

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

المدرسة العليا لأساتذة التعليم التكنولوجي

قسم الفيزياء والكيمياء



Mémoire de fin d'étude

مذكرة التخرج لنيل شهادة أستاذ تعليم متوسط

من اعداد الطالبات: بن سعيدة تسنيم

تشاشي بثينة

تحت موضوع

دراسة حركية امتزاز ملوث عضوي

من طرف لجنة المناقشة:

حريف نصر الدين عبد المالك... أستاذ تعليم عالي...رئيسا.

بن جفال حسان..... أستاذ تعليم عالي...مشرفا.

غزال فتحي.....أستاذ محاضر_أ... مناقشا.

جيلاني ايمان.....أستاذ محاضر_أ...مناقشا.

دفعة جوان 2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿يَرْفَعُ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ
دَرَجَاتٍ وَاللَّهُ بِمَا تَعْمَلُونَ خَبِيرٌ﴾

صدق الله العظيم

شكر وتقدير

بداية نشكر الله تعالى على فضله العظيم وعلى ما أسبغه علينا من نعم
وعلى تيسير السبل لنا، والذي وفقنا في كل خطواتنا وإتمام عملنا هذا
الحمد لله.

كل الشكر والتقدير لأستاذنا المشرف "د. حسان بن جفال" على
كامل توجيهاته لنا. كما نشكر الأستاذة "مامين هاجر" على مشاركتها في
هذا العمل.

كما نقدم شكرنا الى لجنة المناقشة الأستاذ "خريف نصر الدين عبد
المالك" والأستاذ "غزال فتحي" والأستاذة "جيلاني ايمان" لقبولهم
مناقشة هذه المذكرة.

كما نشكر إدارة مخبر المدرسة العليا للأستاذة _سكيكدة_ .

وفي الأخير نتقدم بجزيل شكرنا الى كل من ساندنا طيلة مشوارنا
الدراسي وخاصة لإتمام هذا العمل على أكمل وجه.

تسليم، بثينة



الإهداء

الحمد لله حبا وشكرا وامتنانا، الذي بفضله ها أنا اليوم انظر إلى حلما
طال انتظاره وقد أصبح واقعا افتخر به.

إلى ذراعي الذي به احتमित، الذي شق لي بحر العلم والتعلم، إلى من
احترقت شموعه ليضئ لنا درب النجاح، ركيزة عمري، وصدر أمني،
وكبريائي وكرامتي

أبي أطال الله في عمره.

إلى من وضع المولى سبحانه الجنة تحت قدميها ووقرها في كتابه العزيز
إلى من كانت عوننا وسندا وأساسا موجودا بذاتي بكياني
إلى نبع الحنان والحياة التي لولاها لما وصلت إلى ما أنا عليه الآن،
أمي حفظها الله.

إلى من تقاسمت معهم شطر الحياة بجلوها ومرها وترعرعت معهم، إلى
من كانوا سندا لي إخوتي خضراء تقي الدين مروة أنفال محمد
حفظهم الله ورعاهم.

إلى زميلتي التي عملت معي بكل جهد من اجل إتمام هذا العمل
"تسنيم".

وأخيرا إلى كل من ساعدني وكان له دور من قريب أو بعيد في إتمام
هذه الدراسة سائلة المولى عز وجل أن يجزي الجميع خير الجزاء في
الدنيا والآخرة.





الاهداء

"قال لا تحافا اني معكما أسمع وأرى"

وقد كان ربي حقا السميع العليم لكل دعوة دعوته بها وبكل مطبة مررت بها خلال مسيرة الأربع سنوات، فالحمد لله الذي أتم عليا نعمته وأكرمني بفضله

أهدي اليوم نجاحي الى التي منحتني روحا من روحها ولن أفيها يوما حقها مهما بلغت، الى التي أهرب اليها دوما من ضجيج الأيام وأجد حضنها دافئا يحتويني الى من أحببني في جميع حالاتي، الى التي اقترنت سعادتها بسعادتي وحزنها بحزني. وان طال الحديث بها فلن يكفيها ... الى

العظيمة أهي.

الى معنى الأمان والسند الذي لا يميل في نظري، الى من انتظرت عودته من العمل كل مساء وركضت اليه الى آخر الشارع متأكدة بأنني إذا وقعت سيحملني ... الى بطلي الأول و الأخير

الى أبي.

الى من جمعنا بيت وسقف واحد الى من شاركوني جميع مراحل حياتي الى جميع اخوتي وأخواتي شيماء وفراح .

الى جميع صغار العائلة راحيل، كنان، الين، أنس وروزا

الى صديقاتي اللواتي علموني معنى الوفاء ولم تفرقنا الأيام مهما ابتعدنا ... كل باسمه.

الى كل من علمني حرفا بإخلاص وأختص بالذكر أستاذتي "زكية" التي علمني الحروف الأولى حفظك الله أينما كنتي. الى أستاذنا المشرف "د.حسان بن جفال" الذي وجهنا لاتمام هذا العمل

تسليم



الفهرس

الجزء النظري

الفصل الأول :عموميات حول الإصباغ

1.....	المقدمة العامة
4.....	I.1. مقدمة
4.....	I 2. التلوث بالملوثات العضوية
5.....	I.3. الملونات (الأصباغ)
5.....	I.3.1 تعريف الملونات
6.....	I.3.2. تصنيف الأصباغ
6.....	أ.التصنيف حسب شحنة لأيون
7.....	ب.التصنيف الكميائي
10.....	I.3.4. سمية الأصباغ
10.....	بالنسبة للإنسان
12.....	بالنسبة للطبيعة
13.....	I.3.5.صبغة البلورة البنفسجية
13.....	أ. طريقة التحضير
14.....	ب.الخصائص الفيزيائية والكيميائية
14.....	ج. مجال الاستخدام
15.....	مراجع الفصل الاول

الفصل الثاني: عموميات حول تقنية الامتزاز

17	1.1.II مقدمة
17	2.II. تقنية الإمتزاز (الإدمصاص)
18	3.II. تعريف الامتزاز
18	4.II. الفرق بين الإدمصاص و الامتصاص
18	5.II. أنواع الإمتزاز
18	1.5.II. الإمتزاز الفيزيائي
19	1.5.II. الإمتزاز الكيميائي
20	6.II. تطبيقات ظاهرة الامتزاز
20	7.II. العوامل المؤثرة على ظاهرة الإمتزاز
20	كمية المادة المازة
20	زمن الاتزان
20	درجة الحرارة
21	الشدة الأيونية
21	درجة الحموضة
21	تركيز المادة الممتزة
21	طبيعة المادة الممتزة
22	طبيعة المادة المازة
22	8.II. إيزوثيرمات الامتزاز
24	1.8.II. إيزوثرم الامتزاز للونجير
24	2.8.II. إيزوثرم الإمتزاز فراندلش
25	3.8.II. إيزوثرم الإمتزاز لتمكن TEMKIN
25	4.8.II. إيزوثرم الإمتزاز لإيلوفيش ELOVICH

269.II الامتزاز في المحاليل
2610.II حركة الإمتزاز
261.10.II وصف آلية الإمتزاز
27مراجع الفصل الثاني

الجزء التطبيقي

الفصل الثالث: طرق ووسائل مخبرية

291.III مقدمة
302.III المحاليل المستعملة
313.III الأجهزة المستعملة
311.3.III فرن كهربائي
312.3.III ميزان حساس رقمي
313.3.III خلاط مغناطيسي Mélangeur magnétique
324.3.III جهاز مسخن حراري منتظم السطح Plaque Chauffante Régulée
325.3.III جهاز قياس درجة الحموضة
326.3.III جهاز قياس المطيافية spectrophotomètre UV-VIS
334.III المادة الممتزة violet de gentiane
345.III المادة المازة (فحم الكوك)
351.5.III أنواعه
352.5.III خصائصه
363.5.III استخداماته
364.5.III تحضير المادة المازة
375.5.III تفعيل سطح فحم الكوك

38.....	6.5.III. تحضير المحلول الأم للهلوث العضوي.....
40.....	6.III. البروتوكول العام لعملية الامتزاز.....

الفصل الرابع: مناقشة وتحليل النتائج

42.....	1.IV. مقدمة.....
42.....	2.IV. تحديد الشروط المثالية للإمتزازية.....
42.....	1.2.IV. تأثير كتلة المادة المادة.....
44.....	2.2.IV. تأثير درجة الحموضة.....
45.....	3.2.IV. تأثير التركيز الابتدائي violet de gentiane.....
46.....	4.2.IV. تأثير درجة الحرارة.....
46.....	3.IV. النماذج الحركية الامتزاز.....
52.....	4.IV. الدراسة الدينامكية.....
53.....	الخاتمة.....

قائمة الاشكال		
الصفحة	العنوان	الرقم
04	مظاهر التلوث البيئي	(1.I)
05	إصباغ عضوية طبيعية	(2.I)
07	رسم تخطيطي يبين تصنيف الأصباغ حسب شحنة الايون	(3.I)
07	أصباغا لأزو Azo	(4.I)
08	أصباغ انثراكينون Anthraquinone	(5.I)
08	أصباغ الزانثين Xanthéne	(6 .I)
08	اصباغ نترونية	(7.I)
09	صبغة احمر الكونغو(Rouge de Congo)	(8.I)
09	(أخضر كابرلي) أخضر أساسي.	(9.I)
10	الاصباغ المباشرة	(10.I)
11	سمية الاصباغ بالنسبة للانسان	(11.I)
12	اضرار التراكم البيئي لبعض الملوثات العضوية على الاوساط المائية	(12.I)
13	صبغة بلورة البنفسجي	(13.I)
17	ظاهرة الامتزاز	(1.II)
18	الفرق بين الادمصاص والامتصاص	(1.II)
23	أصناف ايزوثرامات الامتزاز	(1.II)
26	المراحل التي تمر بها الملوثات حتى تمتز	(1.II)
29	مخطط يوضح مختلف المحاليل والمواد المستعملة	(1.III)
30	محاليل بنت مخففة التركيز	(2.III)
31	فرن كهربائي، ميزان حراري وخلاط مغناطيسي	(3.III)

32	جهاز مسخن منتظم السطح وجهاز pH-mètre	(4.III)
33	مطياف الضوء المرئي / فوق البنفسجي	(5.III)
34	الملوث العضوي violet de gentiane	(6.III)
35	فحم الكوك	(7.III)
36	عملية غربلة فحم الكوك	(8.III)
37	عملية ترشيح فحم الكوك المفعل لتجفيفه	(9.III)
37	مراحل تحضير فحم الكوك	(10.III)
38	طيف امتصاص محلول البنفسج في محلول البنفسج في المجال المرئي وفوق البنفسجي	(11.III)
39	مظهر محاليل violet de gentiane المستخدمة لإنشاء منحني المعايرة	(12.III)
40	منحني معايرة المحاليل البنفسجية البلورية تم تحديده عند طول موجي 593nm	(13.III)
41	البروتكول العام لعملية الامتزاز	(14.III)
42	مخطط العوامل المؤثرة	(1.IV)
43	تأثير كتلة المادة المازة (فحم الكوك)	(2.IV)
44	تأثير درجة الحموضة على امتزاز violet de gentiane بفحم الكوك	(3.IV)
45	تأثير التركيز الابتدائي لـ violet de gentiane على إزالة اللون	(4.IV)
46	تأثير درجة الحرارة على امتزاز violet de gentiane بفحم الكوك المعالج	(5.IV)
47	المخطط الحركي لامتزاز violet de gentiane بفحم الكوك	(6.IV)

48	المخطط الحرقي لنموذج الرتبة الاولى لامتزاز violet de gentiane بفحم الكوك	(7.IV)
48	المخطط الحرقي لنموذج الرتبة الثانية لامتزاز violet de gentiane بفحم الكوك	(8.IV)
49	المخطط الحرقي لنموذج الوفيتش لامتزاز violet de gentiane بفحم الكوك	(9.IV)
50	المخطط الحرقي لنموذج الانتشار الداخلي للجزيئات لامتزاز violet de gentiane بفحم الكوك	(10.IV)

قائمة الجداول		
الصفحة	العنوان	الرقم
6	تصنيف الاصبغة الكميائية حسب شدة اللون	1.I
14	الخصائص الفيزيائية والكميائية للبلورة البنفسجية	2.I
19	المقارنة بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي	1. II
36	مكونات فحم الكوك	1.III
51	المتغيرات الأساسية للنماذج الحركية نموذج الرتبة الأولى، الرتبة الثانية، نموذج إلفيتش، نموذج الانتشار الداخلي للجزئيات ونموذج violet de gentiane على فحم الكوك.	1.IV

قائمة المختصرات

الرمز	المعنى بالعربية أو بالفرنسية أو بالإنجليزية
α	معامل الوفيتش
β	معامل الوفيتش
ΔH°	الإختلاف في الأنطالبي (KJ/mol)
ΔG°	الإختلاف في الطاقة الحرة (KJ/mol)
ΔS°	الإختلاف في الأنتروبي (KJ/mol.K)
λ_{max}	الطول الموجي الأعظمي (nm)
θ	زمن الاسترجاع (min)
$A_{(0)}$	امتصاصية المحلول قبل عملية الامتزاز
$A_{(t)}$	امتصاصية المحلول بعد عملية الامتزاز في زمن معين
B	حرارة الامتصاص (J/mol)
b_T	ثابت تممكن
$C_{(0)}$	تركيز المحلول قبل عملية الامتزاز
$C_{(t)}$	تركيز المحلول بعد عملية الامتزاز في زمن معين
C_e	التركيز المتبقي للمادة عند التوازن (mg/mol أو mmol)
$COVs$	ملوثات عضوية متطايرة
$C.V$	Cristal violet
HCL	حمض كلور الماء
K_I	ثابت لانجيمير (l/g)
K_T	ثابت الارتباط عند التوازن (l/g)
K_e	ثابت الوفيتش
K_d	معامل توزيع الامتزاز
K_f	تابت فروندلش
K_p	معدل الانتشار الداخلي للجزيئات
K_1	ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الأولى (min^{-1})
K_2	ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الثانية (g/mg.min)

كلمة المادة المازة (mg)	m
كلمة الممتزات (g)	M
ثابت فروندلش	n_f
هيدروكسيد الصوديوم	NaOH
درجة الحموضة	pH
ثنائي الفينيل متعددة الكلور	PCBs
الملوثات العضوية الثابتة	POPs
نموذج شبه الرتبة الثانية	PSO
نموذج شبه الرتبة الاولى	PFO
سعة الامتصاص عند التوازن (mg/g)	q_e
السعة العظمى للامتزاز (mg/g)	q_m
ثابت الغازات المثالية	R
معامل الانحدار الخطي	R^2
نسبة الازالة	R%
زمن الإمتزاز (min)	t
درجة الحرارة المطلقة (k)	T
زمن نصف الامتزاز (min)	$t_{1/2}$
مطيافية الأشعة فوق بنفسجية والمرئية	U.V_VIS

المقدمة عامة

يعتبر الماء ضرورة حياتية أساسية لجميع الكائنات الحية، إذ يمثل 75 بالمائة من تركيبة الانسان و الحيوان و 90 بالمائة من تركيبة النباتات لهذا يقول الله تعالى في كتابه العظيم " وجعلنا من الماء كل شيء حي" الا ان تلوث المياه يعتبر من أخطر المشاكل التي تواجه الانسان المعاصر، فالتلوث قد يكون تلوثا فيزيائيا سببه عوامل فيزيائية كالحرارة و الاشعاعات أو تلوثا كيميائيا ناتج عن ملوثات كيميائية التي تشمل الملوثات العضوية و اللاعضوية، و للملوثات العضوية تأثير بارز و كبير على تلوث المياه فتعتبر الملوثات العضوية مجموعة من المركبات الكيميائية التي تأتي من مصادر عضوية مثل النفط و الغاز و غيرها من المواد الكيميائية... وقد تفاقم خطر هذه الملوثات مع زيادة التطور التكنولوجي و الثورة الصناعية فأصبحت تمثل العامل الأساسي في التلوث البيئي بما في ذلك التلوث المائي حيث أثرت بشكل مباشر على المياه فأصبحت غير صالحة للاستهلاك، و كذلك أثره السلبي على الكائنات الحية كالترام الحيوي الذي يضر الانسان , و تكمن أخطار تلوث المياه كذلك في تدمير مصادر الغذاء، انتشار الأمراض القضاء على الثروة النباتية وغيرها.

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

مقدمة عامة

الأمد على الإنسان والبيئة، وهذا بدوره طرح على العلماء بإلحاح ضرورة البحث عن حلول لمشكلة التلوث فكان من بين الحلول هو تحضير مواد مازة للملوثات في الماء لسبيل الحد من تلوث هذه المياه.

ومن بين الطرق التي توصل إليها خبراء علم البيئة: الأكسدة المتقدمة، الترسيب الكيميائي، الأوزنة، الترشيح، الترسيب، الامتزاز، الأكسدة المتقدمة، وعملية التبادل الأيوني. ويعتبر الامتزاز من بين الطرق الفعالة في تنقية المياه نظرا لسهولة تطبيقه وعدم تكلفته لهذا قمنا باختباره كطريقة لإزالة الملونات من المياه، وتضمن عملنا هذا من جهة إستعمال فحم الكوك المفعّل بواسطة هيدروكسيد الصوديوم بهدف إمتزاز صبغة Violet de Gentiane من الماء، ومن جهة أخرى قمنا بدراسة تأثير تغيير بعض العوامل الفيزيوكيميائية على الإزالة نذكر منها: كلفة المادة المازة، الأس الهيدروجيني، تركيز الملون، الزمن ودرجة الحرارة.

تحتوي هذه المذكرة على جزئين أساسيين:

الجزء الأول نظري ويضم فصلين: الفصل الأول يشمل مفاهيم عامة حول الملونات، أقسامها بالإضافة الى إستخداماتها والأضرار الناجمة عنها، أما الفصل الثاني خصص لدراسة نظرية تشمل عموميات حول ظاهرة الامتزاز، أنواعها والعوامل المؤثرة عليها.

