



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

قسم الكيمياء

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر في الكيمياء

التخصص: كيمياء تحليلية

من إعداد: بالخرفي نجوى - بوليفة بسمة

بعنوان

نمذجة حركية إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين على طين طبيعية

نوقشت علنا يوم: 02 / 07 / 2019 أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	أستاذ محاضر / أ	هادف الدراجي
مناقشا	أستاذ مساعد / أ	زروقي حياة
مؤطرا	أستاذ محاضر / أ	سمارة ونيسة
مساعد مؤطر	أستاذ محاضر / ب	طبي وفاء

السنة الجامعية: 2018/2019



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات و علوم المادة

قسم الكيمياء

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر في الكيمياء

التخصص: كيمياء تحليلية

من إعداد: بالخرفي نجوى - بوليفة بسمة

بعنوان

Modélisation de la cinétique de rétention de quelques polluant par dépolluant naturals

نوقشت علنا يوم: / / 2019/ أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	أستاذ محاضر/ أ	هادف الدراجي
مناقشا	أستاذ مساعد/ أ	زروقي حياة
مؤطرا	أستاذ محاضر/ أ	سمارة ونيسة
مساعد مؤطر	أستاذ محاضر/ب	طبي وفاء

السنة الجامعية: 2019/2018

الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

إلى ملاكي في الحياة... إلى معنى الحب و إلى معنى الحنان و التفاني... إلى
بسمة الحياة و سر الوجود إلى من كان دعائها سر نجاحي و حنانها بلسم
جراحي إلى أعلى الحباب...

أمي الحبيبة و إلى والدي العزيز

إلى من حبهم يجري في عروقي و يلهج

بذكراهم فؤادي... إلى من كانوا يضيئون

لي الطريق و يساندوني... إلى إخوتي

إلى من سرنا سويا و نحن نشق

الطريق معا نحو النجاح و الإبداع.

إلى زميلاتي و زملائي

إلى من علمونا حروفا من ذهب و

كلمات من ورد و عبارات من أسمي و

أجلى عبارات في العلم إلى من صاغوا لنا

علمهم حروفا و من فكرهم منارة تنير لنا سيرة

العلم و النجاح... إلى أساتذتنا الكرام

نجوى

الإهداء

أحمد الله عزَّ وجلَّ على منَّه وعونه لإتمام هذه المذكرة إلى الذي وهبني كل مايملك ولم يبخل عليا بشيء حتى أحقق آمالي إلى من كان يدفعني قدما نحو الأمام لنيل المبتغى إلى الإنسان الذي إمتلك الإنسانية بكل قوة إلى الذي سهر على تعليمي بتضحيات جسام مترجمة في تشجيعنا على العلم، إلى مدرستي الأولى في الحياة، **أبي** الغالي على قلبي أطل الله في عمره إلى التي وهبت فلذت كبدها كل العطاء والحنان إلى التي صبرت على كل شيء، التي رعتني حق الرعاية وكانت سندي في الشدائد، وكانت دعواها لي بالتوفيق إلى من إرتحت كلما تذكرت إبتسامتها في وجهي نبع الحنان **أمي** جزاها الله عني خير الجزاء في الدارين .
إليهما أهدي هذا العمل المتواضع لكي أدخل على قلبهما شيئاً من السعادة إلى **إخوتي أخواتي** الذين تقاسموا معي عبيء الحياة .

إلى الرجل الشهم **ملاك روجي** الذي كان لي سنداً وحافزاً في مواصلة دراستي .
إلى أصدقائي إلى من سرنا سوياً ونحن نشق الطريق معاً نحو النجاح و الإبداع إلى من تكاتفنا يداً بيد ونحن نقطف زهرة العلم، إلى من جمعتني بهم أيام الدراسة **صديقاتي و زملائي** .
كما أهدي ثمرة جهدي لأساتذتي الكرام مند الطور الإبتدائي إلى أستاذتي الدكتورة: "**سمارة ونيسة**" التي كلما تظلمت الطريق أمامي لجأت إليها فأنارتها لي .
إلى الأستاذة الفاضلة "**طوبي وفاء**" التي لم تبخل علينا شيئاً وكلما دب اليأس في نفسي زرعت فيا الأمل الأسير قدما وكلما سألت عن معرفة زودتني بها وكلما طلبت كمية من وقتها الثمين وفرته لي بالرغم من مسؤولياتها المتعددة إلى كل **أساتذة قسم الكيمياء** .
أهدي تخرجي إلى من تمنى لي النجاح إلى كل من دعى لي بالتوفيق **عائتي** .
إلى طلاب العلم .

إلىكم جميعاً أهدي هذا الجهد

بِسْمَةِ

شكر و تقدير

تتناثر الكلمات حبرا و حبا على صفائح الأوراق لكل من علمنا ومن أزال غيمة جهل مررنا بها بريح العلم الطيبة ولكل من أعاد رسم ملامحنا و تصحيح عثراتنا نبعث تحية شكر و إحترام ونثني ثناء حسنا إلى مسانديننا وأيضا وفاء وتقدير وإعترافاً منا بالجميل نتقدم بجزيل الشكر لأولئك المخلصين الذين لم يبخلو جهداً في مساعدتنا في مجال البحث العلمي, ونخص بالذكر الأستاذة الفاضلة سمارة ونيسة (مؤطر) بجامعة ورقلة على هذه الدراسة, وصاحبة الفضل في توجيهنا الأستاذة طبي وفاء (مساعد مؤطر) بجامعة باتنة و مساعدتنا في تجميع المادة العلمية.

نشكر جزيل الشكر أعضاء اللجنة الأستاذ هادف الدراجي والأستاذة زروقي حياة على قبولهم مناقشة هذه المذكرة.

ولا ننسى أن نتقدم بجزيل الشكر إلى إدارة المخبر البيداغوجي بجامعة قاصدي مرباح ورقلة وإلى مدير مخبر البيئة بورقلة بن دحمان وسيم الذي له الفضل في قيامنا بالتجارب المخبرية, وإلى سمية لخداري التي قامت بتوجيهنا طيلة هذه الدراسة كما لانسى الرفيقة روفيدة حجاج التي ساعدتنا كثيرا.

وأخيرا نتقدم بجزيل الشكر إلى كل من مدوا لنا يد العون والمساعدة في إخراج هذه الدراسة على أكمل وجه .



قائمة الرموز و الاختصارات:

الرمز	التسمية
Mont-Na	مونتوريولونيت الصوديوم (الطين المعالج).
Q_{ads}	الكمية الممتزة من الملوثات لكل وحدة كتلية (في, $\mu\text{mol.g}^{-1}$, $\mu\text{g.g}^{-1}$ او mg.g^{-1}).
Céq	تركيز الملوث عند التوازن.
Spectroscopie IFTIR	طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل Fourier.
Modèle PSO	النموذج الحركي للنظام الثاني.
d_{001}	يمثل ترتيب الإنتشار لمونتوريولونيت.
CEC	قدرة تبادل الكاتيونات
BM	أزرق الميثيلين
K_1	ثابت سرعة الإمتزاز للنظام الأول
K_2	ثابت سرعة الإمتزاز للنظام الثاني

قائمة الأشكال:

الصفحة	العنوان	الشكل
08	الصيغة الكيميائية لأزرق الميثيلين	1-II
11	رسم تخطيطي مبسط يمثل ظاهرة الإمتزاز	2-II
12	رسم تخطيطي لآلية الإمتزاز	3-II
14	صورة للإمتزاز الفيزيائي	4-II
18	أشكال إيزوتارم الإمتزاز	5-II
20	منحنى Ce/Qe مقابل Ce	6-II
21	منحنى logQe مقابل logCe	7-II
26	التمثيل التخطيطي لهيكل الطين	8-III
28	طبقة ثماني وجوه تتكون من Al^{+3}	9-III
28	طبقة رباعي وجوه تتكون من Si_4^+ تحيط به أربعة أنيون O_2 في القمم	10-III
29	الصيغة الكيميائية لهيكل الكاؤولين	11-III
30	التمثيل التخطيطي لهيكل الطين من نوع T-O	12-III
31	التمثيل التخطيطي لهيكل طين نوع TOT	13-III
31	التمثيل التخطيطي لهيكل طين نوع TOTO	14-III
36	التركيب الكيميائي لأزرق الميثيلين	15-IV
39	منحنى معايرة أزرق الميثيلين	16-IV
40	هيكل المونتموريليونيت	17-IV
42	حيود الأشعة السينية Mont-NaJX	18-IV
42	طيف FTIR الطين	19-IV

	Mont-Na	
45	منحنى تأثير جرعة الطين $f(A)=C$	20-IV
46	منحنى تأثير وقت الإتصال وحركية الإمتزاز لـBM على Mont-Na	21-IV
47	منحنى تأثير درجة الحرارة لإمتزاز صبغة لـBM على Mont-Na	22-IV
48	نمذجة حركية إمتزاز أزرق الميثيلين (من الدرجة الأولى عند 25 و 35 و 45 درجة)	23-IV
49	نمذجة حركية إمتزاز أزرق الميثيلين (من الدرجة الثانية عند 25 و 35 و 45 درجة) PSO	24-IV
50	نموذج الإنتشار الداخلي لـBM على Mont-Na	25-IV
51	نموذج الإنتشار الخارجي لـBM على Mont-Na	26-IV

قائمة الجداول:

الصفحة	العنوان	الجدول
07	العلاقة بين التردد الممتص و اللون المنقول	1-I
08	خصائص أزرق الميثيلين (BM)	2-I
14	الفرق بين الإمتزاز الكيميائي و الإمتزاز الفيزيائي	3-II
33	أهمية الطين و تطبيقه و إستخدامه في القطاعات المختلفة	4-III
39	نتائج المعايرة لصبغة أزرق الميثيلين	5-IV
44	نتائج تأثير جرعة الطين	6-IV
46	نتائج تأثير وقت الإتصال و حركية الإمتزاز لـ BM على Mont-Na	7-IV
47	نتائج تأثير درجة الحرارة لإمتزاز BM على Mont-Na (في درجة 25° و 35° و 45°)	8-IV
48	نتائج نمذجة حركية إمتزاز أزرق الميثيلين على طين Mont-Na (نموذج الرتبة الأولى في درجة 25° و 35° و 45°)	9-IV
49	نتائج نمذجة حركية إمتزاز أزرق الميثيلين على طين Mont-Na (نموذج الرتبة الثانية في درجة 25° و 35° و 45°)	10-IV
50	نتائج نموذج الإنتشار الداخلي لـ BM على طين Mont-Na (عند 25° و 35° و 45° درجة)	11-IV
51	نتائج نموذج الإنتشار الخارجي لـ BM على طين Mont-Na (عند 25° و 35° و 45° درجة)	12-IV
52	إعدادات النمذجة الحركية لإمتزاز (BM) على طين Mont-Na	13-IV

قائمة الصور:

الصفحة	العنوان	الصورة
08	صبغة أزرق الميثيلين (BM)	1-I
37	مسحوق أزرق الميثيلين	2-IV
37	محلول أزرق الميثيلين المحضر	3-IV
37	جهاز الطرد المركزي المستعمل من نوع EBA 21	4-IV
38	جهاز Spectrophotométre –uv visible من نوع Uvi Line 9400	5-IV
40	موقع أخذ العينة: (مقلع مغنية)	6-IV
41	طين مغنية المعالج	7-IV
44	العينات قبل الطرد المركزي	8-IV
44	العينات بعد الطرد المركزي	9-IV

الفهرس

الفهرس

الصفحة

1.....مقدمة عامة

الجانب النظري

I - الفصل الأول: عموميات حول تلوث المياه

05.....1-I- تلوث المياه

05.....2-I- أنواع تلوث المياه

05.....1-2-I- التلوث البيولوجي

05.....2-2-I- التلوث الكيميائي

05.....3-2-I- التلوث الفيزيائي

05.....4-2-I- التلوث الإشعاعي

05.....3-I- أسباب تلوث المياه

06.....1-3-I- المخلفات النفطية

06.....2-3-I- المخلفات الصناعية

06.....3-3-I- المخلفات الزراعية

06.....4-3-I- مخلفات الصرف الصحي

06.....4-I- أهم الملوثات

07.....5-I- الأصباغ

09.....6-I طرق معالجة المياه الملوثة

09.....1-6-I الإمتزاز

II- الفصل الثاني: الإمتزاز

11.....1-II نبذة تاريخية حول الإمتزاز

11.....2-II تعريف الإمتزاز

12.....3-II أهمية الإمتزاز

13.....4-II أنواع الإمتزاز

13.....1-4-II الإمتزاز الفيزيائي

14.....2-4-II الإمتزاز الكيميائي

14.....5-II الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي

15.....6-II المواد المازة

17.....7-II إيزوتارم الإمتزاز

18.....1-7-II معادلة لانغمير للإمتزاز

21.....2-7-II معادلة فرنديش للإمتزاز

21.....8-II الإمتزاز على سطح الأجسام الصلبة

22.....9-II العوامل المؤثرة على عملية الإمتزاز

22.....10-II سعة الإمتزاز

22.....11-II مجالات تطبيق الإمتزاز

23.....12-II حركية الإمتزاز

23.....13-II- نمذجة حركية الإمتزاز.

23.....1-13-II- نموذج حركية النظام الأول.

23.....2-13-II- نموذج حركية النظام الثاني.

III- الفصل الثالث: الطين

26.....1-III- مقدمة.

26.....2-III- تعريف الطين.

27.....3-III- مصدر الطين.

27.....4-III- تشكيلة الطين.

27.....5-III- أنواع الطين.

28.....6-III- هيكلية الطين.

29.....7-III- الهيكلية البلورية للطين.

29.....1-7-III- طبقة Tétraédrique (رباعي وجوه).

29.....2-7-III- طبقة Octaédrique (ثمانى وجوه).

29.....8-III- تصنيف الأطيان.

22.....9-III- خصائص الطين.

33.....10-III- إستعمالات الطين.

VI- الفصل الرابع: الجانب التطبيقي

36.....1-IV- الهدف من العمل التجريبي.

- 36.....2-IV تحضير محلول أزرق المثلين الأم.
- 39.....3-IV تأثير جرعة الطين لإمتزاز صبغة أزرق المثلين
- 40.....4-IV البنتونيت (المونتموريلونيت).
- 41.....5-IV الطين المعالج.
- 41.....6-IV وصف مونتموريلونيت الصوديوم Mont-Na
- 41.....1-6-IV السطح المحدد و المسامية
- 42.....2-6-IV حيود الأشعة السينية X
- 42.....3-6-IV Spectroscopie IFTIR
- 43.....7-IV حساب الكمية الممتزة.
- 45.....8-IV تأثير وقت الإتصال و حركية الإمتزاز
- 46.....9-IV تأثير درجة حرارة الوسط.
- 47.....10-IV نمذجة النتائج
- 48.....1-10-IV حركية الإمتزاز
- 48.....1-1-10-IV النموذج الحركي للنظام الأول
- 48.....2-1-10-IV النموذج الحركي للنظام الثاني (PSO)
- 49.....3-1-10-IV النموذج الحركي للإنتشار داخل الجسيمات (ويروموريس).
- 50.....4-1-10-IV النموذج الحركي للإنتشار خارج الجسيمات

المقدمة

تحتل مشكلة المياه في الدول النامية حيزا كبيرا من إهتماماتها، وليس ذلك محصورا بتحسين نوعية مياه الشرب أو مياه الري، بل إن الأهم هو إيجاد المصادر المائية اللازمة لمواكبة النمو السكاني .

عندما نقوم باستعراض سريع لخريطة العالم العربي يبين أن أكثر الدول العربية واقعة بالمناطق الشحيحة بالماء، وقد يكون هذا أحد أسباب التخلف الإقتصادي نظرا لأهمية المياه في تطوير الزراعة والصناعة على حد سواء. وتظهر أهمية المياه في الحياة البشرية بأشكال مختلفة تتناسب مع إحتياجات الإنسان العصري لمياه الشرب النقية، وللتوسع المستمر في المرافق العامة المستهلكة لكميات كبيرة من المياه، كالمساح والملاعب الرياضية وأماكن الترفيه والتسلية. ويصل المعدل العام لإستهلاك الفرد الأوروبي إلى أربعة آلاف متر مكعب سنويا من الماء، بينما معظم الدول العربية يقع تحت عتبة الفاقة المائية (أقل من 1000 م³/سنويا للفرد) ومع زيادة إستهلاك المياه النقية، تزداد المياه الملوثة المطروحة في المياه السطحية (أنهار، بحيرات، بحار)والقادمة من التجمعات السكانية أو الصناعية، وتتميز تلك المواد بحمولتها العالية من الملوثات العضوية والمعدنية، إضافةً إلى بعض المواد السامة الناتجة عن العديد من الصناعات، خاصة إذا علمنا أن معظم مصانع الدول النامية تطرح مياه صرفها دون معالجة. ونشير إلى أن 2.6 مليار إنسان في هذا العالم دون صرف صحي مناسب، ويموت كل ثانية طفل نتيجة لسوء الصرف الصحي [1] .

و يعد خصيصا تلوث المياه من أهم مشاكل التلوث لما للماء من دور كبير في الحياة اليومية، إذ أن الماء يكمن فيه سر الحياة لكل من دبّ على الأرض وما يخرج من نبات فضلا عن أن الماء يعد عنصرا أساسيا في الصناعة، إذ تحتاج الصناعات المختلفة كميات هائلة من المياه تتفاوت من حيث نوعيتها و درجة نقاوتها لإعتبار صناعية و مواصفات معينة تتطلبها كل صناعة. و يأخذ تلوث المياه صورا متعددة كالتسمم بالفضلات اللاعضوية أو المبيدات أو المنظفات أو التلوث الناتج عن الإثراء الغذائي أو التلوث الحراري أو التلوث بالمواد النفطية أو غيرها الناتج من الصناعات المختلفة التي لا مجال لحصرها هنا [2] .

و تحتوي المياه الملوثة على مواد غريبة عن مكوناتها الطبيعي، قد تكون صلبة ذائبة أو عالقة أو مواد عضوية أو غير عضوية ذائبة، أو مواد دقيقة مثل البكتيريا أو الطحالب أو الطفيليات، مما يؤدي إلى تغيير خواصه الطبيعية أو الكيميائية، وهذا ما يجعل الماء غير مناسب للشرب أو الإستهلاك المنزلي، كذلك لا يصلح إستخدامه في الزراعة أو الصناعة [3] .

