى بين الممتزات والمزازات. وبالتالي ، فإن بروميد الميثيل يجذب أكثر إلى الممتزات. يعتمد الاختلاف في قيم الأنتروبيا بين النظامين بشكل كبير على وضع الامتراز ، حيث يقتصر Cu (II) على القوة الكهروستاتيكية بينما يمكن لـ MB أن تعلق عن طريق القوة الكهروستاتيكية والترابط H .

## 5.1.3.III خاتمة:

قد استعمل كل من نموذج لانغمير , فراندليش , تمكين و دوبينين رادوشكيفيتش في هذا الامتراز و كانت نتائج معامل الارتباط لهم  $R^2 = 0.0184$  بالنسبة ل نموذج D-R و هي قيمة ضعيفة جدا حيث أنها غير ملائمة لعملية الإمتزاز ، و قيمة كل من نموذج فراندليش و تمكين هي  $R^2 = 0.774$  و  $R^2 = 0.929$  على التوالي . و هي قيم جيدة لكنها غير مناسبة ، أما نموذج لانغمير فهي  $R^2 = 0.998$  بالنسبة لصبغة MB و  $R^2 = 0.984$  بالنسبة لصبغة Cu( II) يعتبر النموذج الأفضل لكونه تحصل على أعلى قيمة .

بينت حركية الإمتزاز لصبغة MB و Cu( II) تتبع نموذج شبه الرتبة الثانية لكونه تحصل على معامل إرتباط أكبر  $R^2 = 0.999$

كما أن النتائج الترموديناميكية ( $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ) أخذت قيم سالبة بالنسبة ل  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  مما يعني أن عملية الإمتزاز ناشرة للحرارة تتبع آلية الإمتزاز الفيزيائي .

2.3.III التجربة الثانية : (قدرة قشر الموز على إزالة صبغة الكونغو الحمراء من المحلول المائي: دراسات تساوي الحرارة وعلم الحركة والديناميكا الحرارية)

### 1.2.3.III المقدمة:

قام *NabaKumarMondal* ورفيقه [98]. بتقييم احتمالية قشر الفاكهة (قشر الموز) عن طريق امتزاز صبغة الكونغو الحمراء (CR) من محلول مائي. تم إجراء دراسة الامتزاز من خلال متغيرات التشغيل المختلفة مثل الأس الهيدروجيني والتركيز الأولي لـ CR وجرعة الممتزات ووقت التلامس ودرجة الحرارة. تميّز غبار قشر الموز بتقنيات مفيدة مختلفة مثل نقطة الشحنة الصفرية والمسح المجهر الإلكتروني والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء المحوّل فورييه.

### 2.2.3.III دراسة إيزوتارم

تعد خصائص الامتزاز وبيانات التوازن، والمعروفة باسم متساوي حرارة الامتزاز، تصف كيفية تفاعل الملوثات مع المواد المازة وهي مهمة جدًا لتحسين نظام الامتزاز. يتم وصف علاقة التوازن بين المادة المازة والسوربات بواسطة متساوي درجة حرارة الامتزاز، وعادة ما تكون النسبة بين الكمية الممتزة وتلك المتبقية في المحلول عند درجة حرارة ثابتة عند التوازن. حيث تم استخدام نموذج لانغمير وفراندليش لدراسة البيانات التجريبية كما هو موضح في الجدول أدناه:

## (الجدول: 5.III)

جدول 5.III: معاملات نموذج متساوي الحرارة لإمتزاز CR على قشور الموز

القيمة	المعاملات	نماذج الايزوتارم
<b>1.721</b>	$q_m$	<b>لانغمير</b>
<b>0.204</b>	$k_L$	
<b>0.988</b>	$R^2$	
<b>0.622</b>	$k_F$	<b>فراندليش</b>
<b>3.745</b>	$N$	
<b>0.877</b>	$R^2$	

من الجدول يمكن ملاحظة أن معامل الارتباط لإيزوتارم لانغمير ( $R^2=0.988$ ) أعلى من معامل الارتباط لإيزوتارم فراندليش ( $R^2=0.877$ ) وهذا يشير الى أن ايزوتارم لانغمير أكثر ملائمة لوصف ايزوتارم إمتزاز صبغة CR على قشور الموز.

## 3.2.3.III الدراسة الحركية:

يمكن عرض آلية الامتزاز بمساعدة عدة نماذج. من أجل التحقيق في آلية الامتزاز ، تم تحديد الثوابت المميزة للامتزاز باستخدام معادلة زائفة من الدرجة الأولى من Lagergren بناءً على السعة الصلبة ومعادلة من الدرجة الثانية الزائفة بناءً على امتزاز المرحلة الصلبة يتم عرض المعلمات الحركية ومعامل التحديد ( $R^2$ ) لكل نموذج في الجدول. علاوة على ذلك ، لاحظنا قيم  $q_2$  النظرية المحسوبة بواسطة نموذج الدرجة الثانية الزائفة قريبة من قيم  $q_e$  التجريبية. على أساس هذه النتائج ، يمكن القول أن نموذج الحركة الزائفة من الدرجة الثانية يوفر ارتباطًا جيدًا لامتزاز CR بواسطة غبار قشر الموز.

## (الجدول: 6.III)

جدول 6.III: المعلمات الحركية لامتزاز CR على قشر الموز

القيمة	المعاملات	نماذج
<b>0.853</b>	$q_{e(exp)}$	نموذج شبه الرتبة الأولى
<b>622.0</b>	$q_{e(cal)}$	
<b>0.0092</b>	$K_1$	
<b>0.766</b>	$R^2$	
<b>0.749</b>	$q_{e(cal)}$	نموذج شبه الرتبة الثانية
<b>0.237</b>	$K_1$	
<b>0.918</b>	$R^2$	

تطبيق نموذج شبه الرتبة الأولى و نموذج شبه الرتبة الثانية بينت النتائج أن حركية الإمتزاز تتبع نموذج شبه الرتبة الثانية

## 4.2.3.III الدراسة الترموديناميكية:

يعتبر اعتبار الطاقة مهمة لتحديد عفوية العملية في كيمياء الامتزاز. وتعد قيم المعلمات الديناميكية الحرارية هي مؤشرات التطبيق العملي للعملية.

معادلة Hoff van't كالتالي:

(المعادلة: 17)

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (17)$$

حيث:

$K_0$  : هو معدل تركيز توازن أيونات الصبغة على الممتزازات لتركيز توازن أيونات الصبغة في المحلول.

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

$T$  : هي درجة حرارة الامتزاز في كلفن.

الإمكانات الكيميائية المشار إليها هي طاقة جيبس الحرة ( $\Delta G^\circ$  KJ/mol) للمكون في المراحل الفردية. يمكن حساب الطاقة الحرة باستخدام المحتوى الحراري ( $\Delta H^\circ$  KJ/mol) والإنتروبيا ( $\Delta S^\circ$  KJ/mol)

(الجدول: 7.III)

جدول 7.III: المعلمات الديناميكية الحرارية لامتزاز CR على قشر الموز

الصبغة	T(k)	$\Delta G^\circ$	$\Delta H^\circ$	$\Delta S^\circ$	$R^2$
الكونغو الأحمر	32	0.625	-28.92	-0.087	0.359
	40	-2.919			
	60	1.473			

يوضح الجدول نتائج المعلمات الديناميكية الحرارية. تكشف القيمة الإيجابية  $\Delta H^\circ$  أن عملية الامتزاز ماص للحرارة. تشير القيم السالبة لـ  $\Delta S^\circ$  التي تم الحصول عليها عند 32 درجة و 40 درجة مئوية إلى أن امتزاز CR على BP يكون تلقائيًا بطبيعته. وأن تحول قيمة  $\Delta G^\circ$  من  $^\circ$  من -0.625 إلى 1.473 مع زيادة درجة الحرارة هو دلالة على عملية امتزاز بطيئة وأقل تلقائية في درجات الحرارة المرتفعة.

### 5.2.3.III الخاتمة :

قد استعمل نموذج لانغمير وفرانديش في هذا الإمتزاز. وكانت قيم معامل الارتباط ( $R^2=0.998$ ) و ( $R^2=0.877$ ) على التوالي، حيث أخذ نموذج لانغمير أعلى قيمة وهذا ما يدل على أن صبغة CR على قشور الموز

بينت حركية الإمتزاز لصبغة CR على قشور الموز تتبع نموذج شبه الرتبة الثانية لكونه تحصل على معامل ارتباط أكبر ( $R^2=0.918$ )

كما أن نتائج الترموديناميكية ( $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ) أخذت قيم سالبة بالنسبة لـ  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  مما يعني لأن عملية الإمتزاز ناشرة للحرارة تتبع آلية الإمتزاز الفيزيائي.

### 3.3.III التجربة الثالثة: (امتزاز صبغة النسيج (البيزاترين الزرقاء) من محاليلها المائية بواسطة طين الإيليت-كاولين الطبيعي: الوادي)

#### 1.3.3.III المقدمة:

قام الطالبان *Tama.Khalifa* و *Rhouma.Ismail* بدراسة إمكانية الإمتزاز للطين الخام في إزالة صبغة النسيج البيزاترين الزرقاء (Bezathren Bleu) من المحاليل المائية. حيث تمت دراسة تأثير التركيز الابتدائي، زمن الاتصال، درجة الحموضة، درجة الحرارة على كفاءة الإمتزاز. بالإعتماد على أخذ هذه العينة من منطقة سيدي راشد ببليدية سيدي عمران دائرة جامعة ولاية الوادي. من أجل إستخراج المواد المعدنية من التربة الطينية المأخوذة تم إستعمال طريقة المازة وهي طريقة متفق عليها والتي اقرها المؤتمر الدولي للزراعة حيث تعتمد على قانون ستوكس (stockes).

#### 2.3.3.III دراسة الحركية:

من الجدول نلاحظ أن تجربة طين الإيليت-كاولين الخام أعطى معامل ارتباط ( $R^2 = 0.994$ ) نجد تقارب في كمية الإمتزاز النظرية والتجريبية لتجربة طين الإيليت كاولين الخام ،  $q_{ecal} = 142.85$ ، ومنه نستنتج أن نموذج شبه الرتبة الثانية الزائفة أكثر ملائمة لوصف حركية الإمتزاز لصبغة بيزاترين الأزرق على سطح طين الإيليت-كاولين الخام. إن المطابقة مع المرتبة الثانية الزائفة يؤكد أن الإمتزاز فيزيائي

## (الجدول: 8.III)

جدول 8.III: قيم ثوابت نموذج الدرجة الأولى والثانية لمحلول صبغة bezathren-blue على سطح طين الإيليت-كاولين الخام

الدرجة الثانية الزائفة	الدرجة الأولى الزائفة	المعاملات	الطين الإيليت-كاولين الخام
118.35	118.35	$q_{e(exp)}$	
142.85	68.3745	$q_{e(cal)}$	
0.00028	0.013	$K_1$	
0.944	0.659	$R^2$	

## 3.3.3.III الدراسة الترموديناميكية:

اظهرت النتائج التجريبية أن العملية باعثة للحرارة (Exothermic process)، بالنسبة للقيم السالبة ل  $\Delta H^\circ$  وهذا دليل على وجود عملية الإمتصاص فضلا عن عملية الإمتزاز إذ بزيادة درجة الحرارة تنتشر الجزيئات الممتزة على السطح داخل المسام وتزداد سرعة انتشارها. وأن القيم السالبة  $\Delta G^\circ$  تشير إلى تلقائية الإمتزاز (Spontaneous Non)، أما القيم السالبة ل  $\Delta S^\circ$  تشير إلى أن الجزيئات الممتزة تنتظم على سطح الماز نتيجة الارتباط به أكثر مما هو عليه داخل الطور السائل إذ تترتب على السطح في مواقع وقنوات محددة وتأخذ نسقا محدد.

## 4.3.3.III دراسة الإيزوتارم:

من الجدول يمكن ملاحظة أن معامل الارتباط لإيزوتارم langmuir ( $R^2=0.966$ ) أقل من معامل الارتباط لإيزوتارم freundlich ( $R^2=0.980$ ) وهذا يشير أن هذا الأخير أكثر ملائمة لوصف إيزوتارم إمتزاز صبغة أزرق البيزاترين على سطح طين الإيليت-كاولين الخام في ظروف العمل لدينا. تؤكد هذه النتائج إلى أن آلية إمتزاز الصبغة على سطح طين الإيليت-كاولين الخام تتم عبر عدة طبقات

## (الجدول: 9.III)

جدول 9.III: قيم ثوابت Langmuir و Freundlich لصبغة Bezathren-blue على سطح طين الإيليت -كاولين الخام

فريندليش			لانغمير				الطين الإيليت كاولين الخام
$R^2$	$k_f$	$n$	$R^2$	$k_L$	$R_L$	$q_{max}$	
0.980	3.83	1.35	0.966	0.0046	0.90	500	

## 5.3.3.III خاتمة:

قد استعمل كل من نموذج فراندليش ، تمكين و لانغمير في تجارب الإمتزاز هذه . كان معامل الارتباط ل لانغمير  $R^2 = 0.966$  أقل من معامل الارتباط ل فراندليش  $R^2 = 0.980$  هما قيمتان معتبرتان لكن نموذج فراندليش هو الأفضل لكونه تحصل على أعلى قيمة .

