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

رقم الترتيب:.....

الرقم التسلسلي:.....

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي في الكيمياء

تخصص: **كيمياء عضوية**

إعداد الطالبتان:

حقيق نورة ، قدوري وحيدة

تحت عنوان:

إزالة الأصبغة الكاتيونية و الأنيونية من المحاليل المائية بواسطة الطين الطبيعي

نوقشت يوم:

2021/06/20

أمام اللجنة المكونة من:

د.ربيعي عبد الكريم	جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي	رئيسا
د.زواري رشيدة	جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي	مناقشا
د.عطية جمال	جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي	مؤطر

الموسم الجامعي: 2021/2020

إهداء

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة

سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم .

إلى الذي كان له الفضل في نجاحي هذا وكان سندي في مشواري الدراسي أطال الله في عمره

أبي العزيز

إلى التي جعل الله الجنة تحت أقدامها ، رمز المحبة والحنان التي حملتني وضحت من اجل تربيتي كانت دعوتها تساندني أطال الله في عمرها

أمي الغالية

إلى نفسي التي صمدت وثابرت طيلة هذه السنوات وخاصة الفترة الأخيرة

إلى اعز الناس عندي ، ومن عشت معهم حلاوة الأيام ومرارتها حفظكم الله ورعاكم

أخواتي وأختي الغالية

إلى حبايب عمتهم حفظهم الله ورعاهم ووفقهم إلى مراكز أعلى إن شاء الله

تقي الدين وضياء الدين

إلى نور القادم إلى العائلة بأذن الله إلى أجمل هدية وهبها الله لأختي الغالية

روح خالته

إلى من عشت معاهم أجمل الذكريات ومن شجعني على مواجهة الصعاب

صديقاتي

إلى شريكتي وزميلتي في هذا العمل المتواضع وفقكي الله

نورة حقيق

إلى كل من حملهم قلبي ولم يكتبهم قلمي .

إلى كل هؤلاء جميعا اهدي هذا العمل المتواضع

وحيدة

إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

الهي لا يطيب الليل الا بشكرك و لا يطيب النهار الا بطاعتك و لا تطيب الجنة الا برؤيتك

الله عز وجل

إلى من بلغ الرسالة و أدى الأمانة و نصح الامة الى نبي الرحمة و نور العالمين سيدنا

محمد صل الله عليه و سلم

إلى من تجرع الكاس فارغا لتسقينني قطرة حب ، إلى من رحلت دون أن تشاركني فرحتي ، إلى من فارقتني ومضت و سكنت جوار ربها و توسدت الثرى ،إلى روح قلبي

امي الغالية رحمها الله

إلى من حصد الاشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم الى مدرستي الأولى في الحياة الى من احمل اسمه بكل افتخار

أبي العزيز

اطال الله في عمرك و متعك بالصحة و العافية و أتمنى له الشفاء

إلى القلب الطاهر و النفس البريئة

زوجة أبي

إلي من تقاسمت معهم شطر الحياة بحلوها ومرها، وترعرعت معهم وتنفست عشقهم

إخوتي وأخواتي.

إلى أخوالي و خالتي و أعمامي و أبنائهم و بناتهم كل واحد باسمه .

إلى الاخوات التي لم تلدهم أمي إلى من كانوا معي على طريق النجاح و الخير

صديقاتي

و أخص بالذكر صديقتي و شريكتي التي تقاسمت معها هذا العمل المتواضع

قدوري وحيدة

إلى من علموني حروفا من ذهب و كلمات من درر و عبارات من اسمى و أجلى عبارات في العلم

أساتذتي الكرام

نورة

شكر وعرفان

قال تعالى: أعوذ بالله من الشيطان الرجيم

"الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي هَدَانَا لِهَذَا وَمَا كُنَّا لِنَهْتَدِيَ لَوْلَا أَنْ هَدَانَا اللَّهُ"

سورة الأعراف الآية 43

أشكر الله أولا وآخرا على أن هداني وأعانني على إنجاز هذا العمل المتواضع وأرجو أن يجعله شمعة تنير ظلمات المكتبات العربية.

"من لم يشكر الناس لم يشكر لله"

ولذلك وجب عليا أن أشكر من علمني أولى حروفي وأعانني في بداية طريقي، إلى والديَّ العزيزين أعانني الله على بركما وطاعتكما.

كما لا يسعني إلا وأن أشكر أستاذي الغالي والعزيز "عطية جمال" الذي تعب معي في إنجاز هذا العمل ولم يبخل على بعلمه ووقته ومجهوده جعلها الله في ميزان حسناته.

كما أتوجه بكل عبارات الشكر والامتنان إلى المخبريات كنزه، منى، حفيظة ، كريمة.

كما نتقدم بجزيل الشكر و التقدير للأساتذة الأفاضل الذين سعدون في هذا العمل حميدي عبد الرزاق ، رغيوه عبدالله ، مسعي عون أسماء. الذين لم يبخلوا علينا أبدا بتوجهاتهم و نصائحهم المفيدة طيلة فترة إجراء التجارب في مخبر الجامعة.

وفي الأخير أشكر أعضاء لجنة المناقشة على الاثراءات القيمة لهذه المذكرة

ملخص

الهدف من هذا العمل هو معالجة بواسطة الطين لمنطقة الجلفة باعتباره مادة طبيعية اكثر وفرة ذات تكلفة منخفضة لإزالة الملوثات من المحاليل المائية باستخدام عملية الامتزاز . وكبداية تمت تنقية وفصل الطين للحصول على المعادن الطينية ذات قطر اقل من 2µm، لتتم دراسة الخصائص الفيزوكيميائية للطين بدراسة التحاليل IR،DRX،MAB، وتمت دراسة امكانية امتزاز الطين للصبغة الكاتيونية (ازرق المثيلين) والانيونية (احمر الكونغو) كملوثات في المحاليل المائية وكذلك تم الاعتماد على نمذجة استجابة الاسطح (RSM) تحت تغير العوامل التالية: التركيز ، درجة الحرارة وكما تم تحديد العوامل الديناميكية الحرارية مثل ΔG ، ΔH، ΔS و حركية الامتزاز .

الكلمات المفتاحية : الطين ، الخام ، الامتزاز ، أزرق الميثيلين ، أحمر الكونغو.

Résumé

L'objectif de ce travail est de traiter l'élimination des polluants des solutions aqueuses par le procédé d'adsorption en utilisant l'argile de la région de Djelfa comme matériau naturel plus abondant et à faible coût.. Dans un premier temps, l'argile a été purifiée et séparée pour obtenir des minéraux argileux d'un diamètre inférieur à 2µm‹ pour étudier les propriétés physico-chimiques de l'argile en étulisant les analyses IR‹ DRX‹ MEB‹ La possibilité d'adsorption par l'argile d'un colorant cationique (bleu de méthylène) et un autre anionique (rouge du Congo) en tant que polluants dans des solutions aqueuses a étéétudiée.. La dépendance à la modélisation de la réponse de surface (RSM) sous le changement des facteurs suivants : concentration, température et facteurs thermodynamiques tels que ΔG, ΔH ΔS et la cinétique d'adsorption ont été déterminées.

Mots clés : argile‹ minerai‹ adsorption‹ bleu de méthylène‹ rouge Congo.

قائمة الأشكال

الشكل I-1 : التصنيف العالمي لحجم المواد المكونة للتربة 5

الشكل I-2 : طبقة رباعية السطوح 5

الشكل I-3 : طبقة ثمانية الوجوه 6

الشكل I-4 :هيكل معدني من نوع 1/1:حالة الكاولينيت 7

الشكل I-5 : هيكل من نوع المعدني 1/2 8

الشكل II -1: مخطط يوضح الامتزاز الفيزيائي 9

الشكل II 2-: مخطط يوضح الامتزاز الكيميائي 9

الشكل II - 3: رسم تخطيطي يوضح آلية الامتزاز 11

الشكل II- 4:تصنيف ايزوتيرم الامتزاز 12

الشكل II-5 : امتزاز أحادي الطبقة 13

الشكل II -6: منحى للنموذج فريندليش كمية الممتزة بدلالة التركيز عند الاتزان 14

الشكل II -1 مخطط يوضح تصنيف الأصباغ حسب شحنة الأيون 23

الشكل III-1: الموقع الجغرافي على GPS ولاية الجلفة 27

الشكل III-2:خطوات المرحلة الاولى للتصفية الطين 28

الشكل III-3:خطوات المرحلة الثانية للتصفية الطين 30

الشكل III- 4:الاشعة السينية 31

الشكلIII- 5 :تمثيل تخطيطي لتفاعل بين الحزمة الالكترونية الواردة و سطح العينة 31

الشكل III-6: رسم تخطيطي لمطياف الأشعة تحت الحمراء 32

الشكل III-7:محاليل مختلفة درجة الحموضة 33

الشكل III-8 صورة تعبيرية لمحلول الأم لأزرق المثيلين 34

الشكل III-9: تجارب الاحتبار الابتدائي لصبغة MB 35

الشكل IV-1: مخطط حيود الاشعة السينية للطين المدروس 40

الشكل IV-2: طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء لعينة الطين المدروس 40