و تعد الأصباغ من بين المواد الملوثة للمصادر المائية، و يعود السبب في ذلك إلى أهميتها الكبيرة و إستخدامها الواسع في الصناعات المتنوعة، فهي تستخدم في الصناعات النسيجية و في الطباعة و في ألوان التصوير الفوتوغرافي و كمضافات في الصناعات النفطية، فضلا عن إستخدامها في مجالات واسعة أخرى. يعد تلوث البيئة بالأصباغ مشكلة خطيرة بسبب تأثيراتها السامة على صحة الإنسان والكائن الحي، ومن المعروف أن مخلفات المياه الصناعية الناتجة عن مياه مصانع النسيج والصبغة تحتوي كمية من الأصبغة، والتي تعتبر من الملوثات العضوية، التي بدورها تسبب الأذى الكبير للبيئة بطرحها في مياه الأنهار دون

عمليات المعالجة، تكون خطورتها كبيرة على الكائنات الحية بصفة عامة، ومن بين هذه الأصباغ المتداولة على مدى واسع والملوثة للبيئة والمحيط "أزرق الميثيلين (BM)". أزرق الميثيلين يعد كعامل قليل السمية في وقت سابق لكنه أصبح أكثر سمية في وقتنا الحالي و يمكن أن يسبب آثار ضارة مختلفة كالغثيان، الصداع، القيء، الإرتباك، ضيق التنفس و ارتفاع ضغط الدم و تشمل الآثار الجانبية الأخرى كإحلال خلايا الدم الحمراء و الحساسية و الأنيميا، وقد تسبب أمراض بالنسبة للحامل على الجنين، إذ يعتبر (BM) مركب عضوي غير مشع ذا بنية كيميائية معقدة نسبياً تحتوي في تركيبها على مجموعات مسؤولة عن الإمتصاص في المجال المرئي .

وللتخلص من هذه الصبغة في وسطها المائي لجأنا إلى طريقة الإمتزاز بواسطة الطين المعالج. ويتم تطبيق الطين على نطاق واسع في العديد من مجالات التكنولوجيا والعلوم، يستخدم الطين كمنز بسبب كلفته المنخفضة، مساحته العالية المحددة وتنوع خصائصه السطحية والهيكلية .

و يعد الإمتزاز من أهم هذه التقنيات، لكفاءته العالية في هذا المجال و بساطة التكنولوجيا المستخدمة لهذا الغرض مقارنة مع الطرق الأخرى، فضلا عن كلفته الإقتصادية الأقل [4] .

و في هذا العمل تطرقنا إلى دراسة حركية إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين على طين طبيعية معالجة بطرق كيميائية وتم التفصيل في هذا العمل بجزء نظري يحتوي على ثلاث فصول:

الفصل الأول: عموميات حول تلوث المياه و أنواعها و كيفية معالجتها.

الفصل الثاني: حول الإمتزاز و أنواعه.

الفصل الثالث: حول الطين و أنواعه و خصائصه.

أما الجزء التطبيقي يحتوي على فصلين:

الفصل الرابع: الأدوات و الطرق المستعملة.

الفصل الخامس: النتائج و مناقشتها.

الجانب النظري

الفصل الأول

عموميات حول تلوث المياه

I-1- تلوث المياه

أصبح التلوث مشكل من المشاكل الكبيرة التي تواجه الإنسان والبيئة خاصة بعد التطور التكنولوجي المعاصر، إذ يحدث هذا التلوث بشتى أنواعه، تلوث الهواء أو التربة أو المياه. يعد تلوث المياه أحد أهم مشاكل التلوث نظراً لأهميته في الحياة اليومية، حيث عرفت منظمة الصحة العالمية عام 1996م تلوث المياه على أنه التغير الذي يطرأ على الخصائص الطبيعية والكيميائية والبيولوجية للمياه مما يؤدي إلى تغير في حالتها بطريقة مباشرة أو غير مباشرة، بحيث تصبح المياه أقل صلاحية للاستعمالات العادية المخصصة لها، سواء للشرب أو الاستهلاك المنزلي أو الزراعي وغيره [4].

I-2- أنواع تلوث المياه

ويصنف تلوث المياه إلى أنواع فتميز أربع منها:

I-2-1- التلوث البيولوجي

وينتج هذا النوع من التلوث عن تواجد الكائنات الحية الدقيقة المسببة للأمراض مثل البكتيريا، الفيروسات، الطحالب، الطفيليات المتراكمة في المياه، لذا ينصح بعدم استعمال هذه المياه في الإغتسال أو الشرب.

I-2-2- التلوث الكيميائي

يعود السبب الرئيسي في هذا النوع من التلوث إلى زيادة المواد الكيميائية المختلفة مثل الأملاح المعدنية والعضوية والأصبغ وكل هذه المواد تغير في خواص المياه مثل الطعم والرائحة [5].

I-2-3- التلوث الفيزيائي

هذا النوع من التلوث ناتج عن تغير الصفات القياسية للماء والمتمثلة في تغير درجة الحرارة، الناقلية أو ارتفاع نسبة المواد العالقة به سواء كانت عضوية أو غير العضوية، وكذلك ارتفاع نسبة ملوحة الماء التي تنتج غالباً من إزداد كمية التبخر [5].

I-2-4- التلوث الإشعاعي

يحدث هذا النوع من التلوث نتيجة التسرب الإشعاعي من المفاعلات النووية في البحار والمحيطات والأنهار، وغالباً لا يحدث أي تغيير في الخصائص الفيزيائية للماء وهذا ما يجعله أكثر خطورة، لأنها تنحل في هذه المياه ومن ثم تنتقل إلى الإنسان عند تناولها فيسبب تأثيرات خطيرة على صحة الإنسان [5].

I-3- أسباب تلوث المياه

من الصعب تحديد جميع أسباب التلوث بل من الممكن شرح نماذج محدودة لأسباب التلوث المختلفة كالتالي:

I-3-1- المخلفات النفطية

تعد الملوثات النفطية من أخطر ملوثات السواحل والبحار والمحيطات وأوسعها إنتشاراً، وذلك لأسباب عدة مثل إشتعال النيران والحرائق بناقلات النفط في عرض البحر وتسرب النفط الخام بسبب حوادث التآكل في الجسم المعدني [6].

I-3-2- المخلفات الصناعية

هذا النوع من التلوث يحدث نتيجة إلقاء مخلفات المصانع بالمجاري المائية التي تحتوي على الكثير من المواد السامة والدهون والزيوت الخائقة للتهوية في المياه مما يؤدي إلى قتل الكائنات الحية [6].

I-3-3- المخلفات الزراعية

عادة ما تكون مياه الصرف الزراعي محملة بالمبيدات والأسمدة الكيماوية فتتسبب في تلوث المياه.

I-3-4- مخلفات الصرف الصحي

مياه الصرف الصحي هي المياه العادمة المستخدمة من طرف الإنسان في مختلف المجالات، حيث أغلب ملوثات هذه المياه متمثلة في الصابون والمنظفات الصناعية وبعض أنواع البكتيريا و المكروبات الضارة وعندما تنتقل مياه المجاري إلى الأنهار والبحيرات فإنها تؤدي إلى تلوثها هي الأخرى [7-8].

I-4- أهم الملوثات

يوجد العديد من ملوثات الماء لكن سنذكر أهمها حيث تنقسم إلى ثماني مجموعات، وكل منها يضم عدد من المكونات لها خصائص أو تأثيرات معينة على نوعية الماء، وتتمثل في:

I-4-1- مواد بيولوجية مسببة للأمراض: مثل حمى التيفويد، الكوليرا.

I-4-2- مواد سامة ومركبات كيميائية عضوية: مثل الزنك، الرصاص، الزئبق، الكاديوم، المبيدات، المنظفات، الزيوت والدهون.

I-4-3- مغذيات غير عضوية: مثل النتروجين والفسفور الناتجة عن إضافة الأسمدة للأراضي الزراعية.

I-4-4- كيماويات ذائبة في الماء: مثل الأملاح، أحماض وأيونات المعادن الثقيلة.

I-4-5- مواد صلبة عالقة: مثل الأتربة ومواد غير ذائبة.

I-4-6- مواد مشعة: مثل اليورانيوم والراديوم.

I-4-7- الحرارة: مثل ذوبانية الأكسجين تعتمد على الحرارة.

I-4-8- مخلفات تستهلك الأكسجين الحيوي: مثل المواد العضوية [9-10].

I-5- الأصباغ

I-5-1- تعريفها

الأصباغ هي عبارة عن مواد ملونة تستطيع أن ترتبط بطريقة ما بالمواد المراد صبغتها وتكسيبها ألوانا زاهية حيث لا تتأثر بالغسل والضوء والأكسجين والأحماض والقواعد [11].
تعد الأصباغ واحدة من أكبر وأهم المجموعات المستخدمة في الصناعة الكيميائية في العالم، حيث وصلت كمية الأصباغ المنتجة عام 1996م إلى 4.5 مليون طن، ومعظم هذه الكميات من الأصباغ منتجة لغرض إستعمالها في صباغة الأنسجة.

تكون معظم الأصباغ خاملة وغير سامة، على الرغم من وجود بعض الأصباغ التي تتصف بسميتها العالية بالنسبة للإنسان، إذ تكون لها تأثيرات ملحوظة على البيئة الحياتية حيث أن معظم الأصباغ تصنع لتكون مقاومة للبيئة على سبيل المثال ضوء الشمس ووجود هذه في المياه يسبب مشكلة حيث يصبح من الصعب تحللها وإزالتها.

إن إزالة هذه الأصباغ من المياه إلى حد أدنى يعد من المسائل الصعبة ولكن من بين الطرق المستخدمة لهذا الغرض هو الإمتزاز على سطوح مختلفة مثل الطين، الفحم النشط، السيليكا، أكسيد المنغنيز ... ونظرا لتكاليفها القليلة أخذت بدل المواد صناعية [12].

الجدول (1): العلاقة بين التردد الممتص و اللون المنقول [51].

اللون الملاحظ (المنقول)	λ الطول الموجي الممتص (A) (nm)
أصفر مخضر	4000
أصفر	4250
برتقالي	4500
أحمر	4900
بنفسجي	5100
أرجواني	5300

أزرق	5900
أزرق داكن	650

و في هذا العمل نريد دراسة إمكانية إزالة صبغة أزرق الميثيلين Blue de Méthylène من المحاليل المائية عن طريق إمتزازها باستعمال طين جزائري معالج [13-14].

- تعريف صبغة أزرق الميثيلين Blue de Méthylene

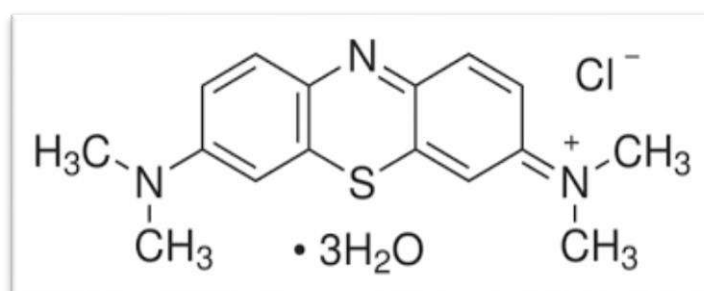
أزرق الميثيلين هو مركب كيميائي عطري , ذو صيغة كيميائية $C_{16}H_{18}ClN_3S$, له إستعمالات عديدة في المجالات الكيميائية، البيولوجية ويستعمل في درجة حرارة الغرفة. أزرق الميثيلين هو مادة صلبة بشكل مسحوق لونه أخضر داكن عديم الرائحة، يعطي محلولاً أزرقاً عندما يذاب في الماء و الصيغة المميّهة له تحوي ثلاث جزيئات من الماء و جزيء من أزرق الميثيلين [15].



الصورة (01): صورة توضيحية لصبغة أزرق الميثيلين

جدول (2): خصائص أزرق الميثيلين

$C_{16}H_{18}N_3ClS$	الصيغة الجزيئية
319.85 g/mol	الكتلة المولية
$^{\circ}(100-110)C$	نقطة الانصهار
Dimethylaminophenazathioniumchloride (3.7-bis Tetramethylthionine chloride)	التسمية على حسب IUPAC



الشكل (1): الصيغة الكيميائية لأزرق الميثيلين Blue de Méthylène

I-5-2- أنوع الأصباغ [16]

هناك أربعة أنواع رئيسية للأصباغ و هي كالتالي:

I-5-2-1- أصباغ طبيعية

تستخرج من بعض أنواع النباتات وبشكل خاص من الثمار و الأزهار و أوراق النباتات.

I-5-2-2- أصباغ صناعية

و من بين هذه الأصباغ نجد الأصباغ النيتروجينية، الأصباغ الحمضية، الأصباغ الأساسية، الأصباغ المعدنية.

I-5-2-3- أصباغ تركيبية

أكتشف هذا النوع من خلال إكتشاف صبغة تعرف باسم الموف، وأدى تصنيع هذه الصبغة إلى حصول ثورة علمية كبيرة في مختلف بلدان العالم، وتعتبر مادة قطران الفحم من أهم المواد الأولية التي أستخدمت لتصنيع الأصباغ التركيبية.

I-5-2-4- الأصباغ المعدنية

أكتشف الإنسان هذا النوع من الصبغات من خلال طريقة بسيطة وهي وضع الملابس في ينابيع من الماء، مما أدى إلى حدوث تغيير في لون الملابس ويرجع السبب في ذلك لإحتواء الماء على مركبات الحديد الذي أدى تفاعلها مع الملابس إلى خلق ألوان وأصباغ مختلفة [16].

I-6- طرق معالجة المياه الملوثة

✓ المعالجة التمهيدية (الفيزيائية)

✓ المعالجة الابتدائية (الكيميائية)

✓ المعالجة الثانوية (البيولوجية) [17].

I-6-1- الإمتزاز

هو أحد طرق معالجة المياه الملوثة صناعيا هو عبارة عن عملية تثبيت جزيئات أو جذور أو شوارد التي تدعى الممتز على سطح جسم صلب يسمى بالجسم الماز، حيث يقوم بعمله الممتز في وسط سائل أو غازي [17].

وهذا ما سوف نتطرق إليه بالتفصيل في الفصل الثاني.

الفصل الثاني

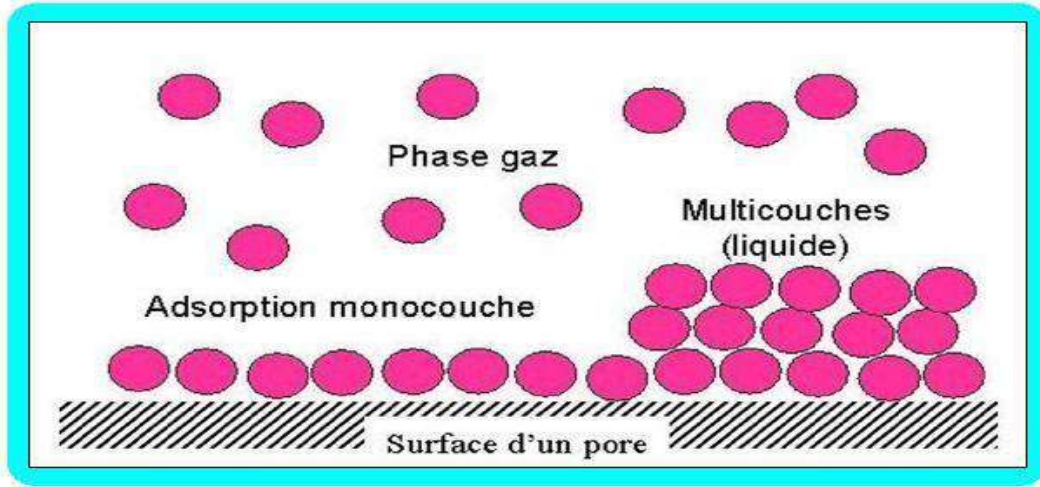
الإمتزاز

II-1- نبذة تاريخية عن الإمتزاز

مع إتساع مجالات إستخدام الكربون و إستمرار التعامل معه، نتج عنه بروز الصفات الإمتزازية له، مما زاد من أهميته بشكل كبير، وكانت أولى التطبيقات الصناعية لعملية الإمتزاز في بريطانيا في نهاية القرن الثامن عشر وبالتحديد عام 1794م، إذ إستخدم في قصر السكر وإزالة الألوان منه. وعند إندلاع الحرب العالمية الأولى وظهرت الأسلحة الكيميائية و إستخدام الألمان الغازات السامة في هذه الحرب، ظهرت الحاجة إلى مواد ذات صفات إمتزازية عالية، وهنا ظهرت أهمية الإمتزاز بواسطة الكربون في هذا المجال [19-18].

لقد دفعت الحاجة العديد من الباحثين إلى تحضير مواد مازة جديدة لإستخدامها في الأغراض البحثية المختلفة، وكان الهدف من تحضير هذه المواد الحصول على مواد مازة يمكن إستعمالها في تطبيقات خاصة أو الحصول على هذه المواد من مصادر طبيعية رخيصة الثمن. [20]

ولذا إهتم الباحثون بدراسة إمتزاز بعض الأصباغ الفعالة على مواد مازة غير عضوية و بعض المواد الطبيعية مثل الطين المعالجة [21].



الشكل (2): رسم تخطيطي مبسط يمثل ظاهرة الإمتزاز

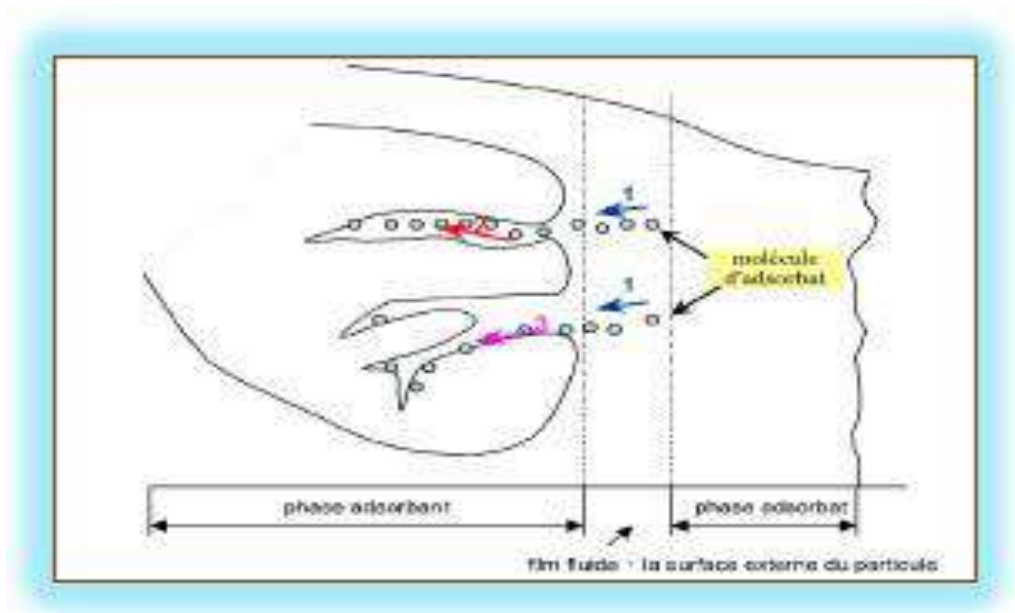
II-2- تعريف الإمتزاز

هو ظاهرة تجمع مادة غازية أو سائلة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات لمادة معينة يطلق عليها المادة الممتزة (Adsorbate) على سطح مادة أخرى صلبة مسامية يطلق عليها المادة المازة (Adsorbant)، و يكون الارتباط بين جزيئات المادة الممتزة بالمواقع الفعالة للسطح الماز. وقد يقتصر الإمتزاز على تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز، وتدعى عندئذ بالامتزاز أحادي الجزيئة

(Adsorption mono-moléculaire) ويشمل الإمتزاز أحيانا عدة طبقات جزيئية على سطح الماز وتسمى العملية عندئذ بالإمتزاز متعدد الجزيئات (Adsorption Multimoléculaire).
 تميز 5 أنواع من السطوح تعتمد على طبيعة المرحلتين:

- غاز/سائل.
- غاز/صلب.
- سائل/سائل.
- سائل/صلب.
- صلب/صلب.