كما أن نتائج الترموديناميك (  $\Delta S^\circ$  ,  $\Delta H^\circ$  ,  $\Delta G^\circ$  ) على سطح الإيليت -كاولين الخام و التي أعطت قيمة ( -0.056 , -1.884 , -19.50 ( kJ/mol ) ) على التوالي دلت نتائجها على أن عملية الإمتزاز باعثة للحرارة تتبع هذه العملية آلية الإمتزاز الفيزيائي .

بينت النتائج أن حركية الإمتزاز لصبغة البيزاثرين الزرقاء على سطح الإيليت تتبع نموذج الرتبة الثانية الزائفة  $R^2 = 0.944$

4.3.III التجربة الرابعة : ( امتزاز صبغة البلورة البنفسجية من محاليلها المائية بواسطة أطيان الإيليت بطريقة الدفعات والعمود: الوادي )

## 1.4.3.III المقدمة:

قامت الطالبتان *Nacri.Imane* و *Hamada.Ibtissam* بدراسة اختبار إزالة صبغة البلورة البنفسجية من محاليلها المائية بواسطة الطين المحلي لمنطقة الوادي.

كمرحلة أولى تم تصفية الطين للحصول حبيبات ذو قطر  $5m$  لنقوم بعدها بغسله بواسطة محلول  $HCL$  (1M) و  $H_2O_2$  للتخلص من الكربونات و المواد العضوية و الحصول في الأخير على الطين نقي بحبيبات ذو قطر  $2m$  قد أظهرت نتائج فريق بحث آخر أن هذا الطين يحتوي بصفة غالبية على الإيليت و

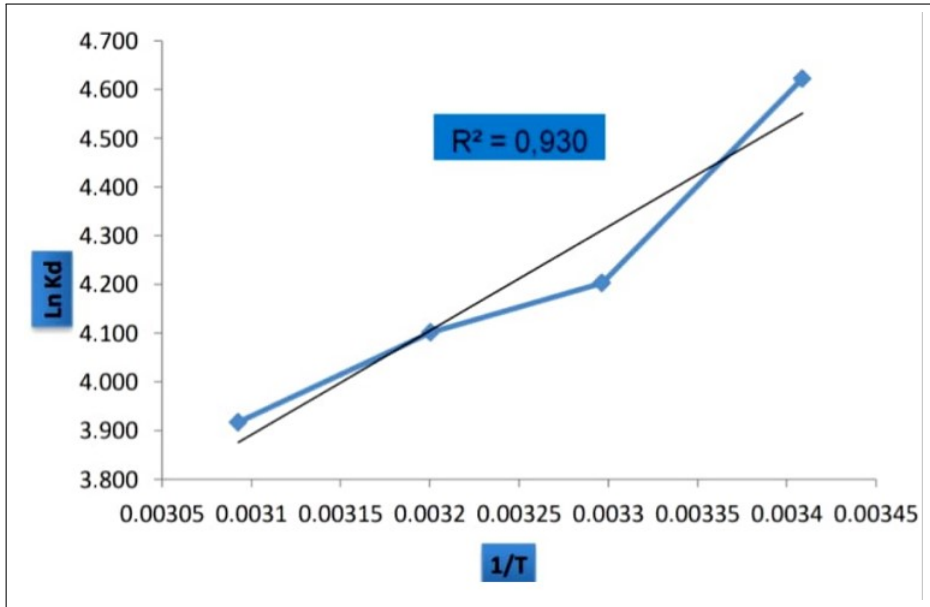
بعض الكاولينيت والقليل من الكوارتز وكذلك يملك سطح نوعي  $78.110 m^2/g$  و له سعة تبادل كاتيوني  $20.41 mEq/100g$ .

ثم تطرقوا إلى عملية إمتزاز الصبغة على الطين وفق تأثيرات عوامل الإمتزاز ( تركيز الصبغة، زمن التماس، الكتلة، PH، درجة الحرارة) وتم قياس الامتزازية بجهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية

### 2.4.3.III الدراسة الترموديناميكية:

تم تعيين قيمة كمية الحرارة الأنتالبية ( $\Delta H^\circ$ ) المصاحبة للإمتزاز برسم قيم  $\ln k_d$  مقابل مقلوب درجة الحرارة  $1/T$  في الشكل والجدول المرفقين :

( الشكل: 6.III )



شكل 6.III: تأثير درجة الحرارة على عملية إمتزاز صبغة violet Crystal

إذ وجد أن قيمة الميل (slope) كانت مساوية إلى (2137) حيث تم حساب  $\Delta H^\circ$  من خلال تطبيق العلاقة التالية:

(المعادلة: 18)

$$slope = -\left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right) \quad (18)$$

كما تم تعيين قيم الدوال الترموديناميكية ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ) بتطبيق المعادلات:

(المعادلة: 19)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (19)$$

(المعادلة: 20)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (20)$$

(الجدول: 10.III)

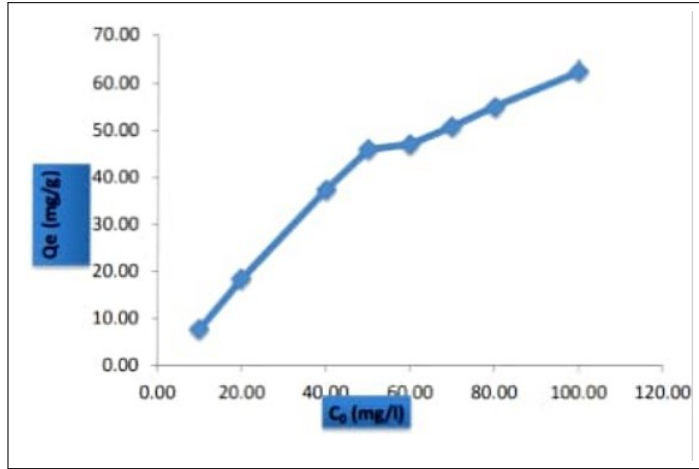
جدول 10.III: مقارنة قدرة امتزاز صبغة RR120 بواسطة مواد مازة مختلفة

$^\circ(T)K$	$c_e$	$q_e$	Kd	$\ln(Kd)$	$\Delta H^\circ$	$\Delta G^\circ$	$\Delta S^\circ$
293.35	0.77	78.45	101.88	4.62	-17.76	-11.26	0.022
303.95	1.16	77.67	66.95	4.20		-10.59	0.023
312.45	1.28	77.43	60.49	4.10		-10.65	0.022
232.35	1.53	76.93	50.28	3.91		-10.51	0.022

ومن خلال الشكل والجدول يلاحظ أن قيمة  $\Delta H^\circ$  سالبة أي أن العملية ناشرة للحرارة، وهذا يدل على أن العملية هي عملية امتزاز فقط وان الجزيئات الممتزة المنتشرة على السطح تقل سرعة انتشارها مما يؤدي الى انخفاض الفعل المتبادل بين السطح و الجزيئة الممتزة و مع زيادة درجة الحرارة سوف تنفصل كانت سالبة أي أن إمتزاز الأصباغ تلقائي ضمن هذه الظروف،  $\Delta G^\circ$  الروابط فيما بينها، ويتبين أن جميع قيم كما تبين أن قيمة  $\Delta S^\circ$  الموجبة تدل على أن الجزيئات الممتزة لا تزال في حركة مستمرة على السطح.

## 3.4.3.III دراسة الايزوتارم:

( الشكل: 7.III )

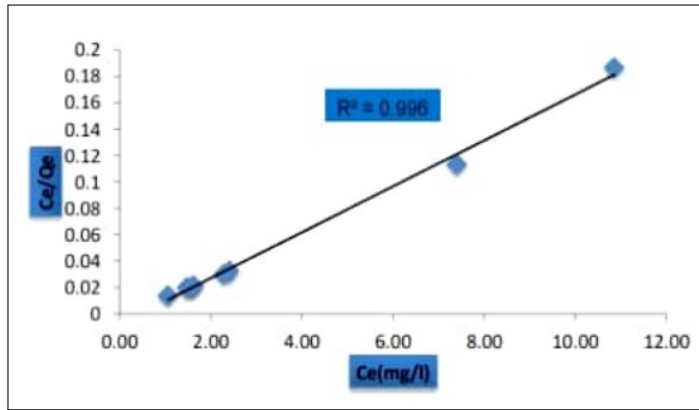


شكل 7.III: إيزوتارم إمتزاز صبغة violet Crystal على سطح طين الإيليت

يتبين من الشكل (8) و (9) وبحسب تصنيف Giles ومقارنته بالشكل العام الإيزوثيرمات الإمتزاز وجد أنها من الصنف S وهذا يطابق أساسيات لانغمير و فراندليش, كما تمكن الاستدلال من هذه الإيزوثيرمات إلى تداخل المادة الممتزة بالسطح الماز عبر أنواع من القوى، فالصبغات بطبيعتها مركبات عضوية تحتوي على مجاميع ساحبة ودافعة للالكترونات التي لها تأثير في كمية الإمتزاز والسطح المستخدم يحتوي على طين مشحون بشحنة سطحية سالبة و أخرى موجبة، إذ تنشأ عن هذا السطح قوى فيزيائية مختلفة منها التآصر الهيدروجيني و التجاذب الإلكترونيستاتيكي

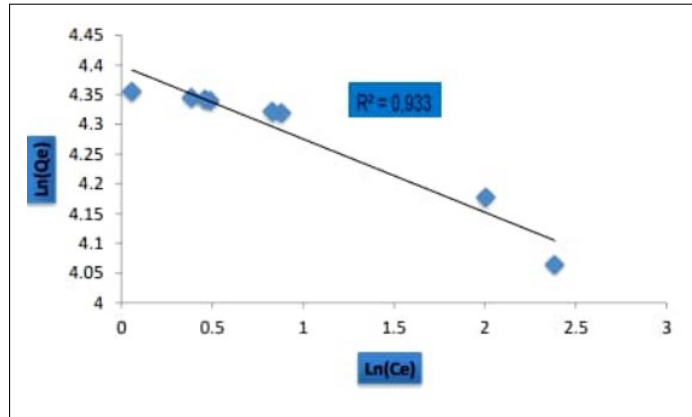
وجرت معالجة بيانات إمتزاز الصبغة في ضوء معادلتى لانغمير و فراندليش

## ( الشكل: 8.III )



شكل 8.III: مستقيم لانكماير لإمتزاز صبغة violet Crystal على سطح طين الإيليت

## ( الشكل: 9.III )



شكل 9.III: مستقيم فرنديش لإمتزاز صبغة violet Crystal على سطح طين الإيليت

تم حساب قيم ثوابت لانغمير و فراندليش

## (الجدول: 11.III)

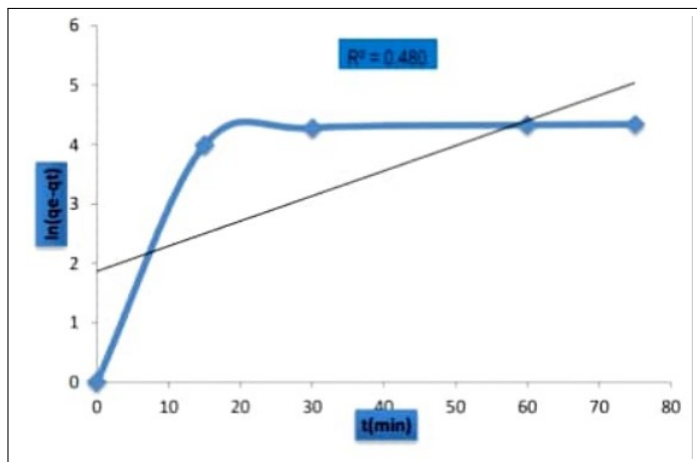
جدول 11.III: قيم ثوابت لانغميرو فراندليش لصبغة violet crystal

القيمة	المعاملات	نماذج الايزوثرام
<b>0.99</b>	$R^2$	<b>لانغمير</b>
<b>81.28</b>	$k_f$	
<b>-8.13</b>	$n$	
<b>58.82</b>	$q_{max}$	
<b>0.93</b>	$R^2$	<b>فراندليش</b>
<b>-2.42</b>	$k_l$	

من الجدول يمكن ملاحظة أن معامل الارتباط لإيزوثرام لانغمير ( $R^2 = 0.99$ ) أعلى من معامل الارتباط لإيزوثرام فراندليش ( $R^2 = 0.93$ ) وهذا يشير الى أن ايزوثرام لانغمير أكثر ملائمة لوصف ايزوثرام إمتزاز صبغة البلورة البنفسجية على سطح طين الإيليت.