الجزء الثاني العملي ويضم فصلين: الفصل الثالث يشمل الأجهزة والوسائل المعتمدة في هذا العمل بالإضافة الى البروتوكول العام لتقنية الامتزاز، والفصل الرابع تم فيه مناقشة النتائج المتحصل عليها بعد أن تمت دراسة مجموعة من العوامل المؤثرة على ظاهرة الامتزاز.

وفي الأخير نختم هذه المذكرة بالخاتمة التي تحتوي على حوصلة كاملة لهذا العمل بالإضافة إلى جملة من التوصيات.

[1] تأثير معالجة الماء الملوث بالصبغة العضوية على انبات بذور القمح الصلب صنف Triticum durum Desf، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي كلية العلوم الطبيعية و الحياة.

الجزء النظري

Partie théorique

الفصل الأول

عموميات حول الملونات

1.1. مقدمة

يعرف التلوث البيئي بأنه أي تغيير فيزيائي أو كيميائي أو بيولوجي مميز، يؤدي إلى تأثير ضار على الهواء، الماء أو الأرض، يضر بصحة الانسان كذلك والكائنات الحية الأخرى ويؤدي إلى الاضرار بالإنتاج نتيجة التأثير على الموارد المتجددة^[1]. ومع تطور العلم في الوقت الحاضر حدثت نقلة نوعية ضخمة للإنسان إذ أصبح يعتمد على معطيات التكنولوجيا في شتى أنشطته اليومية، والتي لها مخلفات ضارة بالبيئة وبالإنسان نفسه، مثل الغازات السامة، الملوثات العضوية والإشعاع ولكل منها تأثيره وخطره.



الشكل (1.1): مظاهر التلوث البيئي.

2. I التلوث بالملوثات العضوية

الملوثات العضوية هي مواد كيميائية تحتوي على الكربون، وتنتج عن النشاطات الإنسانية المنزلية والصناعية والزراعية كالهيدروكربونات والمبيدات وغيرها. وتؤدي الى تأثيرات ضارة على صحة الانسان. هناك عدة طرائق لتصنيف الملوثات العضوية: ملوثات دقيقة كربونية، ملوثات دقيقة أروية و ملوثات دقيقة فسفورية^[2]. كما يمكن تصنيفها من حيث الثبات الى ملوثات عضوية ثابتة (POPs)، و ملوثات عضوية غير ثابتة. تتميز هذه الأخيرة بتحللها بشكل سريع والتبخر في درجات حرارة الغرفة وتعرف كذلك بالملوثات العضوية المتطايرة COVs توجد في الدهانات والطلاءات كمادة التلوين و

مواد التنظيف كالأستون و تنتج أيضا من النباتات مثل تريان، كما تنتج عن عمليات حرق الوقود و حرق الغابات، أما الملونات العضوية الثابتة تعتبر بأنها الأعلى خطورة بمقاومتها للانحلال البيئي و تراكمها في الأنسجة الحية، و انخفاض ذوبانها في الماء، تشمل هذه الفئة مواد كالمبيدات الحشرية نذكر منها[4] : ثنائي الفينيل متعدد الكلور PCBs: تستخدم هذه المركبات في الصناعة كسوائل لتبادل الحرارة، وفي المواد المانعة للتسرب و المواد البلاستيكية. ان التركيزات العالية لهذا المركب تُحدث تشوهات للهوليد، وتسبب مرض السرطان، وتدمير الكبد، واضطراب الأعصاب.

3.I. الملونات (الأصبغ)

الأصبغ بشكل عام مركبات عضوية أو طبيعية أو اصطناعية لديها خاصية التلوين الدائم، تم استخدام الأصبغ في عدة صناعات مختلفة مثل الطلاء وصبغة الملابس، وحتى منتصف القرن التاسع عشرة كانت الأصبغ المطبقة ذات أصل طبيعي. واستخدمت أصبغ غير عضوية مثل: أكسيد المنغنيز والحبر، بالإضافة إلى ذلك تم تطبيق الأصبغ العضوية الطبيعية وهي مركبات عطرية تأتي من النباتات مثل النيل والايزارين. وقد تم اكتشاف أول صبغة صناعية بواسطة العالم وليام بيركن William perkin في سنة 1856 م عندما كان الكيميائي الإنجليزي "وليام هنري بيركين"، في محاولة لتجميع الكينين الاصطناعي لعلاج الملاريا، حصل على أول صبغ اصطناعي يدعى "البنفسجي" (الأنيلين، الصبغة الأساسية).



النيلي



الزعفران



القرمزي

الشكل (2. I) : أصبغ عضوية طبيعية

1.3. I تعريف الملونات

الملونات هي مركبات عضوية غير مشبعة و عطرية، قادرة على امتصاص الإشعاعات الضوئية في مجال الطيف المرئي 380-800nm، تحتوي في جزيئاتها على مجموعات تسمى الكروموفور (حامل اللون)

(chromophore) مسؤولة عن تحويل الضوء الأبيض إلى ضوء ملون عن طريق الانعكاس على الجسم، أو عن طريق الإرسال أو الانتشار بواسطة الامتصاص الانتقائي للطاقة وهي عبارة عن مجموعات من الذرات تحمل رابطة مزدوجة على الأقل، وتشكل مع بقية الجزيء تسلسلاً مترافقاً. ومجموعات أخرى تسمى الأكسوكروم (Auxochromes) ذات الطبيعة الحمضية أو الأساسية التي تعمل على تكثيف اللون وثبितته بشكل فعال على الدعامات.

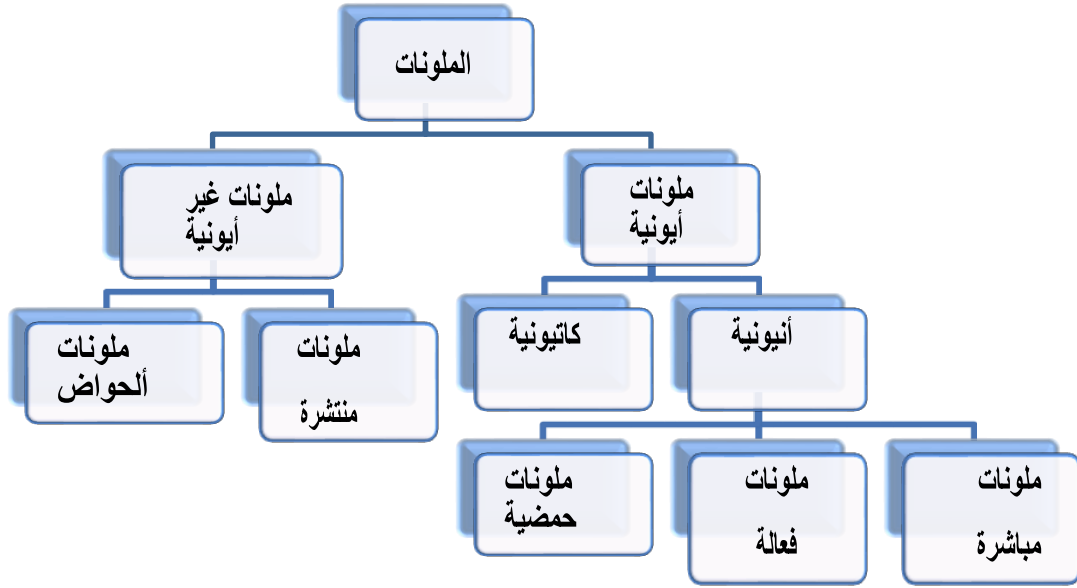
الجدول 1.1: تصنيف الأصبغة الصناعية حسب شدة اللون [8]

مجموعات الأكسوكروم (مثبتات اللون)	مجموعات الكروموفور (ملونة)
أمينو (-NH ₂)	آزو (-N=N-)
ميثيل أمينو (-NHCH ₃)	ناروزو (-NO ou -N-OH)
ثنائي ميثيل أمين (-N(CH ₃) ₂)	كربونيل (=C=O)
هيدروكسيل (-OH)	فينيل (-C=C-)
الكوكسيل (-OR)	نتر (-NO ₂ ou =NO-OH)
مجموعات مانحة للإلكترونات	كبريتيد (>C=S)

2.3.1. تصنيف الأصباغ

أ. التصنيف حسب شحنة الأيون

يمكن تصنيف الأصباغ بناءً على تركيبها أو مجموعتها الوظيفية أو بناءً على شحنة الأيون عندما تذوب في الماء، وبما أن شحنة الأيون لها دور كبير في عملية الإمتزاز سوف نصنفها بناءً على ذلك، حيث تقسم إلى أصباغ أيونية وأصباغ غير أيونية كما هو موضح في الشكل (3. I) [2].

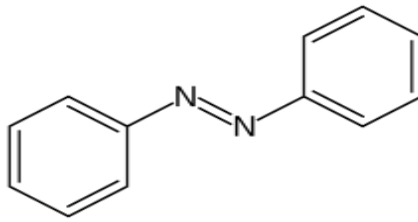


الشكل (3. I): رسم تخطيطي يبين تصنيف الأصباغ حسب شحنة الأيون.

ب. التصنيف الكيميائي

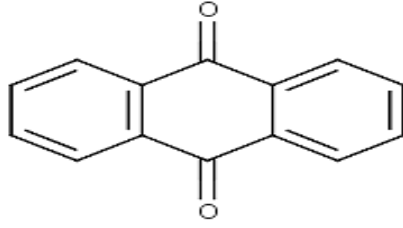
يعتمد تصنيف الأصباغ وفقاً لتركيبها الكيميائي على طبيعة مجموعة الكروموفور التي تمنحها اللون أو وفقاً لمجموعة الأكسوكروم التي تسمح بتثبيتها ونذكر بعض المجموعات الرئيسية:

✚ أصباغ الأزو Azo: التي تجمع بين مجموعتي (-N=N-) تتميز هذه الأصباغ بوجود المجموعة الوظيفية ألكيل أو أريل متطابقتين أو مختلفتين. هذه الأصباغ تعتبر الأكثر استخداماً فهي تمثل 50 % من الإنتاج العالمي للصبغة^[11].



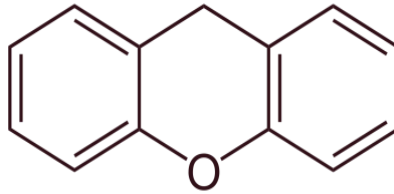
الشكل (4. I): أصباغ الأزو Azo.

✚ أصباغ انثراكينون Anthraquinone: تمثل هذه الأصباغ أهم مجموعة من الأصباغ ولها مجموعة واسعة من التطبيقات^[12] صيغتها العامة مشتقة من الأنثراسين^[13].



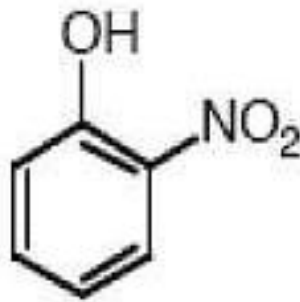
الشكل (5. I): أصباغ انثراكينون Anthraquinone .

أصباغ الزانثين **Xanthène**: تعتبر مركباتها الأكثر شهرة فلورسين، استخدامها قليل كصبغة، تكمن قدرتها على تحديد الحوادث البحرية أو تعقب الأنهار الجوفية الراسخة^[14]، كما أنها تستخدم كمادة تلوين الطعام ومستحضرات التجميل والمنسوجات والطباعة^[15].



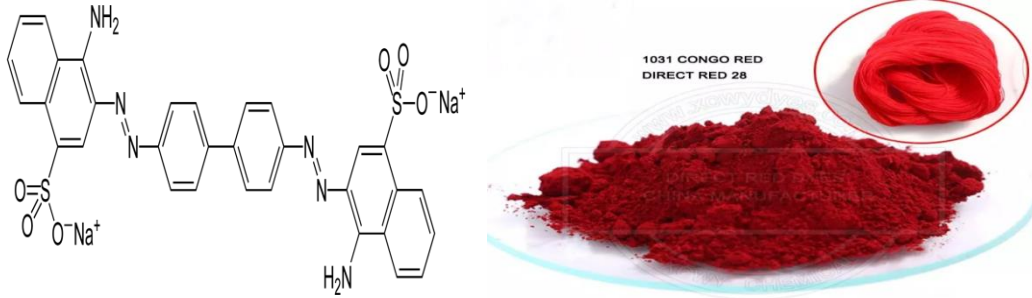
الشكل (6. I): أصباغ الزانثين Xanthène .

أصباغ نيترونية **Les Colorant nitrées et nitrosés**: تشكل فئة محدودة العدد وقديمة نسبيا كما لا تزال تستخدم بسبب رطوبتها المعتدلة جدا المرتبطة ببساطة بتركيبها الجزيئي. تحتوي هذه الأصباغ على وجود جزيء واحد أو أكثر من $(NO-)$ ، كما تتميز بوجود مجموعة واحدة أو أكثر من مجموعات النيترو NO_2 ^[16].



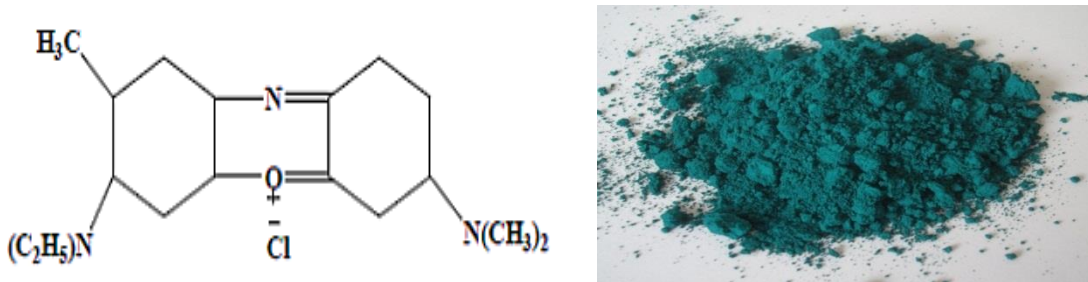
الشكل (7. I): أصباغ نيترونية Les Colorant nitrées et nitrosés .

✚ الأصبغ الحمضية: السلفونات أو الكربوكسيلات، تسمى هكذا لأنها تسمح بصنع الألياف (الحيوانية) الصوف والحريز) الحمضية قليلا. صبغة حمض السلفونيك من المجموعات الصبغية والأمينية للألياف النسيجية [17].



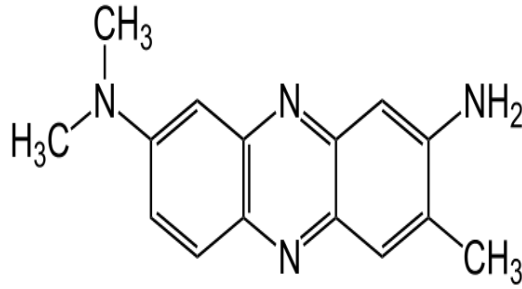
• الشكل (8. I): أحمر الكونغو (Rouge de Congo)

✚ الأصبغ الأساسية أو الكاتيونية: وهي أملاح القواعد الملونة مع حمض هيدروكلور أو كلور الزنك وهذه الأصبغة تستعمل على الأنسجة الحيوانية مباشرة وكذلك النباتية التي رسخ لونها بواسطة حامض التنيك، وهي تستعمل غالبا على القطن والحريز.



• الشكل (9. I): أخضر كبري (أخضر أساسي)

✚ الأصبغ المباشرة: هي الأصبغة التي لا تحتاج إلى مرسخ وتستعمل لصبغة الأنسجة الحيوانية والنباتية مباشرة.



الشكل (10. I): الأصباغ المباشرة.

✚ الأصباغ المرسخة: وهي لا تصبغ الألياف النباتية والحيوانية مباشرة، ولكنها تحتاج إلى مرسخ فإذا كان الصباغ حمضي فإن المرسخ يجب أن يكون قاعديا، وإذا كان الصباغ قاعدي فإن المرسخ يجب أن يكون حمضي [18].