و للإمتزاز أمثلة كثيرة من بينها إمتزاز أزرق الميثيلين على الطين (صلب/سائل) الذي هو محور دراستنا [22-24].



الشكل(3): رسم تخطيطي لآلية الإمتزاز

3-II- أهمية الإمتزاز

نظرا للأهمية الإمتزاز الكبرى، وخاصة في السنوات الأخيرة مما جعل بعض الصناعات لا تستغني عنه، فهو يستخدم في عدة مجالات منها الصناعات البترولية، الأصباغ، الصناعات الغذائية كالزيوت والألبان وغيرها.

كما يمكن أن تستخدم أيضا في عمليات الفصل خاصة تلك التي يتعذر إنجازها باستخدام الطرق التقليدية

مثل التقطير أو الإمتصاص, وكذلك يستخدم في تنقية المياه الصناعية المختلفة ومياه الصرف الصحي، وذلك لإزالة أي أثر للمواد الملوثة ذات خطورة وسمية كبيرة على البيئة، والمجتمع فضلا عن معالجة اللون والطعم والرائحة الناتجة عن التلوث [27-29].

توسعت عمليات تطبيق الإمتزاز في هذا المجال في الآونة الأخيرة بسرعة كبيرة جدا بسبب الحاجة المتزايدة إليها, وإرتفاع المتطلبات البيئية بصورة واسعة كماً ونوعاً, وساهم التطور التكنولوجي الكبير في تسهيل تطبيقات الإمتزاز وتوفير العديد من المواد المازة المتنوعة.

حاول العديد من الباحثين خلال فترة طويلة من الزمن, بناء مفهوم وتصور واضح حول الميكانيكية التي تتم بها عملية الإمتزاز, وفي الحقيقة قاد هذا التطور إلى تصميم وصياغة العديد من المعادلات الرياضية التي تصف عملية الإمتزاز للإستخدامات المختلفة بصورة شبه تجريبية.

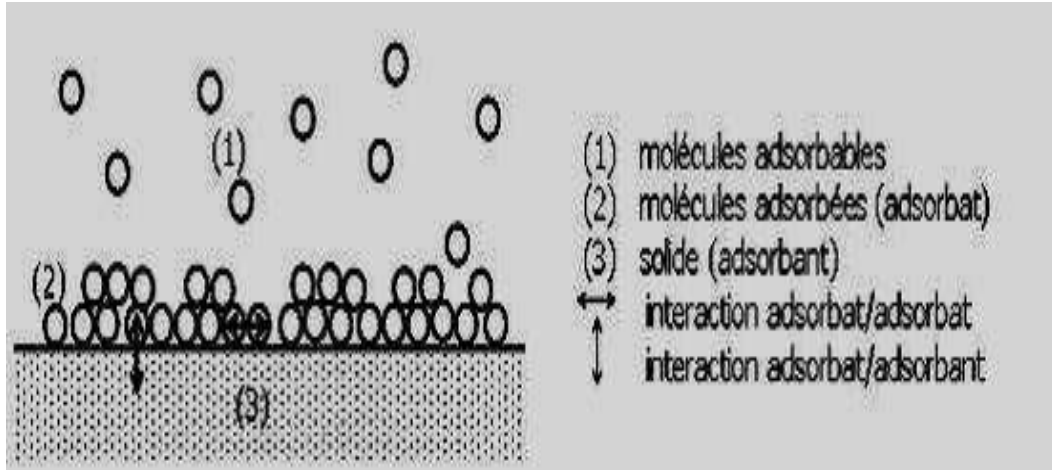
في الآونة الأخيرة أصبح من الممكن حل هذه المعادلات الرياضية, التي طبقت على الإمتزاز باستخدام طرق التحليل العددي, وقد مكّن تطور البرمجيات وتوفر الحسابات المتطورة إلى تحديد ودراسة العوامل المؤثرة على الإمتزاز مباشرة دون الخوض في مجالات أخرى [28].

II-4- أنوع الإمتزاز

يكون الإرتباط بين جزيئات المادة الممتزة بالمواقع الفعالة للسطح الماز إما من خلال قوى فاندرولس (Vander Waals) الضعيفة، في هذه الحالة يسمى إمتزاز فيزيائياً أو من خلال تكوين روابط كيميائية مع المواقع الفعالة على السطح فيطلق عليه إمتزازاً كيميائياً.

II-4-1- الإمتزاز الفيزيائي

الإمتزاز الفيزيائي هو الذي يكون فيه قوى التجاذب بين الجزيئات الممتزة (جزيئات الطور الغازي أو الطور السائل)، وسطح الجسم الماز (الجسم الصلب) ذات طبيعة فيزيائية مثل قوى فاندرولس، ويتميز بطاقته الضعيفة، ويصاحب هذا النوع من الإمتزاز تكوين طبقة وحيدة أو متعددة الطبقات على سطح المادة الصلبة [25].



الشكل (4): صورة للإمتزاز الفيزيائي

II-4-2- الإمتزاز الكيميائي

هو تبادل بين إلكترونات المادة الصلبة والجزيئات المترسبة كما في التفاعلات الكيميائية وينتج عنه تغيير في خصائص المادة الصلبة, حيث تتوضع ذرات جديدة على السطح وتتغير الطاقة المميزة للروابط الكيميائية. وتكون طاقة الربط الكيميائي بين الجزيئات أكبر من طاقة الإمتزاز الفيزيائي، لذا يتميز هذا النوع من الإمتزاز بتكوين روابط كيميائية بين سطح الركيزة و الذرات والجزيئات المترسبة عليها، ويصاحب هذا النوع من الإمتزاز تكوين طبقة أحادية الذرات على سطح المادة الصلبة [26].

II-5- الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي [27].

جدول (3): الفرق بين الإمتزاز الكيميائي و الإمتزاز الفيزيائي

الامتزاز الكيميائي	الامتزاز الفيزيائي	الخصائص
أكثر ارتفاعا	منخفضة نسبيًا	درجة الحرارة
10Kcal/mol	5Kcal/mol	حرارة الإمتصاص
كيميائية	فيزيائية (Vander waals)	الروابط
بطيء، غير عكوس	سريع، عكوس	الحركية
عملية مضبوطة جدا	عملية غير مضبوطة	الخصوصية
صعب	سهل	الامتزاز
طبقات أحادية فقط	أحادي أو متعدد الطبقات	شكل الطبقة

II-6- المواد المازة

الممترات عديدة وتستخدم عادة على شكل حبيبات كروية، قضبان أو قوالب، وتوجد مع كتل هيدرو ديناميكية بأقطار تتراوح بين 0.5 و10 ملم، ويجب أن تكون له مقاومة كبيرة للإحتكاك وإستقرار حراري عالي وبأقطار صغيرة من رتبة السنتمتر، وتنتج في أعلى السطح وبالتالي قدرة السطح على الإمتزاز.

II-6-1- الممترات الصناعية

تصنف هذه الممترات كما يلي:

- ✓ المركبات الأكسجينية: عادة ما تكون المائية وذات قطبية مثل هلام السيليكا و الزيوليت.
- ✓ المركبات الكربونية: عادة ما تكون مسعورة وغير مناقضة مثل الكربون المنشط و الغرافيت.
- ✓ المركبات البوليميرية: وهي مجموعات وظيفية قطبية أو غير قطبية [15].

II-6-1-1- الطين Argile L'

الطين هي من المواد الطبيعية الواسعة الإنتشار وهي عبارة عن معادن التي إستعملت من قبل الإنسان منذ القدم حيث تم تصنيفها إلى ثلاثة أصناف وهي:

- ✓ الأطيان المتبقية.
- ✓ الأطيان المتغيرة.
- ✓ الأطيان المنتقلة.

وقد توصل العالم (Lowenstein) في بداية القرن ال 20 إلى فرضية التي تنص على أن المادة الطينية تتكون من حبيبات صغيرة جدا تعود إلى عدد محدد من المعادن المتبلورة، كما تحتوي الأطيان على مواد عضوية وأملاح قابلة للذوبان في الماء، وبهذا فإن المعادن الطينية المتبلورة تعد المكونات الأساسية للمواد الطينية [30-31].

II-6-1-2- الزيوليت Zeolite

الزيوليت قد يكون العنصر الطبيعي أو العنصر الألومينو سيليكاتي الصناعي الذي يعيد شبكة المسام، وكذلك يطلق الماء في درجة الحرارة العالية، يعد الزيوليت قطبي في طبيعته. صنع بواسطة التوليفات الهيدروحرارية من ألومينوسيلكات الصوديوم أو بواسطة مصدر السيليكا آخر في أوتوكلاف يليها التبادل الأيوني مع بعض الكاتيونات (NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Li^+ , Na^+) وعادة ما يتراوح قطره من 2A° إلى 9A° و يصل إلى (200-900م) [15].

II-6-1-3- التيتانيا TiO₂

ثاني أكسيد التيتانيوم (Titanium dioxide) أو أكسيد التيتانيوم الرباعي أو تيتانيا، له الصيغة الكيميائية (TiO₂).

عندما يستخدم كخضاب فإنه يسمى التيتانيوم الأبيض الصابغ رقم 6 (CI 77891)، وثاني أكسيد التيتانيوم مشهور بسبب إستخداماته الكثيرة بدءاً من الدهان وواق من الشمس إلى استخدامه في تلوين الطعام، وعند إستخدامه كملون في الطعام يكون له رقم (E171) [15].

II-6-1-4- الألومينا

تعد الألومينا من المواد السيراميكية التي تستعمل في الأجزاء التي تتطلب مقاومة عالية، صيغتها الكيميائية (Al₂O₃) وتنتج من خامات البوكسائيت، وتتميز ب: الصلادة العالية، التوصيلية الحرارية، المقاومة العالية للتآكل ومقاومة عالية للكسر وهذه تجعلها واسعة التطبيقات.

II-6-1-5- الزركونيا ZrO₂

أكسيد الزركونيوم الرباعي أو ثنائي أكسيد الزركونيوم، والذي يعرف أيضاً بإسم الزركونيا، عبارة عن مركب كيميائي له الصيغة (ZrO₂)، ويكون على شكل مسحوق بلوري أبيض. إن الشكل البلوري المكعب من المركب يعرف بإسم الزركون، ويستخدم في مجال الأحجار الكريمة كبديل رخيص الثمن للألماس.

II-6-1-6- السليكا جال

تعتبر السليكا مادة هلامية حبيبية لها بريق زجاجي مسامية، وهي شكل من أشكال ثاني أكسيد السيليكون، ويتم تصنيعها من سيليكات الصوديوم وحمض الكبريت. هلام السليكا صعب وقاسي، وهو أكثر صلابة من هلام السليكا المنزلية الشائعة (الجيلاتين أو الآجار) وهو معدن طبيعي، حيث يتم تنقيته ومعالجته وتحويله إلى أي شكل سوى كان حبيبات أو خرز. ونتيجة لجفافه، فإنه لديه متوسط حجم المسام من 4,2 نانومتر، ولها صلة قوية بجزيئات الماء. السليكا جال يتكون من مادة السليكا وهي مادة شديدة الإمتصاص لرطوبة وذات درجة حموضة عالية، لذلك تستعمل لأغراض من بينها وضعها في الأحذية، حقائب اليد، وكذا داخل علب الأجهزة الإلكترونية وذلك للحفاظ على هذا النوع من السلع لمدة أطول لكونها معرضة للتلف من الرطوبة، خاصة السلع الجلدية الإلكترونية والغداية أيضاً.

Charbon actif المنشط 7-1-6-II

الكربون المنشط ذو درجة عالية من المسامية، صلب وغير متبلور يتكون من بلورات جوهريّة مع شعريّة الجرافيت، وعادة ما يكون في شكل حبيبات صغيرة أو مسحوق، وتعتبر رخيصة وغير نادرة، ولكن من المشاكل الرئيسية أنها قابلة للإشتعال.

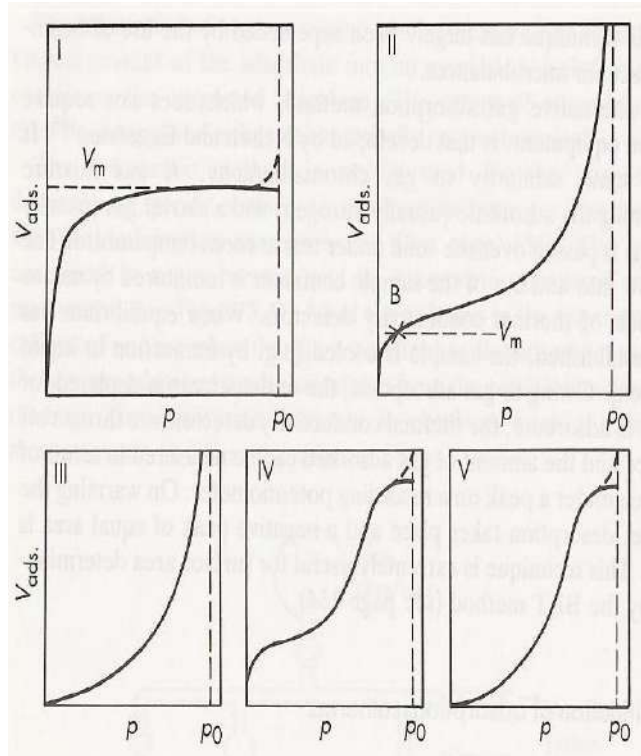
ويمكن للكربون المنشط أن يكون مصنوع من مواد كربونية مثل الفحم (البيتومين، السابيتومينوس و الليغنيت)، الجفت والخشب أو القشور (جوز الهند) و حاليا يصنع من أنوية الثمار لبعض النباتات، وتتم عملية التصنيع بمرحلتين الكربنة والتنشيط.

تتم عملية الكربنة بالتجفيف ثم التدفئة لفصل المنتجات الثانوية وكذلك لإبعاد أي غازات متولدة، يتم الإنتهاء من هذه العملية عندما يتم تسخين المادة من (400 إلى 600 C⁰) عند نقص الأكسجين كي لا يحدث الإحتراق.

أما عملية التنشيط يتم فيها تنشيط الجسيمات المتفحمة عن طريق تعريضها لعامل مؤكسد، وعادة ما يكون بخار أو غاز ثاني أكسيد الكربون عند درجة حرارة عالية، ثم يتم حرق هذا العامل من قبل هياكل تسد المسام التي أنشئت خلال مرحلة الكربنة و بالتالي يتم تصنيع هيكل مسامي ثلاثي الأبعاد من الجرافيت الشعريّة [15].

7-II- إيزوتارم الإمتزاز

منحنى الإمتزاز هو العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح ما، مقابل تركيز أو ضغط هذه المادة عند الإمتزاز مع ثبات درجة الحرارة وهو ما يطلق عليه إيزوتارم الإمتزاز وصنف هذا الأخير على حسب (Brunauer) ومجموعته إلى 5 أصناف كما هي مبينة في الشكل (5) [32].



الشكل (5): أشكال إيزوترم الامتزاز

يبيّن الصنف (I) أن كمية المادة الممتزة من قبل كمية محددة من المادة المازة، تزداد بشكل كبير جداً بإزدياد التركيز، وتتوقف هذه الزيادة عندما يغطي السطح الماز جزيئات المادة المازة.

الصنف (II) فيكون الإمتزاز عنده متعدد الطبقات وغالباً ما يحدث عند إمتزاز الغازات، إذ يشير إلى أن الإمتزاز يزداد زيادة كبيرة جداً عندما يبدأ تكاثف الغاز.

الصنف (III) يكون التداخل فيه بين الطبقة الأولى و بين المادة الممتزة أضعف بكثير من تداخل الطبقة الأولى مع الطبقة الثانية.

الصنف (IV) فهو يحتوي على حدين لكمية المادة الممتزة، بدل الحد الواحد الموجود في الصنف (I).

الصنف (V) فهو إقتراح مشترك للصنفين (I) و (II) وعلى العموم يكون الإمتزاز الكيميائي من النوع (I) بينما الإمتزاز الفيزيائي المحتمل أن يمثل الأنواع الخمسة [33].

II-7-1- معادلة لانغمير للإمتزاز Equation d' Adsorption de Langmuir

لقد إعتد العالم Langmuir على فرضيات نظرية وضع من خلالها معادلة خاصة بالإمتزاز، إذ وضعت المعادلة على أساس تفسير إمتزاز الغازات على سطوح المواد الصلبة.

* فرضيات معادلة لانغمير

- 1- إفترض لانغمير أن الغازات الممتزة لا يمكن أن تكون أكثر من طبقة واحدة أحادية الجزيئية.
 - 2- صور عملية إمتزاز الغازات بأنها عمليتان متعاكستان: وهي تكاثف الحالة الغازية على السطح و تبخر الجزيئات من السطح إلى الحالة الغازية [30].
 - 3- حرارة الإمتزاز لا تعتمد على كمية الغاز الممتز [34]. عندما يبدأ الإمتزاز فإن أي جزيئة تصطدم بالسطح سوف تمتز عليه, و بإستمرار عملية الإمتزاز يصبح من غير الممكن أن تمتز كل جزيئة تصطدم بالسطح بل إن الجزيئة التي تمتز هي التي تصطدم بموقع فارغ فقط.
- كذلك يمكن تطبيق معادلة لانغمير لإمتزاز المواد المذابة في الطور السائل على سطوح المواد الصلبة، إذ يمكن التوصل إلى معادلة لانغمير التي تعبر عن عملية الإمتزاز من المحاليل بالمعادلة الآتية [15].



$$(Solute\ in\ Solution)\ N_1 \quad (Adsorbed\ Solvent)\ N_2 \quad (Solvent\ Solution)\ N_1^S \quad (Adsorbed\ Solution)\ N_2^S$$

N_1, N_2 : يعبران عن الكسر المولي للمذيب و المذاب على التوالي.

N_1^S, N_2^S : يعبران عن الكسر المولي للمذيب و المذاب الممتزة على سطح الطور الصلب عند الإلتزان.