الشكل IV-3: طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء لعينة الطين بعد الامتزاز لصبغة MB 41

الشكل IV-4: طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء للعينة الطين قبل الامتزاز لصبغة CR 41

الشكل IV-5 :صورة بالماسح الالكتروني للطين الخام (A)والطين الخام بعد امتزاز مع صبغة ازرق الميثلين(B) 42

الشكل IV-6 :صورة بالماسح الالكتروني للطين الخام (A) والطين الخام بعد امتزاز مع صبغة احمر الكونغو (C) 42

الشكل IV-7: رسم طيف EDS للطين المدروس 43
الشكل IV-8: منحنى pH_{pzc} 43
الشكل IV-9: منحنى المواقع الفعالة للطين المدروس 44
الشكل IV- 10: منحنى طيف الامتصاص لصبغة MB 45
الشكل IV-11: منحنى طيف الامتصاص لصبغة CR 45
الشكل IV-12:منحي الشاهد لصبغة ازرق الميثلين 46
الشكل IV-13:منحي الشاهد لصبغة احمر الكونغو 46
الشكل IV-14: منحنى لونجمير وفرندليش وتيمكن لأزرق ميثلين 47
الشكل IV-15: منحنى لونجمير وفرندليش وتيمكن لأحمر كونغو 47
الشكل IV-16: ترموديناميكية الامتزاز ازرق المثيلين 49
الشكل IV-17: ترموديناميكية الامتزاز احمر الكونغو 50

قائمة الجداول

جدول I -1 : الفرق بين الامتزاز فزيائي وكيميائي 10

الجدول II -1 تصنيف الكيميائي للأصباغ 22

جدول III-1: الخصائص الكيميائية و الفيزيائية لصبغة أزرق المثلين 33

الجدول III-2: الشروط الحدية لنمذجة السطوح..... 36

جدول III-3: الخصائص الكيميائية و الفيزيائية لصبغة احمر الكونغو..... 37

الجدول IV-1 تحليل نتائج طيف الاشعة تحت الحمراء للطين 41

جدول IV-2: نسب العناصر الكيميائية للعينة بواسطة EDS..... 43

الشكل IV-9: منحنى المواقع الفعالة للطين المدروس 44

الجدول IV-3:قيم المنحنى الشاهد لصبغة MB..... 45

الجدولIV-4: قيم المنحنى الشاهد لصبغة CR..... 46

الجدول IV-5 : ايزوتيرم الامتزاز لصبغة (MB,CR)..... 48

الجدول IV- 6:حركية الامتزاز لصبغة ازرق الميثلين 48

الجدول IV-7 : حركية الامتزاز لصبغة احمر الكونغو..... 49

الجدولIV-8:العوامل الترموديناميكيةلإمتزاز الأصباغ عند درجات حرارة مختلفة 50

قائمة الرموز

الرمز	مصطلح باللغة الأجنبية	مصطلح باللغة العربية
MB	Bleu de methylene	أزرق الميثيلين
CR	Rouge Congo	أحمر الكونغو
(T)	Tétraédrique	طبقات رباعي السطوح
(O)	Octaédrique	طبقات ثماني السطوح
T-O	Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique	صفيحة مكونة من طبقة رباعية السطوح و اخرى ثمانية السطوح
T-O-T	Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique	صفيحة مكون من طبقتين رباعيات السطوح تتوسطها طبقة ثماني السطوح
T-O-T-O	Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T/O/T et de couches octaédrique inter foliaires	صفيحة مكونة من طبقتين رباعيات السطوح بينهما طبقة من ثمانية السطوح و أخرى تحتهما
ΔG	variable d'énergie libre standard de Gibbs	التغير في الطاقة الحرة لجيبس
ΔS	Entropie	التغير في الأنتروبي
ΔH	Enthalpie	التغير في المحتوي الحراري
q_e	quantité adsorbée en équilibre	كمية المادة الممتزة(mg/ g)
k_L	la constate de Langmuir liées à l'adsorption	ثابت التوازن لLangmuir التجريبي
Q_{max}	quantité maximale adsorbée	سعة الامتزاز العظمى (mg/ g)
K_f	la constante de Freundlich liée à l'adsorption	ثابت Freundlich
K_1	constantes de vitesse d'adsorption premier ordre le pseudo pour premier ordre	ثابت السرعة لحركية الرتبة شبه الأولى (min^{-1})
k_2	constantes de vitesse d'adsorption premier ordre le pseudo pour second ordre	ثابت السرعة لحركية الرتبة شبه الثانية $(g.mg^{-1}.min^{-1})$
Rpm	Unité de mesure*rotation par minute	وحدة قياس *دو*رة في دقيقة
RSM	Respomse surface methodology	استجابة نمذجة السطوح
DRX	Diffraction des Rayons X	حيود الاشعة السينية
MEB	Microscope Electronique à Balayage	الماسح الضوئي MEB
IFTR	Infarouge à Transformation Fourier	مطيافية الاشعة تحت الحمراء
PAHs	Hydrocarbures aromatiques polycycliques	الهيدروكربوناتالعطريةمتعددة الحلقات

الفهرس

شكر وعرفان.....I

ملخص II

قائمة الجداول VI

قائمة الرموز VII

الفهرس.....I

المقدمة: 1

الجزء النظري

الفصل الأول: عموميات حول الامتزاز و الطين

I-1 مقدمة: 5

I-2 بنية الطين..... 5

I-3 تصنيف المعادن الطينية : 6

I- 3-1 المعادن 1/1 T-O حالة الكاولين :..... 6

I-3- 2 المعادن T-O-T : حالة illite : 7

I-3-3 المعادن T-O-T-O: حالة الكلوريت :..... 8

I-4 خصائص معادن الطينية : 8

I-5 الامتزاز 8

I-6 تعريف الامتزاز : 8

I- 7أنواع الامتزاز: 9

I-8 العوامل المؤثرة على ظاهرة الامتزاز : 10

I- 8-1 طبيعة الماز : 10

I -8- 2 تأثير الممتز: 10

I -8- 3 أبعاد المسامات :..... 10

I-8- 4 السطح النوعي :..... 10

I-12 حركية الامتزاز :..... 15

I -12-1 نموذج الحركي لشبه الرتبة الاولى :..... 15

I-12-2 نموذج الحركي لشبه الدرجة الثانية : 15

I- 13 دراسة الترموديناميكية الامتزاز : 15

الفصل الثاني: عموميات حول الملوثات والأصباغ

II-1 مقدمة 18
II-2 تعريف التلوث 18
II- 3 تعريف التلوث المياه 18
II- 4 أنواع تلوث المياه 18
II-5 مصادر تلوث المياه 21
II- 6 طرق المعالجة المياه 21
II-7 تعريف الاصباغ 21
II- 8 تصنيف الاصباغ 21
II-9 أثار سميتها 23
II-10النمذجة بإستعمال منهجية استجابة الأسطح (RSM) 23
مراحل النمذجة: 24

الجزء العملي

الفصل الثالث: الأجهزة والطرق

III-1 تمهيد 27
III-2 وصف منطقة العينة المدروسة: 27
III-3 تحضير الطين المدروس 27
III-3-1الأجهزة والمواد المستعملة : 28
III-3-2 طريقة العمل : 28
III-4 الخصائص الفيزيوكيميائية للطين : 30
III-4-1حيود الاشعة السينية DRX : 30
III-4-2 الماسح الضوئيMEB : 31
III-4-3 مطيافية الاشعة تحت الحمراء IR 32
III-4- 4 دراسة خصائص الشحنة والمواقع الفعالة للطين : 32
III-5: الامتزاز 33
III-5-1: امتزاز صبغة ازرق المثيلين : 33
III-6 إختبار الإبتدائي 35
III-7نمذجة النتائج بواسطة برنامج RSM : 36
III-8 دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز: 36
III-8-1 تأثير التركيز الابتدائي على امتزاز صبغة ازرق الميثلين: 37

III-8-2 تأثير درجة الحرارة : 37
III-9: امتزاز لصبغة احمر الكونغو : 37
III-10 دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز: 38
III-10-1 تأثير التركيز الابتدائي على امتزاز صبغة احمر الكونغو: 38
III-10-2تاثير درجة الحرارة : 38

الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

IV-1 مقدمة 40
IV-2 خصائص الطين : 40
IV-2-1 تحليل بواسطة الاشعة السينية (DRX) 40
IV-2-2 التحليل بواسطة الاشعة تحت الحمراء (IFTR) 40
IV-2-3التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (MEB/EDS) 42
IV-3 دراسة شحنة سطح الطين ومواقع الفعالة: 43
IV-3-1 دراسة شحنة سطح الطين 43
IV-3-2 تحديد المواقع الفعالة للطين المدروس: 44
IV-4 الامتزاز 44
IV-4-1 تحديد طول الموجة الاعظمي لكل من الاصباغ : 44
IV-4-2 منحنى الشاهد الأصباغ المدروسة: 45
IV-5 دراسة ايزوتيرم الامتزاز : 47
IV-6 حركية الامتزاز : 48
IV-7 دراسة الترموديناميكية الامتزاز : 49
الخاتمة : 52
الملاحق 53
المراجع: 62

المقدمـــة

المقدمة:

البيئة موطن الحياة فإن أول ما يجب تحقيقه هو الحفاظ على البيئة من التلوث ، الذي يعد من اكبر المشاكل التي يواجهها العالم وأكثر انتشارا بسبب التقدم التكنولوجي والصناعي والزراعي ، ويعتبر تلوث المياه من أهم المشاكل البيئية ، إن للماء أهمية كبيرة في حياتنا اليومية إذا يكمن فيه سر الحياة ، فقد شهدت في الآونة الأخيرة مصادر المياه تدهورا كبيرا نتيجة لتصريف الآلاف من المركبات الكيميائية يوميا وبشكل مباشر او غير مباشر فيها دون أي معالجة ، وهناك عدة أنواع لتلوث المياه منها التلوث الكيميائي ، العضوي ،الإشعاعي ، الحراري .

تعتبر الأصباغ من بين المواد العضوية الملوثة للمصادر المائية ويعود ذلك إلى أهميتها الكبيرة واستخداماتها الواسعة في الصناعات كصناعة النسيج و الجلود و مستحضرات التجميل و الورق و الطباعة و البلاستيك، وينتج عن هذه الأصباغ ما يقارب 10-15% من النفيات المطروحة حول العالم و التي تؤثر كونها تمنع نفاذ أشعة الشمس خلال المياه و كذلك تخفض عملية التركيب الضوئي ، و قد تزايد الاهتمام بإزالتها بعد إدراك أن الكثير من المواد الأولية المستخدمة في تحضير هذه الأصباغ هي أصلا من العوامل المسببة للأمراض السرطانية ،لذلك يفضل إزالتها قبل طرحها في البيئة لسميتها و تأثيراتها طويلة الأمد على البيئة و الإنسان .[1،2،3]

عملية الامتزاز تعد بديلا أفضل في معالجة تلوث المياه بسبب السهولة و البساطة ، فإن المادة الممتزة أكثر شيوعا هي الكربون المنشط و يستخدم عادة لإزالة الملوثات المختلفة مثل الاصباغ و المعادن الثقيلة و هذا ما يجعل إستخدامه على النطاق الواسع في معالجة التلوث المياه .

الطين مادة طبيعية متواجدة بكثرة ويعد كممتزات للمعالجة المياه وذلك راجع لتكلفة المنخفظة وكفاءة العالية ، و بالرغم من صغر جسيماته فإن لديه مساحة سطح كبيرة وقدرته على الامتزاز ، من هنا اتضح أن للطين أهمية بالغة في الحفاظ على الثروة الثمينة التي هي أساس الحياة وهي المياه.[4، 5، 6]

تم الاعتماد في هذه الدراسة على ازالة الاصبغة الكاتيونية والانيونية من المحاليل المائية بواسطة الطين الطبيعي بعملية إمتزاز، حيث اجريت الدراسة التجريبية لأغراض التالية :

تحديد الظروف المثلى الامتزاز الصبغتين (ازرق المثيلين ، احمر الكونغو) في المحاليل المائية بالطين للحصول على أفضل مردود .

وللخروج عن الدراسة الكلاسيكية ومواكبة الأبحاث الحالية .تم الاعتماد على النمذجة الرياضية الإحصائية باستعمال طريقة استجابة الأسطح (RSM)

وتنقسم هذه المذكرة إلى قسمين جزء نظري وجزء عملي

جزء النظري يتكون من فصلين :

فصل الاول : تم تطرق فيه الى عموميات حول الامتزاز والطين .

فصل الثاني :ذكر فيه الملوثات والأصباغ.

جزء العملي ينقسم إلى فصلين :

فصل الثالث : يشمل الأجهزة وطرق التي تم استخدمها في هذا العمل .

فصل الرابع : يشمل معالجة النتائج ومناقشتها وفي أخير خاتمة للبحث .

الجزء النظري

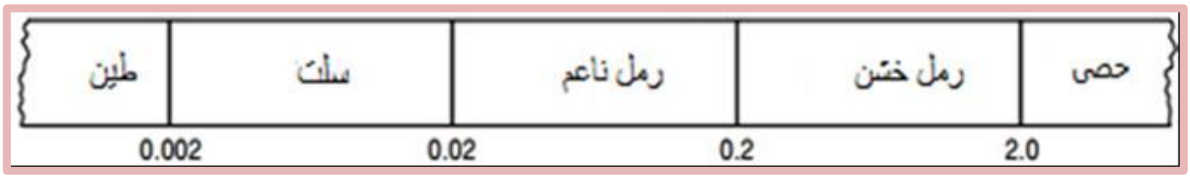
الفصل الأول

عموميات حول الامتزاز و الطين

I-1 مقدمة:

عموما ينتج الطين بشكل أساسي عن طريق تغير الصخور [7]، وهو يعتبر كأحد مكونات التربة الرئيسية ويصنف بأنه أصغر شيء في التربة [8] ويعرف الطين بأنه تربة رغوة ناعمة تحتوي على مجموعة من الجزيئات الدقيقة (قطرها أقل من 2µm). ناتجة عن أليات التفكك الكيميائي والميكانيكي للصخرة، تنتمي هذه المعادن الطينية أساسا إلى مجموعة الفيلوسيليكات . [9]

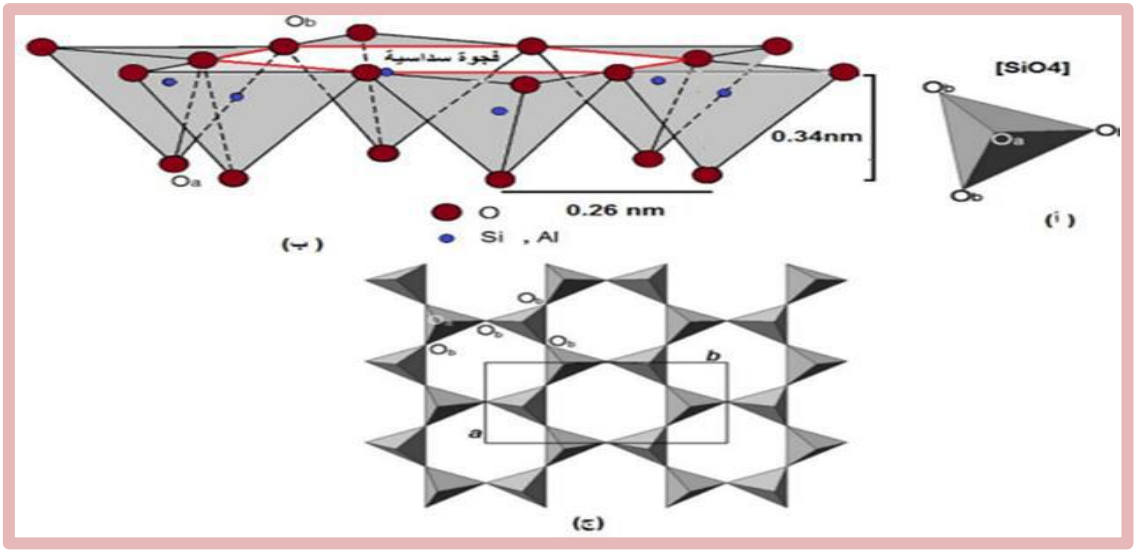
ينتج الطين من تحلل وتفتت الصخور الأم حيث يحدث لها تحلل فيزيائي(ميكانيكي) كنتيجة لتغير درجة الحرارة (تمدد وتقلص) ، تتحول الصخور الكبيرة إلى فتات صغير جدا ويمكن أن يكون أيضا تحلل كيميائي الذي يشمل انحلال وأكسدة والتحلل المائي نتيجة للتلامس الصخور بماء الحامضي ، بإضافة إلى عمليات أخرى مثل : التعرية ، النقل والانجراف . [10]