3.3.I. استخدامات الأصباغ [10]

صناعة الصبغة يشكل سوقا اقتصاديا كبيرا لأن العديد من المنتجات الصناعية يمكن تلوينها،

أهمها:

- ✚ صناعة المواد الغذائية (الملونات الغذائية)
- ✚ صناعة البلاستيك ودهانات البناء
- ✚ صناعة النسيج
- ✚ صناعة مستحضرات التجميل (صبغات الشعر)
- ✚ صبغات نسيجية للملابس والديكور والبناء وصبغات النسيج للاستخدام الطبي
- ✚ الطباعة (الحبر والورق)
- ✚ صناعة الأدوية (الأصباغ والمواد الحافظة)

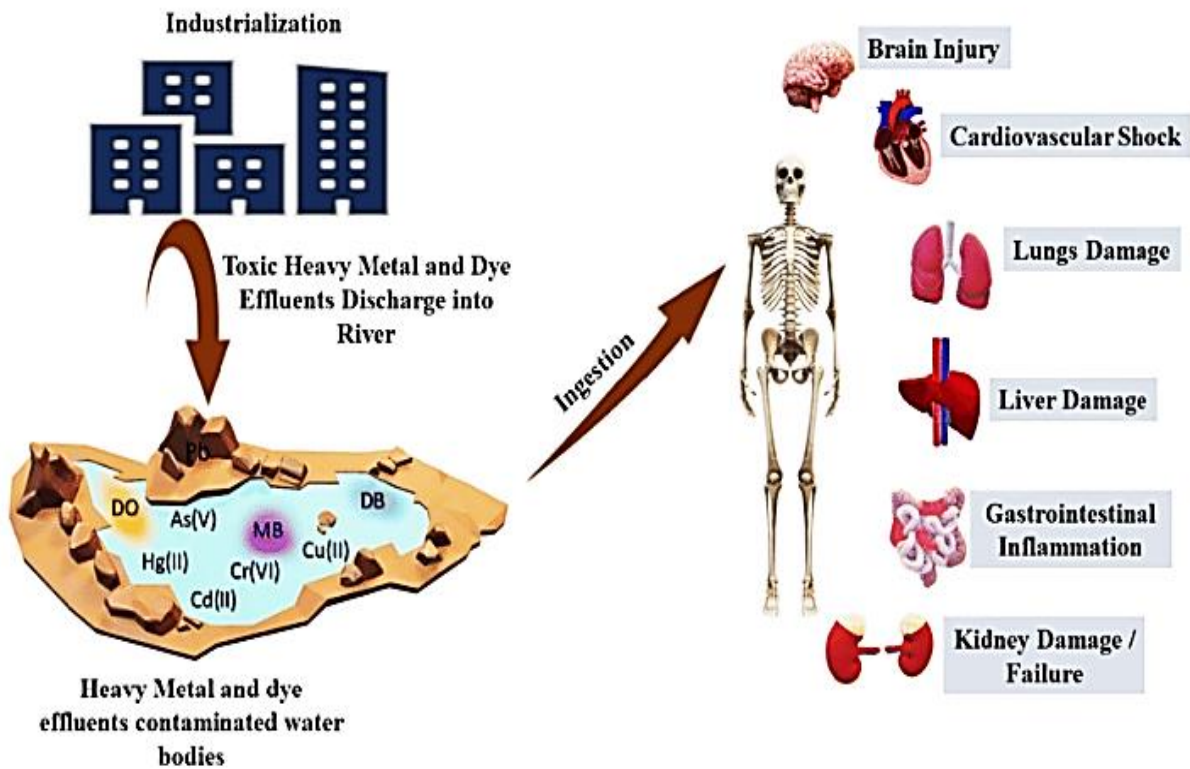
4.3.I. سمية الأصباغ

الأصباغ هي مركبات يصعب تحللها بواسطة الكائنات الحية الدقيقة، فهي سامة وضارة وتسبب تلوئاً بيئياً كبيراً وتمثل عامل خطر خطيراً للغاية على الصحة العامة.

✚ بالنسبة للإنسان

✚ الأصباغ الأمينية تسبب في تهيج الجلد والتهابه.

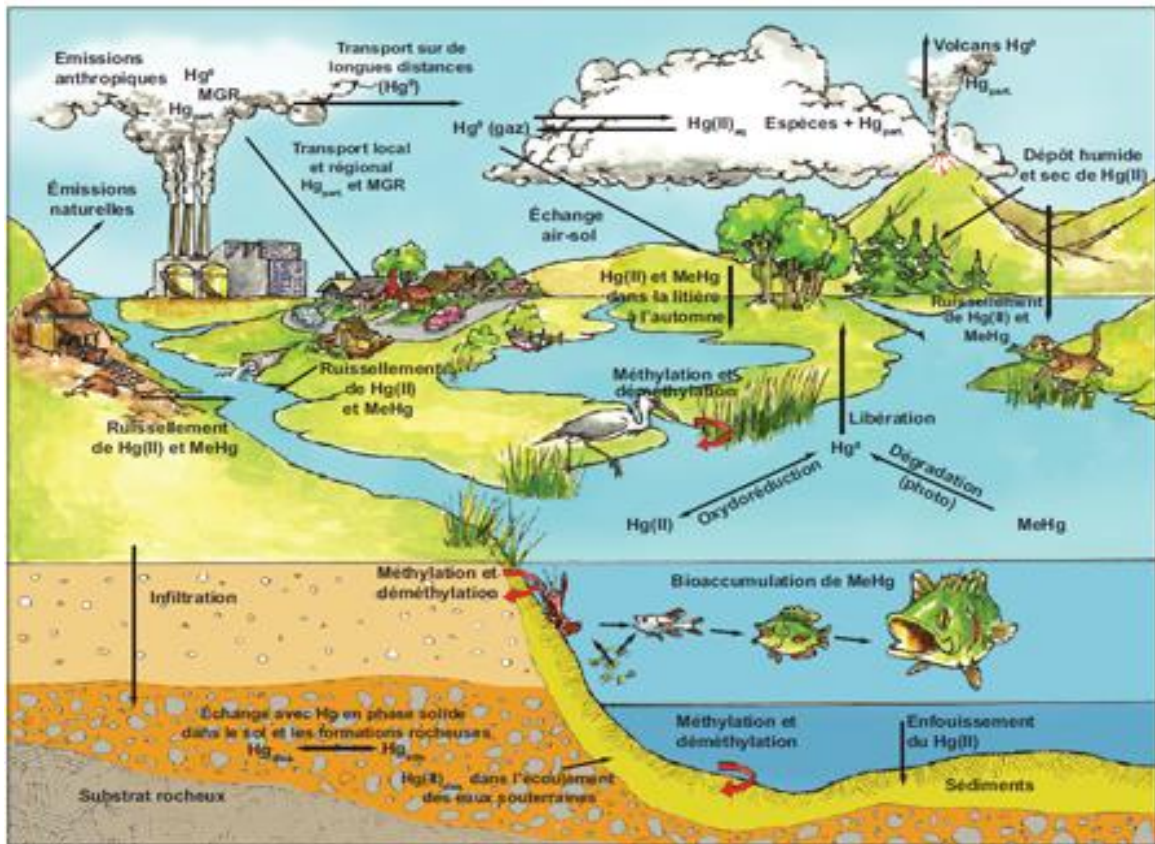
- ✚ تصنيع الأصباغ من سلسلة ثلاثي فينيل ميثان تؤدي لإنتاج الأكريلام والتفرح.
- ✚ تشكل الأصباغ الاصطناعية القائمة على الأمينات مخاطر المواد المسرطنة وأورام المسالك البولية وخاصة الأورام الحميدة والخبيثة في المثانة.
- ✚ قد ذكرت البحوث الأخرى أن الترتازين تطور عدداً من ردود الفعل السلبية مثل الحكمة، الربو والتهاب الأنف...إلخ.
- ✚ أصباغ الآزو هي أيضا المسؤولة عن ظهور الأورام لدى البشر.
- ✚ استخدام الأصباغ القائمة على الزرنيخ مثل (الزرنيخ النحاسي) يسبب مشاكل في الجهاز الهضمي: الغثيان والإسهال ويمكن أن يسبب تهيج الجلد والأغشية المخاطية للعين والسرطان الرئوي وخاصة السرطان الورم الحبيبي الرئوي [9].



الشكل (11. I): تأثير الأصباغ على الانسان .

بالنسبة للطبيعة

تمثل العديد من الصبغات طابعا ساما على البيئة المائية مما تسبب في التدمير المباشر للتجمعات المائية. حيث تعتبر تصريف النفايات السائلة من مصانع الصباغة والنسيج، الحملة للأصبغ في الأنهار مصدرا يضر بشكل كبير بالأنواع الحيوانية والنباتية التي تعيش في هذه المياه. يمكن أن ترتبط هذه السمية بارتفاع أو انخفاض DOC و DBO والحد من قدرة إعادة التهوية للجاري المائية وتأخير نشاط التمثيل الضوئي، كذلك لها تأثير بطيء على النشاط الحيوي للطحالب عند الحد الأدنى من التركيز 1 mg/l [9].



الشكل (12. I): أضرار الترمم البيئي لبعض الملونات العضوية على الأوساط المائية.

5.3.I. صبغة البلورة البنفسجية

تدعى أيضا ثلاثي فينول الميثان وهي من الأصباغ الكاتيونية (القاعدية)، عبارة عن مسحوق اخضر داكن، يعطي اللون البنفسجي عندما يذوب في الماء تم تصنيعه عام 1883 م من قبل العالم Alfred Kern.

أ. طريقة التحضير

يحضر بتسخين Michler's Ketone مع ثنائي ميثيل الأنيلين بوجود كلور الفوسفوريل أو كلور الكربونيل، إذا ما استعمل المركب الأخير، عندئذ يحضر مباشرة بتسخين كلور الكربونيل وثنائي ميثيل الأنيلين [3].

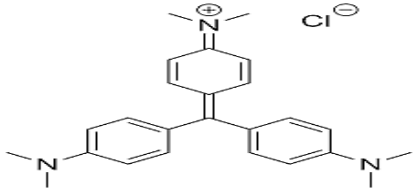


الشكل (13. I): صبغة بلورة البنفسجي.

ب. الخواص الفيزيائية والكيميائية

تتميز البلورة البنفسجية بخواص فيزيائية وكيميائية موضحة في الجدول التالي [7]

الجدول 2.1:

Cristale violet	الإسم الكيميائي
$C_{25}H_{30}ClN_3$	الصيغة الجزيئية
	البنية الجزيئية
Violet de Gentiane, Aniline Violet, Methylrosaniline Chloride	الأسماء المرادفة
409.77 g/mol	الكتلة المولية
16g/L , 25°C	الذوبانية
205 °C	درجة الإنصهار
1.19 g/cm ³ , 20°C	الكثافة

ج. مجال الإستخدام

تستخدم كصبغة نسيجية في طريقة غرام لتصنيف البكتيريا، وفي صباغة الورق كعنصر من الأحبار السوداء والزرقاء البحرية للطباعة، وفي أقلام الحبر الجاف وطابعات نفث الحبر، يستخدم طبيا كمضاد للجراثيم، الفطريات، واستعمل سابقاً كمطهر موضعي [5].

د. الآثار السمية لصبغة البلورة البنفسجية

تطلق البلورة البنفسجية عند تسخينها حتى التحلل، أبخرة سامة من أول أكسيد الكربون و ثاني أكسيد الكلور وأكاسيد النيتروجين مما تؤثر على البيئة وخاصة الأوساط المائية، عند التعرض لصبغة البلورة البنفسجية عن طريق استنشاقها أو ابتلاعها أو ملامستها للجلد فهي تهيج الأغشية المخاطية و الجهاز التنفسي، والجلد و العينين و تسبب الصداع و الغثيان، وتعتبر من المواد المسرطنة [6].

6. I المراجع

- [1] - طارق إبراهيم الدسوقي عطية، النظام القانوني في حماية البيئة في ضوء التشريعات العربية والمقارنة، الإسكندرية: دار الجامعة الجديدة للنشر، 3112، ص1
- [2] - مريم محمد ابوبكر علي الخيالي، ميمونة ابوبكر احمد ابوبكر جبجي. إزالة صبغة الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية بواسطة مسحوق حبيبات أكسيد السببيل النانوية المغناطيسية من نوع فيرايت الكوبلت المطعم بالموليبيدينوم والمحضر بطريقة السول-جل. بحث مقدم لنيل درجة البكالوريوس الكيمياء. ليبيا: جامعة سبها، 2017.
- [3] - Kakhia.org>books>Organic_Dye .
- [4] - م. وسن محمد علوان، م. هيام هادي علم، م. ايمان مطر عطية، م. الاء فاضل سليمان، م. نبراس مظفر جميل، الملوثات العضوية والغير عضوية وتأثيرتها على البيئة (قسم الكيمياء).
- [5] - Yang Y, Jung D, Bai D, Yoo G, Choi J. Counterion-dye staining method for DNA in agarose gels using crystal violet and methyl orange. Electrophoresis, 2001,22.(5)
- [6] - <https://www.labmat.ca>>apercu 9/6/2024 22 :15
- [7] - https://m.chemicalbook.com/chemicalProductProperty_EN_CB2161846.htm
- [8] - عطية جمال، إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي باستخدام المعادن الطينية، أطروحة دكتوراه، ورقلة، جامعة قاصدي مرباح، 2018، ص 36
- [9] - Mlle BENAÏSSA A, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Master en Chimie, Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, 2012
- [10] - M.N Crepy, Dermatoses professionnelles aux colorants, fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital cochin, 2004.

- [11] Nait Merzoug Nesrine. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Magister. Université Mohammed Cherif Massaadia. Souk Ahras.2013-2014.
- [12]_ Djebri Manel Yasmine. Préparation de membranes chitosane /montmorillonite application à la rétention du vert de malachite. Université Abou Bekr Belhayd Tlemcen. (2014).
- [13]_ Ben djelloul Meriem. Conception d'adsorbants a propriétés de surface modulables per des procédés de modifications chimiques pour l'élimination de colorants acides en solution aqueuses. DOCTEUR. Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem.2017
- [14]_ Alaounia Nadjette. Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange ،Pentachlorophénol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titanenanocrystallin élaboré par la méthode sol-gel. Magister. Université Badji Mokhtar. Annaba.2009.
- [15]_ Nait Merzoug Nesrine. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Magister. Université Mohammed Cherif Massaadia. Souk Ahras.2013-2014.
- [16]_ F. Larbi. Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles. Mémoire de magister. Université d'Oran es- senia.2008
- [17]_ S. Guergour. Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par ElectroFenton. Mémoire de Magister. Université FERHAT ABBAS-SETIF-1 UFAS (Algérie). 2014
- [18]_ T.I. kakhia. Organic Dyes. Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. <http://tarek.kakhia.org>.

الفصل الثاني

عموميات حول تقنية الامتزاز

1.II. مقدمة

يستخدم البشر يوميا كميات كبيرة من المياه، وتشمل هذه الاستخدامات الصناعة والزراعة كالري والاستخدامات المنزلية لذلك وجب مصدر موثوق للمياه العذبة النظيفة، حيث أصبحت عملية إزالة وتقليل المواد السامة الناتجة عن تراكم الفضلات المطروحة والعمليات الصناعية المختلفة من أهم التحديات التي تواجه البيئة والمجتمع، ومن بين الملوثات للموارد المائية المثبتة عليها التلوث بالملونات (الأصباغ)، ومن أهم التقنيات التي استخدمت في معالجة هذه المشكلة : التبخير، الترشيح، الامتزاز والأكسدة المتقدمة. يعد الامتزاز من أهم هذه التقنيات لكفاءته العالية في هذا المجال وبساطة التكنولوجيا المستخدمة لهذا الغرض مقارنة مع الطرائق الأخرى فضلا عن كلفته الاقتصادية الأقل.

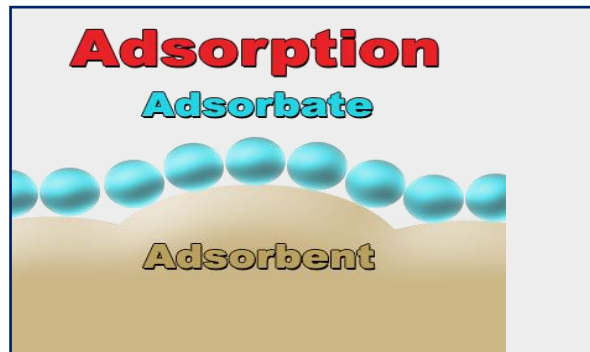
2.II. تقنية الإمتزاز (الإدمصاص)

وضع مصطلح الإمتزاز لأول مرة في 1881 من طرف العالم كيسر للتمييز بين تكثيف غاز على سطح صلب وامتصاصه^[1]، تم استعمال طريقة الإمتزاز منذ قرنين من الآن بهدف فصل المحتويات في طورها السائل أو الغازي، أما حاليا أصبحت تستعمل في ميدان تحلية المياه، حيث تعمل على نزع المواد العضوية وبعض المعادن، وكما تستخدم عملية الإدمصاص في مجالات أخرى منها:

✚ تقسيم الهيدروكربونات الغازية.

✚ إزالة اللون

✚ تنقية المواد البترولية والزيوت النباتية^[2].



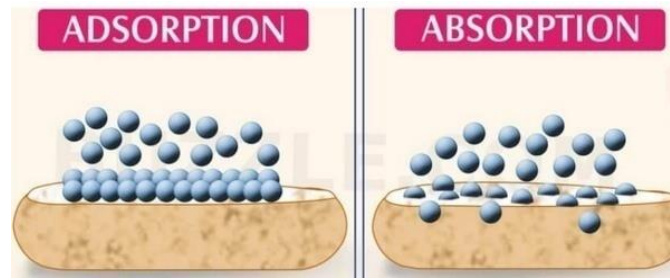
الشكل (1.II): ظاهرة الامتزاز.

2.II. تعريف الامتزاز

هو عملية التصاق أو تجمع المادة الممتزة سائلة أو غازية (*Adsorbat*) على سطح المادة صلبة (المادة المازة *Adsorbent*) وهي عملية ارتباط فيزيائي أو كيميائي لعدد من الجزيئات مع المواقع الفعالة على سطح مادة صلبة، وهذه العملية تؤدي إلى تكوين طبقة أو عدة طبقات من الجزيئات أو الذرات المتراكمة والمتمركزة بكثافة على سطح المادة الصلبة، ويعرف الامتزاز أيضا على انه انتقال الملوثات الذائبة من المحاليل المائية إلى سطح مادة صلبة^[3].

3.II. الفرق بين الإدمصاص و الامتصاص

الامتزاز هو تثبيت المادة على السطح بينما الامتصاص يتضمن اختراق ودخول مادة إلى داخل جسم مادة أخرى إضافة إلى تمركزها على السطح.



الشكل (2.II): الفرق بين الامتزاز والامتصاص.

4.II. أنواع الإمتزاز

إن طبيعة الصلة التي تربط الجزيئات الممتزة والمادة المازة وقوة الإمتزاز قد مكنت من تقسيم الإمتزاز إلى نوعين:

1.4.II. الإمتزاز الفيزيائي

عرف الامتزاز الفيزيائي بالامتزاز الطبيعي أو امتزاز فاندرفالس (*Vander Wales*)، وهو عبارة عن قوى تجاذب طبيعية تحدث بين السطح الماز والذي يكون حاملا بسبب التشبع الالكتروني لذراته نتيجة للأواصر التي تربط بها تلك الذرات مع الجزيئات أو الايونات التي يتم امتزازها بتكوين عدة طبقات جزيئية على سطح الامتزاز^[4].