يمكن كتابة ثابت الإلتزان K بالشكل:

$$K = (N_2^S \cdot N_1) / (N_1^S \cdot N_2) \quad \rightleftharpoons \quad K = (N_2^S \cdot a_1 / N_1^S \cdot a_2)$$

a_2, a_1 : يعبران عن فعالية المذيب و المذاب على التوالي, كما أنه في المحاليل المخففة يمكن التعويض

عن a_2 بالتركيز عن الإلتزان (Ce) فتصبح المعادلة بالشكل:

$$K = \frac{N_2^S \cdot a_1}{N_1^S \cdot Ce}$$

كما يمكن عد a_1 مقدارا ثابتا و ذلك لأن الإمتزاز في المحاليل المخففة، و إذا أعتبر $N_1^S + N_2^S = 1$ فإن تعويض هذه الكميات في المعادلة ينتج:

$$N_2^S = \frac{b \cdot Ce}{1 + bCe}$$

و لما كان:

$$N_2^S = \frac{n_2^S}{n_s} = \theta$$

n_s : يمثل عدد مولات مواقع الإمتزاز للغرام الواحد، و أن θ هي جزء السطح المشغول بواسطة

الجزيئات الممتزة و بتعويض N_2^S نحصل على:

$$\theta = \frac{bCe}{1 + bCe}$$

وبما أن كمية المادة الممتزة (Q_e) تتناسب مع جزء السطح المشغول، فإنه يمكن كتابة المعادلة أعلاه بالشكل:

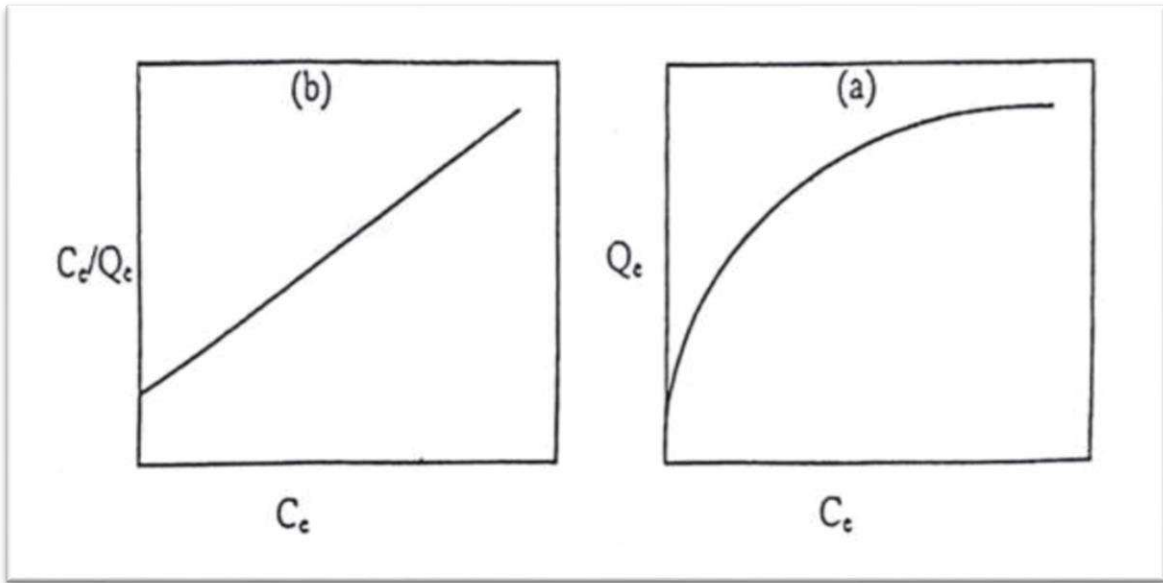
$$Q_e = \frac{abCe}{1 + bCe}$$

تمثل المعادلة معادلة لانغمير للإمتزاز من المحاليل حيث a و b ثوابت لانغمير التجريبية و Q_e كمية المادة الممتزة (mg/g) و C_e تركيز المادة الممتزة عند الإتزان (mg/l).

يمكن التعبير عن المعادلة الأخيرة بالصورة الخطية فتصبح بالشكل:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{C_e}{a}$$

والشكل (6) يوضح رسم قيم $\frac{C_e}{Q_e}$ مقابل قيمة C_e نحصل على خط مستقيم له ميل مقداره $\frac{1}{a}$ و تقاطع مقداره $\frac{1}{ab}$



الشكل (6): منحني C_e/Q_e مقابل C_e

Equation d' Adsorption de Frenlich 2-7-II معادلة فرنديش

وضع العالم الألماني فرنديش معادلة وصفية مهمة في الإمتزاز, تعالج الإمتزاز على السطوح الصلبة غير المتجانسة و كذلك الإمتزاز الذي لا يتحدد بطبقة جزئية واحدة و إنما متعدد الطبقات [32] [35]. إن هذه المعادلة خاصة بالإمتزاز من المحاليل على السطوح غير المتجانسة و هي كالتالي:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

حيث:

Q_e : كمية المادة الممتزة (ملغ/غ).

C_e : التركيز عند الإمتزاز (ملغ/ل).

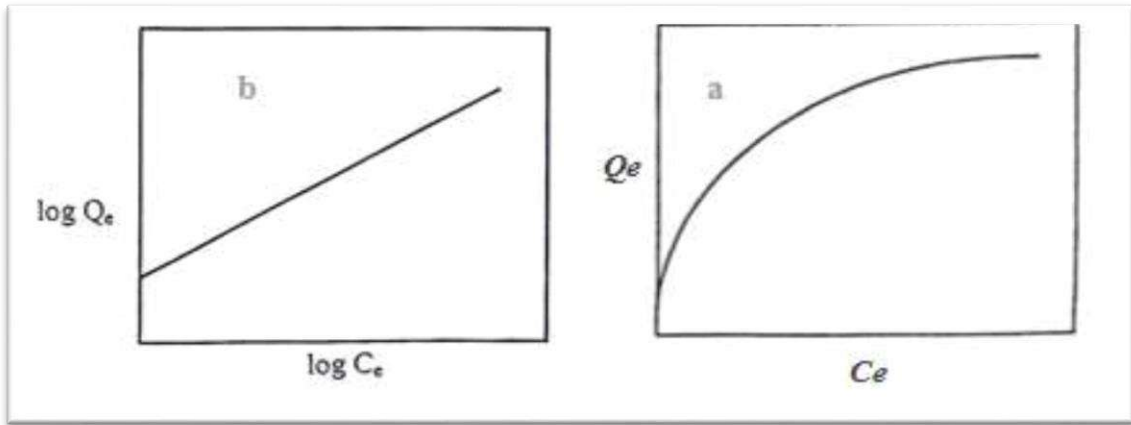
K_f, n : ثوابت فرنديش العددية و التي تعتمد على طبيعة كل من الممتز و الماز و درجة الحرارة.

و بإدخال Log للطرفين تصبح بالشكل:

$$\text{Log } Q_e = \text{log } K_f + \frac{1}{n} \text{log } C_e$$

وبرسم $(\text{log } Q_e)$ مقابل $\text{log } (C_e)$ نحصل على خط مستقيم ميله $\frac{1}{n}$ يمثل شدة الإمتزاز وتقاطع $(\text{log } K_f)$

يمثل سعة الإمتزاز كما هو موضح بالشكل (7).



الشكل(7): منحنى $\text{Log } Q_e$ مقابل $\text{Log } C_e$

8-II- الإمتزاز على سطح الأجسام الصلبة

إن سطوح المواد الصلبة بإمكانها أن تمتز المواد المذابة في المحاليل، كما يمكنها أن تمتص (تمتز) على سطحها بعض الجزيئات أو الذرات أو الأيونات. في العديد من الحالات تكون أفضلية الإمتزاز على السطح الفاصل بين طورين تعود إلى تلك المواد التي تحتل من حيث القطبية مكانا وسطا بين المواد المكونة لهذين الطورين، فالطين مثلا يمتز جيدا على السطح الفاصل بين الماء و الهواء.

و في حالة تساوي الظروف الأخرى بالنسبة إلى الجسم الماز و السطح الممتز، تزداد كمية المادة الممتزة كلما إزداد سطح الإمتزاز، و لهذا فإنه للحصول على أثر إمتزازي كبير يجب أن يكون سطح الماز أكبر ما يمكن، فالمزازات الجيدة هي فقط المواد التي تملك سطح كبير جدا و هذا ما تتصف به المواد ذات البنية المسامية أو الإسفنجية و المواد الموجودة في حالة تفتيت (عالية التشتت) [33].

II-9-العوامل المؤثرة على عملية الإمتزاز

تتحكم في عملية الإمتزاز عوامل عديدة تجعله فعال بشكل جيد من بين هذه العوامل:

II-9-1- درجة الحرارة

تناسب كمية المادة الممتزة (أزرق الميثيلين) تناسباً عكسياً [36].

II-9-2- طبيعة المادة الممتزة

تتأثر عملية الإمتزاز بطبيعة المادة الممتزة من حيث خصائصها الفيزيائية، إذ أنه يزداد الإمتزاز بزيادة الوزن الجزيئي وكذلك تتأثر بخصائصها الكيميائية من وجود المجاميع الفعالة في تركيب المادة الممتزة ومن عدم وجودها، حيث السطح الماز يميل إلى إمتزاز المكون الأكثر قطبية في المحلول كذلك تزداد سعة الإمتزاز بزيادة تركيز المادة الممتزة [30][37].

II-9-3- طبيعة المادة المازة

تؤثر المادة المازة على عملية الإمتزاز من حيث قطبية السطح، إذ أن السطوح التي تتضمن قطبية عالية تميل إلى المكونات الأكثر قطبية في المحلول كما أن وفرة المسامات على السطح يرفع من كمية و إنتقائية العملية هذا من جهة، ومن جهة أخرى فإن زيادة المساحة السطحية للماز تؤدي إلى زيادة سعة الإمتزاز [44].

II-10- سعة الإمتزاز

تعرف على أنها كمية المادة الممتزة لكل وحدة كتلة أو حجم من المادة المازة، وتعتمد سعة الإمتزاز على تركيز المادة الممتزة في الطور السائل ودرجة الحرارة و ظروف أخرى مثل درجة الحموضة، وتقدر سعة الإمتزاز عادة عند درجة حرارة ثابتة و تراكيز مختلفة من المادة المازة [28].

II-11- مجالات تطبيق الإمتزاز

الإمتزاز يطبق في عدة مجالات فهو علاج فعال للصناعة في المجال العملي، كما يستخدم في الحالات التالية:

- ✓ إزالة الملوثات ومعالجة المياه.
- ✓ صناعة الغزل والنسيج.
- ✓ معالجة الغاز.
- ✓ معالجة الزيوت.
- ✓ التجفيف [45].

12-II- حركية الإمتزاز

يتم تعريف حركية الإمتزاز من خلال تطور الكمية الممتزة كذلك في وقت إتصال الممتز و الماز، سرعة إمتزاز المذاب في المحلول تعتمد على العديد من العوامل، بما في ذلك طبيعة المازات و الممتزات وكذلك سرعة التحريك للوسط كل هذه العوامل جعلت إمتزاز المادة الممتزة سريع نسبيا على مادة صلبة غير مسامية، يتم الوصول إلى التوازن في بضع دقائق و مع ذلك فإن الإمتزاز على مادة صلبة مسامية بطيء جدا [46].

13-II- نمذجة حركية الامتزاز

1-13-II- نموذج حركية النظام الأول

وقد إفترض في هذا النموذج أن معدل الإمتصاص في الزمن إيتناسب مع الفرق بين الكمية الممتزة عند التوازن q_e ومقدار q_t الممتزة في ذلك الزمن، و الإمتزاز يكون قابل للإنعكاس. تم إستنتاج ثابت معدل الإمتزاز الأول من النموذج الذي وضعه العالم (Lagergreen) فقانون السرعة يكتب بالشكل التالي:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots *$$

حيث:

q_e : الكمية الممتزة عند الإتران لكل غرام من الممتزات (mg/g).

t : زمن الإتصال (min).

k_1 : ثابت سرعة الإمتزاز للنظام الأول.

عند تكامل المعادلة * نحصل على:

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}q_e - k_1.t \dots \dots \dots *$$

2-13- نموذج حركية النظام الثاني

تكون معادلة النموذج الحركي للنظام الثاني على الشكل التالي:

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

K_2 : ثابت السرعة من الدرجة الثانية لرد فعل الإمتزاز و هو مكتوب على الشكل الخطي التالي [42]:

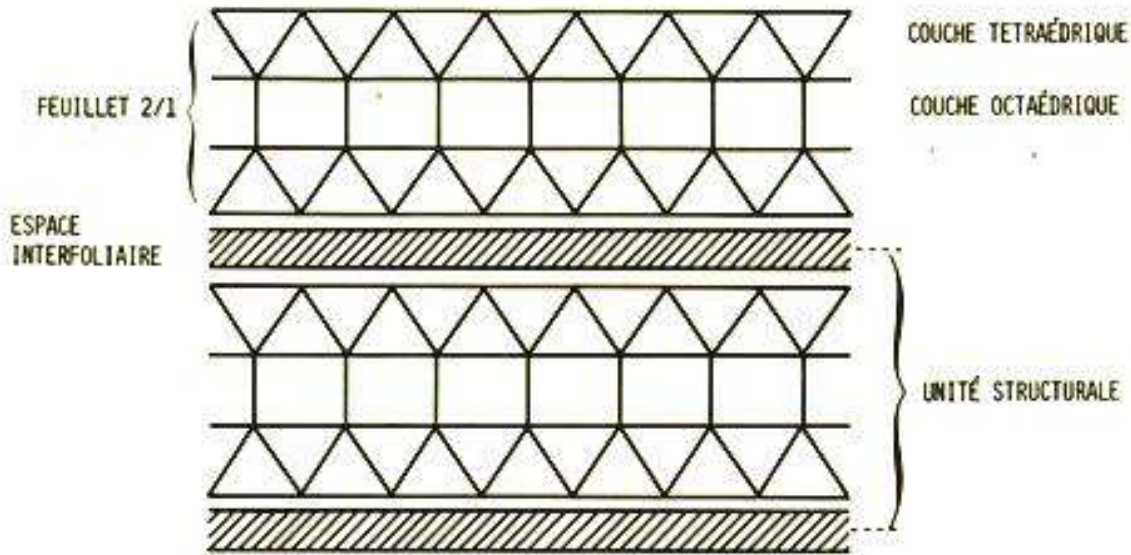
$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

الفصل الثالث

الطين

III-1- مقدمة

يعرف الطين بأنه أحد المعادن الرسوبية الذي يتصف ببلورات صغيرة الحجم لا ترى بالعين المجردة, ويطلق عليه تركيبيا سيليكات الألمنيوم المائية, ويرمز له على وفق الصيغة الجزيئية لأكاسيده ب: $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)$ وينتمي إلى مجموعة بنيوية تسمى الكاؤولين (Kaolin) و هو ناتج طبيعي لتحول المعادن أو الصخور التي أساس معدنها الفلسبار, بتأثير العوامل الجوية والجيولوجية عبر ملايين السنين, ولكون هذه العوامل دائمة التأثير نجد أن معدن الطين كثير الانتشار في الطبيعة وبسبب إنتقاله وحركته بواسطة الرياح والمياه فإنه يفقد بعض من مقاوته, ومركبات محتملة كثيرة تؤثر في تركيبه ولونه وخصائصه, وتعددية تراكيبه تكسبه أهمية كونه المادة الأساسية لسطح كوكب الأرض [38].



الشكل(8): التمثيل التخطيطي لهيكل الطين

III-2- تعريف الطين

الطين أو الصلصال هو مادة موجودة في معظم أنواع التربة تستخدم في صناعة السيراميك والطوب, يصفه الجيولوجيون بأنه ذرات صغيرة جدا من التربة حجمها أقل من أربعة ميكرومترات في القطر, كلمة الطين تعني أيضا مادة من الأرض مكونة من أنواع معينة من معادن السيليكات التي تكسرت بعوامل التعرية يقل حجمها عن $mm(256/1)$.

يتكون الطين أساسا من جسيمات صغيرة جدا صفائحية الشكل من الألومينا والسيليكات مرتبطة معا بالماء. يتواجد الطين بألوان مختلفة لتواجد مواد مختلفة فيه, فعلى سبيل المثال أكسيد الحديد يمكن أن يكسب الطين اللون الأحمر, أما المركبات الكربونية فتعطي ظلالا مختلفة من اللون الرمادي [15].

III-3- مصدر الطين

المصدر الرئيسي للطين هو الصخور السيليكاتية المعرضة للفساد ولاسيما الصخور النارية الحمضية المفتقرة لفلزات الحديد, ويمكن للمواد الطينية الناتجة من الفسَاد أن تنتقل لتتوضع في أماكن بعيدة عن المصدر الأصلي, وتصنف في توضعات رسوبية أو أن تتراكم في مكانها الأصلي, وتسمى عندئذ بتوضعات متبقية.

III-4- تشكيلة الطين

يتشكل الطين أساساً من جزيئات ناعمة جداً تقاس أبعادها بالميكرونات, وقد بينت طرق التحليل بالأشعة السينية تباين الصفات البلورية لكل نوع فلزي منها, وهي تشترك جميعاً على المستوى الذري بطبقات متناوبة من السيليكات والألمنيوم, وأشهر فلزات الطين هي: الكاولنيت والإيليت و المونتموريلونيت و الكلوريت, ويعد الكاؤولين الأبيض من أجود أنواع الطين ويستعمل في صناعة الخزف والورق المصقول [15].

III-5- أنواع الطين

تصنف الأطيان إلى مجموعتين:

أولاً: الأطيان المتبقية

أ- الكاؤولين: طين إبتدائي ذو حبيبات طينية كبيرة مقارنة بالأطيان الأخرى, ولهذا فهو قليل اللدونة, ويعتبر نسبياً خالي من المعادن الغير طينية ذو لون أبيض, ودرجة إنصهار مرتفعة أعلى من 1800° درجة مئوية, ويعتبر مقاوم حرارياً.

ب- الطين الصيني: هو الشكل الثاني لطين الكاؤولين و لدونة جيدة, وهو نقي أبيض اللون كونه طين إبتدائي ومتبقي.

ثانياً: الأطيان الرسوبية (ثانوية)

أ- الأطيان الكروية: هي نوع من الأطيان الرسوبية سميت بهذا الإسم بسبب إكتشافها لأول مرة على شكل كرات في إحدى المناجم الإنجليزية وله خصائص عكس صفات وخواص الكاؤولين تماماً, وتتميز بصغر حجم حبيباتها وإرتفاع محتوى المواد العضوية فيها ولهذا فهي ذات لدونة عالية شديدة اللزوجة عند تشبعها بالماء, وذات درجة إنكماش عالية أثناء التجفيف والحرق ودرجة حرارة حرقها (1260-1300°) درجة مئوية.

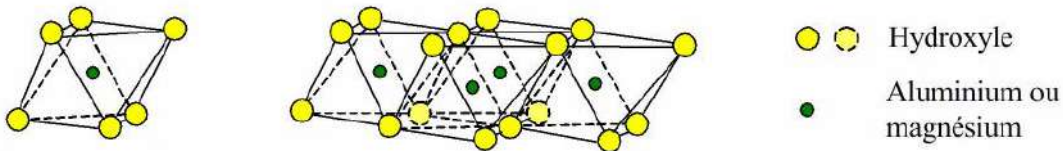
ب- الأطيان النارية: هي أطيان رسوبية مقاومة للإنصهار دلالة على تحملها درجات حرارة عالية بحدود (1500°) درجة مئوية دون أن يحدث فيها تشوهات أو إنصهار, وتتكون هذه الأطيان من الفلسبار ومعدنها

الأساسي الكاولينات، وذات حبيبات خشنة نسبيا قليلة اللدونة، يستعمل لبناء الأفران والأدوات الحرارية ويخلط مع الأطنان لرفع درجة حرارة نضجها.

ج- الأطنان الترابية: طين الفخار الترابي من أكثر أنواع الأطنان شيوعا و إنتشارا في الطبيعة و تتواجد على عمق قليل من السطح.