الشكل I-1 :التصنيف العالمي لحجم المواد المكونة للتربة

I-2 بنية الطين

تتكون جزيئات الطين من مجموعات من الصفائح التي تتكون من وحدتين أساسيتين ويتم تشكيل هذه الصفائح من خلال تراكب طبقات رباعية السطوح وثمانية السطوح .[11]

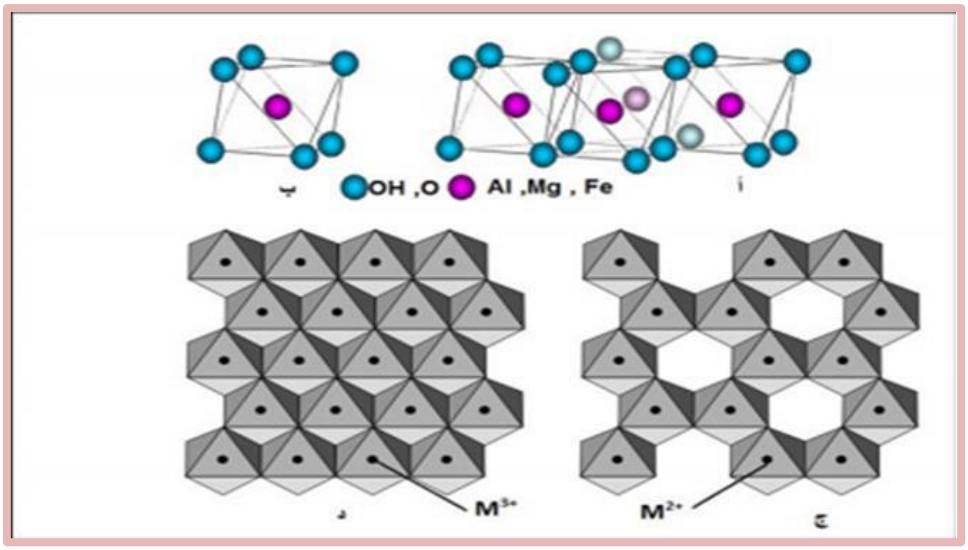


الشكل I-2 : طبقة رباعية السطوح[12]

(أ الشكل I-2) تمثل طبقة رباعية

(ب الشكل I-2) صفيحة الرباعية الطبقة

(ج الشكل I-2) مجسم رأسي للصفيحة رباعية الطبقة



الشكلI-3 : طبقة ثمانية الوجوه

(أ الشكلI-3) صفيحة الطبقة الثمانية

(ب الشكلI-3) الطبقة الثمانية

(ج الشكلI-3)صفيحة ثنائية الطبقة الثمانية

(د الشكلI-3)صفيحة ثلاثية الطبقة الثمانية

I-3 تصنيف المعادن الطينية :

I- 3-1 المعادن 1/1 T-O حالة الكاولين :

لا تزال المعادن 1/1 مذكورة على شكل T-O لانها تتكون من صفائح تشتمل على طبقة رباعي السطوح (T) المتجاورة مع طبقة ثماني السطوح(O) (**الشكلI-3**)

يتكون النموذج الاولي بسمك يترواح بين A° 7.1 و 7.4 ،عن طريق تراكب 3 مستويات أنيونية X وY و Z و مستويين كاتيونيين وفقا الترتيب التالي :

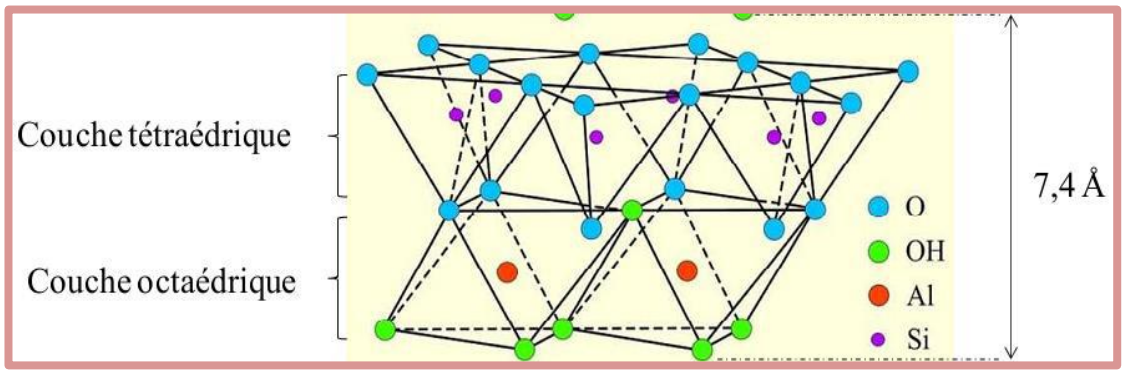
-مستوي X:من ذرات الاكسجين الذي يشكل قاعدة رباعي الاسطح $(Si O_4)_4$.

-مستوي ذرات السيليكون.

-مستوي Y:و هو ناتج من دمج ذرات الاكسجين ومجموعات الهيدروكسيل (الهيدوكسيل الداخلي) المشتركة في طبقات رباعي السطوح و ثماني السطوح.

-مستوي من ذرات الالومنيوم.

-مستوي Z: مدمجة من مجموعات الهيدروكسيد (الهيدروكسيد الخارجي).

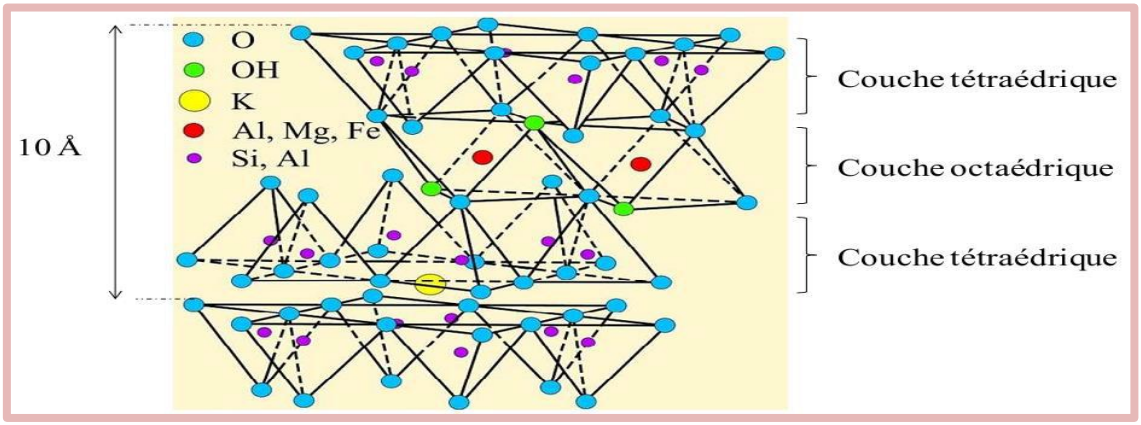


الشكلI-4 :هيكل معدني من نوع 1/1:حالة الكاولينيت**[13]**

I-3- 2 المعادن T-O-T :حالة illite :

تسمي المعادن من نوع 1/2 أيضا معادن **T-O-T** لان طبقاتها تتكون من طبقتين من رباعي السطوح ، تحاط بطبقة ثماني السطوح كل رباعي السطوح تشكل طبقة ثلاثية تتكون من حلقات سداسية الشكل ، ومن 6 رباعيات لكل منها ثلاثة قواسم مشتركة مع رباعي الاسطح المجاورة، ترتبط ذرة الاكسجين 4 لكل رباعي السطوح بكاتيون لطبقة ثماني الاسطح ، كل ثماني الاسطح يتكون من 4 ذرات أكسجين قمميه، ومجموعتين من هيدروكسيل . **[14]**