1.4.II. الإمتزاز الكيميائي

يعرف بالامتزاز النشط ويحدث على السطوح النشطة غير المشبعة إلكترونياً، إذ تميل فيه السطوح إلى تكوين أواصر كيميائية مع الذرات أو الجزيئات أو الأيونات التي يتم امتزازها على السطح، ويصاحب هذا النوع من الامتزاز تكوين طبقات أحادية الجزيئية على السطح الماز. ومن أهم ما يميز هذا النوع من الامتزاز أنه يحدث في ظروف معينة ولا يحدث في سطح آخر عند الظروف نفسها^[4].

الجدول (1.II): المقارنة بين الإمتزاز الفيزيائي و الإمتزاز الكيميائي.

الإمتزاز الفيزيائي	الإمتزاز الكيميائي
<ul style="list-style-type: none"> • حرارة الإمتزاز منخفضة تقدر بـ 40 (kcal/mol). • طاقة التنشيط منخفضة. • لا تتأثر المادة الممتزة كيميائياً. • تنخفض كمية الغاز الممتز بارتفاع درجة الحرارة وتزداد مع الزيادة في ضغط المادة الممتزة. • تزداد كمية المادة الممتزة على سطح الماز كلما كانت العملية تسير في محاذة درجة الغليان للمادة الممتزة. 	<ul style="list-style-type: none"> • حرارة الإمتزاز عالية تقدر بـ 80 (kcal/mol). • طاقة التنشيط عالية جداً. • تتأثر المادة الممتزة كيميائياً. • تزداد كمية الغاز الممتز بارتفاع درجة الحرارة وتتنخفض بزيادة الضغط. • لا توجد علاقة بين الإدمصاص ودرجة حرارة غليان المادة الممتزة، وإنما لها علاقة بقابلية اتحاد المادة الممتزة بالماز.

5.II. تطبيقات ظاهرة الامتزاز

الامتزاز من أهم الحقول في كيمياء السطح (Surface Chemistry)، لا تكاد تخلو أية صناعة من الصناعات القائمة في عصرنا الحالي من الاستفادة منها^[5]، فلعملية الإمتزاز الكثير من التطبيقات في المجالين العلمي والصناعي، الإمتزاز هو طريقة تتميز بانخفاض التكلفة وفعاليتها في معالجة النفايات السائلة التي تحتوي على الملوثات بتراكيز منخفضة، حالياً أصبحت تستعمل هذه التقنية في ميدان تحلية وتنقية المياه حيث تعمل على نزع المواد العضوية وبعض المعادن، وكما تستخدم عملية الإمتزاز في مجالات أخرى منها:

- ✚ التخلص من الغازات السامة المنتشرة في الهواء الجوي.
- ✚ استخدام خاصية الإمتزاز في الحفز.
- ✚ إزالة اللون وتنقية المواد البترولية و الزيوت النباتية.
- ✚ تنقية المياه الملوثة، إزالة الملوثات المعدنية و الالامعدنية.
- ✚ تستخدم المازات الصلبة بشكل واسع في مختلف عمليات تنقية الغازات أو المحاليل من الشوائب والأوساخ غير المرغوب فيها.
- ✚ يستخدم في عمليات الصباغة^[6,7].

6.II. العوامل المؤثرة على ظاهرة الإمتزاز

يتعلق توازن الإمتزاز بين المادة المازة و المادة الممتزة بعدة عوامل أهمها:

- ✚ كمية المادة المازة: زيادة كمية المادة المازة يؤدي إلى زيادة المواقع الفعالة المؤهلة للإمتزاز على السطح الصلب وهذه بدورها تزيد من قابلية المادة المازة في إزالة الملوثات وتشير الدراسات إلى أن النسبة المئوية للإمتزاز تزداد مع زيادة كمية المادة المازة ويرافق ذلك نقصان في سعة الامتزاز. [8]
- ✚ زمن الاتزان: هو الزمن الذي يحصل خلاله التوازن بين المادة الممتزة و المادة المازة. أو بمعنى آخر هي الفترة الزمنية التي لا وجود بعدها لانخفاض في تركيز المحلول. [9].
- ✚ درجة الحرارة: تؤثر درجة الحرارة في كل من مدى ومعدل الامتزاز، إذ يزداد معدل الامتزاز مع ارتفاع درجة الحرارة وينخفض مع انخفاض الحرارة، على الرغم من ذلك فإن عملية الامتزاز تعد

عملية باعثة للحرارة (Exothermic)، ومدى الامتزاز في درجات الحرارة المنخفضة سوف يزداد وينخفض مع ارتفاع درجة الحرارة. [10]

✚ الشدة الأيونية: تتأثر عملية الامتزاز بالشدة الأيونية، فقد يقل أو يزداد الامتزاز بزيادة الشدة الأيونية للالكتروليت المضاف إلى المحلول وذلك بسبب أن الالكتروليت أكثر ذوبان في المذيب من جزيئات المادة الممتزة، وبالتالي سيؤدي ذلك إلى زيادة الامتزاز [11] كما قد تؤثر الالكتروليتات القوية على عملية الامتزاز عن طريق تنافسها مع المادة الممتزة بالامتزاز على سطح الماز.

✚ درجة الحموضة: تؤدي تغيير حموضة المحلول (فعالية ايون الهيدروجين) دور رئيسي في عملية الامتزاز وذلك بسبب تأثير درجة الحموضة على المادة الممتزة والسطح الماز والمذيب. هذا التأثير يظهر من خلال تنافس المادة الممتزة والسطح الماز والمذيب على ايونات (OH) و(H+) ونتيجة لذلك فإنها تؤثر إيجاباً أو سلباً على عملية الامتزاز وتؤثر أيضاً على سلوك ايزوثيرمات الامتزاز وفي كمية أو سعة المادة المميزة على السطح الماز من مركب إلى آخر [12].

✚ تركيز المادة الممتزة: يعد التركيز الابتدائي للمادة الممتزة من العوامل المهمة في نظام الامتزاز، فإذا تمكنا من الحفاظ على كافة المتغيرات الأخرى المؤثرة على عملية الامتزاز ثابتة مثل زمن الاتزان ودرجة الحرارة وكمية المادة المازة وغيرها فإن زيادة التركيز يؤدي إلى تناقص كفاءة (النسبة المئوية للامتزاز) للامتزاز. ويفسر هذا الأمر بان زيادة التركيز يزيد من التنافس بين الجزيئات المادة الممتزة للارتباط على عدد ثابت من المواقع الفعالة الموجودة على كمية ثابتة من المادة المازة وبذلك تكون كمية المادة الممتزة المتبقية في المحلول اكبر مع زيادة التركيز فتقل بذلك كفاءة الامتزاز. [13].

✚ طبيعة المادة الممتزة: تتأثر عملية الامتزاز بطبيعة المادة الممتزة من حيث الخصائص الفيزيائية إذ يزداد الامتزاز بزيادة الكتلة الجزيئية، كما أن عملية الامتزاز تتأثر بالخصائص الكيميائية للمادة الممتزة من حيث وجود المجاميع الفعالة والمستقطبة في تركيب المادة الممتزة ومن عدم وجودها، فضلاً عن قابلية ذوبانها في المذيبات المختلفة، إذ كلما كانت ذوبانية المادة الممتزة في المحلول أقل كلما زادت سعة الامتزاز. هذه العوامل جميعها لها دور فعال في تحديد التداخل مع سطح المادة وكفاءة

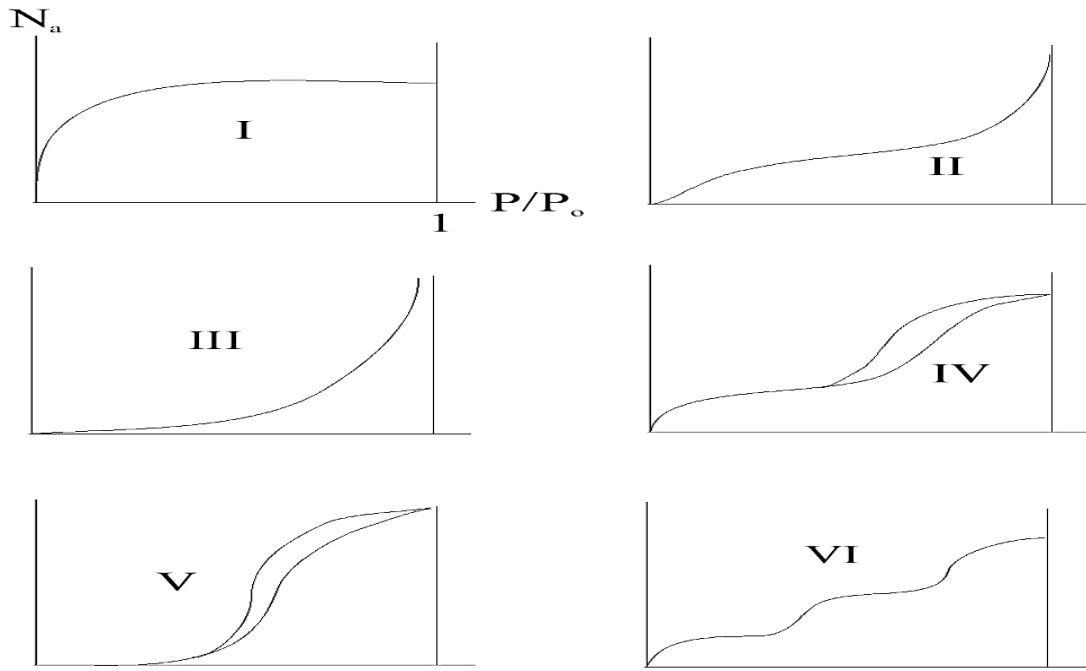
الامتزاز، وهذا الاختلاف في الصفات يؤدي إلى حدوث الامتزاز لأحد المكونين عوضاً عن الآخر أي حدوث امتزاز انتقائي ولاسيما في الأنظمة ذات المكونات المتعددة [14].

طبيعة المادة المازة: تعتمد كفاءة الامتزاز على الخصائص الكيميائية والفيزيائية، وبصورة أساسية على التركيب الكيميائي والمساحة السطحية للسطح الماز في ما يتعلق بوجود المجاميع القطبية أو المجاميع غير القطبية ووجود المجاميع القاعدية أو الحامضية وتوزيع المسامات على السطح تأثير ظاهر في عملية الامتزاز، إذ أن المساحة السطحية لها تأثير كبير في عملية الامتزاز، فكما المساحة السطحية زادت بنقصان حجم دقائق المادة المازة كلما ازداد عدد المواقع الفعالة على السطح الماز، وهذا يؤدي إلى زيادة في الامتزاز. [14,15]

II.7. إيزوثيرمات الامتزاز

هو وصف لعملية امتزاز في حالة توازن بين المحلول والطور الصلب للسطح الماز، وتعرف أيضاً العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح والضغط (في حالة غاز) وتركيز الاتزان (في حالة محلول) للمادة الممتزة عند درجات حرارة ثابتة ب (إيزوثيرم الامتزاز). هنالك العديد من أشكال إيزوثيرم الامتزاز وهذا التعدد يفيد في معرفة توجه الجزئيات الممتزة على السطح الماز، وتعيين نوع الامتزاز وتعيين سمك طبقة الامتزاز فضلاً عن الدراسة الترموديناميكية الخاصة بعملية الامتزاز.

استمد العالم جيل (Giles) [16] في تصنيف إيزوثيرمات الامتزاز في المحلول على السطح الصلب إلى المقاطع الابتدائية إذ صنف إلى أربعة أصناف بالاعتماد عليها، واعتمد على الميل الأولي للامتزاز وهو (S, I, H, C) وضمن هذه الأصناف الرئيسية توجد أصناف ثانوية وتعرف ب (Max و 1, 2, 3, 4) كما في الشكل (II.3):



الشكل (3.11): أصناف ايزوثيرمات الامتزاز حسب تصنيف Giles

➤ **الصنف (S)** : يتخذ الايزوثيرم في هذا الصنف شكل (S-Shape) ويكون في ارتباط الجزيئات أو توجيهها بنحو مائل أو عمودي على السطح الماز، وهذا أيضا يشير إلى أن للجزيئات امتزازة عالية باتجاه طبقة الامتزاز.

➤ **الصنف (L) (Langmuir type)**: وهو عائد إلى نموذج لانجمير، وفيه يكون توجه الجزيئات بصورة أفقية إذ يكون محور الجزيئة بنحو موازي للسطح الماز.

➤ **الصنف (H) (High adsorption affinity)**: يخص هذا الصنف الامتزاز ذا الانجذاب العالي، ويمثل الألفة الالكترونية أو الجاذبية العالية ما بين الممتز والماز كما في المحاليل لمخففة، كما يشبه امتزاز مركبات ذات كتلة جزيئية عالية مثل البوليمرات والبروتينات.

➤ **الصنف (C) (Partition constant)**: يحدث في هذا الصنف امتزاز كيميائي، إذ يوجد حاجز ثابت بين المحلول مع السطح الماز من جهة وبين المادة الممتزة من جهة أخرى.

7.II1. إيزوثرم الامتزاز للونجمير LANGMIR

و هو النموذج الأكثر استخداما للتعليق على النتائج التي تم العثور عليها خلال امتزاز المركبات العضوية في المحلول المائي و التي تمت في درجة حرارة ثابتة ، حيث ترتبط الكمية الممتزة q_e بالسعة العظمى من الإمتزاز q_m عند تركيز التوازن C_e للمحلول و عند تقارب K و هذا النموذج يوضح في المعادلة التالية:

$$= K_1 * C_e / (1 + K * C_e q_e / q_m) \quad (1.II)$$

K_1 : ثابت LANGMUIR (L/mg)

q_m : السعة العظمى للإمتزاز (mg/g)

التحويل الخطي لهذا النموذج له معادلة من الشكل :

$$1/q_e = 1/q_m + \frac{1}{K_1} \cdot q_m \cdot C_e \quad (2.II)$$

يتم تحديد معاملات الإمتزاز q_m و K_1 من المعادلة الخطية لإيزوتارم الإمتزاز للانجمير

2.8.II. إيزوثرم الإمتزاز فراندلش FREUNDLICH

يحدد هذا النموذج العلاقة بين كمية المادة الممتزة والكمية المتبقية في الطور السائل، وتعتمد

هذه المعادلة على التوزيع الأسّي لطاقات مواقع الإمتزاز، ويعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$X/M = K_F \quad (3.II)$$

X : كمية المادة الممتزة (mmol أو mg).

M : كتلة الممتزات (g)

X/M : مقدار النقاوة لكل وحدة من الممتز (mg/g).

C_e : التركيز المتبقي للمادة عند التوازن (mmol/l أو mg/l).

K_F, n_F : ثوابت FREUNDLICH

خطية المعادلة تعطى كالتالي:

$$\text{Log}q_e = \text{log}K_F + 1/n_F \text{log}C_e \quad (4.II)$$

وعموما هذا النموذج يتوافق مع الإمتزاز في المحاليل المخففة كما هو الحال للبيدات في الماء

وأيضا فهو متعدد الطبقات مقارنة مع نموذج لانجمير [17].

3.7.II إيزوثرم الإمتزاز تمكين TEMKIN

نموذج من إيزوثرمات الإمتزاز إذ يحتوي على عامل من خلاله يتم حساب التفاعل بين المادة الممتزة و المادة المازة إذ يوضح تأثير درجة الحرارة على الإمتزاز بشكل خطي فهو ينخفض خطيا مع زيادة السطح الممتز حيث :

$$= b_T \text{Ln} (K_T \cdot C_e) \quad (5.II) q_e$$

q_e : ثابت تمكين المرتبط بدرجة الإمتزاز (mg/g)

C_e : التركيز عند التوازن (mg/L)

b_T : ثابت تمكين

K_T : ثابت الارتباط عند الاتزان I/g()

ويمكن حساب ثابت تمكين b_T حسب المعادلة التالية :

$$= \frac{RT}{b} b_T \quad (6.II)$$

b : حرارة الإمتزاز (J/mol)

T : درجة الحرارة المطلقة (K)

R : ثابت الغازات المثالية (J/mol. k)

ويمكن الحصول على الشكل الخطي للإيزوثرم بإعادة ترتيب المعادلة الأولى فتصبح :

$$= b_T \text{Ln} K_T + b_T \text{Ln} C_e q_e \quad (7.II)$$

و عند رسم q_e بدلالة $\text{Ln} C_e$ يتم الحصول على قيم الثابت K_T و b_T من قيم الميل و التقاطع [18].

4.7.II إيزوثرم الإمتزاز إيلوفيش ELOVICH

عندما تكون الأشكال غير خطية والخطية لهذا النموذج كالآتي:

$$= \Theta = K_e \cdot C_e \cdot \exp (-q_e/q_m) \quad (8.II) q_e / C_m$$

$$(9.II) \text{Ln} q_e / C_e = \text{Ln} (K_e \cdot q_m) - q_e / C_e$$

K_e : ثابت إيلوفيش (L/mg)

Θ : زمن الاسترجاع min

عند رسم $\ln (q_e/C_e)$ بدلالة q_e نحصل على مستقيم و هذا النموذج يطبق عند التراكيز المركزة [17].

8.II الامتزاز في المحاليل

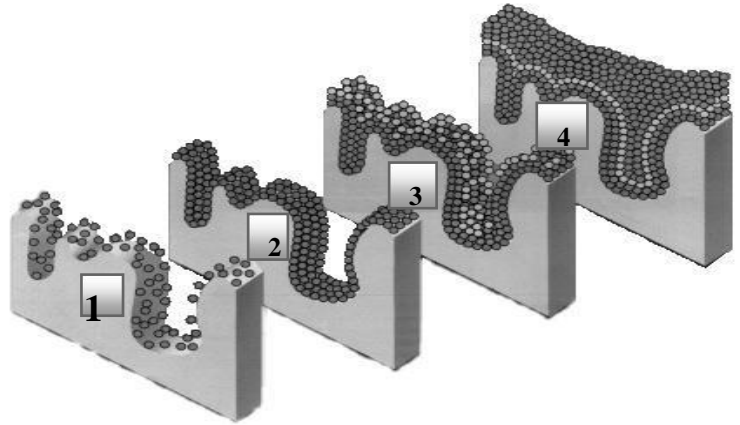
إن عملية الامتزاز في نظام (صلب-سائل) تتضمن تماس سطحي بين الطورين الصلب والسائل مع بعضهما إذ أن الطور السائل إما أن يكون نقياً وان يحتوي على مادة أو أكثر مذابة فيه [19].