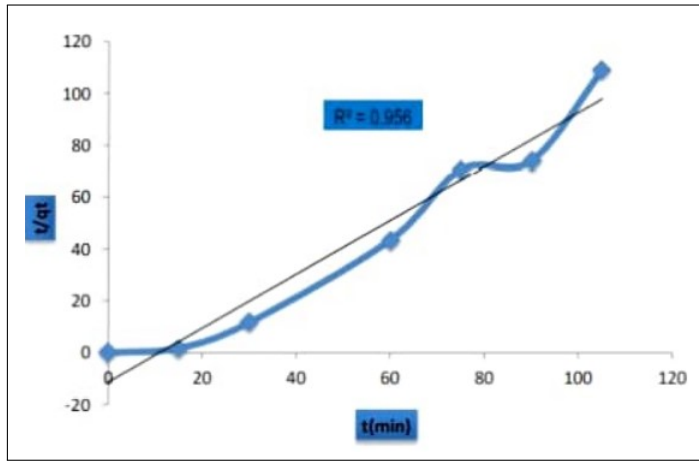
## 4.4.3.III دراسة الحركية:

(الشكل: 10.III)



شكل 10.III: نموذج شبه الرتبة الأولى

## ( الشكل: 11.III )



شكل 11.III: نموذج شبه الرتبة الثانية

## ( الجدول: 12.III )

جدول 12.III: قيم ثوابت نموذج الدرجة الأولى و الثانية

القيمة	المعاملات	نماذج
<b>0.48</b>	$R^2$	نموذج شبه الرتبة الأولى
<b>-0.04</b>	$k_1$	
<b>0.95</b>	$R^2$	نموذج شبه الرتبة الثانية
<b>-0.09</b>	$k_2$	

نلاحظ من الجدول أن معامل الارتباط لنموذج شبه الرتبة الأولى ( $R^2=0.48$ ) أقل من معامل الارتباط لنموذج شبه الرتبة الثانية ( $R^2=0.95$ ) وهذا يدل على أن نموذج شبه الرتبة الثانية أكثر ملائمة لوصف حركية إمتزاز صبغة البلورة البنفسجية على سطح طين الإيليت.

## 5.4.3.III خاتمة:

قد إستعمل كل من نموذج لانغمير و فراندليش في هذا الإمتزاز و كانت نتائج معامل الارتباط لكل منهما  $R^2 = 0.99$  و  $R^2 = 0.93$  على التوالي و هما قيمتان معتبرتان لكن نموذج لانغمير أكثر ملائمة لوصف صبغة البلورة البنفسجية على سطح طين الإيليت حيث بلغت أقصى كمية من المادة الممتزة  $q_{max}$  تقريبا

58.82 mg/g

تطبيق نموذج شبه الرتبة الأولى و نموذج شبه الرتبة الثانية بينت النتائج أن حركية الإمتزاز تتبع نموذج شبه الرتبة الثانية

كما أن النتائج الترموديناميكية (  $\Delta G^\circ$  ,  $\Delta H^\circ$  ,  $\Delta S^\circ$  ) لمحلول صبغة violet crystal والتي أعطت قيم سالبة ل (  $\Delta H^\circ$  ,  $\Delta G^\circ$  ) أما قيم  $\Delta S^\circ$  كانت موجبة مما دلت هذه الأخيرة على أن عملية الإمتزاز باعثة للحرارة تتبع آلية الإمتزاز الفيزيائي .

5.3.III التجربة الخامسة: ( إمتزاز صبغة النسيج (بيزاترين-الازرق) من محاليلها المائية بواسطة طين الخام والمنشط لمنطقة سيدي راشد الوادي: دراسة حركية وتر موديناميكية )

### 1.5.3.III المقدمة

قامت الطالبتين *Bellahcene.Radja* و *Moukadem.chaima* دراسة إمتزاز صبغة البيزاترين الزرقاء في وسط مائي بواسطة طين من نوع الإيلي ت-كاولين الخام والمنشط بطريقة الدفعات. حيث تعتمد هذه الطريقة على إمتزاز الصبغة على الطين، ومن المعروف أن كفاءة عملية الإمتزاز تعتمد على خواص كلا من السطح الماز و المادة الممتزة. إذ انهما فامتا أو لا بتحضير عينة الطين للحصول على معادن طينية قطر حبيباتها  $2\mu\text{m}$  ثم معالجة جزء منها ب  $H_2SO_4$  ثانيا التحليل الكمي لصبغة البيزاترين الزرقاء الذي تمت متابعته بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، قد تم تحديد أفضل ظروف الإمتزاز من خلال تغيير العوامل الفيزيائية والكيميائية المختلفة وهي: تركيز الصبغة، درجة الحموضة، وقت المزج، درجة الحرارة. يتم وصف الإمتزاز بشكل جيد من خلال نموذج لانغمير، فراندليش.

### 2.5.3.III دراسة الحركية:

من الجدول نلاحظ أن نموذج شبه الرتبة الثانية في تجربة طين الإيليت -كاولين المنشط قدم لنا أفضل معامل ارتباط ( $R^2=0.999$ ) في حين تجربة طين الإيليت -كاولين الخام أعطى معامل ارتباط ( $R^2=0.944$ ).

إضافة الى هذا نجد تقارب في كمية الإمتزاز النظرية والتجريبية لتجربة طين الإيليت -كاولين الخام

$$q_{ecal} = 142.85 \quad q_{eexp} = 118.35 \quad q_{ecal} = 500 \quad , \quad q_{eexp} = 458.35$$

ومنه نستنتج أن نموذج شبه الرتبة الثانية أكثر ملائمة لوصف حركية الإمتزاز لصبغة بيزاثرين الأزرق على سطح طين الإيليت-كاولين الخام وطين الإيليت-كاولين المنشط بـ  $H_2SO_4$  مقارنة بنموذج شبه الرتبة الأولى

(الجدول: 13.III)

جدول 13.III: مقارنة قدرة امتزاز صبغة RR120 بواسطة مواد مازة مختلفة

الدرجات	المعاملات	الطين الإيليت-كاولين الخام	الطين الإيليت-كاولين المنشط
الدرجة الأولى الزائفة	$q_{e(exp)}$	118.35	458.35
	$q_{e(cal)}$	68.3745	121.389
	$K_1$	0.013	0.013
	$R^2$	0.659	0.797
الدرجة الثانية الزائفة	$q_{e(exp)}$	118.35	458.35
	$q_{e(cal)}$	142.85	500
	$K_1$	0.0028	0.002
	$R^2$	0.944	0.999

### 3.5.3.III الدراسة الترموديناميكية

(الجدول: 14.III)

جدول 14.III: قيم الدوال الترموديناميكية لمحلول صبغة bezathren-blue على سطح الإيليت-كاولين الخام و المنشط

$\Delta H^\circ (kJ/mol)$	$\Delta G^\circ (kJ/mol)$	$\Delta S^\circ (kJ/mol)$	الدوال الترموديناميكية
-19.50	-1.884	-55.78	الطين الإيليت-كاولين الخام
-23.5	-8.62	-48.28	الطين الأيليت-كاولين المنشط

من خلال الجدول عند إمتزاز صبغة البيزاثرين الزرقاء على السطحين طين الإيليت-كاولين الخام وطين الإيليت-كاولين المنشط. نلاحظ من النتائج الترموديناميكية للامتزاز أن قيم  $\Delta H$  هي أقل من (40Kj/mol) مما يدل على أن القوى المسؤولة عن ارتباط الأصباغ على سطح الطين ذات طبيعة فيزيائية ، كذلك تشير النتائج إلى أن العملية ناشر للحرارة (Exothermicprocess) إذ أن قيم  $\Delta H$

سالبة، وهذا دليل على وجود عملية الإمتصاص فضلا عن عملية الإمتزاز إذ بزيادة درجة الحرارة تنتشر الجزيئات الممتزة على السطح داخل المسام وتزداد سرعة انتشارها. وأن القيم السالبة تشير إلى تلقائية الإمتزاز ( Spontaneous Non )، أما القيم السالبة ل  $\Delta S$  تشير إلى أن الجزيئات الممتزة تنتظم على سطح الماز نتيجة الارتباط به أكثر مما هو عليه داخل الطور السائل إذ تترتب على السطح في مواقع وقنوات محددة وتأخذ نسقا محدد

وعند المقارنة بين السطحي طين الإيليت -كاولين الخام وطين الإيليت -كاولين المنشط لقيم النتائج الترموديناميكية ( $\Delta G^\circ, \Delta S^\circ, \Delta H^\circ$ ). نجد أن سطح طين الإيليت -كاولين الخام يحتوي على قيم أكبر من التي على سطح طين الإيليت -كاولين المنشط وبالتالي سطح طين الإيليت -كاولين الخام هو الأنسب في عملية إمتزاز صبغة بيزاثرين

### III.4.5.3 دراسة ايزوتارم:

من الجدول يمكن ملاحظة أن معامل الارتباط لإيزوتارم لانغمير ( $R^2=0.966$ ) من معامل الارتباط فراندليش ( $R^2=0.980$ ) يشير أن هذا الأخير أكثر ملائمة لوصف إيزوتارم إمتزاز صبغة أزرق البيزاترين على سطح طين الإيليت- كاولين الخام في ظروف العمل لدينا. تؤكد هذه النتائج إلى أن آلية إمتزاز الصبغة على سطح طين الإيليت- كاولين الخام هو عبارة عن إمتزاز متعدد الطبقات

(الجدول: 15.III)

جدول 15.III: قيم ثوابت نموذج شبه الدرجة الأولى والثانية لمحلول صبغة bezathren-blue على سطح طين الإيليت -كاولين الخام والمنشط

فراندليش			لانغمير				الكاولين الخام
$R^2$	$k_f$	$n$	$R^2$	$k_L$	$R_L$	$q_{max}$	
0.980	3.83	1.35	0.966	0.0046	0.90	500	
984.0	7799.738	335.0	997.0	1006.2	823.5	33.333	الكاولين المنشط

بينما لاحظنا أن معامل الارتباط لإيزوتارم لانغمير ( $R^2=0.997$ ) أعلى من معامل الارتباط الايزوتارم فراندليش ( $R^2=0.984$ ) وهذا يشير إلى أن إيزوتارم لانغمير أكثر ملائمة لوصف إيزوتارم إمتزاز صبغة أزرق البيزاترين على سطح طين الإيليت- كاولين المنشط في ظروف العمل لدينا. تؤكد هذه النتائج إلى

أن آلية إمتزاز الصبغة على سطح طين الإيليت- كاولين المنشط تتم عبر طبقة

تم حساب قيم ثوابت فراندلش  $K_f$  capacity adsorption وكانت قيمة  $(K_f)$  على سطح الطين المنشط أكبر من الطين الخام وهذا يعني أن سعة الإمتزاز لصبغة البيزاثيرين-الأزرق تكون أحسن على الطين المنشط. كما تم حساب قيمة adsorption coefficient

وكانت ألفة إمتزاز صبغة البيزاثيرين - الأزرق على الطين الخام . من جهة أخرى تم حساب ثوابت لانغمير  $R_L$  من خلال التجربة وجد أن قيمة  $(R_L)$  على سطح الطين المنشط ( $R_L=823.5$ ) على من سطح الطين الخام ( $R_L=90.0$ ) مما يدل على أن الإمتزاز يكون أفضل على سطح الطين المنشط. أيضا تم حساب  $K_L$  وكانت قيمة  $(K_L)$  على سطح الطين المنشط ( $K_L=2.100$ ) أعلى من سطح الخام أعلى من سطح الطين الخام ( $K_L=0.0046$ ) مما يدل على أن ثابت الإمتزاز عند الإلتزان لإمتزاز صبغة البيزاثيرين-الأزرق تكون أفضل على الطين المنشط .