في معادن 1/2 ، غالبا ما لوحظ بدائل موجبة وانها تتوافق مع استبدال Si^{4+} بواسطة Al^{3+} و /او Fe^{3+} في طبقات رباعي السطوح ، اومن Al^{3+} بواسطةMn^{2+} او Fe^{2+} او Mg^{2+} في طبقات ثماني السطوح . ربما استبدال Li^{+} ل Mg^{2+} او Fe^{2+} في مواقع ثماني السطح تولد هذه البدائل فائضا من شحن يعوضه تقاطع الكاتيونات (K^{+} اوCa^{2+} او Na^{+})في الفضاءالبيني.اعتمادا على درجة الاستبدال في الطبقات المختلفة ، يمكن التمييز بين العائلات المختلفة للفيلوسيليكات من النوع 1/2 ، و بالتالي فإن الاليت يختلف عن المسكوفيت الميثالي عن طريق استبدال اقل في المواقع رباعي السطوح ، و وجود اكبر في الفضاء البيني من المغنيسنوم و الماء و المحتوي اقل من الكاتيوناتK^{+}.في غياب الاستبدال الكاتيوني ، يكون فائض الشحن صفرا و لا يوجد الكاتيون في الفضاء البيني . المسافة القاعدية هي الحد الادني بين 0.91 و 0.94 نانو متر .عندما يكون فائض في الشحن هو الحد الأقصي ، لا يتم ترتيب الكاتيونات و تختلف المسافة القاعدية 0.96 الي 1.01نانومتر. يتم تعويض الفائض المتوسط بواسطة الكاتيونات البينية .في هذه الحالة تكون المسافة القاعدية دالة على الشحنة و عدد جزيئات الماء المرتبطة بكل من هذه الكاتيونات .**[15]**



الشكلI-5 : هيكل من نوع المعدني 1/2

I-3-3 المعادن T-O-T-O: حالة الكلوريت :

هذا النموذج البياني ناتج من التموضع المنتظم للصفائح المتشكلة من ترابط طبقتي رباعي الوجوه مع طبقتي ثماني الوجوه ، حيث أحداهما تحتوي على ذرات من الألومنيوم و /أو المغنيزيوم تسبح في الفراغ ذات مسافة أساسية قدرها (1.4nm) . **[16]**

I-4 خصائص معادن الطينية :

- ✓ للمعادن الطينية خصائص خاصة جدا ويعود ذلك إلى الحجم الصغير التي تتمتع بـه ، وهيكل الجسيمات المتميز وشحنتها السالبة.
- ✓ تنقية المياه عن طريق الامتزاز .
- ✓ تبادل الكتيونات .
- ✓ الشكل والسطح النوعي .
- ✓ وفرته في طبيعة.**[17]**

I-5 الامتزاز

الامتزاز يعتبر أداة مفيدة لتنقية و فصل اي مادة غير مرغوب فيها ، حيث يطبق في الصناعات المختلفة (البيترولية ، الكيميائية ، الدوائية) و تساهم في حل مشكل التلوث بيما في ذلك المياه .

I-6 تعريف الامتزاز :

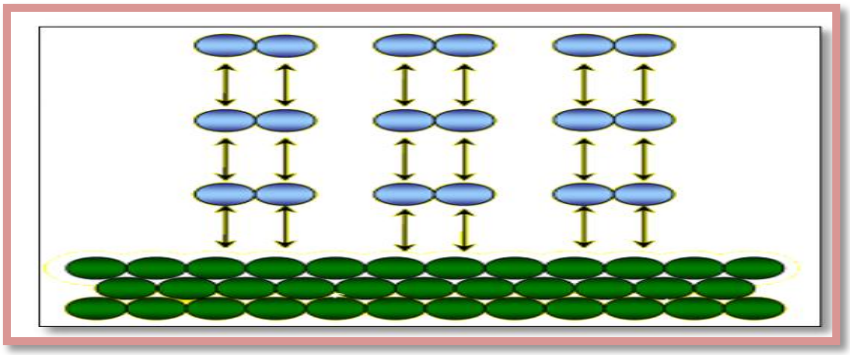
الامتزاز هو ظاهرة فيزيوكيميائية سطحية تلقائية للتكثيف وتجمع جزيئات او ذرات مادة معينة وتحدث عموما للمواد سائلة او غازية**[18]**والتي تكون في احتكاك مع مادة الصلبة وتسمى المادة التي يحدث لها الامتزاز على السطح بالممتز (Adsorbat) ويسمى السطح الذي يتم عليها الامتزاز بالماز (Adsorbent) **[19]**.

I-7أنواع الامتزاز:

ويتم تصنيف الامتزاز بالاعتماد على نوع وطبيعة القوى التي تربط جزيئات او ذرات المادة الممتزة بالسطح الصلب**[20]**سواء كانت هذه القوى روابط ضعيفة مثل فاندرفالس أو قوية كالروابط الكيميائية فضلا عن طبيعة النشاط الالكتروني للسطح ، وعليه يمكن تصنيفه إلى نوعين: **[21]**

- ✓ **الإمتزاز الفيزيائي**

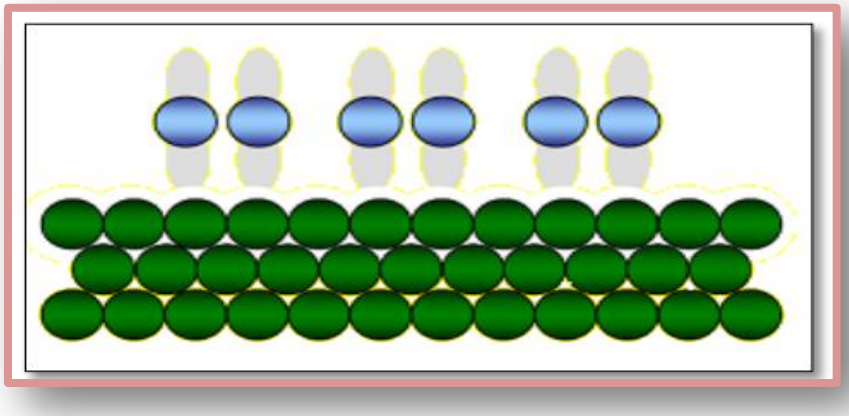
يعرف الإمتزاز الفيزيائي بالامتزاز الطبيعي او فالندرفالس (vanderwaals) **[22]**وهو عبارة عن قوى تجاذب طبيعية تحدث بين السطح الماز والذي يكون خاملا بسبب التشبع الالكتروني لذراته **[23]**



الشكلI-6:مخطط يوضح الامتزاز الفيزيائي**[24]**

- ✓ **الإمتزاز الكيميائي**

يعرف بالإمتزاز النشط ويحدث على السطوح النشطة غير المشبعة الكترونيا، وينتج **[25]**عن قوى الربط الكيميائي (اكبر من قوى فالندرفالس) يمكن ان تكون روابط تساهمية أيونية**[26]**



الشكلI -7:مخطط يوضح الامتزاز الكيميائي**[21]**

يمكن التمييز بين نوعي الامتزاز باستخدام العديد من المعايير المبينة بالجدول:

جدول I -1 : الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي

الخصائص	الامتزاز الفيزيائي	الامتزاز الكيميائي
نوع الروابط	روابط فاندلفالس	روابط كيميائية
درجة الحرارة عملية	ضعيفة نسبيا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة	مرتفعة مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة
الحركية	سريع	بطئ جدا
حرارة الامتزاز	اقل من 10 Kcal/mol	اكثر من 10 Kcal/mol
الطاقة المطبقة	ضعيفة	مرتفعة جدا
عدد الطبقات المتشكلة	تتكون عدة طبقات على السطح	تتكون طبقة واحدة على السطح
خصوصية	عملية انتقائية	عملية غير انتقائية
الانتزاز	ضعيف	صعب **[27]**

I-8العوامل المؤثرة على ظاهرة الامتزاز:

I- 8-1 طبيعة الماز:حيث تم تصنيف الماز كالتالي:

- **ماز قطبي :**حيث ترتبط الكاتيونيات أو الانيونيات حسب شحنة سطح المازمثل الطين يمتز الالكتروليتات.**[28]**
- **ماز غير قطبي:**لديه الفة كبيرة اتجاه المركبات غير القطبية مثل كربون. **[29]**

I-8-2 تأثيرالممتز:المواد الصلبة القطبية تمتز افضل من الاجسام القطبية الأخرى اما الصلب الغير القطبي يمتز افضل من مركبات غير قطبية حيث الفة مواد تزاد وفقا لكتلة الممتز.**[30]**

I -8- 3 أبعاد المسامات :

أبعاد الجسيمات المنحلة تستطيع ان تتغير في حدود واسعة مقارنة بالجسيمات الغازية حيث بعد مسامات مهم اثناء امتزاز الأجسام المنحلة مقارنة بالغازية.**[31]**

I-8- 4 السطح النوعي :

حركة الامتزاز تتعلق ببعد السطح الخارجي للجسيمات ،وهذا السطح النوعي الخارجي يمثل الجزء الصغير من السطح الكلي للامتزاز.**[32]**

I-8-5 درجة حرارة :