9.II حركة الإمتزاز

1.9.II وصف آلية الإمتزاز

إن أصناف الإمتزاز تين كلها حالات الاتزان، حيث يجب الأخذ بعين الاعتبار الجانب الحركي للإمتزاز والزمن اللازم لتثبيت الملوثة على الماز في كل الحالات، وهذا ما يسمى بحركية الإمتزاز حيث تمر هذه الملوثة على أربع مراحل حتى تمتز نهائياً على المادة المازة، كما موضح في الشكل

(7.II):



الشكل (7.II): المراحل التي تمر بها الملوثة حتى تمتز.

1. انتقال الملوثة من المحلول نحو الطبقة الحدية لسطح الماز..... (مرحلة سريعة جدا).
2. اختراق الملوثة لطبقة الحدية للماز..... (مرحلة سريعة).
3. انتشار الملوثة في البنية المسامية للماز..... (مرحلة بطيئة).
4. امتزاز الملوثة على المواقع الفعالة للماز..... (مرحلة سريعة) [20].

10.II.المراجع

- [1] Chemseddinechitour, Physico-chimie des surfaces, 2^{eme} edition, tom2, Office
(publication universitaires, Alger, 2004).
- [2] Gabor a, somorgai marie, paule delplancke, chimie des surfaces et catalyse , Ediscience
(international, paris, 1995).
- [3] V .Ponce, Z.Knor, Adsorption of Solids , 1st ; Butterworth, London , (1947) .
- [4] فرح حسين الرماحي ، استخدام تقنية الامتزاز لازالة الملوثات النائية، بحث مقدم لنيل درجة بكالوريس
علوم الكيمياء، العراق جامعة القادسية 2018،
- [5] Ryabkhova , T.O. , Arzamastseva, A.B., Okisheva, S.N., Adsorption of alcohols from binary
solutions on activated carbons, Russian Journah of Physical Chemistry, (2000).
- [6] حسن احمد شحاتة، د. محمد فكري هادي، أساسيات الكيمياء الفيزيائية، مكتبة الدار العربية، القاهرة. دار
النهضة مصر للطباعة و النشر و التوزيع، الطبعة الأولى، مصر (2003).
- [7] الدكتور عيسى مسموح، الكيمياء الفيزيائية، دار مير للطباعة، موسكو، (1979).
- [8] Kumar S , Upadhyay S.N., Upadhyay Y.D., Removal of phenols of adsorption On fly
ash . J.Chem.Biotrchol (1987)
- [9] J. A.Scharmke, S.F.Murphy, W .J.Doucette, & W. D.Hintez.Hintez ,
Chemosphere , (1999)
- [10] L.D.Benefield, J .F Jr .Judkins, & B .L Weand, Prentice-Haal, Englewood 191, (1982).
- [11] A.S.Janet, Sheila, F.M., William, J.D., & Wendell, D.H. Prediction of Aqueous Diffision
Coefficients for Organic Compounds at 25C C. Chemosphere, Vol ;38 (10) pp ;2381-
2406, (1999)
- [12] A.W.Adamson, Physical Chimestry of Surfatace, 4th edition John Wiley a Son, New
York, (1982).
- [13] Hesas R. H, Arami-Niya A , Wan Daud W.M.A , and Sahu J.N, Prepration and

Characterization of Activated Carbon from Apple Waste by Microwave-Assisted Application Methylene by Blue Adsorption :Phosphoric Acid Activation ,BioResources ,(2013).

A .V . Kisely ,& V. V, Khopina, Influence of properties if Adsorbent ,and of the [14] Surface and Bulk Solution on Adsorption from Solution, Transactions of the Faraday Society ,65 ,1936-1942,(1969)..

V.Warren ,& M.J. Hammer , Water Supply and Pollution control,7th edition [15] Prentice hall, ISBN,(2005)

P.W. Atkins , Physical Chemistry 7th edition ,Oxford University Press [16] ;Oxford,(2002).

[17] بحة العطرة ، طويل زهرة، تحضير وتشخيص مادة مازة انطلاقا من النخيل (السعف) وتطبيقها في إزالة تلوث الماء بصبغة ازرق الميثيلين، مذكرة نهاية دراسة لنيل شهادة ماستر أكاديمي جامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي، كلية التكنولوجيا سنة 2018.

[18]إسراء محمد توفيق، دراسة قابلية امتزاز بعض الصبغات العضوية على سطح مسحوق الصخور السليسية العراقية، بكالوريوس كيمياء- كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم / جامعة بغداد 2008 .

[19] حسن احمد شحاتة ، كيمياء السطوح والحفز، دار النشر والتوزيع ،الطبعة الاولى،القاهرة،مصر،(2004).

[20]طرباق لعجال، إدمصاص فلزات ثقيلة على الحمأة النشطة، مذكرة لنيل شهادة الماجستير، (2009).

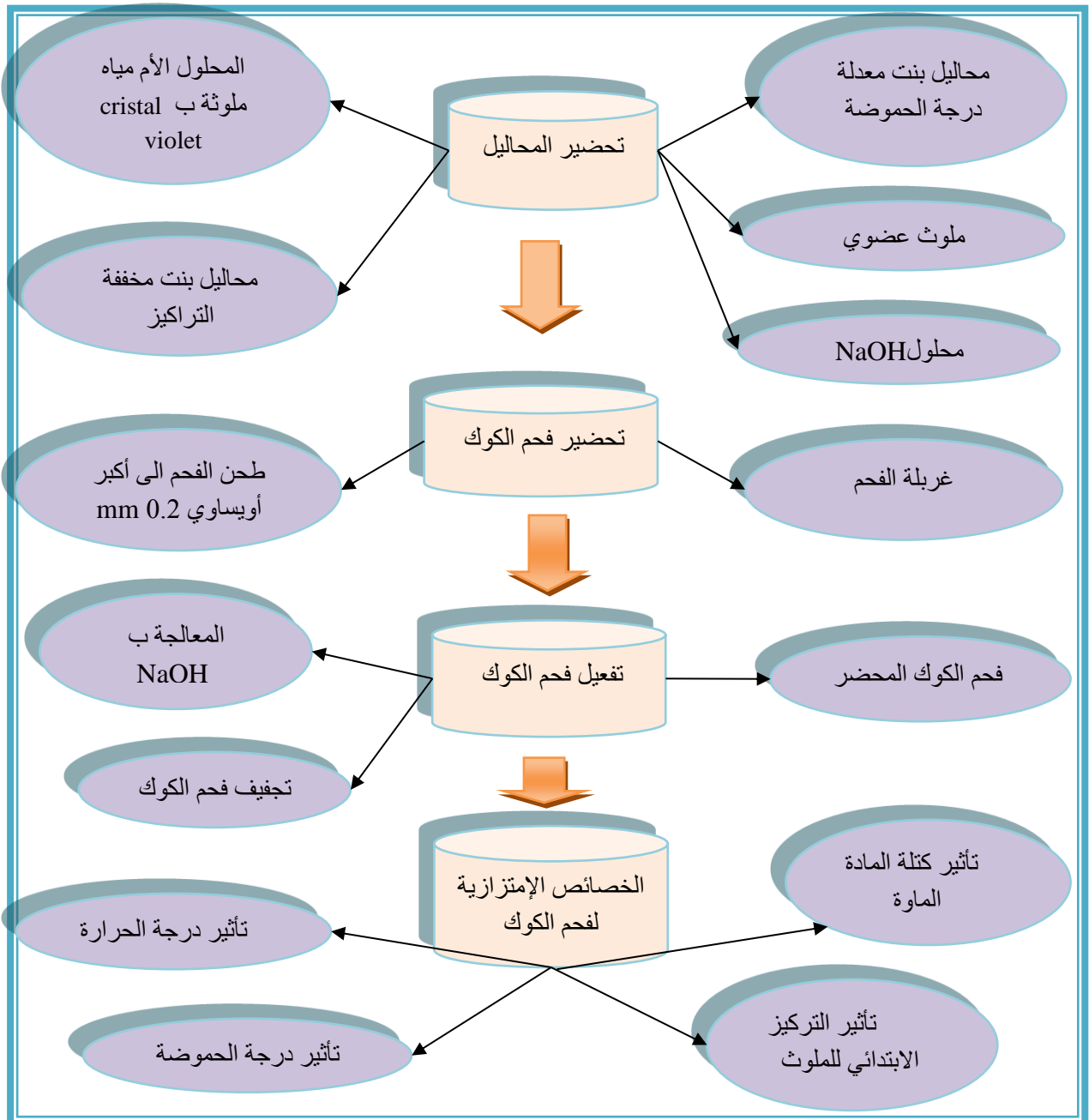
الجزء التطبيقي

الفصل الثالث

الطرق والوسائل المخبرية

1.III. مقدمة

في هذا الجزء التطبيقي قمنا بدراسة تجريبية حول معالجة عينة من المياه الملوثة بـ " cristal violet " بتقنية الإدمصاص " الامتزاز " حيث استعملنا مادة طبيعية فعالة واقتصادية (فحم الكوك) معالجة بمحلول NaOH، كما يشمل هذا العمل دراسة تأثير بعض العوامل الفيزيوكيميائية (كثافة المادة المازة، درجة الحموضة، درجة الحرارة، والتركيز الابتدائي للتلوث) على الماء الملوث بـ " violet de gentiane " و قبل البدء في العمل لا بد من تحضير محلول ملوث وبعض المواد والتعرف عليها وعلى الأجهزة المستعملة ويظهر هذا في المخطط التالي (الشكل 1.III).



الشكل (1.III): مخطط يوضح مختلف المحاليل والمواد المستعملة.

2.III. المحاليل المستعملة

- للقيام بعملية إدمصاص الملوث العضوي violet de gentiane بواسطة فحم الكوك، قنا بتحضير مجموعة من المحاليل الأساسية والتي تتمثل في: محلول أم عبارة عن ماء ملوث بـ *crystal violet* ، محلول NaOH، محاليل بنت و محاليل بنت معدلة درجة الحموضة :
- a. ماء ملوث بـ violet de gentiane (المحلول الأم): نقوم بإذابة 250 mg من الملوث *crystal violet* في 250ml من الماء المقطر في حوجلة من نفس السعة .
- b. محلول NaOH: من أجل تحضير هذا المحلول بتركيز $C=10^{-1} M$ نقوم بإذابة 1g من مادة NaOH في 250ml من الماء المقطر.
- c. المحاليل البنت : نقوم بتحضير محاليل بتركيز (100 - 10) mg/l و ذلك بإجراء عملية التمديد باستعمال ماء الحنفية انطلاقاً من المحلول الأم (الشكل 2.III).



الشكل (2. III): محاليل بنت مخففة التركيز .

- d. محاليل بنت معدلة درجة الحموضة : انطلاقاً من المحلول البنت ذو التركيز 50 mg/l نقوم بتحضير مجموعة عينات وتعديل درجة حموضتها بإضافة ماء الحنفية و NaOH و HCl فتحصل على درجات حموضة مختلفة (1-13) pH=

III.3. الأجهزة المستعملة

III.3.1. فرن كهربائي

تم استعمال فرن كهربائي من نوع memmert - Schwabach FRG91126 GmbH+Co.KG D وذلك لتجفيف الفحم المعالج، تصل درجة حرارته القصوى الى 300°C

III.3.2. ميزان حساس رقمي

يستخدم في إيجاد الأوزان للمواد المستخدمة في التحضير وهو ذو أربع مراتب بعد الفارزة 0.0000 تم استعمال ميزان حساس من نوع AS110 - R1 ذو دقة قياس تصل الى $d = 0.1\text{mg}$ و $m_{\text{max}} = 110\text{g}$

III.3.3. خلاط مغناطيسي Mélangeur magnétique

الخلاط المغناطيسي أو ما يعرف بالمحرك المغناطيسي هو جهاز يقوم بخلط السائل بنمط مستقر باستخدام قضبان الخلط المغناطيسي هذه القضبان مصنوعة من مادة PTFE وسبيكة نقية من الألمنيوم، النيكل والكوبالت بحيث تكون مقاومة للأحماض القوية والقواعد كما هو مبين في.



خلاط مغناطيسي



ميزان حساس



فرن كهربائي

الشكل (III.3): فرن كهربائي، ميزان حساس، خلاط مغناطيسي.

III.4.3. جهاز مسخن حراري منتظم السطح *Plaque Chauffante Régulée*

يتميز لوح التسخين بالقدرة على رفع درجة حرارة المواد الكيميائية والمحاليل و يتكون من أسطح السيراميك و الألمنيوم أو الفولاذ المقاوم للصدأ، ويمكن التحكم الرقمي في درجة حرارته و كذا في سرعة الخلط كما هو مبين في الشكل (III.4).



الشكل (III.4): جهاز مسخن منتظم السطح و جهاز pH-mètre.

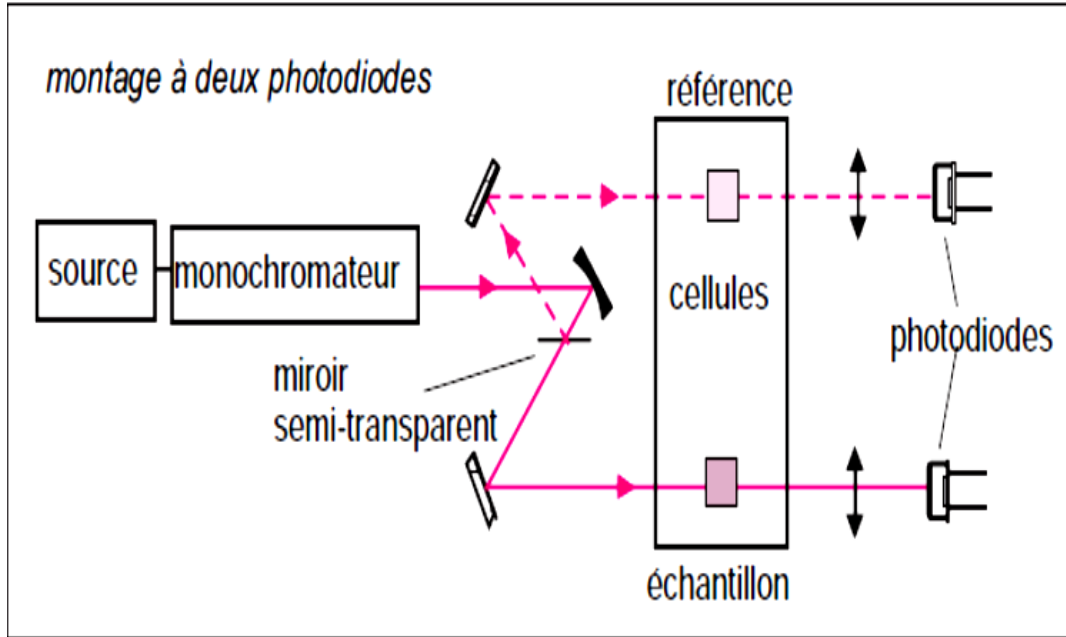
III.5.3. جهاز قياس درجة الحموضة

هو أداة الكترونية تستعمل لقياس الأس الهيدروجيني أي حموضة أو قلوية سائل معين، يتكون من قطب زجاجي متصل بمقياس الكتروني يقيس ويعرض رقم الأس الهيدروجيني من 0 الى 14.

III.3.6. جهاز قياس المطيافية *spectrophotomètre UV-VIS*

في مطياف الضوء المرئي فوق البنفسجي تم دمج جهاز مطياف الضوء المرئي مع مطياف الأشعة فوق البنفسجية في جهاز واحد الشكل (III.5) وهذا الجهاز مزود بمصدرين للضوء أحدهما مصدر للأشعة المرئية والآخر مصدر للأشعة فوق البنفسجية مع استخدام كشاف يستطيع كشف طاقة الأشعة المرئية والآخر مصدر للأشعة فوق البنفسجية مع استخدام كشاف يستطيع كشف طاقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، لذلك يمكن لهذا الجهاز قياس الأشعة الممتصة في نطاق الأشعة المرئية

و فوق البنفسجية، ومن ثم تقدير تركيز المواد الملونة والمواد التي تمتص في نطاق الأشعة فوق البنفسجية.

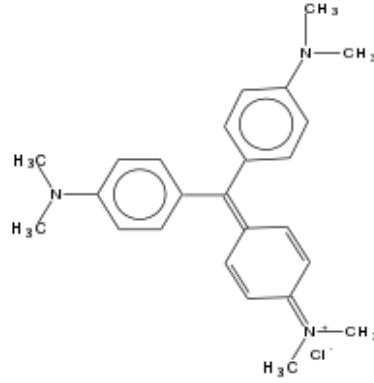


الشكل (5.III): مطياف الضوء المرئي/فوق البنفسجي.

يستخدم هنا نوعين من مصادر الإشعاع في نفس الجهاز حيث يحتوي الجهاز على مصباح تنجستن كمصدر للأشعة المرئية ومصباح ديوتيريوم كمصدر للأشعة فوق البنفسجية ويتم استعمال كل مصباح على حدة عندما نحتاج إليه، ويتكون مصدر الإشعاع من مواد قابلة للإثارة إلى الطاقة العالية بواسطة شحنة كهربية أو مسخن كهربائي وقد يكون للمادة عديد من مستويات الطاقة المتقاربة مما يتسبب في تقارب أطوال الموجات المشعة معطية طيف مستمر في نطاق عريض.