III-6- هيكله الطين

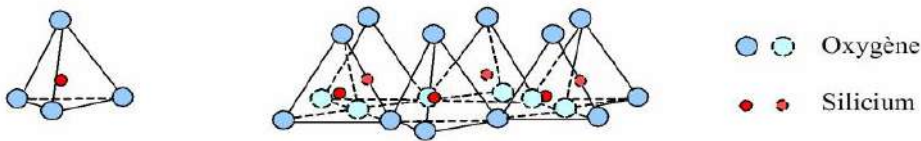
تتكون جزيئات الطين من كومة من الطبقات التي تشكلت من قبل ربط وحدتين هيكليتين أساسيتين، وتتكون هذه الأوراق من خلال تجاور الطبقات الهيكلية رباعية السطوح (السيليكا) و الأوكتايدرا (الألمنيوم). وتتشكل الطبقات الهيكلية بدورها من وحدات هيكلية أساسية عن طريق تجميع الأيونات أو سداسية أو مدمجة [39].



ثمانى وجوه/1

طبقة ثمانى وجوه /2

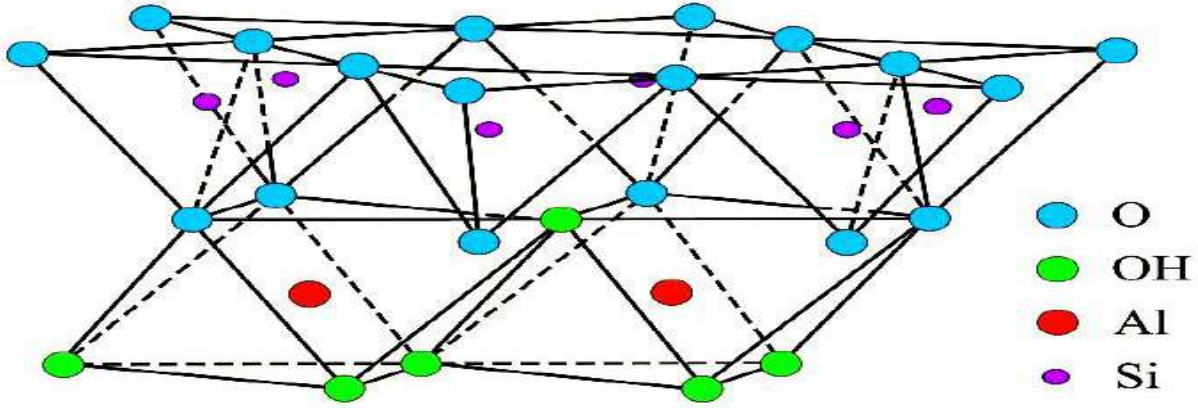
الشكل(9): طبقة ثمانى وجوه تتكون من Al_3^+ .



رباعى وجوه/1

طبقة رباعى وجوه /2

الشكل (10): طبقة رباعى وجوه تتكون من Si_4^+ تحيط به أربعة أنيون O_2 في القمم.



الشكل (11): الصيغة الكيميائية لهيكل الكاولين.

III-7-7-الهيكل البلورية للطين

تتشكل بلورات الطين بواسطة تجمع صفائح ثنائية الأبعاد . السيليكات رباعي السطوح المشبع بأكسيد المعادن أوكتاهيدرا بنسبة (1:1,1:2) وهكذا تتميز المجموعات المختلفة من المعادن الطينية بالترتيب طبقة التيتراهدرا و الأوكتايدرا.

III-7-7-1- طبقة Tétraédrique (رباعي وجوه)

يتم تشكيل هذه الطبقة من خلال سلسلة من تيتراهدرا التي تحتلها قمم ذرات الأكسجين والوسط بواسطة ذرة السيليكون, كما يمكن أن تكون يشغلها أيضا ذرة ثلاثية التكافؤ Al^{+3} . انظر الشكل (10)

III-7-7-2- طبقة Octaédrique (ثماني وجوه)

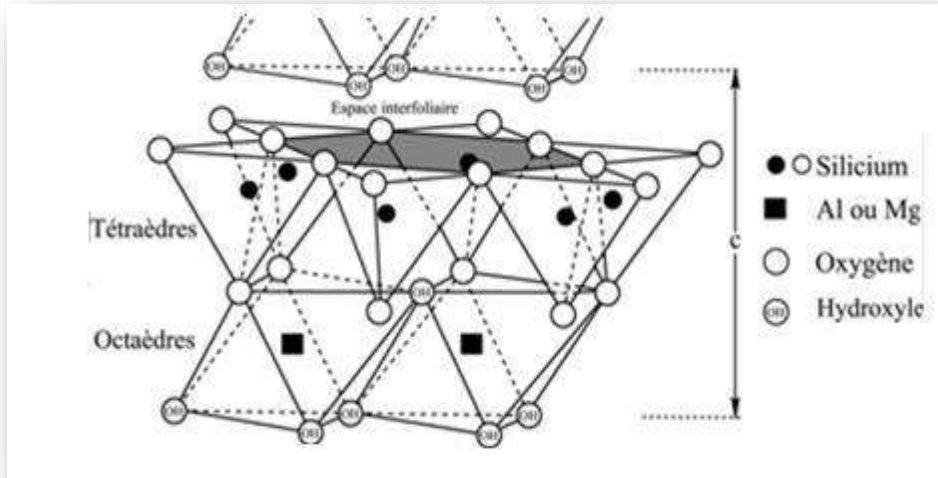
تتكون من سلسلة من عدة أوكتاهدرات التي تحتلها قمم ذرات الأكسجين ومجموعات الهيدروكسيل, وبالتالي تمنح هيكل سداسي مدمج, يمكن أن تشغل المراكز من قبل ذرات مختلفة من التكافؤ ثلاثة (Fe, Mg) أو إثنيين (Fe, Al) انظر الشكل (9) [40].

III-8-8- تصنيف الأطيان

III-8-8-1- الصنف (T-O)

الصيغة الأساسية ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) وهو أفقر أنواع السيليكات المكونة من طبقتين, في الأولى يتم ترتيب طبقة من ثماني السطوح (Octaédrique) من $Al(OH)_6$ تعلوها طبقة من رباعي السطوح SiO_4 . المعادن من نوع (T-O) (1:1) لديها طبقة أوكتايدرا (ثماني أسطح) وطبقة تيتراهدرا (رباعي أسطح).

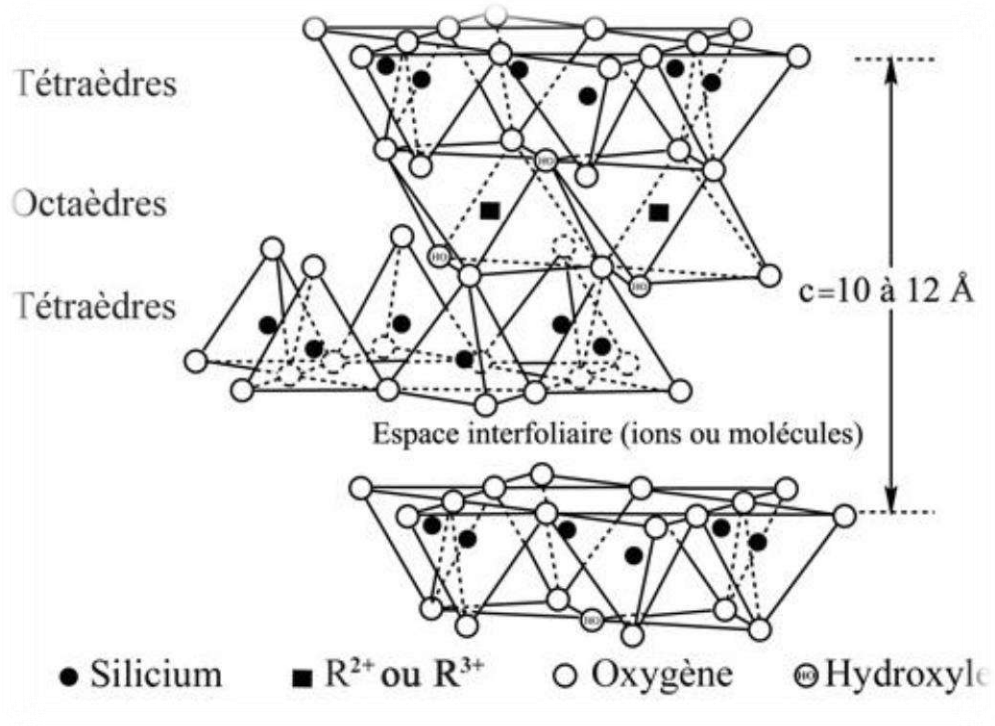
تبلغ درجة الإلتزان المميزة حوالي 7.1°A مساحة واجهة هذه الفئة من المعادن الطينية فارغة, وبالتالي يتم ضمان تماسك الطبقات الأولية بواسطة قوى فاندر فالس (ضعيفة) وروابط الهيدروجين .



الشكل(12): التمثيل التخطيطي للهيكل الطين من نوع T-O

III-8-2- الصنف (T-O-T):

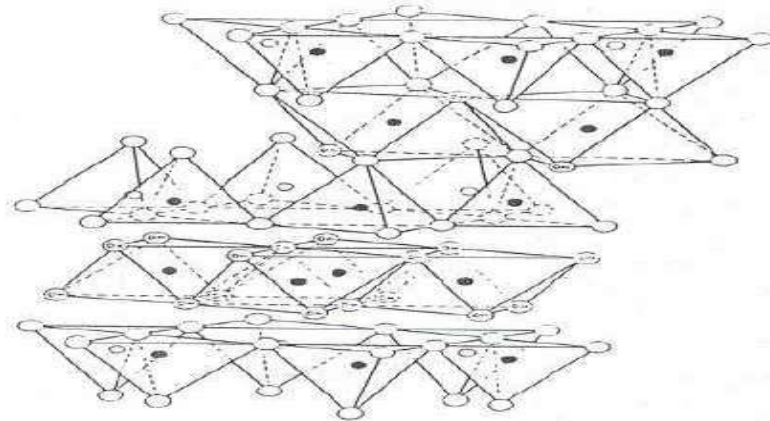
الصيغة الأساسية ($O_4SiO_2 Al_2 O_3 2H_2$) وهو أغنى أنواع السيليكات من الكاولينيت (Montmorillonite) هو جزء من ال (Smectites), المكونة من 3 أضعاف من طبقات : رباعي السطوح, ثماني السطوح, رباعي السطوح (1:2) ذو سماكة 10°A مع بدائل داخل طبقة ثماني السطوح حيث يتم استبدال Al^{+3} بواسطة Mg^{+2} .



الشكل(13): التمثيل التخطيطي لهيكل طين نوع T.O.T.

III-8-3- الصنف (T-O-T-O):

طبقة النوع 1:1:2 تتكون من تناوب طبقات T-O-T وطبقة الأوكتايدرا البينية حيث تساوي المسافة حوالي 14 Å°, تنتمي إلى عائلة الكلوريت لهذا النوع من المعادن، تنقسم الكلوريت إلى طبقتين: طبقة T-O-T يتم تعويض العجز في شحن صفائح T-O-T بواسطة الكاتيونات التي يتم وضعها في تجاوير سداسية تحت طبقة الهيدروكسيد، مما يؤدي إلى تغلغل جزيئات الماء بين هذين النوعين من الطبقات وبالتالي زيادة التكافؤ الأساسي. [41]



الشكل(14): التمثيل التخطيطي لهيكل طين نوع T.O.T.O.

III-9- خصائص الطين

تتميز المعادن الطينية بعدة خواص فيزيائية وكيميائية أهمها:

1-المساحة السطحية.

2- القدرة على إمتصاص الماء و الإنتفاخ.

3- قدرة التبادل الكاتيوني.[43]

III-9-1- المساحة السطحية

على الرغم من صغر حجمها, فإن الطين يكون له مساحة كبيرة تعتمد على طبيعة الطين المعدنية, تشمل المساحة الكلية للطين على سطح خارجي يسهل الوصول إليه و سطح داخلي يتوافق مع تلك التي طورتها المساحة البينية خلال التمدد.

تتميز المعادن في عائلة Smectite بمساحة كبيرة جدا مقارنة بأنواع الطين الأخرى بسبب خصائص التورم.

يمكن أن تصل إلى 800 m² إذا كانت الجسيمات رطبة بالكامل [47].

III-9-2- القدرة على إمتصاص الماء و الإنتفاخ

عموما تتمتع جميع الطينات بالقدرة على الإحتفاظ بجزيئات الماء في الفضاء البيني Smectites والفيرميكوليت والمعادن الفاصلة هي من الطين التي تتميز بقدرة إمتصاص الماء العالية بين طبقات بنيتها والتي تسبب تباين في أحجامها وتسبب إنتفاخها. تجدر الإشارة إلى أن إنتفاخ الطين يعتمد أيضا على تركيبته لأن هذه المواد تتكون من معادن طينية ومعادن أخرى مرتبطة بها .

يلعب ملمس الطين أيضا دورا رئيسيا في عملية التوسع هذه, بالنسبة للطين الطبيعي ترتبط هذه الخاصية أيضا بموقع أخذ العينات الذي يولد خصوصية لكل نوع من أنواع الطين وفقا لتكوينه وبيئاته التدريبية. المعادن المنتفخة لديها بنية أساسية A10°, هذه المسافة متغيرة تبعا لحالة الماء, وبالتالي فإن حوالي A12.5° لدمج طبقة واحدة من الماء حول الكاتيون و A15° لطبقتين, هذا الماء يؤدي إلى زيادة الحجم تصل إلى 95%, بالإضافة إلى ذلك هناك معادن طينية تحتوي على ماء ممتص لكن ليس لها أي خصائص الإنتفاخ, إنها طين ليفية [48].

III-9-3- قدرة التبادل الكاتيوني

من أجل إثبات الحيادية الإلكترونية في السطح الصلب-سائل, سيتم تعويض شحنات سطحية بواسطة أيونات شحنة معاكسة من المحلول, عادة الكاتيونات للطين.

يتم تعريف قدرة تبادل الكاتيونات CEC على أنها التركيز الكلي للمواقع السطحية المتاحة للكاتيونات. المبدأ العام لتقييم CEC هو قياس إجمالي كمية الكاتيون المؤشر الذي تم إدخاله بشكل زائد في تعليق الطين. غالباً ما يتم إجراء هذا القياس عند درجة الحموضة الثابتة (pH ثابت) نظراً لأن CEC يعتمد أيضاً الرقم الهيدروجيني [49].

III-10- إستعمالات الطين

الجدول(4): أهمية الطين وتطبيقه وإستخدامه في القطاعات المختلفة [50].

مجالات الإستخدام	أمثلة تطبيقية
صناعة المواد الغذائية	تنقية الخمور تلوين الزيوت
صناعة الأدوية ومستحضرات التجميل	المراهم الممترات من المواد الصيدلانية
الصناعة الكيمائية	دعم المبيدات
الأسمدة	الأسمدة المضافة
الإنتاج النباتي	تحسين مردود التربة
مواد البناء	الإسمنت
الكيمياء النفطية	محفز في تكرير البترول ومواد التشحيم تجفيف الغازات والأبخرة
صناعة الورق	ورق الطباعة الإنتاج الخاص



الجانب التطبيقي

الفصل الرابع
الجانب التطبيقي و النتائج

1-IV- الهدف من العمل التجريبي

الهدف من هذه الدراسة هو تتبع حركية إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين على طين طبيعية وتسجيل القيم المثلى لبعض العوامل الحركية (جرعة الطين, وقت الإتصال وحركية الإمتزاز, درجة الحرارة).

- قمنا في بداية عملنا بتحضير محلول أزرق الميثيلين

-أزرق الميثيلين (Bleu de Méthylène):

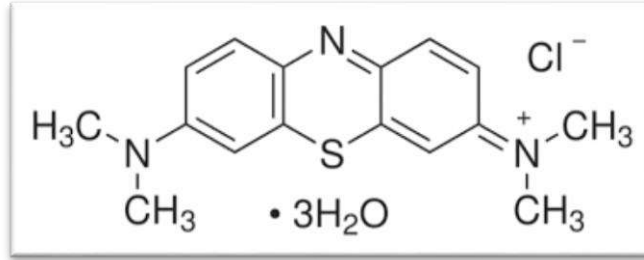
صبغة الميثيلين الزرقاء عبارة عن عامل تلوين صبغ كاتيوني, صيغته الكيميائية هي

$C_{16}H_{18}ClN_3S$ وكتلته المولية 319.85 ml/g وهو جزيء عضوي يكون في الطبيعة بلون أخضر

داكن وأثناء ملامسته للماء يتحول إلى لون أزرق .

يتم إختيار هذه الصبغة كنموذج تمثيلي للملوثات العضوية متوسطة الحجم, يمثل تركيبها الكيميائي في

الشكل (15) [51] .



الشكل (15): التركيب الكيميائي لأزرق الميثيلين

2-IV- تحضير محلول أزرق الميثيلين الأم :

تم تحضير محلول أزرق الميثيلين إنطلاقاً من كتلة (100mg) أي مايعادل (0.1mg/kg) من مسحوق

أزرق الميثيلين (BM) نذيبها في إرلينة (250ml) ونواصل بالماء المقطر حتى خط العيار, نحصل على

محلول الأم من (BM) ثم نأخذ كميات مختلفة من هذا المحلول (1,2,3,4,5,6,7,9,10) mg ونضعها في

إرلينة (100ml) ثم نواصل بالماء المقطر حتى خط العيار, نرج المحاليل لدقائق ثم نقرأ بجهاز

spectrophotométre كمية الإمتصاص (A nm) لكل عينة بطول موجي $\lambda = 650$, نسجل النتائج

الموضحة في الشكل (19) ونرسم المنحنى $f(A)=C$.



الصورة (2): مسحوق أزرق الميثيلين

الصورة (3): محلول أزرق الميثيلين المحضر

بعد القيام بتحضير المحلول قمنا بفصل المحاليل بواسطة جهاز الطرد المركزي ثم بعدها قراءة الإمتصاصية بواسطة جهاز جهاز Spectrophotométre –uv visible

أ- جهاز الطرد المركزي: يستخدم هذا الجهاز لفصل المواد عن بعضها , معتمدا في ذلك على قوة الطرد المركزية الناتجة من الحركة الدائرية التي يدور فيها, وهي عبارة عن آلة يتم فيها فصل الجزيئات من المحلول تبعاً: للحجم, الكثافة, لزوجة الوسط, وسرعة الدوران [53].



الصورة (4): جهاز الطرد المركزي المستعمل من نوع EBA 21

ب- جهاز الطيف الضوئي للأشعة فوق بنفسجية و المرئية – spectrophotométre – (uv visible)

يعتمد التحليل بواسطة هذا الجهاز على حقيقة أن أي محلول ملون يعبره شعاع من الضوء يمر بجزء بسيط من الضوء الساقط , وكمية الضوء الممتصة تتناسب مع تركيز المركب الملون المرغوب كما هو موضح في قانون "بيير لومبير" [53] .

$$D_0 = \epsilon LC$$

حيث:

L : سمك الخلية المرجعية (cm).

C : تركيز العنصر المطلوب (mg/l أو mol/l).