وتم حساب  $q_{max}$  (adsorption capacity) قدرة الإمتزاز القصوى للطين الخام التي تم العثور عليها نظرياً ( $q_{max}=333.33$ ) أكبر من تلك الموجودة تجريبيا عند  $118.35 \text{ mg/g}$  . أما بالنسبة للطين المنشط فكانت نظريا ( $q_{max}= 500 \text{ mg/g}$ ) قريبة من تلك الموجودة تجريبيا عند  $458.38 \text{ mg/g}$ .

### 5.5.3.III خاتمة:

قد إستعمل كل من نموذج لانغمير و فراندلش في هذا الإمتزاز . و كانت نتائج معامل الإرتباط لكل منهما  $R^2 = 0.997$  و  $R^2 = 0.980$  على التوالي و هما قيمتان معتبرتان لكن نموذج لانغمير أكثر ملائمة لوصفة إمتزاز صبغة البيزاثيرين الزرقاء على سطح الإيليت -كاولين الخام

بينت نتائج حركية الامتزاز صبغة البيزاثيرين الزرقاء على سطح طين الإيليت الخام و المنشط تتبع نموذج شبه رتبة الثانية  $R^2 = 0.944$  و  $R^2 = 0.999$  على التوالي

كما أن النتائج الترموديناميكية ( $\Delta G^\circ, \Delta S^\circ, \Delta H^\circ$ ) على سطح الإيليت -كاولين الخام و المنشط و التي أعطت القيم ( $-48.8, -8.62, -23.5$ ) و ( $-55.78, -188.4, -19.50$ ) على التوالي و دلت نتائجها على أن عملية الإمتزاز ناشرة للحرارة تتبع هذه العملية آلية الإمتزاز الفيزيائي .

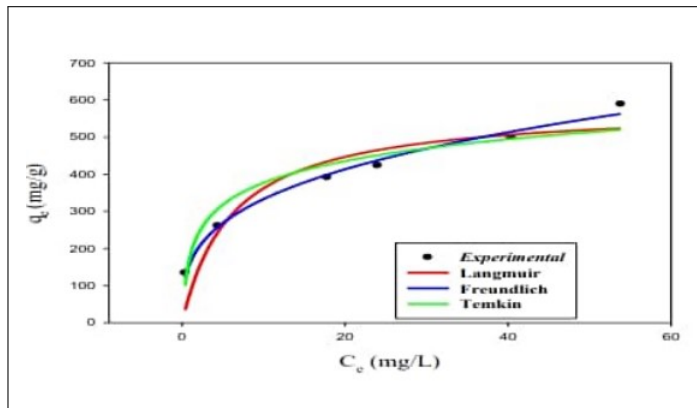
### 6.3.III التجربة السادسة: ( إزالة الاصبغة الكاتيونية من المحاليل المائية بواسطة الطين الطبيعي والطين المحسن )

#### 1.6.3.III المقدمة:

قامت الطالبتين *khalout.Bouchra* و *Baghas.Safa* بدراسة قابلية الطين المحلي لمنطقة الوادي كمادة لإمتزاز بعض الأصباغ الملوثة في محاليلها المائية ، و كانت الصبغة المستعملة لهذا العمل (Bleu Méthylène) . في البداية تمت تنقية الطين لأجل الحصول على معادن طينية ذات اقطار فما أقل وتحسين جزء منه بمادة السيليكا  $SiO_2$  مع دراسة الخصائص الفيز و كيميائية له بواسطة التحاليل ( MEB , IRFT, DRX ) ، ومناقشة تأثير العوامل التجريبية على ظاهرة الإمتزاز ( التركيز ، درجة الحموضة و زمن التماس ) ومع إستعمال نموذج إستجابة السطح RSM .

#### 2.6.3.III دراسة الايزوتارم:

( الشكل: 12.III )



شكل 12.III: إيزوتارم الإمتزاز لصبغة MB على الطين الخام

أظهرت النتائج التجريبية خلال هذه الدراسة ان ايزوتارم الإمتزاز يتبع إيزوتارم فراندليش وذلك لأن  $(R^2=0.98)$  ، وكمية الإمتزاز العظمى تقدر ب  $(q_{max}= 582.79 \text{ mg/g})$  ومن خلال نتائج إيزوتارم تمكين نلاحظ أن طاقة رابطة الإمتزاز هي  $b_T= 29.19 \text{ j/mol}$ .

## 3.6.3.III دراسة الحركية:

دونت نتائج دراسة حركية الإمتزاز في الجدول أدناه

(الجدول: 16.III)

جدول 16.III: نتائج إيزوتارم الإمتزاز للصبغة على الطين الخام

القيمة	المعاملات	نماذج الايزوتارم
582.79 0.0002 0.86	$q_{max}$ $K_a$ $R^2$	لانغمير
162.58 3.21 0.98	$K_F$ $n$ $R^2$	فراندليش
8.47 3.21 0.98	$K_T$ $b_T$ $R^2$	تمكين

لتحديد نوعية شبه رتبة الإمتزاز المفضلة نلجأ إلى مقارنة  $R^2$  و مقارنة  $q_{exp}$  مع  $q_{cal}$  لكل من الرتبتين. نلاحظ من خلال النتائج أن  $R^2$  للرتبة الثانية أكبر من  $R^2$  للرتبة الأولى في حين أن  $q_{cal}$  للرتبة الثانية أقرب إلى  $q_{exp}$  منه بالنسبة للرتبة الأولى. ومنه شبه رتبة الإمتزاز هي الرتبة الثانية.

## 4.6.3.III دراسة الترموديناميكية:

من المهم جدا تحديد المعاملات الديناميكية من أجل معرفة تاثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز ، فهذه الظاهرة يمكن ان تكون مازة، ناشرة للحرارة او لا حراري وهذا راجع الى طبيعة المادة المازة والممتزة. والمعاملات الديناميكية الواجب مراعاتها لتحديد نمط عملية الامتزاز هي:

$$-\Delta G^\circ: \text{التغير في الطاقة الحرة لجيبس (Kj/mol)} .$$

$-\Delta S^\circ$ : التغير في الانتروبي القياسي (Kj/mol) .

$-\Delta H^\circ$ : التغير في المحتوى الحراري القياسي (Kj/mol.k) .

يمكن الوصول الى هذا المعاملات من خلال المعادلة التالية:

(المعادلة: 21)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (21)$$

(المعادلة: 22)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (22)$$

وبمطابقة العلاقتين نتحصل على معادلة Hoff Van التالية:

(المعادلة: 23)

$$k_d = \frac{C_e}{q_e} \quad (23)$$

(المعادلة: 24)

$$\ln K_d = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (24)$$

حيث أن:

R: ثابت الغازات المثالي (8.314Kj/mol.k).



### 5.6.3.III الخاتمة :

قد استعمل كل من نموذج فراندليش , لانغمير و تمكين في تجارب الامتزاز هذه .كان معامل الارتباط ل فراندليش  $R^2 = 0.98$  اكبر من معامل الارتباط ل تمكين  $R^2 = 0.92$  هما قيمتان معتبرتان لكن نموذج فراندليش هو الافضل لكوته تحصل على اعلى قيمة

كما ان النتائج الترموديناميكية ( $\Delta G^\circ, \Delta S^\circ, \Delta H^\circ$ ) لصبغة على الطين الخام اعطت قيم موجبة ل  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  و قيم سالبة ل  $\Delta G^\circ$  دلت نتائجها ان عملية الامتزاز ناشرة للحرارة تتبع هذه الالية الامتزاز الفيزيائي بينت النتائج ان حركية الامتزاز تتبع الرتبة الثانية

7.3.III التجربة السابعة: (تطبيق أغشية الشيتوزان لإزالة صبغات الطعام من المحاليل المائية عن طريق الامتزاز)

### 1.7.3.III المقدمة :

قام الباحث *G.LDotto* و زملائه [99] بتطبيق اغشية الشيتوزان لازالة الحمض الاحمر 18 و الازرق FD من المحاليل المائية عن طريق الامتزاز .حيث تم تحضير هذه الافلام بتقنية الصب و القيام بدراسة تجارب توازن الامتزاز الدفعي و تركيب نماذج على البيانات التجريبية للدراسة الترموديناميكية . كما تم اجراء الدراسة الحركية باستخدام الدرجة الاولى الزائفة و الدرجة الثانية الزائفة ELVOICH .

### 2.7.3.III دراسة الإيزوتارم:

من أجل ملاءمة بيانات التوازن التجريبية للأصباغ الغذائية تم تطبيق الإمتزاز على أغشية الشيتوزان، و نماذج متساوية الحرارة مثل : لانغمير , فراندليش , Redlich-Peterson فراندليش يفترض متساوي الحرارة لأن الإمتزاز يحدث على سطح غير متجانس، و الكمية التي يتم كثفها تزيد بشكل لا نهائي مع زيادة التركيز .

تم إعطاء فريندلش متساوي الحرارة بواسطة المعادلة التالية :

(المعادلة: 25)

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (25)$$

حيث  $k_f$  هو ثابت فريندلش و  $1/n_f$  هو عامل عدم التجانس

يفترض نموذج لانكماير متساوي الحرارة بإمتزاز أحادي الطبقة على سطح متجانس حيث تتساوى مواقع الطاقة و التقارب .

تم إعطاء لانكماير متساوي الحرارة بواسطة المعادلة التالية :

(المعادلة: 26)

$$q_e = \frac{q_m k_l C_e}{1 + (k_l C_e)} \quad (26)$$

حيث  $q_m$  هي أقصى سعة الإمتصاص و  $K_l$  هو ثابت لانكماير

كما سمية أساسية أخرى ل لانكماير متساوي الحرارة و تم التعبير عنها بواسطة عامل الفصل  $R_l$  الموضح في المعادلة :

(المعادلة: 27)

$$R_l = \frac{1}{1 + (k_l C_0)} \quad (27)$$

يتم إستخدام متساوي الحرارة ريدلش بيتورسون لتمثيل توازن الإمتزاز على مدى تركيز واسع ، و يمكن تطبيقه إما في أنظمة متجانسة أو غير متجانسة بسبب تنوعها .

تم إعطاء متساوي الحرارة Redlich-Peterson بواسطة المعادلة التالية :

(المعادلة: 28)

$$q_e = \frac{k_{RP}C_e}{1 + (a_{RP}C_e^\beta)} \quad (28)$$

حيث  $K_{RP}$  و  $a_{RP}$  هما ثوابت ريدليش بوترسون و  $b$  هو معامل عدم التجانس و الذي يتراوح بين 0 و 1 .

تم تحديد معلمات متساوي الحرارة بواسطة اللاخطية الانحدار باستخدام برنامج 6.0 statistica ( USA , statsoft )

التي كانت الوظيفة الموضوعية شبه نيوتن. تم قياس جودة الملاءمة وفقا لمعامل التحديد  $R^2$  و متوسط الخطأ النسبي ARE

### 3.7.3.III الدراسة الترموديناميكية :

من أجل تحليل السلوك الديناميكي الحراري للإمتصاص ، فإن قيم تغير الطاقة الحرة جيبس  $\Delta H^\circ$   $\Delta G^\circ$   $\Delta S^\circ$  تم تقديرها بواسطة المعادلات التالية :

(المعادلة: 29)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(55.5K_D) \quad (29)$$

(المعادلة: 30)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (30)$$

(المعادلة: 31)

$$\ln(55.5K_D) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (31)$$

حيث :

$K_D$  هو ثابت التوازن الديناميكي الحراري و 55.5 هو عدد مولات الماء لكل لتر من المحلول كما تم تقدير القيم من المعلمات الأفضل درجة حرارة مناسبة النموذج و الوزن الجزيئي للأصباغ .

### 4.7.3.III الدراسة الحركية :

في درجة الحرارة الأكثر ملاءمة التي تحددتها دراسة التوازن ، أجريت التجارب من أجل الحصول على البيانات الحركية .

تم إجراء جميع التجارب بشكل مكرر و فراغات ، أجريت من أجل توضيح حركية الإمتزاز ، تم تركيب النماذج الزائفة من الدرجة الأولى و الدرجة الثانية الزائفة و نماذج Elovich للبيانات التجريبية . النماذج الحركية من الدرجة الأولى و الثانية الزائفة أو الثانية تفترض أن الإمتزاز هو تفاعل كيميائي زائف .

كما يمكن تحديد معدل الإمتزاز للمعادلة التالية :

(المعادلة: 32)

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (32)$$

حيث :

$q_t$  هي كمية الممتزات الممتزة في الوقت و  $t$  هو الوقت و وحدته الدقيقة .