4.III. المادة الممتزة violet de gentiane

في عملنا هذا قمنا باجراء دراسة حول إزالة ملوث عضوي و المتمثل في *crystal violet* وهو عبارة عن مركب كيميائي عضوي متعدد الحلقات تم تصنيعه من طرف في أواخر القرن التاسع عشر أوائل القرن العشرين كجزء من مجموعة الاصباغ الاصطناعية التي كانت تجرى أبحاث مكثفة حولها في تلك الفترة الشكل (6.III).



الشكل (6.III): الملوث العضوي cristal violet.

III.5. المادة المازة (فحم الكوك)

الفحم الحجري هو راسب من الكربون شبه النقي يُحصل عليه من خلال عملية التفتيح، وهي عملية تسخين الفحم في درجات حرارة مرتفعة دون وجود أكسجين. يتكون الفحم الحجري من قطع متباينة الحجم، ذات مظهر حبيبي، مسامي، ومتشقق. يتميز الفحم الحجري بمقاومته الميكانيكية العالية ونفاذيته، كما تبلغ كثافته حوالي 650 كجم/متر مكعب. يُستخدم هذا الوقود ذو القيمة الحرارية العالية (حوالي 8.8 كيلو وات في الساعة/كيلوغرام) بشكل رئيسي في الأفران العالية، حيث يسمح بتحقيق درجات حرارة مرتفعة للغاية.

الفحم الحجري مكون أساسي لإنتاج الحديد والصلب. الاستخدام الرئيسي للفحم في الصناعة الحديدية هو وقود الأفران العالية وإنتاج الفحم المعدني لتقليل خام الحديد أو لحقنه في الفرن العالي. يعتمد أكثر من 66% من إنتاج الصلب على إمدادات الفحم. بلغ الإنتاج العالمي للصلب الخام 1.6 مليار طن في عام 2013. ينتج حوالي 0.6 طن (600 كجم) من الفحم 1 طن (1000 كجم) من الصلب، مما يعني أنه يتم استخدام حوالي 600 كجم من الفحم لإنتاج 1 طن من الصلب من خلال هذا المسار الإنتاجي. وتعتبر الصين هي أكبر منتج للحديد والصلب في العالم. في عام 2020 كان الإنتاج الإجمالي للصلب الخام والحديد الخام في الصين 105.3 و 887.5 مليون طن على التوالي. شكل إنتاج الصلب الخام في الصين في عام 2020 56.7% من الإنتاج العالمي الإجمالي.

في عام 2020، بلغ إنتاج الفحم المعدني 485 مليون طن، أي 12% من إجمالي إنتاج الفحم العالمي.



الشكل (III. 7): فحم الكوك.

III.1.5. أنواعه

a. فحم الكوك المعدني : يستخدم في صناعة الحديد والصلب، ويعد مادة أساسية في عملية صهر الحديد في أفران الصهر.

b. فحم الكوك البترولي : ينتج من بقايا تقطير النفط الخام يستخدم في صناعة الألمنيوم وصناعة التيتانيوم.

III.2.5. خصائصه

يتميز فحم الكوك بخصائص فيزيائية وكيميائية فريدة تجعله فعالا في جذب المواد الملوثة من المحاليل الغازية أو السائلة منها:

✚ مساحة سطح كبيرة: يحتوي فحم الكوك على بنية مسامية عالية توفر مساحة سطحية

كبيرة، مما يسمح بامتزاز كميات كبيرة من المواد الملوثة.

✚ نشاط كيميائي: يحتوي فحم الكوك على مجموعات وظيفية كيميائية على سطحه يمكن أن

تتفاعل مع الجزيئات الملوثة وتساعد على الامتزاز.

✚ قابلية التعديل: يمكن تعديل خصائص فحم الكوك مثل الحجم المسامي لتحسين كفاءته

في الامتزاز عبر عمليات مثل التنشيط الكيميائي أو الفيزيائي.

III.3.5. استخداماته

يستخدم فحم الكوك في مجالات متعددة اذ يستعمل كصبغة نسيج في صناعة الأقمشة والملابس ويدخل بشكل واسع في الطب كعلاج العدوى الفطرية والبكتيرية السطحية، وكذلك لتلوين الخلايا والأنسجة في الدراسات المجهرية.

المجدول III.1: مكونات فحم الكوك.

النسبة	المكون
يشكل النسبة الأكبر حوالي 85_90%	الكربون
تختلف باختلاف نوع الفحم تقريبا 5_15%	الرماد
عادة ما يكون أقل من 1%	الكبريت
حوالي 1_5%	الرطوبة
تكون مجتمعة حوالي 2_5%	الهيدروجين، الأكسجين والنيتروجين

III.4.5. تحضير المادة المازة (فحم الكوك)

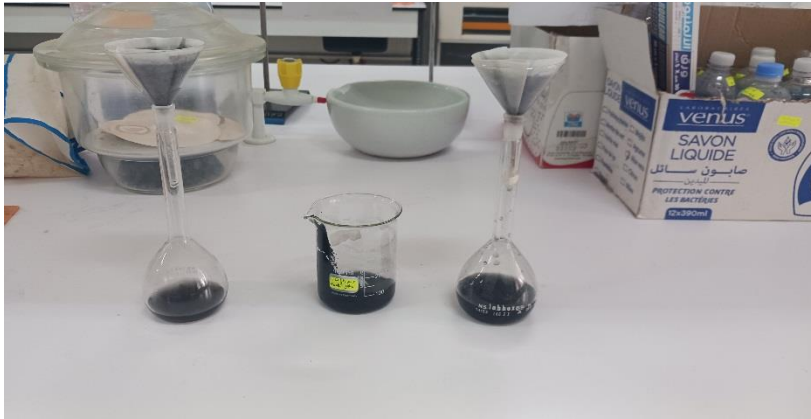
تم الحصول على فحم الكوك من مخازن الشركة الوطنية للحديد والصلب ببلدية الحجار ولاية عنابة في شكل حجارة صغيرة وقبل استعماله قنا بتكسير هذه الحجارة الى قطع صغيرة وفيما بعد تم طحنها باستخدام آلة طحن مخبرية وبعد ذلك تمت غربلتها باستعمال غربال ذو مسامات يتراوح قطرها في حدود 0.2 نانومتر. الشكل (III.8).



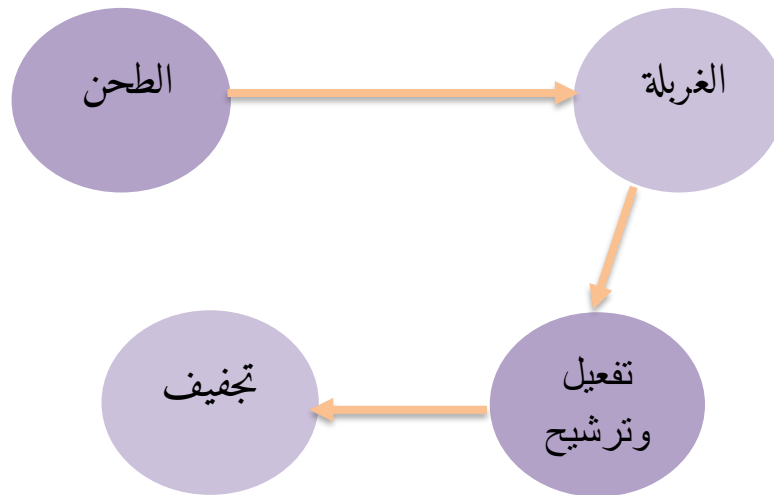
الشكل (III.8): عملية غربلة فحم الكوك المطحون .

III.5.5. تفعيل سطح فحم الكوك

من أجل الحصول على تجادب فعال بين جزيئات الملون موجبة الشحنة و سطح الفحم الحجري نقوم أولاً بمعالجة هذه المادة بمحلول NaOH وهذا من أجل تغيير شحنة سطح المادة المازة لتصبح سالبة تمت العملية على النحو التالي: نضع كمية من مسحوق الفحم في حجم من محلول NaOH ذو التركيز $10^{-2}M$ لمدة ساعتين بعدها ترشح وتجفف عند $100^{\circ}C$ لمدة 24 ساعة لتستعمل فيما بعد الشكل (III.9).



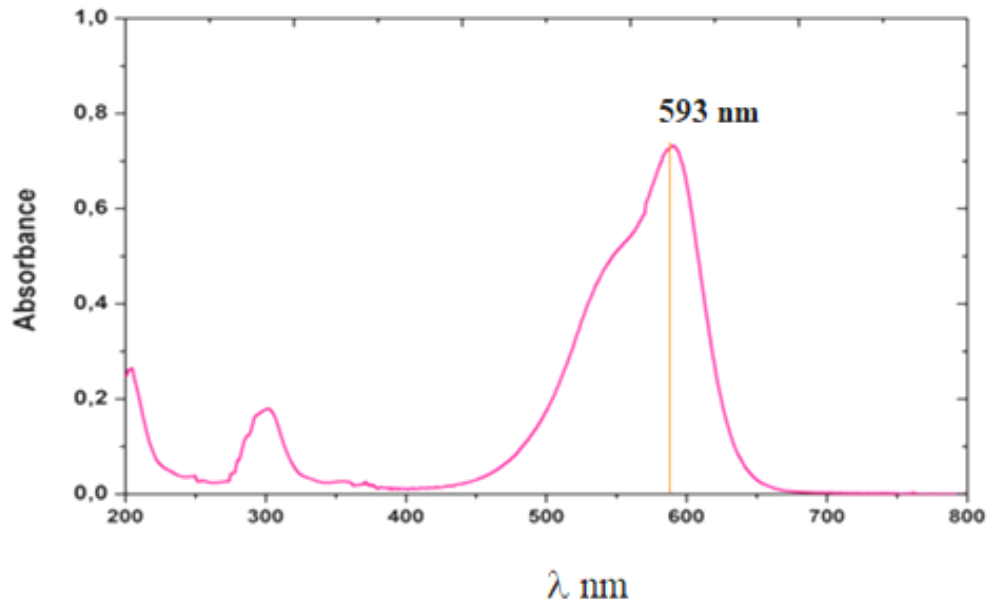
الشكل (III.9): عملية ترشيح فحم الكوك المفعّل لتجفيفه .



الشكل (III.10): مراحل تحضير فحم الكوك.

III.6.5 تحضير محلول لام للملوث العضوي

تم تحضير محلول الام من الملوث العضوي violet de gentiane عند 1000مجم / لتر عن طريق إذابة 250 مجم من البنفسج البلوري في 250 مللتر من الماء المقطر؛ وبعد التحريك الجيد نحصل على محلول متجانس ذو لون أرجواني. تم تحضير المحاليل الابنة عن طريق إجراء التخفيفات المناسبة. تم تحديد الحد الأقصى لطول موجة الامتصاص الاعظمي (λ_{max}) لهذه الصبغة من خلال تحديد الطيف في نطاق UV.VIS بين 200 نانومتر و800 نانومتر لعينة من محلول البنفسج البلوري عند 20 mg/l عند درجة الحموضة حوالي Ph = 6.8.



الشكل (III.11): منحنى المسح الطيفي لمحلول البنفسج في المجال المرئي و فوق البنفسجي .

-أشار طيف الأشعة فوق البنفسجية المرئية من اللون البنفسجي البلوري في الماء إلى أن هذه الصبغة تُظهر نطاق امتصاص في منطقة الأشعة فوق البنفسجية (عند 210 و304 نانومتر) ونطاق امتصاص أقصى في المجال المرئي عند امتصاص الطول الموجي (λ_{max}) يساوي 593 نانومتر. من أجل تحديد توافقات اللون البنفسجي البلوري في المحاليل المختلفة قبل وبعد اختبارات الإزالة، قُنا بإنتاج منحنى معايرة من التباين في امتصاص محلول violet de gentiane (عند 593 نانومتر) اعتماداً على تركيزه.

تم تحضير هذا المنحنى بتراكيز مختلفة من violet de gentiane تتراوح بين (1 ملجم / لتر و6 ملجم / لتر) بناءً على قانون بير لامبرت :

$$A = \epsilon L C \quad (1. III)$$

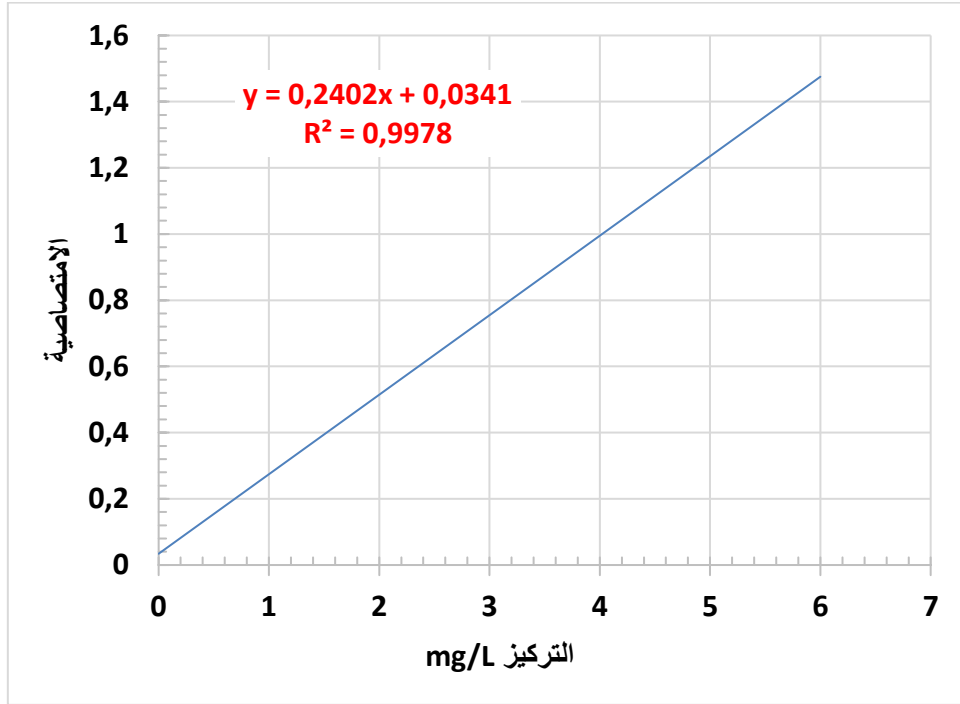
حيث ϵ هو معامل الامتصاص المولي بوحدة $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

L : هو عرض الخزان بالسنتيمتر

C : تركيز المحلول.



الشكل (12. III): مظهر محاليل violet de gentiane المستخدمة لإنشاء منحنى المعايرة.



الشكل (13. III): منحنى معايرة المحاليل البنفسجية البلورية تم تحديده عند طول موجة امتصاص قدره 593 نانومتر.

منحنى المعايرة الذي تم الحصول عليه له شكل خطي في كامل مجال التراكيز المختارة وبمعامل انحدار مرتفع في حدود 0,9978، مما يؤكد تحقق قانون بير لامبر في نطاق التراكيز المختارة.

III.6 البروتوكول العام لعملية الامتزاز الشكل (14. III)

للحصول على عملية إزالة crystal violet مردود جيد نقوم بدراسة جميع العوامل الفيزيوكيميائية المتحكممة في آلية امتزاز C.V على سطح الفحم الحجري من بين هذه العوامل نذكر: تأثير كتلة المادة المازة، تأثير تركيز الابتدائي للمحلول الأم، تأثير الأس الهيدروجيني، تأثير درجة الحرارة وزمن التلامس. تمت هذه العملية بنمط دراسة تأثير تغير عامل واحد في كل مرة مع تثبيت باقي العوامل وذلك حسب البروتوكول التجريبي التالي:

في بياسر سعتها ml250 نضع ml20 من المحلول الملوث بتركيز من (10_100)mg/l مع كتلة من الفحم من (1_75)mg وفي درجة حموضة تتغير من (1_13) وفي درجة حرارة وسط متغيرة محصورة بين (25_55)C°، توضع جميع المحاليل تحت الخلط المغناطيسي لمدة min30. تم تحديد الكمية

الغير ممتزة للملون C.V باستعمال مطيافية المجال المرئي عند $\lambda_{max} = 593nm$ يتم تحليل هذه العمليات بعد ترشيحها حيث نحسب في نسبة إزالة هذا الملوث حسب العلاقات التالية:

$$A = \epsilon LC \quad (1.III)$$

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2.III)$$

$$R\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (3.III)$$

حيث:

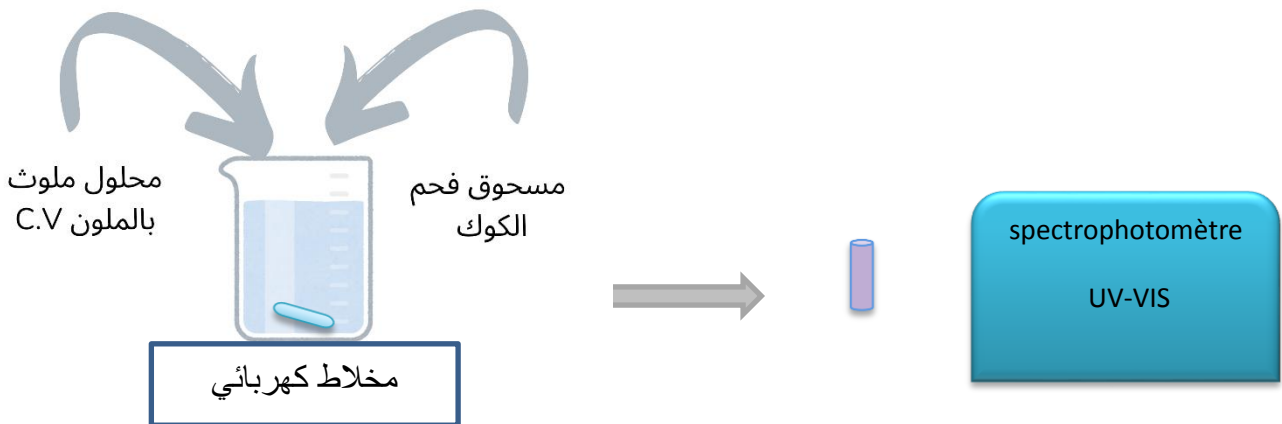
R% : نسبة إزالة C.V

A_0 : قيمة الامتصاصية الابتدائية للمحلول

A_t : قيمة الامتصاصية لمحلول C.V عند زمن معين

C_0 : قيمة التركيز الابتدائي للمادة الممتزة

C_t : قيمة التركيز للمادة الممتزة عند زمن معين



الشكل (14.III): البروتوكول العام لعملية الامتزاز.