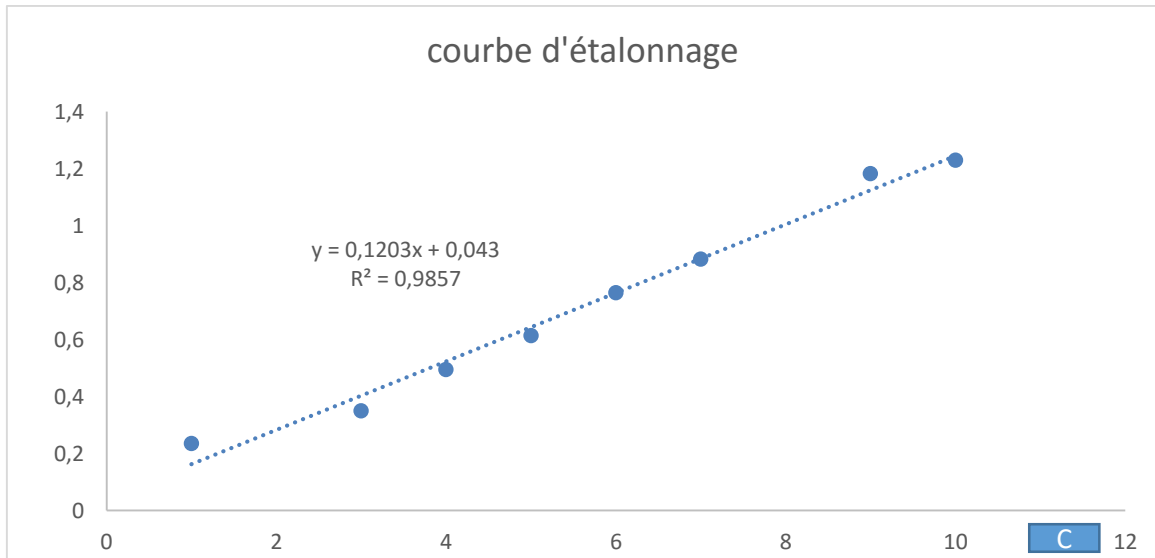
ϵ : معامل الإمتصاصية (l/mg.cm أو l/mol.cm).



الصورة (5):جهاز uv visible – Spectrophotométre من نوع Uvi Line 9400
تحصلنا على النتائج التالية :

جدول (5): نتائج المعايرة لصبغة أزرق الميثيلين

C(ppm)	Abs
1	0.235
3	0.35
4	0.495
5	0.614
6	0.765
7	0.883
9	1.183
10	1.23



الشكل (16): منحنى معايرة أزرق الميثيلين

نلاحظ أن القيم موافقة لقانون بير لومبير لأنها تشكل خط مستقيم بخطأ معياري $R^2=0.985$ ذو معادلة: $Y=0.120X+0.043$

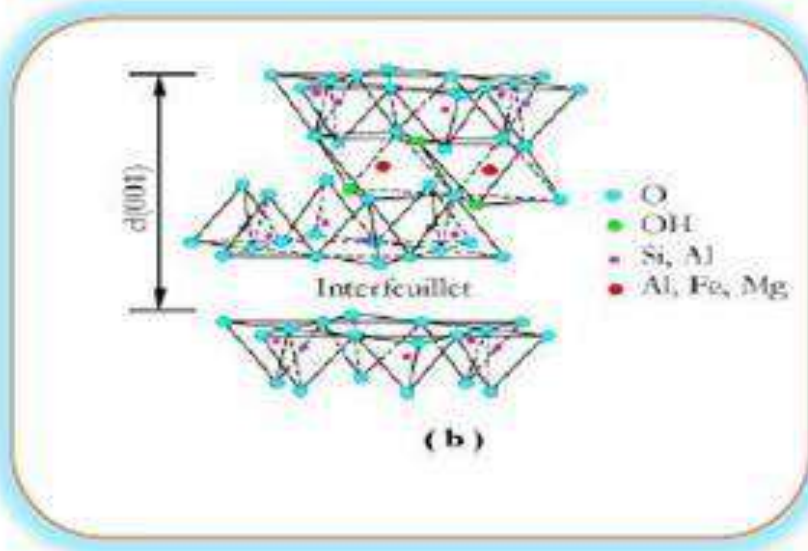
3-IV- تأثير جرعة الطين لإمتزاز صبغة أزرق الميثيلين

لإختبار جرعة الطين إستخدمنا طين طبيعي معالج (المونتموريلونيت)

ب- الطين الخام (البنتونيت أو المونتومورينيت)

لقد عملنا خلال هذه الدراسة مع الطين الخام لمدينة مغنية (ولاية تلمسان) وهو طين غني بالمونتموريلونيت الصورة(6).

4-IV- البنتونيت (المونتموريلونيت): هو عبارة عن طين بركاني, قابل للتفتت, ناعم الملمس, متدرج اللون يعتمد هذا التدرج على المركبات المعدنية والشوائب (المواد العضوية وأكاسيد المعادن) التي ترتبط ارتباطاً وثيقاً بها, إنه أبيض, رمادي أو أصفر قليلاً, يتميز بقدرة عالية الإمتزاز, التبادل الأيوني والتورم. يستخدم في عملية الإمتزاز بصورته المعالجة.(طين منشط) [42].



الشكل (17): هيكل المونتموريلونيت.

- موقع أخذ العينة (طين المونتموريلونيت):



الصورة (6): موقع أخذ العينة(مقلع مغنية).

5-IV-الطين المعالج

الجزء الرئيسي من البنتونيت المستغل في جميع أنحاء العالم هو إستخدام التنشيط أي تفعيل الطين الطبيعي , وهكذا أثناء التنشيط القلوي , يتم ترميم بنتونيت الكالسيوم (الأكثر شيوعاً) عن طريق العلاج بإستخدام الصودا في بنتونيت الصوديوم , والتي تتميز بشكل خاص بسعة التورم أعلى , يؤدي تنشيط الأحماض مثل حمض الهيدروكلوريك إلى زيادة المسامية عن طريق الذوبان , مما ينتج عنه منتج ذو قدرة إمتصاص عالية في الجزائر, توجد أهم رواسب البنتونيت في غرب الجزائر, وعلى وجه الخصوص مقلع مغنية الذي تقدر إحتياطاته بمليون القصدير [52] .

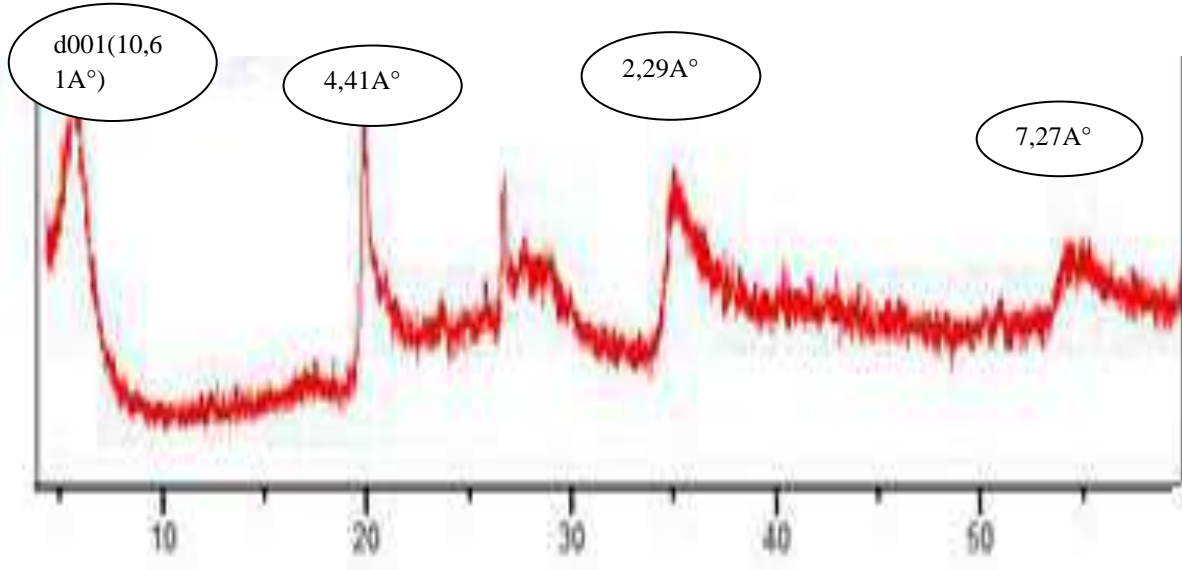


الصورة(7): طين مغنية المعالج

6-IV- وصف مونتوريلونيت الصوديوم Mont-Na**1-6-IV- السطح المحدد و المسامية:**

سمحت لنا طريقة Brunauer-Emmett-Teller (BET) بالوصول إلى مساحة سطح محددة من مونتوريلونيت الصوديوم والتي تقدر بـ 74g/m^2 [42] .

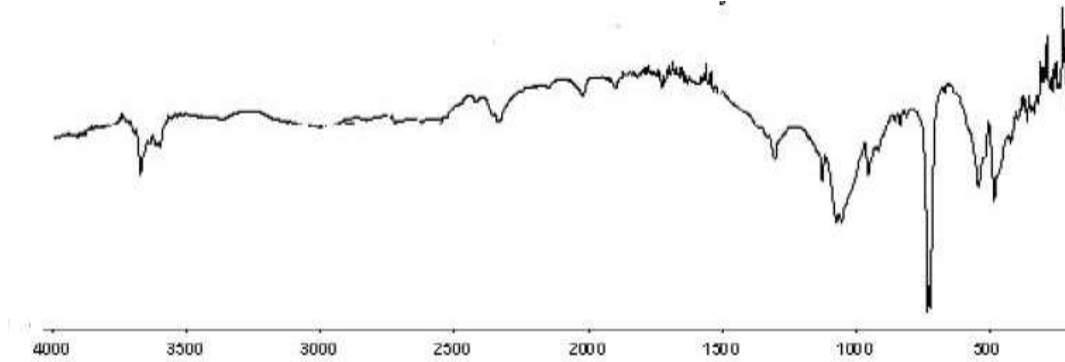
IV-6-2- حيود الأشعة السينية X:



الشكل (18): حيود الأشعة السينية لـ Mont-Na

حيود الأشعة السينية لطين الصوديوم يكشف عن وجود قمم واسعة و غير متناظرة. تكشف عن وجود معادن طينية و مراحل بلورية بشكل رئيسي في شكل نيكتوسيليكات (غير مضاءة عند $2\theta = 20^\circ$) (4.41° A), كلوريت عند $2\theta = 35^\circ$ (2.29° A), الكاؤولين عند $2\theta = 60^\circ$ (7.27° A). إتساع الذروة d_{001} الذي يميز الـ montmorillonite يمثل ترتيب الإنتشار، والتي يمكن تفسيرها من خلال إنفجار الإنتشار للمواد، مما يجعل السطح البيئي أكثر عرضة للخطر. تسمى هذه الظاهرة تفكيك صفائح المواد (بدون تراص بين الطبقات) [57].

IV-6-3- IFTIR Spectroscopie:



الشكل (19): طيف IFTIR لطين Mont-N

يظهر الطيف نطاقات الإمتصاص (3600، 3546، 1700، 1400، 1065، 1047، 917، 800، 645، 530، 470 سم⁻¹) التي تتوافق مع إهتزازات Si-O و Al-O و Ca-O.

يرتبط وجود الكالسيوم المرتبط بالكربونات بوجود الكالسيوم، وقد تم تأكيد ذلك من خلال التحليل الحراري، يتم تعيين نطاقات الامتصاص (1065 و 1047 و 917 و 530 و 470 سم⁻¹) لـ SiO₄ و يلاحظ أن النطاقات المقابلة لمجموعات OH-Al-Al تكون على ارتفاع 800 سم⁻¹.

لوحظت الإهتزازات المنسوبة إلى مجموعات Al-O المرتبطة بـ Si-O. طيف IFTIR له نطاقات في 3546 سم⁻¹ و 1700 سم⁻¹ تتوافق على التوالي مع مجموعات OH من مجموعات السيلانول (Si-O-H) و جزيئات الماء [57].

IV-7- حساب الكمية الممتزة:

حساب بسيط نسبيا يجعل من الممكن الحصول على كميات المادة الثابتة، كمية المادة الممتزة يعبر عنه ب μg أو mg من المذاب في الغرام. يتم إعطاء الممتزات الصلبة بالعلاقة التالية:

$$Q_{\text{ads}} = \frac{(C_0 - C_{\text{eq}}) \cdot v}{m}$$

حيث:

Q_{ads} : مقدار الملوث لكل وحدة كتلة (في $\mu\text{mol.g}^{-1}$, $\mu\text{g.g}^{-1}$ أو mg).

C_{eq} : التركيز المتبقي عند التوازن ($\mu\text{mol.l}^{-1}$, $\mu\text{g.l}^{-1}$, mg.l^{-1}).

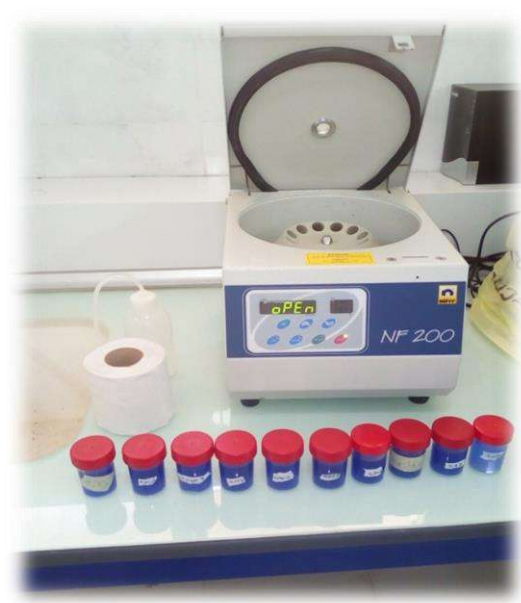
C_0 : التركيز الابتدائي ($\mu\text{mol.l}^{-1}$, $\mu\text{g.l}^{-1}$, mg.l^{-1}).

V : حجم الماز.

m : كتلة الممتز g .

طريقة العمل :

نحضر محلول من أزرق الميثيلين g (0.25) في 1L ثم نأخذ كميات مختلفة من طين المونتموريلونيت g (0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.40, 0.45) ثم نضعها في إرلينة (100ml) من (BM) المحضّر سابقا نترك هذه المحاليل لمدة 24 ساعة , ثم نقوم بفصل كمية الطين عن محلول (BM) بواسطة جهاز الطرد المركزي الشكل (8). نقرأ الامتصاص ($A \text{ nm}$) بجهاز Spectrophotométre لكل عينة بطول موجي $\lambda = 650 \text{ nm}$, نسجل النتائج ومن خلالها نحسب التركيز C ونرسم المنحنى $f(A)=C$ الشكل(20).



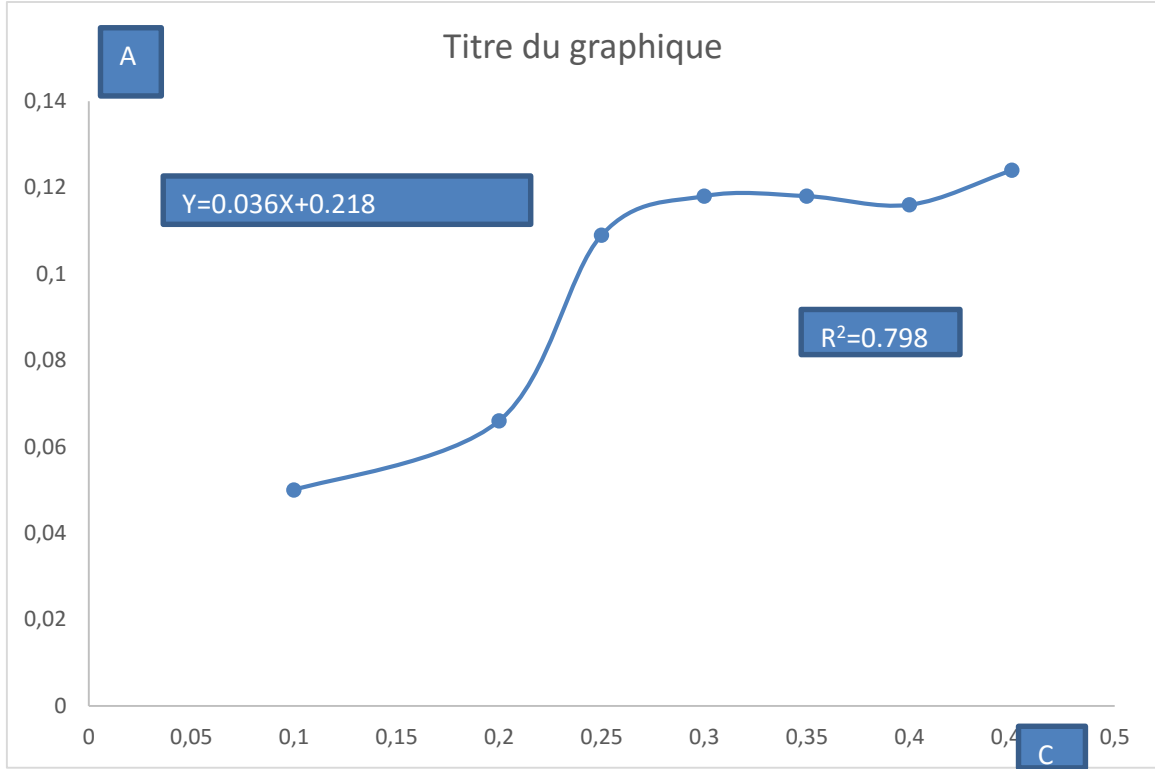
الصورة(9): العينات بعد الطرد المركزي

الصورة (8): العينات قبل الطرد المركزي

تحصلنا على النتائج التالية:

جدول(6): نتائج تأثير جرعة الطين

masse argile	Abs	Ce
0.1	0.05	0.05818786
0.2	0.066	0.19118869
0.25	0.109	0.54862843
0.3	0.118	0.6234414
0.35	0.118	0.6234414
0.4	0.116	0.60681629
0.45	0.124	0.67331671



الشكل (20): منحنى تأثير جرعة الطين $f(A)=C$

*من خلال النتائج المبينة في الشكل (20) نلاحظ أن قيمة الإمتزاز تزداد بزيادة التركيز، ثم يثبت عند 0.3 غرام وذلك راجع إلى أن زيادة إضافة الكتلة تزيد من مساحة السطح النوعي المخصص للإمتزاز و منه زيادة مردود الإمتزاز.