يمكن وصف نموذج Elovich الحركي وفقا للمعادلة التالية :

(المعادلة: 33)

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (33)$$

حيث : a هي السرعة الابتدائية بسبب  $dq/dt$  أي  $q_t = 0$  و b هو ثابت الإمتصاص لنموذج Elovich و t الوقت

### 5.7.3.III الخاتمة :

قد استعمل كل من نموذج لانغمير، فراندليش و ريدليش بترسون في تجارب الامتزاز هذه. كما تم قياس جودة الملائمة وفقا لمعامل التحديد  $R^2$  و متوسط الخطا النسبي ARE و كان نموذج ريدليش بترسون متساوي الحرارة هو الانسب لتمثيل بيانات التوازن التجريبية

ومن البيانات الديناميكية الحرارية كان نموذج Elovich هو الانسب لتمثيل البيانات الحركية للامتزاز . بينت النتائج ان حركية الامتزاز تتبع الرتبة الثانية الزائفة و هو تفاعل كيميائي زائف .

8.3.III التجربة الثامنة: (الشيتوزان المغناطيسي - الجلوتارالدهيد / أكسيد الزنك / مركب النانو Fe3O4: آلية التحسين والامتصاص لإزالة صبغة ريمازول الرائحة الزرقاء R )

### 1.8.3.III المقدمة:

قام الباحث *Abdallah.Reghioua* و رفقائه [100]. بالعثور على قاعدة مغناطيسية جديدة من شيتوزان بنزيل أكسيد الزنك Fe3O4 , تم تطوير مركب النانو Cs-Bz/ZnO-25/Fe3O4 ليكون مادة مازة حسنة وقابلة لإزالة صبغة (RBBR) من البيئة المائية، حيث تم إجراء التحسين البارامتري Box-Behnken لتحسين حالة التوليف بواسطة عملية الإمتزاز.

### 2.8.3.III دراسة الإيزوترم

إيزوترام الإمتزاز هو في الحقيقة أساسية لفهم طريقة عملية الإمتزاز بين الممتزات و الكثف لذلك هناك ثلاثة نماذج متساوية الحرارة لانغمير ،فراندليش ، تمكين لملاءمة التجريبية لبيانات إمتصاص RBBR بواسطة Cs-Bz/ZnO-25/Fe3O4.

يمكن التعبير عن التعبيرات الغير خطية لنماذج متساوية الحرارة على النحو التالي :

(المعادلة: 34)

$$q_e = \frac{q_{max}K_a C_e}{1 + K_a C_e} \quad (34)$$

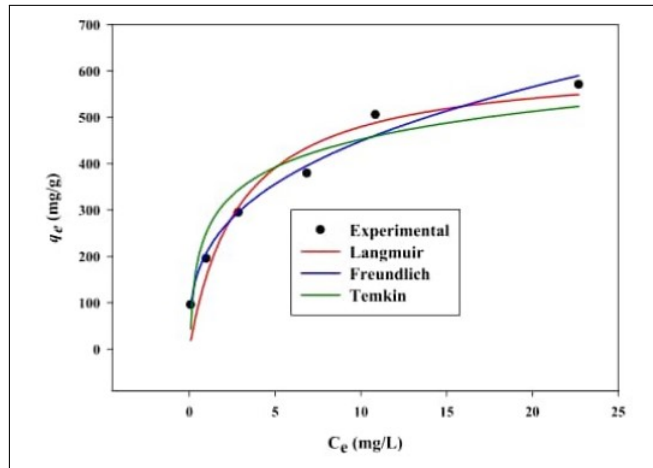
(المعادلة: 35)

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (35)$$

(المعادلة: 36)

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(b_T C_e) \quad (36)$$

## ( الشكل: 14.III )



شكل 14.III: متساوي الإمتزاز لصبغة RBBR بواسطة Cs-Bz/ZnO-25/Fe3O4

## ( الجدول: 18.III )

جدول 18.III: نتائج إيزوتارم الإمتزاز للصبغة على الطين الخام

القيمة	المعاملات	نماذج الايزوتارم
<b>620.5</b>	$q_{max}$	<b>لانغمير</b>
<b>0.340</b>	$K_a$	
<b>0.93</b>	$R^2$	
<b>208.1</b>	$K_F$	<b>فراندليش</b>
<b>2.99</b>	$n$	
<b>0.98</b>	$R^2$	
<b>2.89</b>	$K_T$	<b>تمكين</b>
<b>31.8</b>	$b_T$	
<b>0.91</b>	$R^2$	

وفقا للجدول المرفق ، فإن أمتصاص صبغة RBBR بواسطة Cs-Bz/ZnO-25 يتبع Fe3O4 نموذج متساوي الحرارة فراندليش و هو أفضل من نماذج متساوية الإمتزاز r, تمكين نظرا لإرتفاع معامل التحديد ( $R^2=0.98$ ) مقارنة بالنماذج الأخرى .

تشير هذه النتيجة إلى أن الإمتزاز قد حدث على أساس غير متجانس الأسطح من خلال تغطية متعددة

الطبقات . علاوة على ذلك ، تم تقدير السعة القصوى من الإمتزاز بواسطة نموذج متساوي الحرارة لانغمير إلى 620.5 mg/g .

و بالتالي فإن  $q_{max}$  لصبغة RBBR على Cs-Bz/ZnO-25/Fe3O4

تمت مقارنتها مع الممتزات الأخرى الخاصة بإزالة RBBR كما موضح في الجدول .

(الجدول: 19.III)

جدول 19.III: مقارنة  $q_{max}$  لصبغ RBBR بواسطة الممتزات المختلفة

الممتزات	$q_{max}$
Cs-Bz/ZnO-25/Fe3O4	620.5
مركب الشيتوزان - ترايبوليفوسفات / الكاولين	687.2
سائل أكسيد الجرافين الأيوني	416.7
الكربون المنشط القائم على نشارة الخشب	368.5
مركب بوليانيولين / الشيتوزان	303.03
بولي ZnO أكريلونيتريل-هينوكيتيول	267.37
مركب الشيتوزان القلوي اللجنين	111.11
البنتونايت المطلي بهيدروكسيد المغنيسيوم	66.90
بوراكس المتشابكة لصبغ الجينجان هيدروجيل	9.884

يوضح هذا الجدول Cs-Bz/ZnO-25/Fe3O4 المادة المركبة المغناطيسية واعدة لإزالة الصبغة الأيونية RBBR من البيئة المائية مع قدرة الإمتزاز المفضلة .

تأكيد عفوية إمتصاص RBBR بواسطة Cs-Bz/ZnO-25/Fe3O4 تشير القيمة الموجبة ل  $\Delta H^\circ$  إلى أن عملية الإمتزاز RBBR بواسطة Cs-Bz/ZnO-25/Fe3O4 هي مادة مازة للحرارة في الطبيعية .

تتماشى هذه الملاحظة مع نتائج تحسين BBD البارامترية علاوة على ذلك تشير القيمة الإيجابية ل  $\Delta S^\circ$  إلى الزيادة المحتملة في درجة حرية الأنواع الممتزجة بسبب إضطراب RBBR أو فقدان جزيئات الماء عند ربط RBBR على سطح Cs-Bz/ZnO-25/Fe3O4 .

### 3.8.3.III الدراسة الحركية :

دائما ما يكون للخواص الحركية أهمية كبيرة لفهم سلوك عملية الإمتزاز . كانت البيانات التجريبية الديناميكية تم إختباره بواسطة نوعين من النماذج الحركية و هما النموذج الزائف من الدرجة الأولى و

الترتيب الثاني كما معروض في المعادلات الغير خطية على التوالي .

(المعادلة: 37)

$$q_t = q_e(1 - \exp^{-K_1 t}) \quad (37)$$

(المعادلة: 38)

$$q_t = \frac{q_e K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (38)$$

حيث :

$q_t$ : هي كمية صبغة الممتصة RBBR لكل وحدة كتلة على مثنية الممتز في أي وقت (mg/g)t

$q_e$ : هي كمية صبغة الممتزة RBBR لكل كتلة الوحدة على مادة الإمتصاص عند التوازن (mg/g)

$K_1$ ،  $K_2$ : هي المعدلات الثابتة للنماذج الزائفة من الدرجة الأولى و النماذج الزائفة من الدرجة الثانية على التوالي .

وكانت قيم  $q_{e(exp)} = 95.6$  خلال هذه التجربة عند التركيز 50 mg/l

جدول 20.III: المعلمات الحركية لامتزاز RBBR بواسطة Cs-Bz/ZnO-25/Fe3O4

الدرجات	المعاملات	القيمة
الدرجة الاولى الزائفة	$q_{ecal}$	95.6
	$K_1$	4.48
	$R^2$	0.99
الدرجة الثانية الزائفة	$q_{ecal}$	95.7
	$K_2$	83.5
	$R^2$	1.00

معامل الارتباط الأعلى  $R^2$  يتم ملاحظة قيم الدرجة الثانية الزائفة على الدرجة الأولى الزائفة . علاوة على ذلك كانت قيم  $q_e$  المحسوبة من النموذج الحركي من الدرجة الثانية الزائفة أقرب إلى قيم  $q_e$  التجريبية مقارنة بالترتيب الأول للنموذج

إذ أن إمتصاص RBBR بواسطة Cs-Bz/ZnO-25/Fe3O4 تم وصفه جيدا بواسطة الدرجة الثانية الزائفة النموذج الحركي و الذي يشير إلى معالجة الميل نحو الإمتصاص الكيميائي

### 4.8.3.III الدراسة الترموديناميكية :

تم تحديد عملية الإمتزاز بواسطة تحديد الوظائف الديناميكية الحرارية عند درجات حرارة عمل مختلفة .  
التغيير القياسي للطاقة ( $\Delta H^\circ, \Delta S^\circ, \Delta G^\circ$ ) باستخدام المعادلات التالية على التوالي :

(المعادلة: 39)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (39)$$

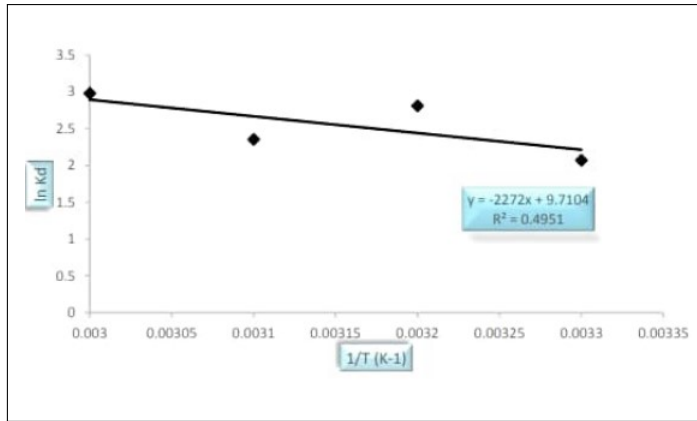
(المعادلة: 40)

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (40)$$

(المعادلة: 41)

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (41)$$

(الشكل: 15.III)



شكل 15.III: ترموديناميكية إمتزاز صبغة MB على الطين الخام

وقد تم تلخيص قيم المعاملات المتحصل عليها في الجدول ادناه:

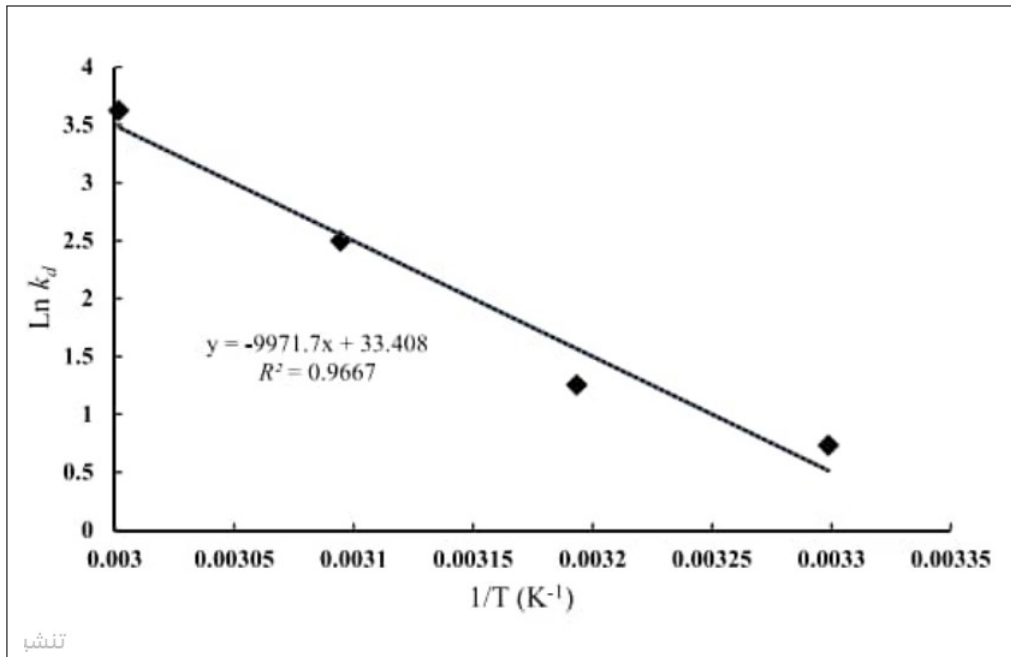
## (الجدول: 21.III)