الفصل الرابع

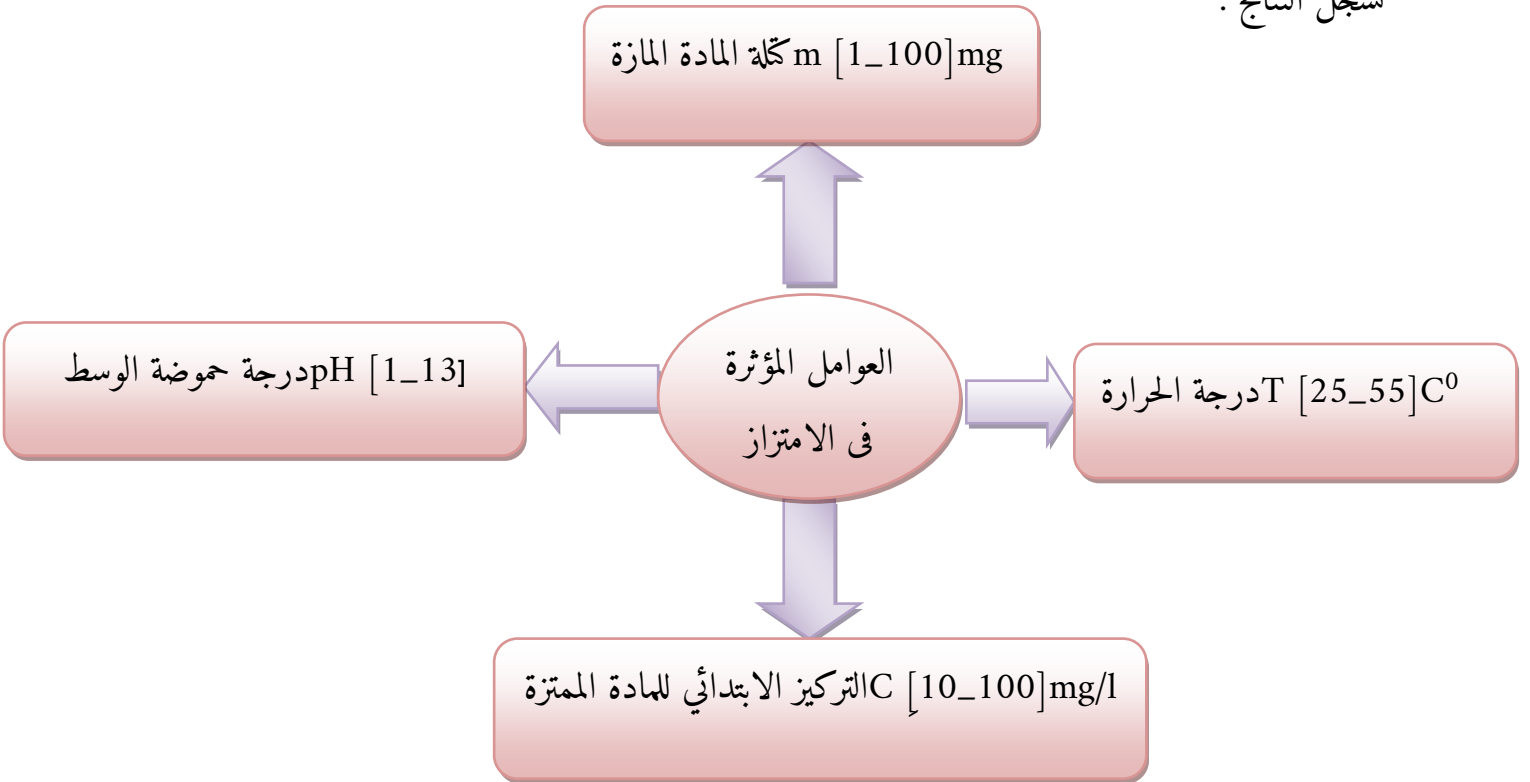
مناقشة وتحليل النتائج

1.IV. مقدمة

بعد ما قمنا بتحضير وتفعيل فحم الكوك لاستعمالها كمادة مازة ومثبتة ل *violet de gentiane* الموجود في المحاليل المحضرة سابقا (أنظر الفصل الثالث) وذلك بهدف تقييم القدرات الإمتزازية لفحم الكوك في إزالة *violet de gentiane* من المياه ، يشمل هذا الفصل دراسة مختلف العوامل الفيزيوكيميائية المؤثرة على عملية الامتزاز نذكر من أهمها كتلة المادة المازة، درجة الحرارة الوسط، درجة الحموضة المحاليل والتركيز الابتدائي للمحلول الملوث وزمن التلامس.

2.IV. تحديد الشروط المثالية للإمتزازية

لتحديد الشروط المثالية للامتزاز نقوم بدراسة تأثير التغير في العامل المدروس وهذا بتثبيت بقية العوامل، في البداية ندرس تأثير كتلة المادة المازة (فحم الكوك) وذلك بتغيير كتلة الفحم في كل مرة ثم نسجل النتائج .

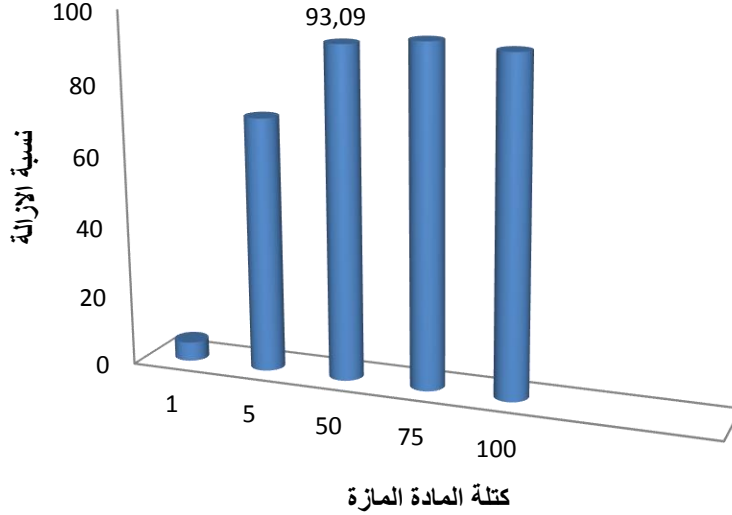


الشكل (1.IV): مخطط يبين العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز

1.2.IV. تأثير كتلة المادة المازة

لمعرفة تأثير الكتلة للفحم الماز على إزالة *violet de gentiane* من محاليل مائية ذات تركيز 50 (mg/L)، قمنا بإجراء تجارب الامتزاز باستخدام كميات مختلفة من الفحم 1-100 (mg) ، تم

خلط المزيج لمدة 30 (min) في درجة حرارة الوسط و عند درجة حموضة قدرها $pH=7$ عند نهاية الخلط نرشح ثم نقيس امتصاصية كل مزيج وتم الحصول على النتائج كما في الشكل (2.0.IV):



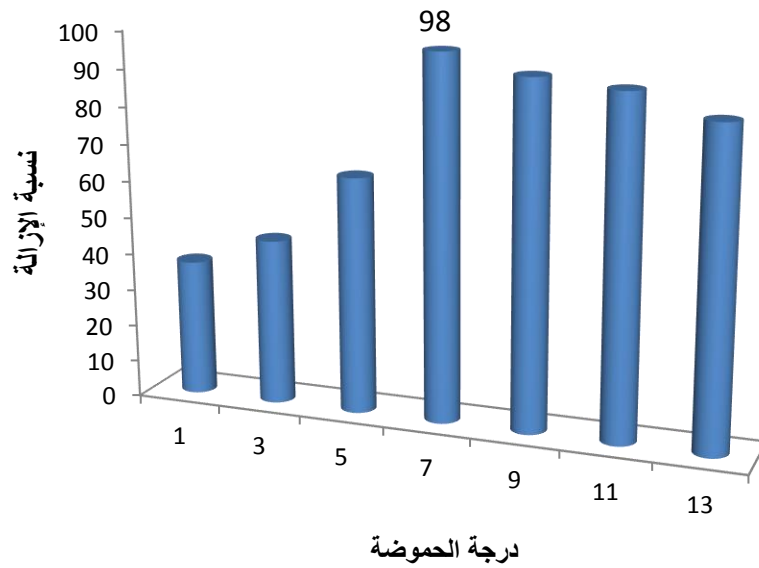
الشكل (2.0.IV): تأثير كتلة المادة المازة (فحم الكوك) على إزالة violet de gentiane عند الشروط

التجريبية: ($pH=7$, $t=30$ min , $C_0=50$ mg/l)

أظهرت النتائج المبينة في الشكل أن نسبة إزالة violet de gentiane تزيد بزيادة كمية الفحم المازة إلى أن تصل إلى أعلى قيمة لها (93,09%) عند استعمال 75 mg من الفحم وهذه الزيادة ناجمة عن توفر مواقع الإدمصاص الأكثر نشاطا فكلما زادت المادة المازة تزيد المساحة السطحية المازة فزيادة المواقع الفعالة على السطح الماز و بالتالي الزيادة في سعة الامتزاز ، ثم تبدأ في الثبات تدريجيا بالرغم من زيادة كمية الفحم المستعملة، و يمكن تفسير هذه الظاهرة بان مواقع الإدمصاص على مستو سطح المادة المازة تشبعت مما يساهم في ثبات نسبة إزالة violet de gentiane.

2.2.IV. تأثير درجة الحموضة

تعتبر درجة الحموضة (pH) من أهم العوامل تأثيراً في ظاهرة الامتزاز وذلك لتأثيرها الواضح على شحنة المواد المازة بما فيها فحم الكوك، وعلى هذا الأساس تم إجراء تجارب الامتزاز لمحلول ملوث بـ violet de gentiane بتركيز 50mg/l تحت تأثير درجة حموضة الوسط في المجال $1 - 13$ (pH) وباستخدام الكمية المثالية 75mg من فحم الكوك المثبة سابقاً تمت جميع التجارب لمدة 30 دقيقة و في درجة حرارة الغرفة وقد و قد تحصلنا على النتائج كما بين الشكل (3.IV) التالي:



الشكل (3.IV): تأثير درجة الحموضة على امتزاز violet de gentiane بفحم الكوك عند:

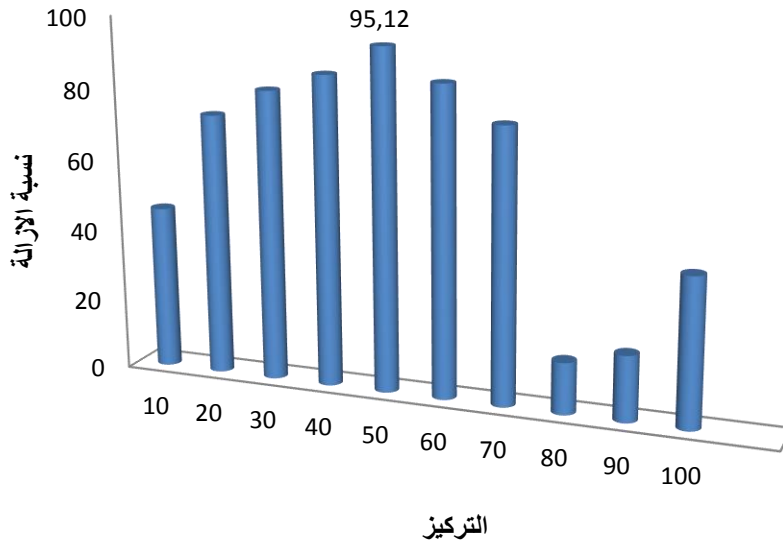
$$(C_0=50\text{mg/l}, m=75\text{mg}, t=30\text{min})$$

أظهرت النتائج المتحصل عليها أن نسبة الإزالة تزداد بزيادة قيم pH إلى أن تصل لأقصى قيمة لها عند درجة الحموضة 7 التي تقدر بـ 98%، في مجال ال pH من 1 - 5 تكون قيم الإزالة منخفضة ويرجع ذلك إلى قوى التنافر التي تنشأ بين الشحنة الموجبة للمادة المازة و جزيئات الصبغة الموجبة (CV)، بالإضافة إلى ذلك يوجد امتزاز تنافسي بين جزيئات +H و جزيئات الصبغة لشغل مواقع الامتزاز، أما في الوسط القاعدي نلاحظ نقصان طفيف في نسب الإزالة وذلك راجع للزيادة في

تركيز شوارد OH- التي تعيق عملية ارتباط جزيئات الملون بالموقع الفعال ، وعلى هذا الأساس نعتبر قيمة ال pH 7 كقيمة مثلى للإزالة.

3.2.IV. تأثير التركيز الابتدائي violet de gentiane

لمعرفة تأثير تركيز violet de gentiane على عملية الإمتزاز أجريت تجارب الإمتزاز على محلول violet de gentiane بتركيزات مختلفة من 10 (mg/L) إلى 100 (mg/L)، عند القيمتان المثاليتان لدرجة الحموضة pH=7 ولكلغة فحم الكوك 75 mg تمت التجارب تحت درجة الوسط ولمدة 30 min تم الحصول على النتائج كما في الشكل (4.IV):



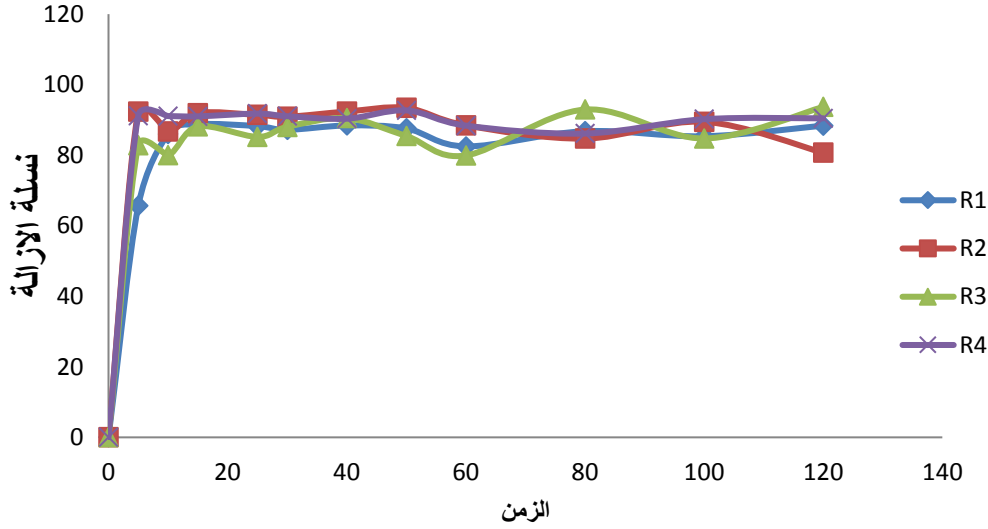
الشكل (4.IV): تأثير التركيز الابتدائي ل violet de gentiane على إزالة الملون :

(20°C , $m=75\text{mg}$, 30min , $\text{pH}=7$)

أظهرت النتائج المتحصل عليها أن نسبة الإزالة تزداد بزيادة التركيز حتى تصل إلى أكبر قيمة لها 95.12 % عند استخدام محاليل بتركيز 50 mg/l، ثم تبدأ بالتناقص تدريجياً بزيادة تركيز الملون في المحلول، لتصل إلى أدنى قيمة لها 19% عند تركيز 80 mg/l يعود التناقص الحاصل في نسبة إزالة violet de gentiane إلى تشبع مواقع الإدمصاص على مستو سطح الفحم مما يضعف من قدرتها الإمتزازية .

4.2.IV. تأثير درجة الحرارة

لدراسة تأثير درجة الحرارة على عملية امتزاز violet de gentiane على فحم الكوك تمت التجارب في أربع درجات حرارة مختلفة في المجال 25-55 (°C) باستعمال محلول violet de gentiane بتركيز ابتدائي قدره 50 mg/l في درجة الحموضة المثلى 7 وكمية الفحم المثلى تقدر بـ 75 mg تم الحصول على النتائج المبينة في الشكل التالي:



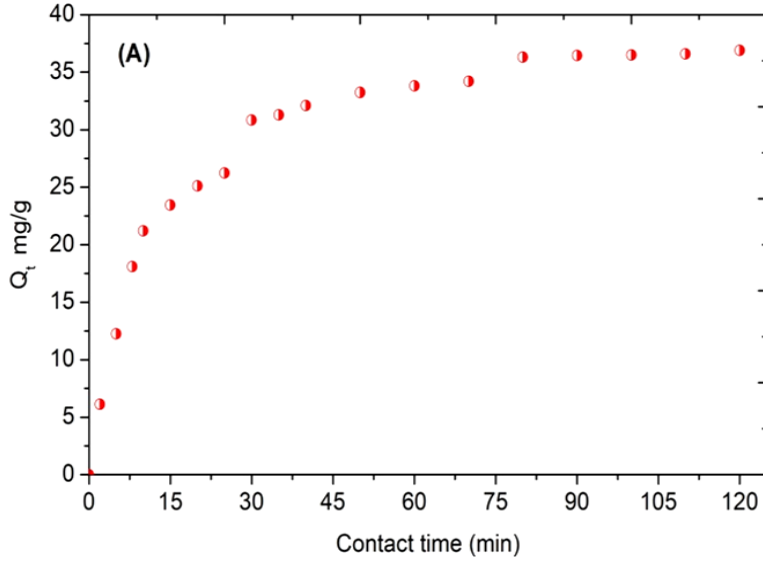
الشكل (5.IV): تأثير درجة الحرارة على امتزاز violet de gentiane بفحم الكوك المعالج عند:

$$(C=50\text{mg/l}, m=75\text{mg}, \text{pH}=7, t=120\text{min})$$

أظهرت النتائج المتحصل عليها أن منحنيات الامتزاز متداخلة في بعضها بالرغم من انه هناك اختلاف في درجة الحرارة، وهذا يدل على أن ليس لدرجة الحرارة تأثير واضح على عملية امتزاز violet de gentiane على سطح فحم الكوك.