تؤثر درجة الحرارة على الامتزاز بعمليتين عملية الامتزاز باعثة للحرارة أي عند زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى نقصان كمية الامتزاز بسبب الطاقة الحركية للجزيئات الممتزة**[33]**أما ماصة للحرارة هي عند زيادة درجة حرارة يتبعها زيادة الامتزاز بحيث يكون الامتزاز كيميائي أما في نقصان درجة الحرارة يكون الامتزاز فيزيائي .**[34]**

I-8-6 درجة الحموضة pH

درجة الحموضة لها تأثير كبير على خصائص الامتزاز أي عندما تكون درجة حموضة اقل تعطي افضل نتائج وهذه الخاصية تنطبق على المواد الحمضية.**[35]**

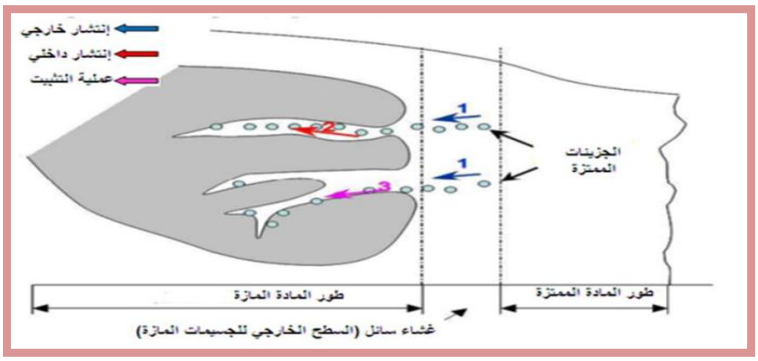
I -8-7 سرعة الرج :

تساهم سرعة الرج في توزيع المادة الممتزة على سطح الماز حيث تعتبر سرعة الرج عامل مهم في عملية الامتزاز.**[36]**

I-9 الية الامتزاز :

الامتزاز هو عملية تمت دراستها على نطاق الواسع لإزالة الأصبغة كما لديها تطبيقات واسعة في معالجة المياه الملوثة ، وهي إنتقال كتلة بسيطة من المرحلة السائلة الى سطح المادة الصلبة ، تحدث هذه العملية في عدة مراحل **[37]**:

- ✓ **الانتشار الخارجي :**يتوفق مع نقل مذاب ويعتمد نقل المادة الخارجية على ظروف الهيدرو ديناميكية لتدفق السائل في الطبقة المازة . **[38]**
- ✓ **الانتشار الداخلي :**جزيئات السائل تخترق المسار ويعتمد الانتشار على تدرج تركيز المادة المذابة . **[39]**
- ✓ **انتشار السطح :** تثبت الجزيئات على السطح .**[40]**



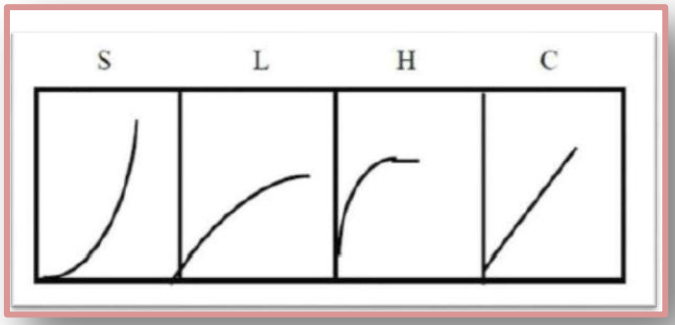
الشكلI -8:رسم تخطيطي يوضح آلية الامتزاز **[41]**

I- 10 ايزوتيرمات الامتزاز

تم تصنيف ايزوتيرم الامتزاز إلى أربع أنواع موضحة في شكل التالي :[42]

- **الصنف:S** هو مذيب يعاني من امتزاز شديد على سطح الماز حيث تتوجه الجزيئات الممتزة بشكل عمودي أو مائل على سطح الماز .
- **الصنف :L** في هذا الصنف تتجه الجزيئات الممتزة بشكل افقي على السطح كما انه يكون الامتزاز في هذا الصنف احادي الطبقة .
- **الصنف :H** يكون هذا الصنف عند امتزاز جزيئات كبيرة ومحاليل المخففة .
- **الصنف :C** يوجد في هذا الصنف حاجز ثابت بين المادة الممتزة من جهة والمحلول مع سطح الماز من جهة اخرى .

يتم توضيح أنواع الامتزاز في الشكل التالي :

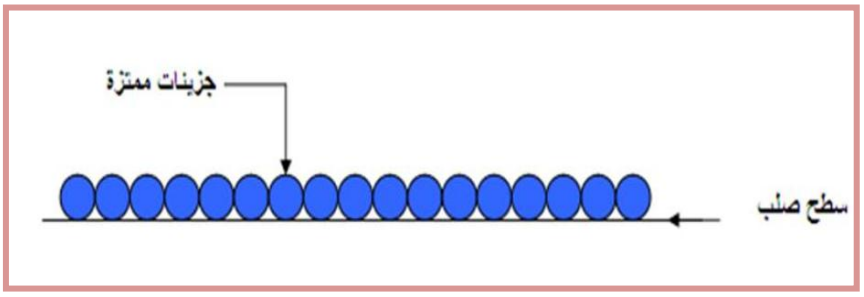


الشكل I-9:تصنيف ايزوتيرم الامتزاز

I -11 نماذج ايزوتيرم الامتزاز :

I -11-1ايزوتيرم:Langmuir

في عام 1916 قم ايرفينغ لانجمير بوضع نموذج باسمه وهو اكثر استخدما للقياس كمية الممتز والماز ويعتمد هذا النموذج على تشكل طبقات احادية الجزئي فقط على المادة الصلبة ويعتمد كذلك على عدم تواجد تفاعلات بين جزيئات الممتزة .[43]



الشكل I -10: امتزاز أحادي الطبقة **[44]**

- تكون معادلة Langmuir كتالي :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{k_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \text{.....(1)}$$

k_L: ثابت توازن Langmuir وحدته (L/mg).

Q_m: السعة العظمى الامتزاز وحدته (mg/g).

C_e: تركيز المادة الممتزة عند التوزان في المحلول وحدته (mg/l).

Q_e كمية المادة الممتزة عند التوازن لكل 1g من الماز وحدته (mg/g).[40]

يتميز هذا النموذج بعامل اتزان R_L

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_e} \text{.....(2)}$$

حيث اذا كانت :

$R_L < 1$: شروط الامتزاز جيدة.

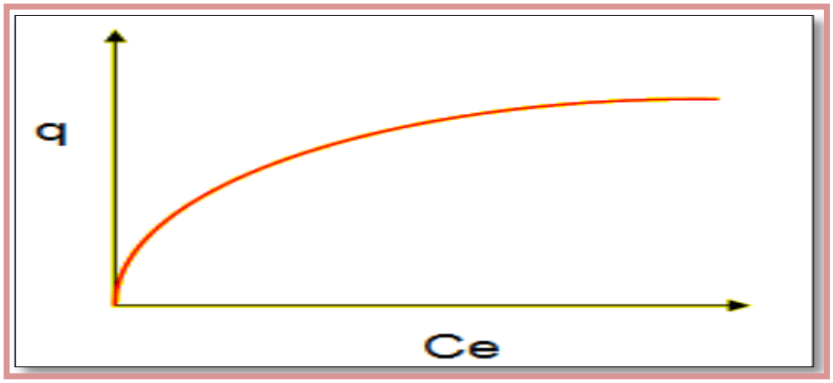
$R_L > 1$: شروط غير الامتزاز جيدة .

$R_L = 0$: امتزاز غير عكوس .

$R_L = 1$: امتزاز خطي .**[45]**

I -11- 2 ايزوتيرم فريندليش:

هو نموذج سهل وتجريبي يطبق على عديد من الحالات خاصة الامتزاز المتعدد الطبقات هو كذلك يقع على الاسطح المتجانسة .



الشكلI -11:منحى للنموذج فريندليش كمية الممتزة بدلالة التركيز عند الاتزان

- تكون معادلة كالتالي :

$$q_e = K_f C_e^{\,1/n} \text{.....(3)}$$

q_e:كمية الامتزاز : (mg/g).

k_f: ثابت فريندليش الذي يعبر عن تقارب الامتزاز.

C_e : تركيز المادة الممتزة عند الاتزان (mg/L).

$1/n$: سعة الامتزاز .

- عندما تكون :$1/n$

$1/n = 0$ ايزوتارم خطي من نوع C.

$1/n > 1$ايزوتارم مقعر من نوع S.

$1/n < 1$ ايزوتارم محدب من نوع L.