جدول 21.III: المعلمات الديناميكية الحرارية لإمتصاص صبغة RBBR على Cs-Bz/ZnO-Fe3O4/25

$T(k)$	$K_d$	$\Delta G^\circ(kJ/mol)$	$\Delta H^\circ(kJ/mol)$	$\Delta S^\circ(kJ/mol.k)$
303.15	2.08	-1.84	82.9	0.28
313.15	3.50	-3.26		
323.15	12.2	-6.71		
333.15	37.4	-10.03		

و مؤامرة Van't Hoff المقابلة التي تم إستنتاجها من خلال رسم كدالة  $\ln K_d$  من  $1/T$  المعروضة في الشكل المرفق :

## (الشكل: 16.III)



شكل 16.III: صبغ الإمتزاز لمؤامرة van't Hoff بواسطة Cs-Bz/ZnO-25/Fe3O4

بشكل عام ، تؤكد القيم السالبة ل  $\Delta G^\circ$  في جميع درجات حرارة العمل عفوية إمتزاز RBBR بواسطة

Cs-Bz/ZnO-25/Fe3O4

تشير القيمة الموجبة ل  $\Delta H^\circ$  إلى أن عملية الإمتزاز RBBR بواسطة Cs-Bz/ZnO-25/Fe3O4

هي مادة مازة للحرارة في الطبيعة . تتماشى هذه الملاحظة مع نتائج تحسين BBD البارامترية. علاوة على ذلك ، تشير القيمة الموجبة ل  $\Delta S^\circ$  إلى الزيادة المحتملة في درجة حرية الأنواع الممتزجة بسبب اضطراب RBBR1 أو فقدان جزيئات الماء عند ربط RBBR على سطح Cs-Bz/ZnO-25/Fe3O4

### 5.8.3.III الخاتمة :

قد استعمل كل من نموذج لانغمير و فراندليش و تمكين في هذا الإمتزاز . و كانت نتائج معامل الارتباط لكل منهم  $R^2 = 0.93$  و  $R^2 = 0.98$  و  $R^2 = 0.91$  على التوالي . حيث كانت قيمة تمكين جيدة لكن غير مناسبة أما نموذج لانغمير و فراندليش هما قيمتان معتبرتان لكن نموذج فراندليش هو الأفضل لكونه تحصل على أعلى قيمة ، و بعد مقارنة النتائج يمكن القول أن أفضل نموذج لامتزاز ازالة صبغة RBBR هو نموذج فراندليش لتحصله على معامل ارتباط أكبر .

بينت نتائج حركية الإمتزاز لصبغة RBBR بواسطة Cs-Bz/ZnO-25/Fe3O4 وصفه جيدا بواسطة نموذج شبه الرتبة الثانية

كما ان النتائج الترموديناميكية ( $\Delta H^\circ$  ,  $\Delta S^\circ$  ,  $\Delta G^\circ$ ) على سطح Cs-Bz/ZnO-25/Fe3O4 والتي أعطت قيم سالبة ل  $\Delta S^\circ$  و موجبة ل  $\Delta H^\circ$  ,  $\Delta G^\circ$  دلت هذه النتائج على أن عملية الإمتزاز مازة للحرارة تتبع هذه العملية آلية الامتزاز الكيميائي .

### 9.3.III التجربة التاسعة : ( إزالة الصبغة الخضراء الرائحة من الماء عن طريق تعديل بامبوسا تولدا:

دراسة تساوي درجة حرارة الامتزاز والحركية والديناميكا الحرارية)

### 1.9.3.III المقدمة :

قام الباحث *Laskar* و رفيقه . [101] بإزالة الصبغة الخضراء الرائحة من ميا الصرف الصحي باستخدام كربونات الصوديوم المعالجة بامبوسا تولدا كمادة مازة بيولوجية لتحل محل الكربون المنشط المكلفة بواسطة تقنية الإمتزاز. كما تم إجراء تحريقات وتحليل بالأشعة السينية لتحديد المجموعة الوظيفية وخصائص السطح والمكونات الأولية لـ بامبوسا تولدا المعالجة بكربونات الصوديوم.

## 2.9.3.III دراسة ايزوتارم:

دراسة ايزوتارم الامتزاز كما هو مذكور في المادة والطريقة تم إجراء جميع نماذج متساوي الحرارة الأربعة ، مثل لانغمير و فراندليش و دوبينين رادوشكيفيتش و تمكين ، موضحة في المعدلات التاية:

(المعادلة: 42)

$$\frac{1}{q_e} = \left( \frac{1}{Q_0 b} \right) - \left( \frac{1}{C_e} \right) + \left( \frac{1}{Q_0} \right) \quad (42)$$

(المعادلة: 43)

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (43)$$

(المعادلة: 44)

$$\ln q_e = \ln q_s - \beta \varepsilon^2 = RT \ln \left( \frac{1}{C_e E} \right) + \left( \frac{1}{2\beta} \right)^{1/2} \quad (44)$$

(المعادلة: 45)

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (45)$$

حيث:

$Q_0$  : أقصى قدرة امتزاز للممتصات ب (mg/g)

$C_e$  : تركيز كثف عند التوازن ب (mg/l)

$b$  : ثابت الحرارة لانجمير ب (mg/l)

$q_e$  : كمية الكثف عند التوازن ب (mg/g)

$K_F$  : قدرة الإمتزاز فراندليش ب (mg/g)

$n$  : ثابت شدة الامتزاز

$q_s$  : سعة تشبع متساوي الحرارة النظري

$\beta$  : ثابت متساوي الحرارة دوبينين - رادوشكيفيتش ( $mmol^2/J^2$ )

$E$  : متوسط طاقة الامتزاز

$K_T$  : إمكانات الإمتزاز في نموذج تمكين (1/g)

$B_T$  : ثابت نموذج تمكين. تم استخدام النماذج لتحليل متساوي الحرارة لجزيئات صبغ BG على سطح NCBT عند درجة حرارة ثابتة.

تم استخدام القيم التجريبية لرسم القيم الأربعة المذكورة أعلاه متساوي الحرارة لـ NCBT و HBT و DBT كما هو موضح في الشكل . يتم حساب معاملات متساوي الحرارة كما هو موضح في الجدول. تم اختيار النموذج الأفضل وفقاً لـ  $R^2$  القيمة. من الجدول والشكل ، وجد أن نموذج متساوي الحرارة لانجموير يرتبط بشكل أفضل بالبيانات التجريبية ، والتي يدعم امتزاز صبغة BG كطبقة أحادية على سطح الممتزات. تم العثور على أفضل سعة امتزاز قصوى لتكون من NCBT (41.67 mg/g) ، مقارنةً بـ HBT (25.31 mg/g) و DBT (25.32 mg/g). يمكن أن تكون خاصية متساوي الحرارة لانجمير وصفها عامل الفصل ( $R_L$ ) ، وهو أبعاد ثابت يقيّم ما إذا كان الامتزاز مناسباً أو غير مناسب.

(المعادلة: 46)

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (46)$$

حيث:

$K_L$  : ثابت لانجمير (mg/g)

$C_0$  : التركيز الأولي للصبغة (mg/l)

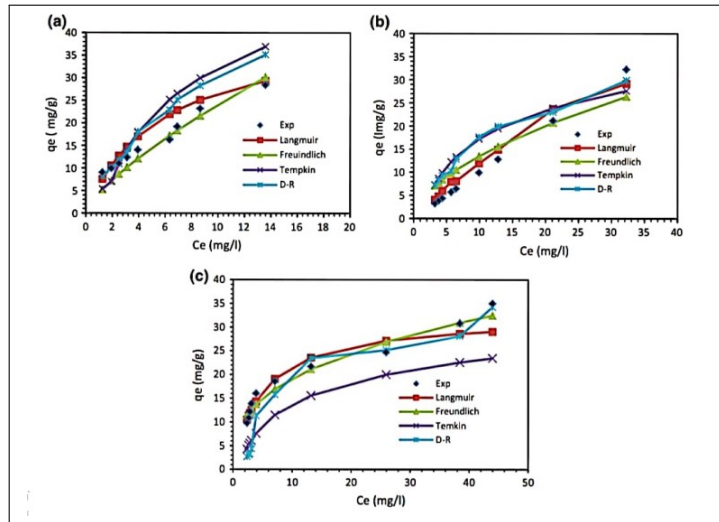
$R_L < 1$  : غير مناسب

$R_L = 1$  خطي

$0 < R_L < 1$  مناسب

$R_L = 0$  لا رجوع فيه. في هذه الدراسة وجد أن القيمة من  $R_L$  هو 0.48 وهو يقع بين النطاق 0 و 1 و يثبت أن عملية الامتزاز مواتية. علاوة على ذلك، كانت قيمة  $1/n$  في متساوي الحرارة فراندليش بين 1.0 و 1 تشير إلى قدرة أعلى على امتزاز صبغة BG بواسطة NCBT.

( الشكل: 17.III )



شكل 17.III: a دراسة متساوية الحرارة NCBT و b دراسة درجة الحرارة HABT و c دراسة درجة الحرارة DBT

## (الجدول: 22.III)

جدول 22.III: معاملات متساوية الامتزاز للصبغة الخضراء الرائعة على NCBT و HABT و DBT

نماذج	المعاملات	NCBT	HABT	DBT
لانغمير	$q_m$	41.67	31.25	32.25
	$b$	0.175	0.432	0.2039
	$R^2$	0.943	0.991	0.952
فرانديش	$n$	2.141	2.141	2.801
	$k_F$	6.382	9.616	8.413
	$R^2$	0.920	0.986	0.930
تمكين	$k_t$	0.813	0.698	0.8095
	$B_T$	15.36	8.87	6.565
	$R^2$	0.866	0.989	0.946
D-R	$q_s$	24.239	22.109	24.77
	$\beta$	07-E9.00	06-E2.00	06-E1.00
	$R^2$	0.783	0.886	0.931

## 3.9.3.III دراسة الحركية:

تمت دراسة حركيات الامتزاز للتعرف على المتحكمين سلوك آلية الامتزاز لـ BG على NCBT و HABT و DBT تم تحويل نتائج البيانات التجريبية إلى نموذج معدل الرتبة الكاذبة والثانية الزائفة لامتزاز BG على NCBT و HABT و DBT ، وترد نتائج معاملات حركية مختلفة في الجدول . من الملاحظ أن نموذج معدل الطلب الزائف أفضل من معدل الطلب الزائف نموذج مع قيمة معاملات الارتباط  $(R^2=0.999)$  لـ NCBT ، HABT و DB. يتم حساب قيمة  $q_e$  لنموذج معدل الرتبة الثانية الزائفة بشكل جيد جدًا في بيانات التجربة. وبالتالي فإنه يشير إلى أن امتزاز BG على NCBT و HABT و DBT يتبع نموذج سعر الدرجة الثانية الزائفة. مع الزيادة في درجة الحرارة ، كما زادت قيمة معدل الإزالة

(الجدول: 23.III)

جدول 23.III: حركية الامتزاز معلمات بريليانت جرين صبغ على NCBT و HABT و DBT

DBT	HABT	NCBT	المعاملات	درجات
1.5484	1.5240	1.2359	$q_{ecal}$	رتبة الأولى الزائفة
0.0621	1.1151	0.0736	$K_{P1}$	
0.776	0.955	0.957	$R^2$	
4.524887	4.4642	4.7394	$q_{ecal}$	رتبة الثانية الزائفة
0.14981	0.34367	0.19108	$K_{P1}$	
0.999	0.999	0.999	$R^2$	

## 4.9.3.III الدراسة الترموديناميكية:

تم حساب معاملات الديناميكا الحرارية بواسطة المعادلات التالية:

(المعادلة: 47)

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln k \quad (47)$$

(المعادلة: 48)

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (48)$$

حيث:

 $\Delta G^{\circ}$ : هو تغيير جيبس الحرة للطاقة $\Delta H^{\circ}$ : هو الأنطالبي الحراري $\Delta S^{\circ}$ : هو الأنثروبي الحراري

$K$ : هو ثابت التوازن لعملية الامتزاز.