IV-8- تأثير وقت الإتصال وحركية الإمتزاز

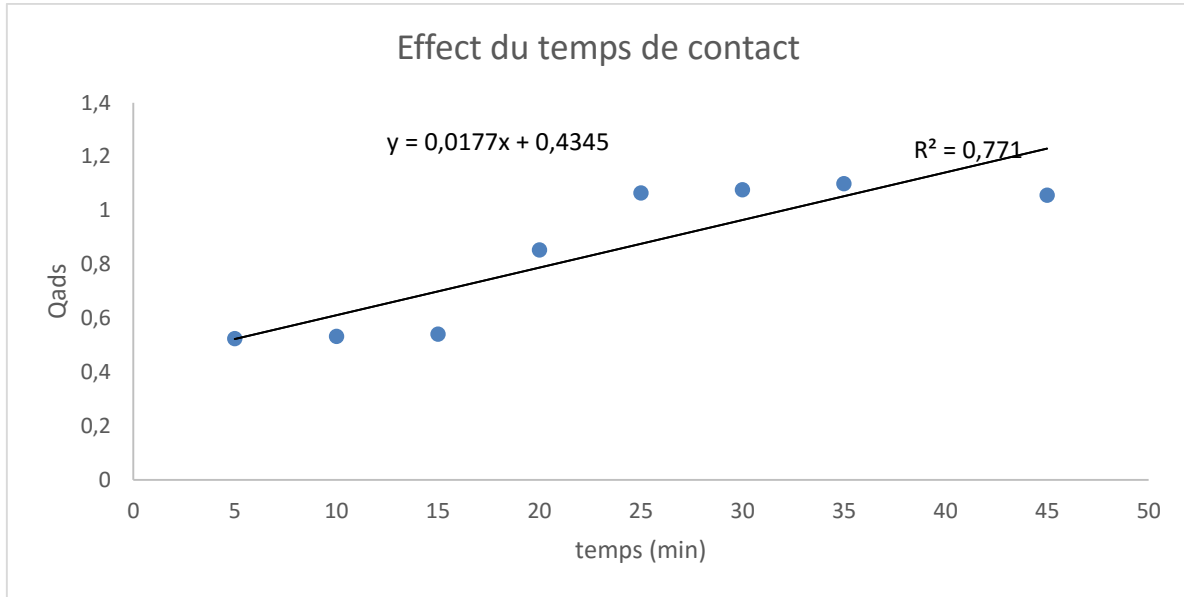
من خلال التجربة السابقة إستنتجنا الجرعة الطينية المناسبة للإمتزاز (0.3g), نحضّر 10 عينات تحتوي على (0.3g) من الطين و (100ml) من (BM) المحضّر سابقا نترك المحاليل لفترات زمنية مختلفة: (5,10,15,20,25,30,35,40,45) min و 24h, نقوم بفصل العينة الطينية عن محلول (BM) بواسطة جهاز الطرد المركزي, ثم نقرأ كمية الإمتصاص (Anm) لكل عينة و نرسم المنحنى $f(Q_{ads})=t$ الشكل (21)

التوازن الديناميكي الحراري بين الممتز في الطور السائل و الماز الثابت يتم الوصول إليه بسرعة لا تعتمد فقط على السرعة التي تنتشر بها المكونات في المادة الممتصة و في السائل و لكن أيضا على التفاعل ماز – ممتز [55-56].

تحصلنا على النتائج التالية:

جدول(7): نتائج تأثير وقت الإتصال و حركية الإمتزاز لBM على Mont-Na

Abs	Temps
0.191	5
0.105	10
0.106	15
0.107	20
0.108	25
0.1456	30
0.171	35



الشكل(21): منحنى تأثير وقت الإتصال و حركية الإمتزاز لBM على Mont-Na

*نلاحظ من خلال المنحنى الشكل (21) الذي يمثل تأثير وقت الإتصال على إمتزاز أزرق الميثيلين , أن المنحنى له منطقتان : منطقة تصاعدية حيث يزداد المقدار مع زيادة الوقت إلى 25 دقيقة. ومنطقة في شكل هضبة حيث لوحظ إستقرار الكمية الممتازة , يوجد في هذه المنطقة توازن زائف حيث تكون جميع المواقع مشبعة .

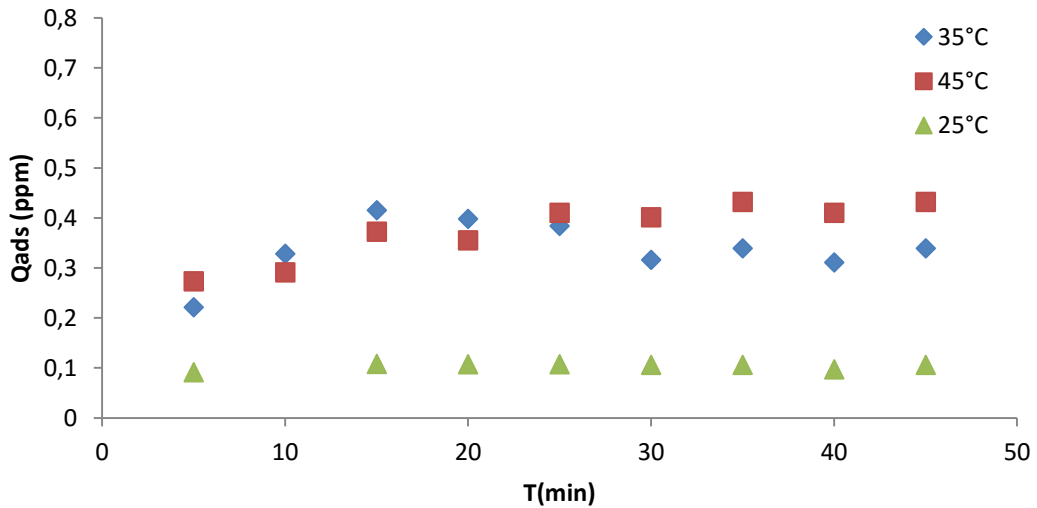
IV-9- تأثير درجة حرارة الوسط:

من أجل تأكيد و إستكمال الدراسة لإمتزاز BM بواسطة طين Mont-Na قمنا بفحص الإيزوترام في درجة حرارة الإمتزاز (c°25,c°35c,c°45) لهذا أعدنا محاليل بتركيز ppm100 من BM مع جرة الطين تساوي g0.3 لكل الممتزات و نترك المحاليل لفترات زمنية مختلفة

يتم الحصول على درجة حرارة الإمتزاز للمادة المدروسة (5,10,15,20,25,30,35,40,45) min , من خلال رسم منحنى $f(Qads)=t(min)$ الشكل(22)

جدول (8): نتائج تأثير درجة الحرارة لإمتزاز BM على Mont-Na (في درجة 25° و 35° و 45°)

°45		°35		°25	
Abs	temps	ABS	temps	Abs	Temps
0.273	5	0.221	5	0.191	5
0.291	10	0.328	10	0.105	10
0.372	15	0.415	15	0.106	15
0.355	20	0.239	20	0.107	20
0.41	25	0.384	25	0.108	25
0.401	30	0.316	30	0.1456	30
0.432	35	0.339	35	0.171	35



الشكل(22): منحنى تأثير درجات الحرارة لإمتزاز صبغة BM على Mont-Na

وفقا لهذا الشكل(22) أعلاه يلاحظ أن درجة الحرارة لا تؤثر على وقت الإتصال , من ناحية أخرى فهي تؤثر على الكمية الممتصة بالنسبة لجميع درجات الحرارة الثلاث يتم تحديد وقت الإتصال بعد 25 دقيقة .

10-IV- نمذجة النتائج

بعد تحليل النتائج التجريبية بدأنا في المناقشة بشكل منهجي جميع التجارب التي أجريناها من قبل النماذج الرياضية من أجل البحث والتأكيد على أفضل تمثيل للنقاط التجريبية وفهم آلية إمتزاز BM على نوع من الطين (طين صوديوم) .

IV-10-1-1- حركية إمتزاز

IV-10-1-1-1- النموذج الحركي للنظام الأول:

تعبير (Lagergreen) الذي يصف النموذج الحركي للنظام الأول الوارد في الفصل الثاني , المعطى في المعادلة التالية:

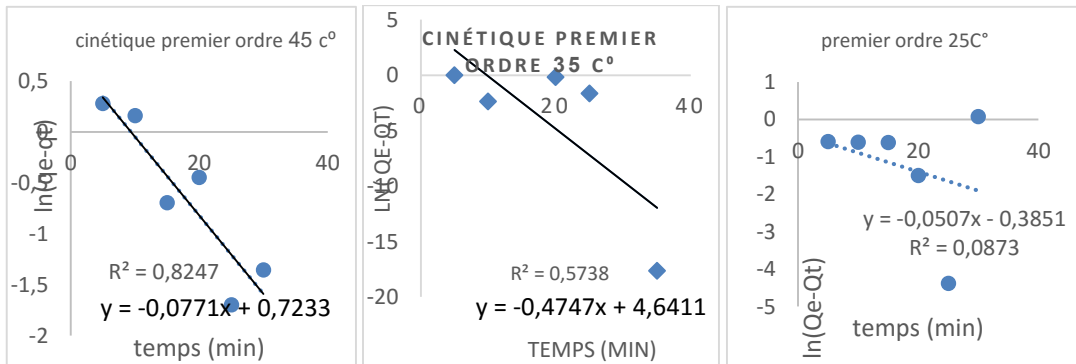
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots \dots \dots (1)$$

حيث: q_e و q_t يمثلان على التوالي كمية المادة الممتزة عند الإتزان وعند الزمن t ويرسم العلاقة بين t و $\ln(q_e - q_t)$ الشكل (23) حساب قيمة كل من k_1 و q_e .

K_1 (min^{-1}) هو ثابت سرعة تفاعل الإمتزاز (ثابت معدل الترتيب الأول). والنتائج كانت كالآتي :

جدول(9): نتائج نمذجة حركية إمتزاز أزرق الميثيلين على طين Mont-Na (نموذج الرتبة الأولى في درجة 25° و 35° و 45°)

45c°		35c°		25c°	
Ln(Qe-Qt)	Temps	Ln(Qe-Qt)	Temps	Ln(Qe-Qt)	Temps
0.27891558	5	-0.019304	5	-0.59227423	5
0.15877127	10	-2.3920931	10	-0.6078934	10
-0.6956441	15	-0.1848184	20	-0.6232777	15
-0.4461832	20	-1.6544943	25	-1.4977527	20
-1.6989462	25	-17.642325	35	-4.3825588	25
-1.3560014	30		////	0.07371504	30



الشكل (23): نمذجة حركية إمتزاز أزرق الميثيلين (من الدرجة الأولى عند 25 و 35 و 45 درجة)

*تلاحظ من خلال تحليل النتائج أنها غير دقيقة حيث قيم R^2 قيم ضعيفة.

IV-10-1-2- النموذج الحركي للنظام الثاني (PSO) :

معادلة النموذج الحركي من الدرجة الثانية هي في الشكل:

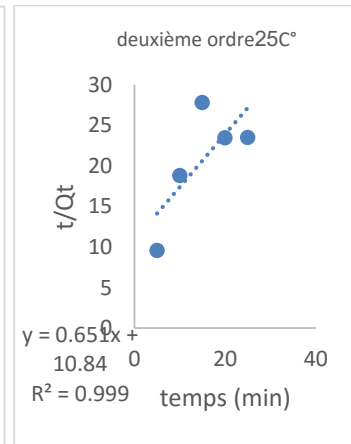
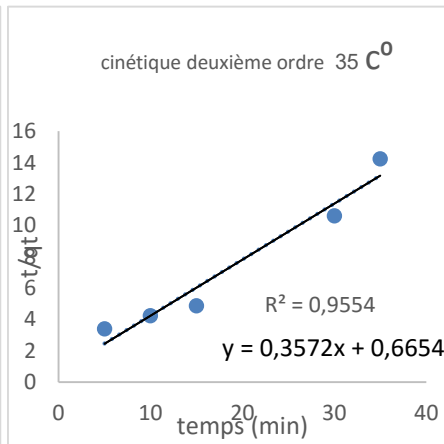
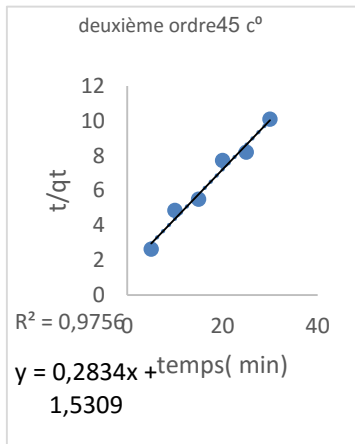
$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 qe^2} + \frac{1}{qe} t \dots \dots \dots (2)$$

K₂: ثابت معدل الترتيب الثاني لرد فعل الإمتزاز.

برسم العلاقة ما بين t/qt و t الشكل (24) تم حساب K₂ و qe , و النتائج تم عرضها كالتالي:

جدول(10): نتائج نمذجة حركية إمتزاز أزرق الميثيلين على طين Mont-Na (نموذج الرتبة الثانية في درجة 45 ° و 35 ° و 25 °)

45c°		35c°		25c°	
t/qt	Temps (min)	t/Qt	Temp(min)	t/qt	Temp(min)
2.61521739	5	3.37921348	5	9.54761905	5
4.85080645	10	4.22105263	10	18.796875	10
5.48480243	15	4.85080645	15	27.7615385	15
7.71153846	20	10.5835777	30	23.4502924	25
8.19482289	25	14.2246622	35	234960938	30



الشكل(24): نمذجة حركية إمتزاز أزرق الميثيلين PSO (من الدرجة الثانية عند 25 و 35 و 45 درجة)

*من خلال تحليل النتائج لاحظنا أن القيم جد دقيقة حيث R² مرتفع قريب من 1 وبالتالي فإن النموذج الثاني هو الأنسب .

IV-10-1-3- النموذج الحركي للانتشار داخل الجسيمات (ويبروموريس):

الانتشار داخل الجسيمات هو آلية قد تحدث أثناء عملية الإمتزاز ، يتحدد ثابت تفاعل الإنتشار من المعادلة

: [54][46]

$$qt = ki \sqrt{t} + qe$$

حيث:

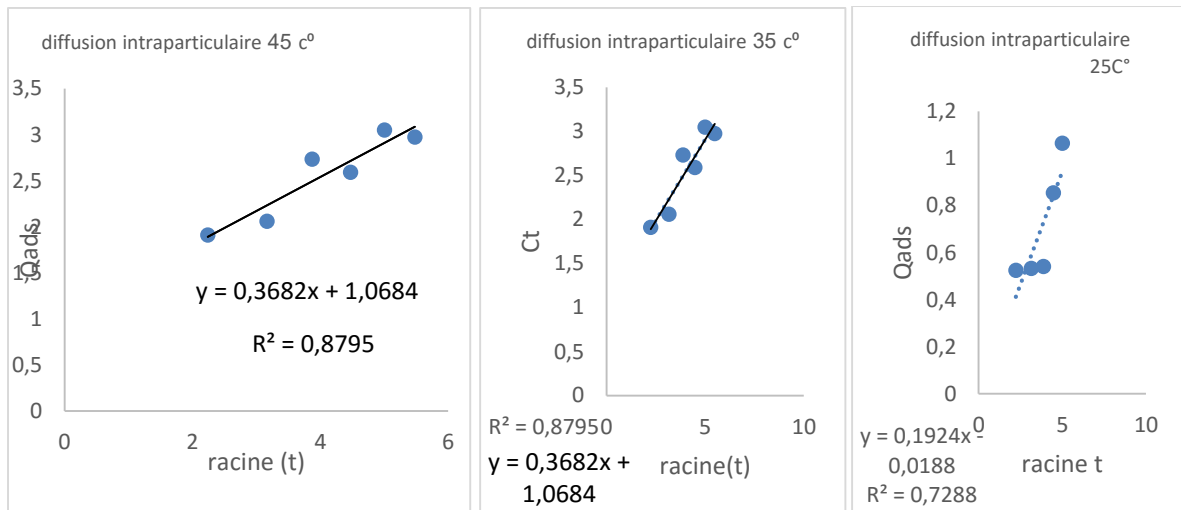
k_i : ثابت الإنتشار داخل الجسيمات .

q_e : هو كمية المادة الممتزة .

يوضح الشكل(25) الخطية لمتعدد الخطوط المستقيمة للكمية الممتزة BM كدالة للجدر التربيعي للزمن.

جدول(11): نتائج نموذج الإنتشار الداخلي لBM على Mont-Na عند 25° و 35° و 45 درجة

45c°		35c°		25c°	
Qads	racine t	Qads	racine t	Qads	racine t
1.91188695	2.23606798	1.91188695	2.23606798	0.52369077	2.23606798
2.06151288	3.16227766	2.06151288	3.16227766	0.53200333	3.16227766
2.73482959	3.87298335	2.73482959	3.87298335	0.54031588	3.87298335
2.59351621	4.47213595	2.59351621	4.47213595	0.85286783	4.47213595
3.05070657	5	3.05070657	5	1.06400665	5



الشكل (25): نموذج الإنتشار الداخلي لBM على Mont-Na عند 25 و 35 و 45 درجة

*نلاحظ أن هذه النتائج ليست جيدة حيث قيم R^2 ضعيفة وبالتالي هذا النموذج غير ملائم لدراسة.

IV-10-1-4- النموذج الحركي للإنتشار خارج الجسيمات [58]:

غالبا ما يتم الإستشهاد بالتعبير الحركي التالي أوالتعبير المماثل وإستخدامه في نمذجة الإنتشار الخارجي

لأي إنتقال للمذاب في الطور السائل إلى مرحلة أخرى ولاسيما الصلبة:

$$\frac{dct}{dt} = \left(\frac{a}{v}\right) (ct - ce)$$

Ce: تركيز المذاب عند التوازن في المحلول .

a : سطح صلب /سائل.

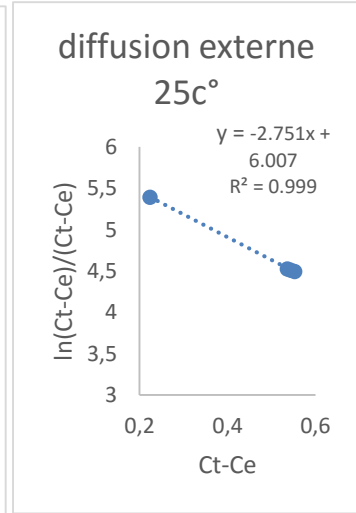
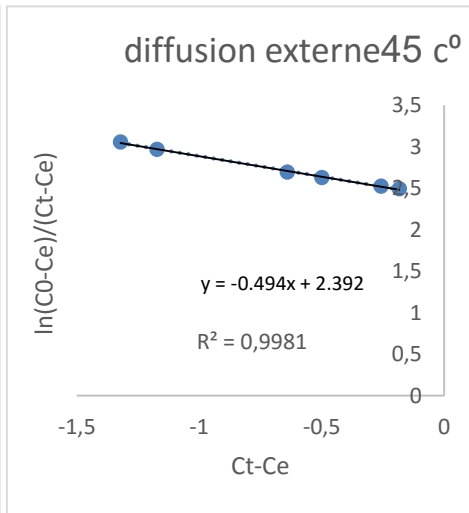
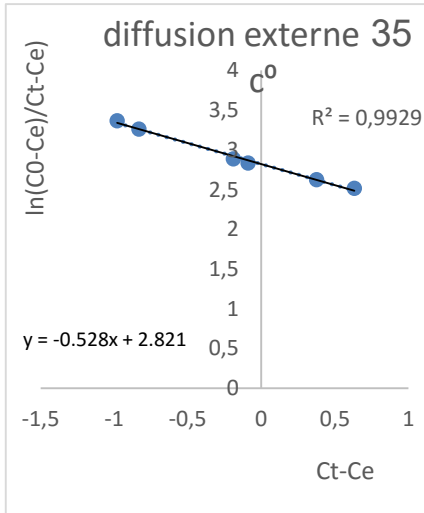
V: حجم المحلول .