$1/n << 1$ ايزوتارم من نوع H. **[46]**

I-11- 3 نموذج تمكن: Temkin

ينص هذا النموذج على ان حرارة الامتزاز تختلف خطيا مع درجة التداخل ويكون اختلاف متعلق بتجانس السطح او التفاعلات بين الجزيئات الممتزة ومعادلة تكون كتالي :

$$q_e = \beta \ln \alpha + \beta \ln C_e \text{.....(4)}$$

RT/b= β

T: درجة الحرارة المطلقة بالكلفن(k).

R :ثابت الغازات المثالية (8.314j/mol.K).

b : ثابت تيمكن متعلق بحراراة الامتزاز(j/mg). **[47]**

I-12حركية الامتزاز :

تجعل من الممكن تحديد الوقت اللازم للحدوث التوازن بين السطح الماز والممتزات ،كما يفسر ألية الإمتزاز بين الطورين السائل والصلب وقد تم تطوير عدة نماذج حركية لوصف حركية الإمتزاز .

I -12-1 نموذج الحركي لشبه الرتبة الاولى :

تم اقتراح هذا النموذج الحركي من قبل لونجمير، حيث فرض أن سرعة الامتزاز تتناسب مع فرق بين كمية الممتز عند الاتزان وذلك عند زمن t .

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{1.(q_e - q_t)} \text{.....(5)}$$

K_1 :ثابت السرعة الحركية لشبه الرتبة الاولى $(\min^{-1})$.

q_t :الكمية الممتزة عند اللحظة t (mg/g).

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

بتكامل تصبح المعادلة كالتالي :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln K_1 t \text{ .....(6)} \quad \textbf{[48]}$$

I-12-2 نموذج الحركي لشبه الرتبة الثانية :

سرعة تفاعل هذا النموذج متعلق بكمية الممتزة على سطح الماز وكذلك الكمية الممتزة عند التوازن وتكتب علاقته كالتالي :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \text{.....(7)}$$

حيث :

k_2 : ثابت السرعة لشبه الرتبة الثانية ($g.mg^{-1}.\min^{-1}$).

q_t : كمية الممتزة عند اللحظة t (mg/g).

q_e : كمية الممتزة عند التوزان (mg/g).

وبتكامل هذه المعادلة نجد :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 {q_e}^2} + \frac{1}{q_e} t \text{.....(8)} \quad \textbf{[49]}$$

I- 13دراسة الترموديناميكية الامتزاز :

تغير النظام يتبعه التغير في الطاقة الحرة لجيبس حيث يتعلق هذا التغير بالحالة الابتدائية والنهائية

ΔG = الطاقة الحرة في حالة النهائية – الطاقة الحرة في الحالة الابتدائية .

في حالة تفاعل الجزيئات على السطح عند درجة الحرارة (T) تتكون طاقة جبيس من مصطلحين ، مصطلح الأنتالبي الذي يعبر عن طاقة التفاعل بين الجزيئات وسطح الماز ،ومصطلح الانتروبي يعبر عن تعديل وترتيب الجزيئات في الطور السائل على السطح ، حيث هذه المصطلحات تتعلق بالنظام ماز-ممتز

تعرف ΔG بقابلية التفاعل والذي يتوافق مع تغير الأنتالبي.**[50]**

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{.....(9)}$$

- حيث :

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

ΔS : التغير في الانتروبي (Kj/mol) .

العوامل الحرارية توضح تأثير درجة حرارة ، والتي نعينها من العلاقة الحرارية وعلاقة فانت هوف

$$\Delta G = RT\, ln\, K \text{ .....(10)}$$

- نتحصل على معادلة (Eyring) :

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \text{.....(11)}$$

K: ثابت توزيع الامتزاز .

R: الثابت العام للغاز المثالي (R= 8,314j/mol.K) .

T: درجة الحرارة (K) .

ΔS : التغير في الانتروبي .**[51]**

الفصل الثاني

عموميات حول الملوثات والاصباغ

II-1 مقدمة

البيئة هي الوسط الذي يحيط بالكائن الحي و تتكون من ثلاثة مصادر أساسية و هي الماء، الهواء ، التربة . يعتبر الإنسان هو المتسبب الرئيسي في حدوث ما يسمى بالتلوث البيئي نظرا لما أحدثه التطور الكبير في عدد السكان و التقدم الصناعي و الزراعي في القرن الأخير .**[52]**

II-2 تعريف التلوث

تتباين مفاهيم التلوث البيئي بين علماء البيئة في وضع تعريف موضوعي يتسم بالدقة و يتماشى مع المفهوم العلمي للبيئة **[53]** و يعرف التلوث بأنه التغيير في تركيب أحد العناصر الرئيسية للبيئة و قد يحدث هذا التغيير بصورة طبيعية أو بتأثير الإنسان أو الحيوان ،و إن أغلب مشاكل البيئة الحالية هي نتيجة التصرف غير المقبول للإنسان مما يتسبب في التلوث البيئي لتحقيق مصلحة ذاتية .[54]

II- 3 تعريف تلوث المياه

تلوث الماء هو حدوث تغير فيزيائي أو كيميائي في نوعية المياه بطريقة مباشرة، أو غير مباشرة ،مما يوثر سلبا على الكائنات الحية ، ويجعل المياه غير صالحة للاستعمال ، **[55]**كما يوثر تلوث المياه تأثيرا كبيرا على حياة الفرد ،و الأسرة و المجتمع ،فالمياه مطلب حيوي للإنسان، و كافة الكائنات الحية، و قد يسبب تلوث الماء إنهاء الحياة.**[56]**

عرف هوبكنز و شولز (Hopkins et Schulz) سنة 1954م الماء الملوث بأنه الماء الذي تنخفض درجة جودته نتيجة لاختلاطه بمخلفات الصرف الصحي أو غيرها من المخلفات فتجعله غير صالح للشرب أو للاستعمال في الأغراض الصناعية .**[57]**

II- 4أنواع تلوث المياه

II- 4-1 التلوث الفيزيائي :

أ - التلوث الاشعاعي

هو عبارة عن تسرب المواد المشعة إلي الماء ،حيث تنتقل هذه المواد إلي الكائنات الحية و النباتات لتصل في النهاية عبر السلسلة الغذائية للإنسان و تصيبه بإضرار جسمية ، و تمكن خطورة هذا التلوث سواء في المياه أو في التربة،**[58]**و يعد من أهم مصادر التلوث سواء في المياه أو الهواء أو التربة و غيرها

وتزداد خطورته نتيجة التسابق في إجراء التجارب النووية وكثرة استخدام التجارب النووية ، وكذلك من إغراق النفايات الإشعاعية بإلقائها في البحر عن طريق السفن و الطائرات أو الأرصفة أو المنشآت الصناعية.**[59]**

ب -التلوث الحراري

يعد من أهم حالات التلوث حيث يحدث عن محطات توليد الطاقة الكهربائية و المصانع التي تستخدم الماء للتبريد ، اذ تصرف هذه المنشآت الي مسطحات المائية ،ماء ذو درجة الحرارة مرتفعة، و هو ما يسبب في كثير من الاحيان أضرار للحياة النباتية و الحيوانية أكثر مما تسببه المواد الملوثة التي تقذفها المصانع ذاتها ، فكل زيادة عن درجة الحرارة الطبيعية في الكتل المائية تخل بالتوازن الطبيعي ضمنها .**[60]**

II- 4-2التلوث الكيميائي

أ -التلوث الصناعي

يسبب تلوث المياه بالملوثات الكيميائية الصناعية مشاكل خطيرة على الكائنات الحية (حيوانية ،نباتية ، و الاحياء الدقيقة).**[61]**

تقوم المنشآت الصناعية بصرف مخلفاتها و نواتجها الثانوية بدون معالجة في المجاري المائية ، وبالتالي تشكل لاحتوائها على مركبات كيميائية سامة ،و مما يزيدها خطورة ان اغلبها شديد الثبات للمياه وذات أثر طويل ، و من أهم هذه المواد نجد الاحماض ، القواعد ، المنظفات الصناعية ، الاصبغة، بعض مركبات الفسفور و الكثير من المعادن الثقيلة السامة مثل : الرصاص و الزئبق مما يتسبب عنها تلوث شديد للمياه التي تلقي فيها .**[62]**

ب-التلوث بالمبيدات والأسمدة الزراعية

إن المبيدات التي تستعمل في مكافحة الآفات الزراعية تصنف من أخطر الملوثات و أكثرها انتشارا، و يؤدي تركيز الماشية إلي زيادة في فضلات الحيوانات التي تزود في نهاية المطاف الأنهار و المياه الجوفية بمشتقات النيتروجين ،و هذا ما يؤدي إلي وجود مصدر للتلوث البكتريولوجي . و الاستخدام المكثف للأسمدة الكيميائية(النترات و الفوسفات) يغير أيضا من جودة المياه الجوفية التي يتم دفعها إليها .**[63]**