قيم  $\Delta G^\circ$  (KJ/mol) تم حسابها على أنها -0.5576 , -0.6608 و -1.0736 في 288k , 308k و 318K , على التوالي من أجل NCBT

$\Delta G^\circ$  (KJ/mol) كان -1.482 , -1.677 و -1.838 في 288k , 308k و 318k على التوالي , من أجل DBT

$\Delta G^\circ$  (KJ/mol) كان -1.329 , -1.556 و -1.697 في 288k , 308k و 318k , على التوالي , من أجل HBT

السليبي من  $\Delta G^\circ$  يثبت أن عملية الامتزاز مناسبة وعفوية. عملية الامتزاز ماص للحرارة في الطبيعة  $\Delta H^\circ$  (7.181 kJ/mol ل NCBT , 3.819 KJ/mol ل DBT , 4.146 KJ/mol ل HBT و 18 J/mol ل HBT) يشير إلى زيادة العشوائية في الواجهة بين صلب والحل في وقت الامتزاز. وبالتالي ، يُلاحظ أن امتزاز BG كان أيضًا متأثرًا بتغيير درجة الحرارة.

### 5.9.3.III خاتمة:

قد استعمل كل من نموذج لانغمير , فراندليش , دوبينين رادوشكيفيتش و تمكين في تجارب الامتزاز هذه . وكانت نتائج معامل الارتباط لكل منهما  $R^2 = 0.991$  و  $R^2 = 0.986$  و  $R^2 = 0.93$  و  $R^2 = 0.989$  على التوالي و تم إختيار نموذج متساوي الحرارة لانغمير يرتبط بشكل أفضل بالبيانات التجريبية وفقا لقيمة  $R^2$  .

كما أن النتائج الترموديناميكية ( $\Delta G^\circ$  ,  $\Delta S^\circ$  ,  $\Delta H^\circ$ ) أعطت قيم سالبة ل  $\Delta G^\circ$  و قيم موجبة ل  $\Delta H^\circ$  ,  $\Delta S^\circ$  دلت نتائجها أن عملية الإمتزاز ماص للحرارة في طبيعة  $\Delta H^\circ$  تتبع هذه العملية آلية الإمتزاز الكيميائي .

بينت النتائج أن حركية الإمتزاز تتبع الرتبة الثانية الزائفة .

### 4.III الخاتمة العامة :

على ضوء ما تطرقنا إليه يمكن القول بأن الطلب المتزايد في الآونة الأخيرة على طرق منخفضة التكلفة لتقنية المياه الملوثة الناتجة من مختلف الصناعات وخاصة تلك الملوثة بالأصبغة, دفع إلى إهتمام الكبير بالكتلة الحيوية الناتجة من المخلفات النباتية أو حيوانية التي تعد مشكلة بيئية, وعليه اتجه إلى النظر في هذه الدراسة لاستغلال هذه المخلفات والتي تهدر كل عام بكميات كبيرة دون جدوى و تحويلها إلى مواد حيوية تستعمل كمادة مازة جيدة لازالة الملوثات. تم التطرق في دراستنا هذه إلى أبرز تقنية مستعملة ومتعارف عليها لإزالة الملوثات وهي تقنية الإمتزاز.

توضح من خلال هذا البحث وفضلا عن الدراسة التجريبية لنتائج الدراسات السابقة أن هذه الدراسة تعتمد على إزالة الملوثات عن طريق مواد ممتزة تتمثل في الفحم النشط, الطين و المواد مصنعة ومن ثم تم تحديد أفضل نموذج ملائم لإزالة الأصبغة, وقد أظهرت النتائج أن كفاءة إمتزاز الصبغة تتأثر بعدة عوامل من بينها السطح الماز و المادة الممتزة, حيث أنه في كل تجربة تم دراسة نماذج إيزوتارم الإمتزاز وتبين أنه نموذج لانغمير أفضل نموذج اعتمد عليه, ودراسة حركية الإمتزاز واستنتج أن الرتبة الثانية الزائفة أكثر ملائمة في عملية الإمتزاز, أما بالنسبة للدراسة الترموديناميكية تبين أن عملية الإمتزاز ناشرة للحرارة. الأقتراحات وتوصيات:

- استغلال الطين, الفحم النشط و المواد المصنعة لكونها رخيصة الثمن ومتوفرة وغير مكلفة ولها نتائج ممتازة في إزالة الملوثات دون ضرر.

- اللجوء إلى تقنية الإمتزاز في إزالة الأصبغة لأنها ذات كفاءة عالية وبسيطة وغير مكلفة.

## المصادر

- [1] S. Prakash, "Impact of climate change on aquatic ecosystem and its biodiversity: An overview." International Journal of Biological Innovations, vol. ,3 no. ,2 .2021
- [2] J. Koh, "Dyeing with disperse dyes: Textile dyeing, ed. hauser, pj," InTech, North Carolina, USA, pp. ,220--195 .2011
- [3] E. Clarke and R. Anliker, "Organic dyes and pigments," in Anthropogenic compounds. Springer, ,1980 pp. .215--181
- [4] G. L. Baughman and T. A. Perenich, "Fate of dyes in aquatic systems: I. solubility and partitioning of some hydrophobic dyes and related compounds," Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal, vol. ,7 no. ,3 pp. ,199--183 .1988
- [5] F. Tompkins, "Treatise on solid state chemistry," Reactivity of Solids, vol. ,4 .1976
- [6] S. Vahidhabanu, D. Karuppasamy, A. I. Adeogun, and B. R. Babu, "Impregnation of zinc oxide modified clay over alginate beads: a novel material for the effective removal of congo red from wastewater," RSC advances, vol. ,7 no. ,10 pp. ,5678--5669 .2017
- [7] I. A. Mohammed, A. H. Jawad, A. S. Abdulhameed, and M. S. Mastuli, "Physicochemical modification of chitosan with fly ash and tripolyphosphate for removal of reactive red 120 dye: statistical optimization and mechanism study," International journal of biological macromolecules, vol. ,161 pp. ,513--503 .2020
- [8] U. Danis, A. Gurses, and N. CANPOLAT, "Removal of some azo dyes from wastewater using pac as adsorbent," Fresenius Environmental Bulletin, vol. ,8 .1999

- [9] Z. Aksu, Ü. Açıkel, and T. Kutsal, "Application of multicomponent adsorption isotherms to simultaneous biosorption of iron (iii) and chromium (vi) on *c. vulgaris*," Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology, vol. ,70 no. ,4 pp. ,378--368 .1997
- [10] S. Vasudevan, J. Lakshmi, and G. Sozhan, "Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water," Journal of hazardous materials, vol. ,192 no. ,1 pp. ,34--26 .2011
- [11] Z. Rao, K. Feng, B. Tang, and P. Wu, "Surface decoration of amino-functionalized metal--organic framework/graphene oxide composite onto polydopamine-coated membrane substrate for highly efficient heavy metal removal," ACS Applied Materials & Interfaces, vol. ,9 no. ,3 pp. ,2605--2594 .2017
- [12] Y. Feng, L. Yang, J. Liu, and B. E. Logan, "Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation," Environmental Science: Water Research & Technology, vol. ,2 no. ,5 pp. ,831--800 .2016
- [13] P. Z. Ray and H. J. Shipley, "Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review," RSC Advances, vol. ,5 no. ,38 pp. 29 29--885 ,907 .2015
- [14] A. Samanta, S. Das, and S. Jana, "Exploring  $\beta$ -feooH nanorods as an efficient adsorbent for arsenic and organic dyes," ChemistrySelect, vol. ,3 no. ,9 pp. ,2473--2467 .2018
- [15] D. H. K. Reddy, D. Ramana, K. Sessaiah, and A. Reddy, "Biosorption of ni (ii) from aqueous phase by moringa oleifera bark, a low cost biosorbent," Desalination, vol. ,268 no. ,3-1 pp. ,157--150 .2011

- [16] D. H. K. Reddy, K. Sessaiah, A. Reddy, and S. Lee, "Optimization of cd (ii), cu (ii) and ni (ii) biosorption by chemically modified moringa oleifera leaves powder," Carbohydrate Polymers, vol. ,88 no. ,3 pp. ,1086--1077 .2012
- [17] P. Mavros, A. Daniilidou, N. Lazaridis, and L. Stergiou, "Colour removal from aqueous solutions. part i. flotation," Environmental technology, vol. ,15 no. ,7 pp. ,616--601 .1994
- [18] Y. Shi, H. Hu, and H. Ren, "Dissolved organic matter (dom) removal from biotreated coking wastewater by chitosan-modified biochar: Adsorption fractions and mechanisms," Bioresource Technology, vol. ,297 p. ,122281 .2020
- [19] A. H. Jawad, "Adsorption and mechanism study for methyl orange dye by cross-linked chitosan-ethylene glycol diglycidyl ether beads," Desalin Water Treat, vol. ,166 pp. ,386--377 .2019
- [20] S. Yu, J. Cui, J. Wang, C. Zhong, X. Wang, and N. Wang, "Facile fabrication of cu (ii) coordinated chitosan-based magnetic material for effective adsorption of reactive brilliant red from aqueous solution," International Journal of Biological Macromolecules, vol. ,149 pp. ,571--562 .2020
- [21] A. Mokhtar, S. Abdelkrim, A. Djelad, A. Sardi, B. Boukoussa, M. Sassi, and A. Bengueddach, "Adsorption behavior of cationic and anionic dyes on magadiite-chitosan composite beads," Carbohydrate polymers, vol. ,229 p. ,115399 .2020
- [22] Y. G. Habba, "Étude des nanostructures de zno pour leur application dans l'environnement: détection de gaz et dépollution de l'eau," Ph.D. dissertation, Université Paris-Est, .2017
- [23] M. A. Kadhim, H. E. Salman, and A. Hana'a, "Adsorption of albumin and creatinine on zinc oxide (zno) nanoparticles."

- [24] I. Mac Rae, "Removal of chlorinated hydrocarbons from water and wastewater by bacterial cells adsorbed to magnetite," Water Research, vol. ,20 no. ,9 pp. ,1152--1149 .1986
- [25] S. Agarwal, P. Rajoria, and A. Rani, "Adsorption of tannic acid from aqueous solution onto chitosan/naoh/fly ash composites: equilibrium, kinetics, thermodynamics and modeling," Journal of environmental chemical engineering, vol. ,6 no. ,1 pp. ,1499--1486 .2018
- [26] G. Atun, N. Ayar, A. E. Kurtoğlu, and S. Ortaboy, "A comparison of sorptive removal of anthraquinone and azo dyes using fly ash from single and binary solutions," Journal of hazardous materials, vol. ,371 pp. ,107--94 .2019
- [27] I. Tahira, Z. Aslam, A. Abbas, M. Monim-ul Mehboob, S. Ali, and A. Asghar, "Adsorptive removal of acidic dye onto grafted chitosan: a plausible grafting and adsorption mechanism," International journal of biological macromolecules, vol. ,136 pp. ,1218--1209 .2019
- [28] X. X. Liang, A. Omer, Z.-h. Hu, Y.-g. Wang, D. Yu, and X.-k. Ouyang, "Efficient adsorption of diclofenac sodium from aqueous solutions using magnetic amine-functionalized chitosan," Chemosphere, vol. ,217 pp. ,278--270 .2019
- [29] S. Sarkar, A. Banerjee, U. Halder, R. Biswas, and R. Bandopadhyay, "Degradation of synthetic azo dyes of textile industry: a sustainable approach using microbial enzymes," Water Conservation Science and Engineering, vol. ,2 no. ,4 pp. ,131--121 .2017
- [30] E. A Al-Hyali, O. M Ramadhan, and S. A Al-Dobone, "Effect of substituents type on the adsorption of aromatic carboxylic acids