عند التكامل :

$$\ln \left[\frac{(C_0 - ce)}{(C_t - ce)} \right] = k \left(\frac{a}{v} \right) (ct - ce)$$

جدول(12): نتائج نموذج الإنتشار الخارجي لـ BM على Mont-Na عند 25° و 35° و 45° درجة

45c°		35c°		25c°	
ln(C0-Ce)/(Ct-Ce)	Ct-Ce	ln(C0-Ce)/(Ct-Ce)	Ct-Ce	ln(C0-Ce)/(Ct-Ce)	Ct-Ce
3.05528747	-1.3216958	3.36900127	-0.9805158	4.49423627	0.55280923
2.96794481	-1.1720698	2.83794948	-0.0910727	4.50921937	0.54449667
2.62949181	-0.4987531	2.51964372	0.63211933	4.52443554	0.53618412
2.6945237	-0.6400665	3.26276986	-0.8308898	5.39257117	0.22363217
2.49288454	-0.1828761	2.88791881	-0.1908233		



الشكل(26): نموذج الإنتشار الخارجي لـ BM على Mont-Na عند 25 و 35 و 45 درجة

*نلاحظ أن هذه القيم جد دقيقة حيث R^2 مرتفع وبالتالي فإن إنتشار جسيمات الممتز تكون خارجيا.

الجدول(13): اعدادات النمذجة الحركية لامتزاز BM على طين Mont-Na

درجات الحرارة	النموذج الحركي للنظام الأول			النموذج الحركي للنظام الثاني PSO			النموذج الحركي للإنتشار داخل الجسيمات	
	R ²	K ₁ (min ⁻¹)	qe (ppm)	R ²	K ₁ (min ⁻¹)	qe (ppm)	R ²	Ki(mg.g ⁻¹ .√min)
25	0.087	0.05	0.680	0.999	0.039	1.538	0.728	0.192
35	0.573	0.474	103.64	0.955	0.191	2.801	0.879	0.368
45	0.824	0.076	2.052	0.975	0.052	3.533	0.879	0.368

نلاحظ من الجدول أن معامل الارتباط لنموذج الرتبة الأولى R² (0.087) أقل من معامل الارتباط لنموذج الرتبة الثانية R² (0.999), وهذا يدل على أن نموذج الرتبة الثانية أكثر ملائمة لوصف حركية إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين على سطح طين المونت موريلونيت المعالج حسب نظرية AZIZIAN (2004).

- و من خلال النتائج السابقة توصلنا إلى أن جرعة الطين الأنسب لمعالجة 100 مل من محلول أزرق الميثيلين هي 0.3 g.

- عملية الإمتزاز سريعة نسبيا حيث الوقت المناسب لذلك يكون في حدود 25 دقيقة .

- درجة الحرارة لا تؤثر في وقت الإمتزاز بل تساعد في زيادة كمية الإمتزاز أي كلما زادت درجة الحرارة زادت كمية الإمتزاز.

- كما توصلنا إلى أن التركيز عند الإمتزان Ceq الموافق ل 1.2 ppm في درجة حرارة 30° هو 0.98%.

خلاصة عامة

تهتم هذه المذكرة بدراسة مورد هام من الموارد الطبيعية ألا وهو الطين, حيث كانت دراستنا حول طريقة إستغلال الطين كمادة لتنقية المياه (مادة مازة) من الملوثات (صبغة أزرق الميثيلين). حيث ركزنا في هذه الدراسة على تأثير حركية عوامل معينة بشكل خاص, و المتمثلة في: تأثير كتلة (جرعة) الطين, تأثير وقت الإتصال و حركية الإمتزاز و تأثير درجة الحرارة في عملية إمتزاز أزرق الميثيلين على طين طبيعية معالجة (البنتونيت), و تم قياس الإمتصاصية بجهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis spectro photométre) و من خلال جميع النتائج التي تم الحصول عليها يمكننا إستخلاص مايلي :

- ✓ نموذج الرتبة الثانية أكثر ملائمة لوصف حركية إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين على سطح طين مونتوري لونييت المعالج حسب نظرية (AZIZIAN (2004).
- ✓ توصلنا إلى أن جرعة الطين الأنسب لمعالجة 100 مل من محلول أزرق الميثيلين هي 0.3 غ.
- ✓ عملية الإمتزاز سريعة نسبيا حيث الوقت المناسب لذلك في حدود 25 دقيقة.
- ✓ عند درجة حرارة C°30 درجة مئوية يحدث الإمتزاز، حيث أن التركيز عند الإمتزاز هو ppm1.2 الموافق لـ 0.98 %.
- ✓ كما توصلنا إلى أن درجة الحرارة لا تؤثر في وقت الإمتزاز بل تساعد في زيادة كميته, أي كلما زادت درجة الحرارة زادت كمية الإمتزاز.
- إن إستقراء كل ماتوصلنا إليه من نتائج يمكننا من معرفة و إستخلاص الشروط المثلى لإمتزاز صبغة أزرق الميثيلين على سطح الطين، وبالتالي يمكن إستغلاله للتخلص من ملوثات طبيعية أخرى ، ومن هذا المنطلق ينفتح أمامنا المجال نحو آفاق مستقبلية واعدة لإستغلال هذا المورد الطبيعي المهم.

الآفاق المستقبلية التوصيات:

- تطوير عمليات إستغلال الطين الطبيعي كونه موردا طبيعيا رخيص الثمن و متوفر و غير مكلف و له نتائج جيدة في إزالة الملوثات دون ضرر.
- تكثيف المصانع في معالجة الطين و إستغلاله مباشرة في إزالة أصباغ مياه المصانع.
- تحسين خصائص الطين و ذلك من خلال دراسة تغيير خصائصه الفيزيوكيميائية بواسطة تنشيطه بإستعمال مواد كيميائية مما يزيد في سطحه النوعي و بالتالي الزيادة في مردود الإمتزاز.

قائمة المراجع و المصادر

المراجع باللغة العربية:

- [1] د.نصر الحايك, مدخل إلى علم المياه (تلوث, معالجة, تحليل), من منشورات المعهد العالي للعلوم التطبيقية و التكنولوجيا, الجمهورية العربية السورية, 2017.
- [3] م.ن. سويلم, التلوث البيئي وسبل معالجته, الهيئة المصرية العامة للكتاب, القاهرة, 1999.
- [4] ز. اسماعيل حسن, التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الإمتزاز, جامعة القادسية-العراق, 2017.
- [6] هاني عبد القادر عمارة, الماء بين العلم و الإيمان, زهران للنشر, 2010.
- [7] ناصر عبد المولى, شوان البص, التكامل بين المجالس الشعبية المحلية و التنفيذية في مواجهة المشكلات البيئية, دار العلم و الإيمان, 2018.
- [8] ايمن وهداني, الأمن المائي, المنهل للنشر, 2015.
- [10] جورجى نسيم ماهر, تحليل و تقويم جودة المياه, دار نشأة المعارف جلال حزي و شركاه, ص 121, 2007.
- [11] الشرابي نجم الدين, هابيل منير, أبوليدة زياد, أساسيات الأحياء الدقيقة – الجزء العملي-, المطبعة الجديدة بدمشق, ص: 71-72, 1987.
- [12] ع.م. رمضان, خ.أ. الغنام و أ.ع. دنون, الكيمياء و التلوث الصناعي, مطبعة دار الحكمة للطباعة و النشر, الموصل, 1991.
- [13] مجلة جامعة الأنباء للعلوم الصرفة, المجلد الثالث, العدد الثالث, 2009.
- [14] م. حازم ناجي, دراسة إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين من محاليلها المائية باستعمال طين الأتبلغايت بطريقتي الدفعات و عمود الفصل, جامعة الكوفة, كلية العلوم, 1991.
- [15] الموسوعة العلمية المعرفة <http://www.marefa.org> في 2019/05/15
- [16] موقع موضوع <https://mawdoo3.com> في 2019/05/15

- [17] الوكالة الأمريكية للتنمية الدولية, أعمال تجميع و معالجة مياه و رواسب الصرف الصحي, برنامج أعداد المهندسين و الفنيين العاملين بمحطات الصرف الصحي, 2013.
- [26] بزيو حليلة, المساهمة في دراسة توضع الجرافين بتقنية الترسيب الكيميائي CVD, مذكرة ماستر, جامعة ورقلة, 2015.
- [30] ر.ك. يوسف, تحضير الفحم المنشط من تفاعل المخلفات النفطية الثقيلة مع الفضلات الصناعية الناتجة من تنقية كبريت المشراق, رسالة ماجستير, جامعة الموصل, 1988.
- [38] الشمري, رفاة حمد, دراسة ترموديناميكية لإمتزاز بعض الصبغات على بعض الأنسجة الصناعية و القطنية, أطروحة ماجستير, جامعة الكوفة, كلية التربية للبنات, ص: 66, 2006.
- [40] البرزنجي, كوثر أحمد, دراسة إستخدام بعض الأطيان العراقية كمواد مازة لمركبات دوائية من محاليلها المائية, رسالة ماجستير, التربية ابن الهيثم, جامعة بغداد, 2001.
- [45] م.د أطياف علي نجم, أنواع الأطيان, تقنيات الفخار قسم الفنون التشكيلية – فرع الخزف, 1-3, 2014.

المراجع باللغة الفرنسية:

- [2] E.A.AL-Hyali,O.M.Ramadahan and S.A.AL-Dobone, Effect of substituents type on the adsorption of aromatic carboxylic acid and their relation to concentration, temperature and pH, Raf.Jour.Sci,vol.16,No.3,pp 68-78,2005.
- [5] LANGEVIN,J;Lefelvre,R;Toutant,Histoires d'eaux tout ce que il faut savoir sur l'eau et l'hygiène publique.Edition berger,Montréal.ISBN 2-9214116-13-1,PP 157-159, 1997.
- [9] PENG,X.LUO,Rapid detection of shigella species in environmental sewage by in immuncapture PCR with universal primers.Journal of applied microbiology 68:pp 2580-2583,2000.
- [18] A.M.Samuel and B.L and Jerom,Fundamental of physical chemistry,1st edition,London,p:753,1974.
- [19] R.N.Shreve,J.A.Brink and B.Jr,Chemical Process Industries,4th ed,New York,pp:163-166,1976.
- [20] I.Safarik,K.Nymburska and M.Safarikova,Adsorption of water soluble organic dyes on magnetic charcoal,J.Chem.Tech.Biotechnol,69,1-4,1997.

- [21] S.D.Lambert,N.J.D.Graham and C.J.Sollars,Potential of inorganic adsorbents for dye adsorption and chemical regeneration,6th Intern.Conference on Environmental Science and Technology,Samos,Greece,30 August-2 september 1999.
- [22]A.I.Liapis and D.W.Rippin,chem.Eng,1978,33,593.
- [23] F.Daniels,J.W.Williams,P.Bender and R.A.Al berty,Experimental physical chemistry,Megraw-Hill,New York 1962.
- [24] N.I.Levine,physical chemistry,3rd edition,Megraw-Hill,Singapore 1988.
- [25] M.Djabbar,Argil de Maghnia: Purification et adsorption des polluants,thèse de Doctorat,Université d'Oran-Algérie,2014.
- [27] N.Yahiaoui,Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate calcium hydroxyapatite et charbon actif,Diplôme de Magister,Université Mouloud Mameeri Tizi ouzo-Algérie,2012.
- [28] T.O.Ryabukhova,S.Arzamaa,A.B.Okishevana and S.N.Konovalova,Adsorption of alcohol's from binary solution on activated carbons,Russian J.of physical chemistry,74,2,281-283,2000.
- [29] J.R.Brown and G.Deschenes,characterization of the gold complex adsorption on activated carbon from chloride,cyanide and thiourea solution,J.Fuel Processing Technology,86,67,79-87,1993.
- [31] S.Knaebel Kent,Adsorbent selection,Adsorption Research,Inc,Dublin,Ohio,43016,pp:1-23,2003.
- [32] F.H.Frimmel,Water chemistry at the EBI,Annual Report of the Water Chemistry Division,Engler-Bunte-Institute,pp:1-15,2000.
- [33] K.M.Banat,Principle of Clay Mineralogy,Baghdad University Press,Baghdad 1980.
- [34] R.E.Grim,Clay Mineralogy,2nd edition,McGraw-Hill,New York,p:31,1968.
- [35] M.Feldman and P.Desrochers,Research Universities and Local Economic Development:Lessons from the History of the Johns Hopkins,March 2003.
- [36] K.K.Sharma and L.K.Sharma,A Text Book of Physical Chemistry,8th edition,Vina Education,India 1986.
- [37] S.Brunauer and P.H.Emmett,J.Amer.Chem.Soc,66,309,1938.
- [39] P.Mavros,A.C.Danulidou,N.K.Lazaridis,and L.Stergiou,Color removal from aqueous solutions,PartI,Flotation,Environ,Technol,15,601-616,1994.
- [41] M.Thomas and P.Robert,J.Agr.Food Chem,13,334,1965.
- [42] T.Ouafa,Adsorption de certains micropolluants sur la montmorillonite de l'Ouest Algérien Sodique et intercalée,thèse de Doctorat,Université Badji Mokhtar-ANNABA-Algérie,2015.

- [43] M.Harrat, Contribution du procédé de fabrication de la céramique, Diplôme de Magister, Université Kasdi Merbah-Ouargla-Algérie, 2007.
- [44] M.B.Samia, Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums, thèse de Doctorat, Université Des Sciences et de la Technologie d'ORAN Mohamed Boudiaf-Algérie, p:8-9, 2015.
- [46] B.Yassine, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, thèse de Doctorat, Université Abdel Malek ESSAADI, P:34-41, 2016.
- [47] Y.Gerasimov, Physical Chemistry, Vol.1, Mir Publishers, Moscow 1974.
- [48] T.Daoud, Biosorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte << la Streptomyces rimosus >>, Diplôme de Magister, Ecole nationale Polytechnique El-Harrach-Alger, 2007.
- [49] G.Derafa, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: Application à l'adsorption des colorants cationiques, Diplôme de Magister, Université Farhat Abbas Sétif-Algérie, 2014.
- [50] F.Derroueche, Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales, Diplôme de Magister, Université M'Hamed bougara-Boumerdes-Algérie, 2006/2007.
- [51] N.Bouanimba, Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organique en solution, Diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine-Algérie, 2009.
- [52] Y.Arai; D.L.Sparks D.L; Soil.sci; 167(2002).
- [53] Guesmia Souad, Adsorption des colorants (bleu de Méthylène et chrom III) sur la Bentonite. Diplôme de Magister, Université Med Khaider Biskra, Collège des Sciences et technologies Département de chimie industrielle, juin 2015.
- [54] T.Furusawa, J.M.Smith, J.Industrial.Engineering.Chemical.Fundamental., 12(2)(1973), 197-203.
- [55] O.Bouras, T.Chami, M.Houari, H.Khalaf, J.Bollinger, M.Baudun; Environ.Technol, 23(2002), 405-411.
- [56] K.G.Tiller, L.H.Smith; J.Soilres., 28(1990), 1-26.
- [57] C.R.Dekimpe, M.R.Laverdiere, Y.A.Martel; J.Soil.Sci., 34(1979), 311-347.
- [58] J.R.Weber, J.C.Morris; J.Sanitary.Engineering.Division., 89(SA2)(1963), 31.

ملخص

في وقتنا الحالي أصبحت البيئة تعاني بشكل كبير من التلوث وهذا راجع إلى رمي نفايات المصانع بكميات كبيرة , التي تؤدي إلى أضرار صحية , حيث توجد العديد من طرق لمعالجة هذه النفايات مثل الإمتزاز على الفحم النشط الذي يعتبر من أهم المواد المستعملة لكنه ينتج عنه أحوال تعتبر بدورها تهديد للمحيط .

الطين هو أحد أهم الأنواع المستعملة في عملية الإمتزاز كونها إقتصادية وأقل تلويث وهي عبارة عن هيلوسيليكات لديها قدرة إمتزاز كبير تعود إلى مساحتها النوعية الكبيرة وشحنتها. في هذا العمل قمنا بدراسة إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين BM على طين معالج بالصوديوم, ويهدف هذا العمل إلى فهم ظاهرة إمتصاص الأصباغ بواسطة الطين وقد بينا أنه من الممكن تصنيع معقد غير عضوي إنطلاقاً من الطين الطبيعي, تحويل المونتموريلونيت الطبيعية يسمح لنا بتغيير خصائصها الفيزيوكيميائية مثل المساحة النوعية والمسامية إذ لاحظنا أن الطين المَحْوَلَة تكتسب مساحة كبيرة تسمح لها بتحسين قدرتها على الإمتزاز .

*بيّنت نتائج التجارب أنه :

✓ حركية إمتزاز صبغة الميثيلين BM تعتبر من الدرجة الثانية .

✓ حركية إمتزاز BM ذات إنتشار داخلي (داخل الجسيمات).

✓ كما بيّنت الدراسة الحرارية أن إمتزاز هذه الصبغة هو تفاعل ماص.

الكلمات المفتاحية: أزرق الميثيلين , الإمتزاز, المونتموريلونيت.

Résumé

Actuellement, l'environnement souffre énormément de pollution à cause du déversement des déchets des usines en grandes quantités provoquent des risques pour la santé. Il existe de nombreuses techniques de traitement de ces déchets comme l'adsorption sur le charbon actif considéré comme le produit le plus important utilisé mais qui engendre à son tour de la boue qui constitue elle-même une menace pour le milieu.

L'argile est l'un des produits les plus utilisés dans le processus d'adsorption étant économique et moins polluante. C'est un Hélosilicate ayant une grande capacité d'adsorption relevant de sa grande surface qualitative et sa charge.

Dans ce travail, nous avons étudié l'adsorption du colorant du bleu de méthylène BM sur l'argile traité par le sodium.

Ce travail vise à comprendre le phénomène de l'absorption des pigments au moyen de l'argile.

Nous avons démontré qu'il est possible de produire un composé non organique à partir de l'argile naturel. La transformation de la montmorillonite naturelle nous permet de changer ses caractéristiques physico-chimiques telles que la surface qualitative et poreuse. Nous avons constaté que l'argile modifiée possède une grande surface lui permettant d'améliorer sa capacité d'adsorption.

Les expériences nous ont permis d'obtenir les résultats suivants:

- Le mouvement d'adsorption du colorant de méthylène BM est du 2^{ème} degré.
- Le mouvement d'adsorption BM est de propagation interne (à l'intérieur des particules).
- L'étude thermique montré que l'adsorption de ce colorant est une interaction diffusante.

Les mots clés: bleu de méthylène, l'Adsorption, montmorillonite.

Summary

Nowadays the environment is suffering a lot from pollution, and this is due to throwing factory trash with a big amount, that leads to health problems, in which there are many ways to treat this trash like the absorption through the activated charcoal which is considered to be one of the most important substances used but this results in mud that is considered to be threat of the environment.

Clay is the most used one of the types in absorption for being economical and with less pollution, and it's like heliosilicate of big capacity of absorption and this is owing to its large qualitative area, and freight.

In this task, we have studied the absorbing the methylene blue dye BM through the clay treated by the sodium, and this task is aimed at understanding the phenomenon of absorbing dyes through clay. We have shown that it's possible to be a complex and non organic fabrication starting from the natural clay. Transforming the natural montmorillonite allows us to change its physico-chemical characteristics such as the spongy and qualitative area since we noticed that the transformed clay has a large area that enhances its ability to absorb.

The experiment results have shown that:

- The movement of absorbing the methylene dye BM is considered to second class.
- The movement of absorbing BM of internal extension (inside particles).
- As the thermal survey has shown that absorbing this dye is a diffusive reaction

Key words: Methylene blue, Adsorption, montmorillonite.