3.IV. النماذج الحركية الامتزاز

عرضت النتائج على شكل منحنى حركي يوضح كمية المادة الممتزة بمرور الوقت مع زيادة زمن التلامس، لوحظ زيادة في كمية المادة الممتزة خلال أول 30 دقيقة بعد التلامس حيث وصلت الى $Q_t = 25.28 \text{ mg/g}$ ، بعد 75 دقيقة تم الوصول إلى حالة التوازن مع كمية امتزاز تزيد عن 35 mg/g وهو ما يقارب التشبع الكامل لمواقع الامتزاز المتاحة على سطح الفحم، بعد الوصول إلى التوازن يظل معدل الامتزاز ثابتا حتى الإزالة الكاملة للملوثات.



الشكل (6.IV): المخطط الحركي لامتماز violet de gentiane بفحم الكوك

تستخدم معظم دراسات الامتماز مجموعة متنوعة من النماذج الحركية لفهم عملية الامتماز بشكل كامل مع تسليط الضوء على العناصر الأساسية التي من التفاعل بين جزيئات المادة المراد امتزازها وسطح المادة المازة. في هذه الدراسة تم استعمال أربعة نماذج حركية: نموذج شبه الرتبة الأولى (PFO)، نموذج ايلوفيتش، نموذج شبه الرتبة الثانية (PSO) نموذج الانتشار الداخلي للجسيمات.

معادلة (PFO) والتي تعرف أيضا باسم معادلة لانغماير للترسيب تستند أساسا على فكرة أن معدل احتفاظ المحلول المائي يتناسب عكسيا مع معدل احتفاظ المذاب مع مرور الوقت. تم استخدام النموذج لتحديد حركية الامتماز الناتجة عن الانتشار عبر الحافة، وهو $\ln(Q_e - Q_t)$ بدلالة زمن التلامس، يعتمد هذا النموذج على فكرة أن معدل احتفاظ المذاب مع مرور الوقت يتناسب مع الفرق بين الكمية الممتزة عند التوازن والكمية الممتزة عند زمن محدد (t)

$$(1.IV) \ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$$

معادلة Ho و Mc Kay والتي تمثل نموذج الحركية شبه الثاني (PSO) تعطى بالمعادلة التالية:

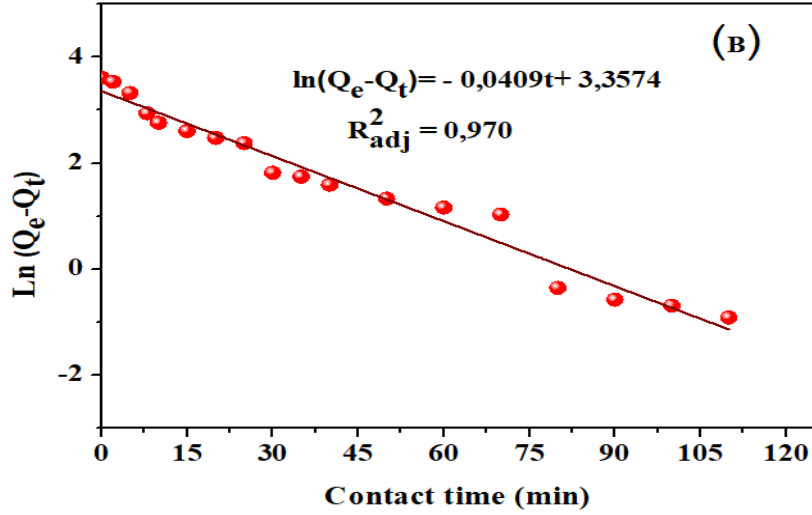
$$(2.IV) \frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)$$

يتم التعبير عن الشكل الخطي لمعادلة حركية شبه التفاعل الثاني (PSO) على النحو التالي:

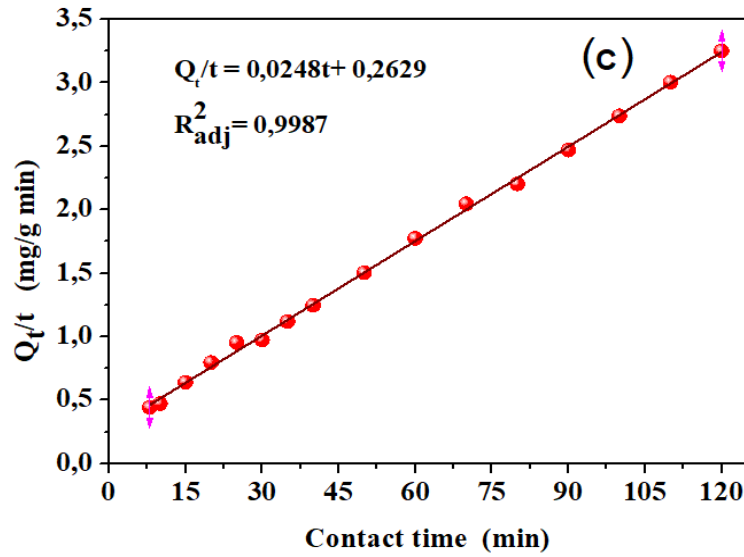
$$(3.IV) \frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{k_2 Q_e^2}$$

عند رسم المنحنى $\frac{t}{Q_t}$ (s g mg⁻¹) بدلالة زمن التلامس (S) نحصل على خط مستقيم وفقا للمعادلة

يسمح هذا المخطط الخطي بحساب أهم المعاملات الحركية مثل ثوابت معامل التوازن لنموذجي حركية الامتزاز (PSO) و (PFO) .



الشكل (7.IV): المخطط الحركي لنموذج الرتبة الاولى لامتزاز violet de gentiane بفحم الكوك



الشكل (8.IV): المخطط الحركي لنموذج الرتبة الثانية لامتزاز violet de gentiane بفحم الكوك

اظهر التحليل البياني أن البيانات التجريبية تناسب بشكل أفضل مع نموذج PSO وذلك لان قيم معامل الانحدار الخطي كانت أعلى بكثير بالنسبة ل (PSO) ($R^2 = 0.9987$) مقارنة بنموذج (PFO) ($R^2 = 0.970$) تشير هذه النتيجة إلى أن نموذج (PSO) يمثل العلاقة بين كمية المادة الممتزة وزمن التلامس بشكل أكثر دقة، كما أن قيمة السعة القصوى للمادة الممتزة المحسوبة

باستخدام (40 mg/g) (PSO) تتوافق بشكل أفضل مع القيمة التجريبية (36,30mg/g) مقارنة بنموذج الرتبة الأولى (28,999mg/g).

$$h_{0.2} = k_2 Q_e^2 \quad (5.IV)$$

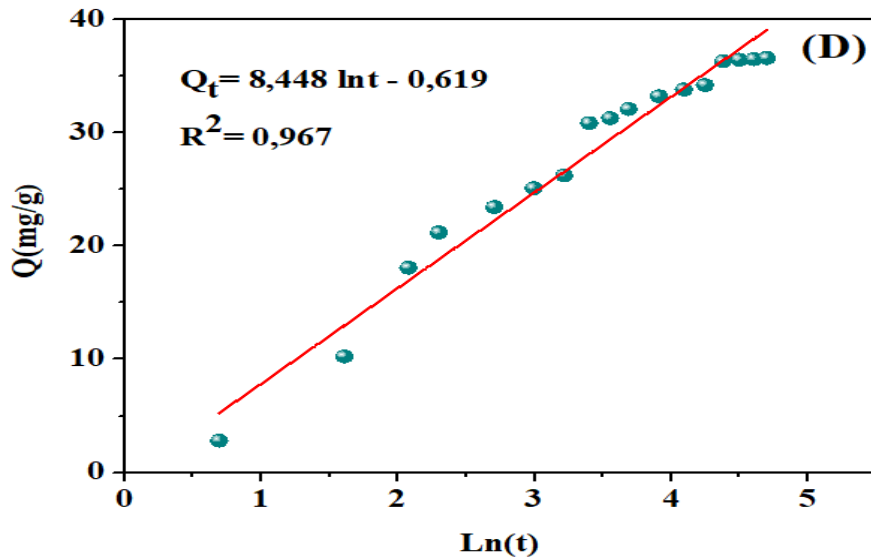
زمن نصف الامتزاز ($t_{\frac{1}{2}}$; min) هو الوقت اللازم لامتزاز نصف السعة القصوى ل violet de gentiane ويعطى كالآتي:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_2 Q_e} \quad (6.IV)$$

تم تحليل بيانات الامتزاز باستخدام معادلة الوفيتش التي تلخص آلية الامتزاز التالية:

$$(7.IV) Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$$

تم تحديد معاملات النموذج (α, β) من خلال رسم بياني يوضح لعلاقة بين كمية المادة الممتزة Q_t بدلالة ($\ln(t)$).



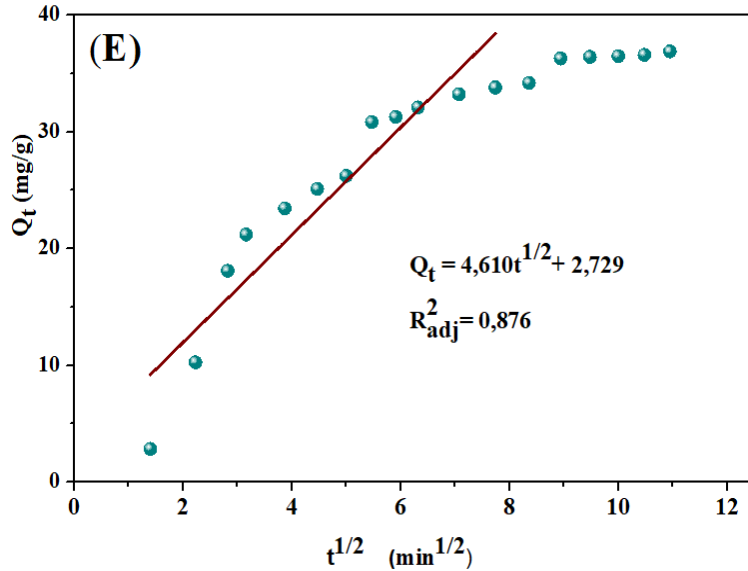
الشكل (9.IV) : المخطط الحركي لنموذج الوفيتش لامتزاز violet de gentiane بفحم الكوك

اظهر تحليل الانحدار الخطي لمعادلة الوفيتش معامل ارتباط (R^2) اقل (0.967) بالمقارنة مع نموذج الرتبة الثانية (PSO)، وذلك يشير إلى أن معادلة الوفيتش لا تلائم بيانات الامتزاز بشكل جيد مثل نموذج (PSO).

يلعب انتقال أنواع المذاب من الأطوار السائلة إلى المسامات الداخلية المتاحة على سطح المادة الماصة دورا رئيسيا في تحديد معدل الامتزاز، يتضمن ذلك معدلات انتقال كتلة الطبقة السائلة وقابلية الانتشار داخل الجسيمات. تمثل المرحلة الأخيرة من آلية الامتزاز أسرع مرحلة وأكثرها فاعلية. اقترح ويدر وموريس معادلة نموذج حركية الانتشار الداخلي للجزيئات كما يلي:

$$Q_t = k_p(t)^{0.5} \quad (8. IV)$$

K_p : يمثل ثابت معدل الانتشار الداخلي للجزيئات



الشكل (10.IV) : المخطط الحركي لنموذج الانتشار الداخلي للجزيئات

يوضح الشكل أن عملية الامتزاز تحدث على مرحلتين:

المرحلة الأولى يظهر لنا الجزء الخطي من الرسم البياني يتطابق بشكل جيد مع الخط المستقي ($R^2 = 0,876$) لكنه لا يمر عبر نقطة الأصل ، يشير هذا إلى أن آلية انتشار violet de gentiane داخل الجسيمات ليست هي المرحلة الوحيدة التي تحدد السرعة في عملية الامتزاز نتيجة لذلك يصور هذا القسم الخطي حدث انتشار المسام حيث تتحرك الايونات الممتصة داخل المسامات الجسيمات المازة، يتم عرض حالة توازن الامتزاز في الخطوة الثانية.

المجدول (1.IV): المتغيرات الأساسية للنماذج الحركية نموذج الرتبة الأولى، الرتبة الثانية، نموذج إوفيتش، نموذج الانتشار الداخلي للجزيئات لامتزاز violet de gentiane على فحم الكوك.

القيم	المتغيرات	النماذج
36.30	Q_e (mg/g)	القيم التجريبية
0.041	k_1 (min ⁻¹)	نموذج الرتبة الأولى
28.991	Q_e (mg/g) _{calculated}	
0.970	R^2	
0.0024	k_2 (min ⁻¹)	نموذج الرتبة الثانية
40.00	Q_e (mg/g) _{calculated}	
0,999	R^2	
3,840	$h_{0,2}$	
10,417	$t_{1/2}$	نموذج الوفيتش
0,110	α (mg/g min)	
0,118	β (g/mg)	
0,967	R^2	
4,610	k_p	نموذج الانتشار الداخلي للجزيئات
0.876	R^2	

4.IV. الدراسة الدينامية

لدراسة آلية وطبيعة الامتزاز الحراري لعملية الامتزاز وتحديد الخصائص الديناميكية الحرارية لامتزاز violet de gentian على فحم الكوك، أجريت تجارب الامتزاز في ثلاث نطاقات مختلفة لدرجة الحرارة تتراوح بين 293 كلفن و313 كلفن مع فرق درجة حرارة $\Delta T = 10 \text{ K}$.

نلاحظ انه مع ارتفاع درجة الحرارة انخفضت كمية الامتزاز من 293 K إلى 313 K، مما يوحي بان التفاعل بين فحم الكوك و violet de gentiane له طبيعة طاردة للحرارة. لوحظ سلوك مماثل في المراجع العملية لإزالة باستخدام violet de gentian مختلف المواد الماصة.

تتوافق المعادلات الديناميكية الحرارية 15 و16 ايضا مع النتائج التي تم العثور عليها، تم استخدام المتغيرات الديناميكية الأساسية (ΔH° (kJ/mol), ΔG° (kJ/mol), ΔS° (J/mol·K))

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K) \quad (9. \text{IV})$$

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \left(\frac{\Delta H^\circ}{RT} \right) \quad (10. \text{IV})$$

تم حساب أهم المعطيات الديناميكية الحرارية لنظام الامتزاز (ΔG° , ΔH° , ΔS°) من خلال ميلان وتقاطع المستقيم الناتج عن الرسم ($\ln K_d$) مقابل ($1/T$) حيث K_d معامل توزيع الامتزاز. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن عملية الإزالة تعقوها الزيادة في درجة حرارة الوسط وكانت قيمة طاقة جيبس الحرة سالبة $-8,501, -7,910, -6,765, -5,961 \text{ kJ/mol}$ بالنسبة إلى درجات الحرارة 293،303،313،323 كلفن على التوالي، تفسر هذه النتائج جدوى عملية والتفاعل التلقائي بين violet de gentian و سطح الفحم..

وبما أن القيمة الموجبة للتغير في المحتوى الحراري $34,87 \text{ kJ/mol}$ اقل من 40 kJ/mol يقترح حدوث امتزاز فيزيائي كما أن الانتروبي ΔS° اقل من الصفر حيث تصل قيمتها إلى $-34,87 \text{ kJ/mol}$ مما يشير إلى زيادة الاضطراب خلال عملية الامتزاز. تشير النتائج إلى زيادة الاضطراب ودرجات الحرارة عند واجهة المحلول الماص خلال الامتزاز بواسطة الفحم يؤدي التفاعل بين الفحم violet de gentian وإلى تغير بنيوي.

انخاتمة

الخلاصة

بعد أن قمنا باختيار طريقة الامتزاز من بين مختلف الطرق لإزالة الملوثات العضوية نظرا لفعاليتها وسهولتها. فقد تضمن موضوع هذا البحث دراسة عملية امتزاز الملوث العضوي *violet de gentiane* من محاليله المائية. بغرض إزالة هذه الملوثات وذلك باستخدام تقنية الإمتزاز التي تعتمد على سطوح مازة لها القدرة والكفاءة في تنقية المياه الملوثة. وقد اخترنا في عملنا هذا فحم الكوك كمادة مازة مفعلة ب NaOH. ان السبب في اختيار فحم الكوك كمادة مازة لإزالة الشوائب الموجودة في المياه يعود لخصائصه الفيزيائية والكيميائية الفريدة كمساحة سطحه الكبيرة التي تسمح بامتزاز كميات كبيرة من المواد الملوثة.

وقد شمل البحث أيضا دراسة تأثير كل من: درجة الحرارة، درجة الحموضة، كلفة المادة المازة، التركيز الابتدائي للمادة الممتزة. وقد أظهرت الدراسة أن الشروط المثالية لامتزاز *violet de gentiane* على فحم الكوك، تم الحصول عليها باستخدام 0.75mg من كمية الفحم، أما قيمة درجة الحموضة للامتزاز المثالي فهي عند PH=7 وتركيز ابتدائي 50mg/L للملوث العضوي أما درجة الحرارة فليس لها تأثير قوي على عملية امتزاز الملون العضوي على سطح الفحم.

ومن الجيد أن تؤخذ نتائج هذا العمل المتواضع بعين الاعتبار في القضاء على تلوث المياه. وتكون منطلق لأعمال جديدة للبحث عن طرق أحسن.