- and their relation to concentration, temperature and pH," Rafidain Journal of Science, vol. ,16 no. ,8 pp. ,79--68 .2005
- [31] D. Śmigiel-Kamińska, J. Pośpiech, J. Makowska, P. Stepnowski, J. Waś-Gubała, and J. Kumirska, ``The identification of polyester fibers dyed with disperse dyes for forensic purposes," Molecules, vol. ,24 no. ,3 p. ,613 .2019
- [32] S. S. Ahluwalia and D. Goyal, ``Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater," Bioresource technology, vol. ,98 no. ,12 pp. ,2257--2243 .2007
- [33] Z. Aksu, ``Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review," Process biochemistry, vol. ,40 no. ,4-3 pp. ,1026--997 .2005
- [34] S. Paul, S. Chavan, and S. Khambe, ``Studies on characterization of textile industrial waste water in solapur city," International Journal of Chemical Sciences, vol. ,10 no. ,2 pp. ,642--635 .2012
- [35] J. Langevin, C. Toutant, and R. Lefebvre, Histoires d'eaux: tout ce qu'il faut savoir sur l'eau et l'hygiène publique. Collège d'enseignement général et professionnel de Saint-Laurent., 2001 no. Sirsi) i9782921416436.
- [36] S. A. Alrumman, A. F. El-kott, and M. Kehsk, ``Water pollution: Source and treatment," American Journal of Environmental Engineering, vol. ,6 no. ,3 pp. ,98--88 .2016
- [37] Belaid, ``Utilisation d'un charbon active préparé à partir des noyaux de dattes locales dans l'épuration des eaux usées urbaines influence de la variété de dattes," Ph.D. dissertation, Thèse de Doctorat, Faculté des sciences appliquées, Université Kasdi Merbah Ouargla, .2017

- [38] F. Mekhalif, ``Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement," .2009
- [39] A. Meriem, ``Utilisation de l'électrocoagulation pour l'élimination de colorants des eaux usées de l'industrie textile," Ph.D. dissertation, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA, .2017
- [40] A. Seyewetz and P. Sisley, Chimie des matières colorantes artificielles. Masson, .1896
- [41] S. Venkataraman, ``Appayya dikshita," The Light of Truth or Siddhanta Deepika, vol. ,4 no. ,12 pp. .268--261
- [42] S. A. Dawood, ``Development and characterization of biomass based novel adsorbent in the removal of congo red dye by adsorption," Ph.D. dissertation, Curtin University, .2013
- [43] M. Med et al., ``Adsorption d'un colorant basique (bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite) العلوم كلية خيضر محمد جامعة Master's thesis, " الكيمياء قسم الصناعية,
- [44] M. Stolte and M. Vieth, ``Pathologic basis of mucosal changes in the esophagus. what the endoscopist can (and must) see," Acta Endoscopica, vol. ,31 no. ,2 pp. ,130--125 .2001
- [45] N. KIGMOU, A. BEN BEY, S. KALLOUM et al., ``Traitement d'un colorant par filtration sur sable," Ph.D. dissertation, universite Ahmed Draia-ADRAR, .2020
- [46] J. Aspland, ``Disperse dyes and their application to polyester," Textile Chemist and Colorist, vol. ,24 pp. ,18--18 .1992

- [47] ,----- ``The structure and properties of disperse dyes and related topics," Textile Chemist and Colorist, vol. ,25 no. ,1 pp. ,25--21 .1993
- [48] W. Ingamells, ``Colour for textiles," Society of Dyers and Colourists, pp. ,5--2 .1993
- [49] L. Little, M. Chillingworth, and A. Institute, ``Reports on selected dyes and their effect," American Dye Manufacturers Institute, New Yor, .1974
- [50] N. N. MERZOUG, ``Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques," Ph.D. dissertation, University of Souk Ahras, .2014
- [51] N. Robinson and A. Robinson, ``Deamidation of human proteins," Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. ,98 no. ,22 pp. 12 12--409 ,413 .2001
- [52] S. Taylor, ``Nature and measurement of anxiety sensitivity: Reply to lilienfeld, turner, and jacob ",(1996) Journal of Anxiety Disorders, vol. ,10 no. ,5 pp. ,451--425 .1996
- [53] B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele, T. Van Gestel, W. Doyen, and R. Leysen, ``A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production," Environmental progress, vol. ,22 no. ,1 pp. ,56--46 .2003
- [54] C. Anselme and E. Jacobs, ``Ultrafiltration.(ed.) mallevalle, j., pe odendaal, mr wiesner," Water Treatment Membrane Processes. American Water Works Association Research Foundation. Lyonnaise des Eaux. Water Research Commission of South Africa. McGraw-Hill, .1996

- [55] A.-S. Khulood, N. A. Karime, and I. M. Al-Mousawi, "Corrosion inhibition of zinc in hydrochloric acid medium using urea inhibitor," Al-Nahrain Journal of Science, vol. ,10 no. ,2 pp. -31 ,38-.2007
- [56] A. Liapis and D. Rippin, "The simulation of binary adsorption in continuous countercurrent operation and a comparison with other operating modes," AIChE Journal, vol. ,25 no. ,3 pp. ,460--455 .1979
- [57] S. A. Al-Ameri, M. N. Al-Jibouri, and T. M. Musa, "Adsorption of some metal complexes derived from acetyl acetone on activated carbon and purolite s-930," Journal of Saudi Chemical Society, vol. ,18 no. ,6 pp. ,813--802 .2014
- [58] T. Ryabukhova, A. Arzamastseva, N. Okisheva, and S. Konovalova, "Adsorption of alcohols from binary solutions on activated carbons," RUSSIAN JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C/C OF ZHURNAL FIZICHESKOI KHIMII, vol. ,74 no. ,2 pp. ,283--281 .2000
- [59] M. Suneetha and K. Ravindhranath, "Removal of nitrites from waste waters using adsorbents derived from phyllanthus neruri plant," .2018
- [60] G. Z. Kadhim, "a study of adsorption of some heavy metal on selected iraqi surfaces", .2005
- [61] R. Calvet, M. Tercé, and J. Arvieu, "Mise au point bibliographique: adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants: 3-caracteristiques generales de l'adsorption des pesticides," in Annales agronomiques, vol. ,31 no. ,3 ,1980 pp. .257--239
- [62] C. N. Sawyer and P. L. McCarty, Chemistry for environmental engineering. McGraw-Hill, .1978

- [63] H. K. Moudgil, Textbook of physical chemistry. PHI Learning Pvt. Ltd., .2010
- [64] N. Chaouch, ``Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées," Ph.D. dissertation, UB1, .2014
- [65] W. J. Masschelein, Processus unitaires du traitement de l'eau potable. Cebedoc, ,1996 no. BOOK.
- [66] L. Naziha, ``Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques." Ph.D. dissertation, Université de m'sila, .2013
- [67] A. Moussa, ``Valorisation du noyau d'abricot dans la depollution des eaux," Ph.D. dissertation, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediè, .2015
- [68] G. Sreelatha, V. Ageetha, J. Parmar, and P. Padmaja, ``Equilibrium and kinetic studies on reactive dye adsorption using palm shell powder (an agrowaste) and chitosan," Journal of Chemical & Engineering Data, vol. ,56 no. ,1 pp. ,42--35 .2011
- [69] A. R. Dinçer, Y. Güneş, and N. Karakaya, ``Coal-based bottom ash (cbba) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution," Journal of Hazardous Materials, vol. ,141 no. ,3 pp. ,535--529 .2007
- [70] S. Sahnoun, ``Synthèses, caractérisation et application des argiles organophiles," Université de Ferhat Abbas Sétif, .2011
- [71] S. GUESMIA, ``L'adsorption des colorants (bleu de methylene et chrome iii) sur la bentonite," Master's thesis, .2015

- [72] W. Tsai, Y. Chang, C. Lai, and C. Lo, "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
- [73] L. Wang and A. Wang, "Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite," Journal of hazardous materials, vol. ,160 no. ,1 pp. ,180--173 .2008
- [74] N. Sedira, "Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes," Ph.D. dissertation, University of Souk Ahras, .2013
- [75] G. N. T. I. j 2 ,3 "T a. al-banis d g hela t m sakellaridis t g danis," . "Removal of Dyes from Aqueous Solution by Adsorption on Mixtures of Fly and Soil in Batch and Column Techniques" .241-237, .2000
- [76] E. A. S. Al-Hyali and M. T. H. Al-Neemy, "Thermodynamic study of the adsorption of some azo dyes on activated carbon," .2017
- [77] K. Aweed, "Study the effect of structural modifications on the production of the activated carbon from heavy crude oil residues by chemical treatment," Ph.D. dissertation, Ph. D. Thesis, University of Mosul, .2003
- [78] R. N. Smith, D. A. Young, and R. A. Smith, "Infra-red study of carbon-oxygen surface complexes," Transactions of the Faraday Society, vol. ,62 pp. ,2286--2280 .1966
- [79] P. H. Emmett, "Tracer and adsorption techniques in catalysis," in Advances in Catalysis. Elsevier, ,1957 vol. ,9 pp. .658--645
- [80] K. Banat, "Principle of clay minerals," Baghdad University, Iraq (54), .1980

- [81] T. Ward and R. P. Upchurch, "Herbicide adsorption, role of amido group in adsorption mechanisms," Journal of Agricultural and Food Chemistry, vol. ,13 no. ,4 pp. ,340--334 .1965
- [82] T. Moeller and L. Thompson, "Observations on the rare earths— lxxv :(1) The stabilities of diethylenetriaminepentaacetic acid chelates," Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, vol. ,24 no. ,5 pp. ,510--499 .1962
- [83] A. K. Abass, "Dep. of chemistry, college of education, university of al-qadisiya."
- [84] L. Jaism, N. Radhy, and R. Kmal, "A study of adsorption of azure b and c from aqueous solutions on poly (acrylamide-co-crotonic acid) hydrogels surface," Chem. and Pro. Eng. Research, vol. ,32 pp. ,69--62 .2015
- [85] Y. Sun, Q. Fang, J. Dong, X. Cheng, and J. Xu, "Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with fe (iii)," Desalination, vol. ,277 no. ,3-1 pp. ,127--121 .2011
- [86] S. GHALI, "Étude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. utilisation dans le traitement des eaux." .2008
- [87] 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
- [88] M. A. Al-Ghouti and D. A. Da'ana, "Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review," Journal of hazardous materials, vol. ,393 p. ,122383 .2020
- [89] S. Kaur, S. Rani, R. Mahajan, M. Asif, and V. K. Gupta, "Synthesis and adsorption properties of mesoporous material for the removal

- of dye safranin: kinetics, equilibrium, and thermodynamics," Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. ,22 pp. --19 ,27 .2015
- [90] G. Alberti, V. Amendola, M. Pesavento, and R. Biesuz, ``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
- [91] F. Al Mardini, ``Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles," Université de Poitiers (France), .2008
- [92] J. Liu and X. Wang, ``Novel silica-based hybrid adsorbents: lead (ii) adsorption isotherms," The Scientific World Journal, vol. ,2013 .2013
- [93] N. Ayawei, A. N. Ebelegi, and D. Wankasi, ``Modelling and interpretation of adsorption isotherms," Journal of chemistry, vol. ,2017 .2017
- [94] H. Aksas, ``Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels," Ph.D. dissertation, Université de Boumerdès-M'hamed Bougara, .2013
- [95] M. Tempkin, V. Pyzhev et al., ``Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst," Acta Phys. Chim. USSR, vol. ,12 no. ,1 p. ,327 .1940
- [96] Y. Kim, C. Kim, I. Choi, S. Rengaraj, and J. Yi, ``Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method," Environmental science & technology, vol. ,38 no. ,3 pp. ,931--924 .2004

- [97] M. L. F. A. De Castro, M. L. B. Abad, D. A. G. Sumalinog, R. R. M. Abarca, P. Paoprasert, and M. D. G. de Luna, "Adsorption of methylene blue dye and cu (ii) ions on edta-modified bentonite: isotherm, kinetic and thermodynamic studies," Sustainable Environment Research, vol. ,28 no. ,5 pp. ,205--197 .2018
- [98] N. K. Mondal and S. Kar, "Potentiality of banana peel for removal of congo red dye from aqueous solution: isotherm, kinetics and thermodynamics studies," Applied Water Science, vol. ,8 no. ,6 pp. .12--1
- [99] G. L. Dotto, J. M. d. Moura, T. Cadaval, and L. A. d. A. Pinto, "Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption," Chemical Engineering Journal, vol. ,214 pp. ,16--8 .2013
- [100] A. Reghioua, D. Barkat, A. H. Jawad, A. S. Abdulhameed, S. Rangabhashiyam, M. R. Khan, and Z. A. ALothman, "Magnetic chitosan-glutaraldehyde/zinc oxide/fe<sub>3</sub>o<sub>4</sub> nanocomposite: optimization and adsorptive mechanism of remazol brilliant blue r dye removal," Journal of Polymers and the Environment, vol. ,29 no. ,12 pp. ,3947--3932 .2021
- [101] N. Laskar and U. Kumar, "Removal of brilliant green dye from water by modified bambusa tulda: adsorption isotherm, kinetics and thermodynamics study," International Journal of Environmental Science and Technology, vol. ,16 no. ,3 pp. --1649 ,1662 .2019