ج- تلوث بالمخلفات النفطية

يعتبر النفط و مشتقاته من أهم مصادر التلوث المائي وينسكب النفط أو مشتقاته إلي المسطحات المائية إما بطريقة عفوية أو إجبارية و تسهم ناقلات النفط بدور كبير في تلويث المياه بما ينسكب منها عادة من أثناء عمليات الشحن و التفريغ و تنظيف الخزانات أو حوادث تصادم الناقلات أو انفجاراها او حتى حوادث انفجار حقول النفط ذاتها .[64]

د-التلوث بالأمطار الحمضية

أي أنها تكون ملوثة بالغازات الحمضية، مثل أكاسيد الكبريت وأكسيد النيتروجين اللذان يتحولا إلى حمض الكبريتيك والنيتريك، المنبعثة من البراكين واحتراق الوقود، ومنه تعود إلى التربة وباقي مصادر المياه في الطبيعة، وتضر بجميع المسطحات المائية وخاصة المغلقة منها، فتعمل على رفع درجة حموضتها مما يؤثر على الكائنات الحية التي تعيش بداخلها، و أيضا تتسبب هذه الأمطار بإذابة بعض المعادن الثقيلة في التربة

وتحملها إلى البحيرات والأنهار وكذلك المياه الجوفية، مسببة أضرار للكائنات الحية بأنواعها، وذلك بطريقة مباشرة أو غير مباشر .**[65]**

هـ ـ الملوثات العضوية

أغلب هذه الملوثات من المنتجات الإصطناعية الناتجة عن النشاط البشري :

- **الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات:**

هي مركبات عضوية تكون في الغالب عديمة اللون أو بيضاء أو صفراء باهة .وهي مجموعة مكونة من العديد من المركبات ذات صلة كيميائية ، وهي ثابتة بيئيا مع هياكل مختلفة و سمية متنوعة ، و لديها تأثيرات سامة على الكائنات الحية ، يتم تصنيع بعض PAHs في الصناعة .يمكن أن تتشكل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات أثناء العلميات البيولوجية و كناتج للإحتراق غير الكامل إما من مصادر الإحتراق الطبيعي (حرائق الغابات)أو من مصادر الاحتراق من صنع الإنسان (إنبعاثات السيارات و دخان السجائر)و بالتالي ،و يتم إكتشاف بشكل شائع في الهواء و التربة و الماء **[66]**

- **مركبات متعددة الكلور و ثنائي الفينيل:**

هي عبارة مركبات مكلورة مستقرة جدا، كانت تستخدم في المحولات الكهربائية كعوازل و في تكوين الورنيش و الحبر و الدهانات و المذيبات .....الخ ، احتراقها يولد الديوكسينات و الفورانات و المواد المسرطنة المودية الي تشوهات خلقية .

- **المبيدات الحشرية :**

تعتبر المبيدات من المنتجات المستخدمة للقضاء على الآفات الزراعية من الملوثات الخطيرة، و ذلك لاحتوائها على مركبات كيميائية معقدة غير قابلة لتفكك ،و يؤدي كثرة استخدامها الي تلوث التربة و المياه ،و يهدف هذا المنتج الي التخلص من النباتات و الحيوانات غير المرغوب فيها و ذلك لحماية المحاصيل . **[67]**

- **مشتقات البنزين:**

عبارة عن مجموعة حاملة عدد كبير من الجزيئات المستخدمة في الصناعة كمذيبات الاستخلاص و من بينها مشتقات البنزين :التولوين ،الكزيلين ،كلور البنزن ،النيتروبنزن .

- **الفينول و مشتقات :**

الفينولات مركبات عطرية هيدروكسيلية تستخدم في صناعة البلاستيك ،الألياف الأصطناعية ، المستحضرات الصيدلانية ،صناعة المنظفات و الاصباغ و المبيدات و خاصة الكلوفينولات و من بينها الكلوروفينول و الميثيل الفينول، و نونيل الفينول التي تصنف على انها مواد ذات أولوية في الخطورة. **[68]**

II- 3-4 التلوث البيولوجي

يقصد بالتلوث البيولوجي للماء و جود كائنات حية مرئية أو غير مرئية بالعين المجردة نباتية كانت أو حيوانية في البيئة المائية العذبة أو المالحة –السطحية أو الجوفية و التلوث الذي يحدث للماء غالبا يكون بفعل أنواع الكائنات الحية الدقيقة المسببة للأمراض، مثل البكتريا و الفيروسات و الطفيليات و الطحالب و الاوليات ، أو بفعل الكائنات الحية المائية النباتية و الحيوانية التي تتواجد في المياه . **[69]**

II-5 مصادر تلوث المياه

تتنوع مصادر تلوث المياه و يمكن تقسيمها إلى:

- **مصادر طبيعية** : و تشمل الجو ،المعادن الذائبة ،تحلل المواد الذائبة النباتية ، و الجريان السطحي للأملاح و الكيماويات .
- **مصادر بشرية** : إن العديد من أنشطة الإنسان في البيئة تتسبب في تلوث الماء ،لذا فإن هناك العديد من مصادر تلون المياه نذكر منها :التلوث بالنفط و مشتقاته ، التلوث بمخلفات المصانع ، التلوث بالمبيدات ، التلوث بالأسمدة الكيماوية ، الزراعة ، التلوث بمياه الصرف الصحي.**[70]**

II- 6 طرق المعالجة المياه

في السنوات الأخيرة تم تطوير العديد من التقنيات الفيزيوكيميائية لمعالجة النفايات و إزالة التلوث من النفايات السائلة المحملة بالمواد الكيميائية المختلفة ،من بين هذه التقنيات التحفيز الضوئي ، التخثير الحركي الكهربائي ، تبادل الايونات ، الامتزاز و الترشيح الغشائي . جميع هذه الطرق لها حدودها في التطبيق على أساس التكلفة و التصميم و كفاءة الفصل ، لكن طريقة الامتزاز هي الأفضل بالنسبة للآخرين في عدة نواحي .**[71]**

II-7 تعريف الاصباغ

الأصباغ مركب كيميائي قادر على الارتباط بطريقة ما مع الألياف المراد صباغتها مانحا لها للون،**[72]**ويكتسب المركب الكيميائي اللون عندما يمتلك القدرة على امتصاص حزمة ما من الطيف المرئي وعكس الباقي.**[73]**

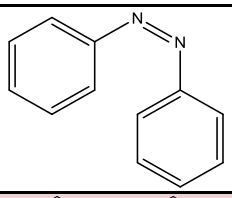
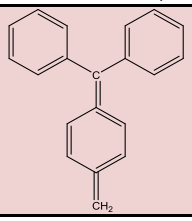
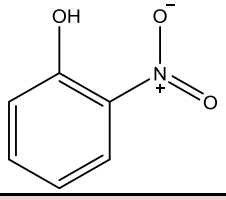
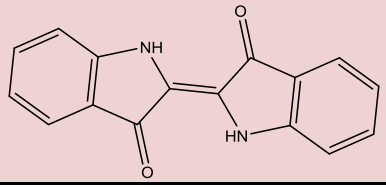
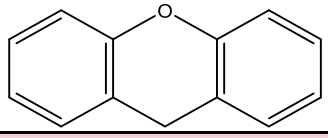
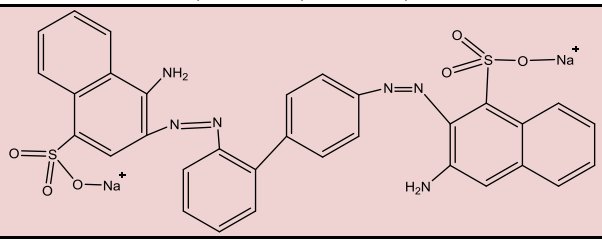
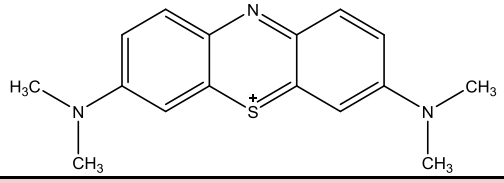
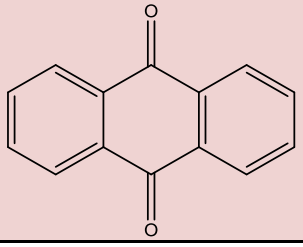
II- 8 تصنيف الاصباغ

يمكن تصنيف الأصباغ بناء على تركيبها أو مجموعتها الوظيفية أو بناء على شحنة الايون عندما تذوب في الماء.

II- 8 -1 التصنيف الكيميائي

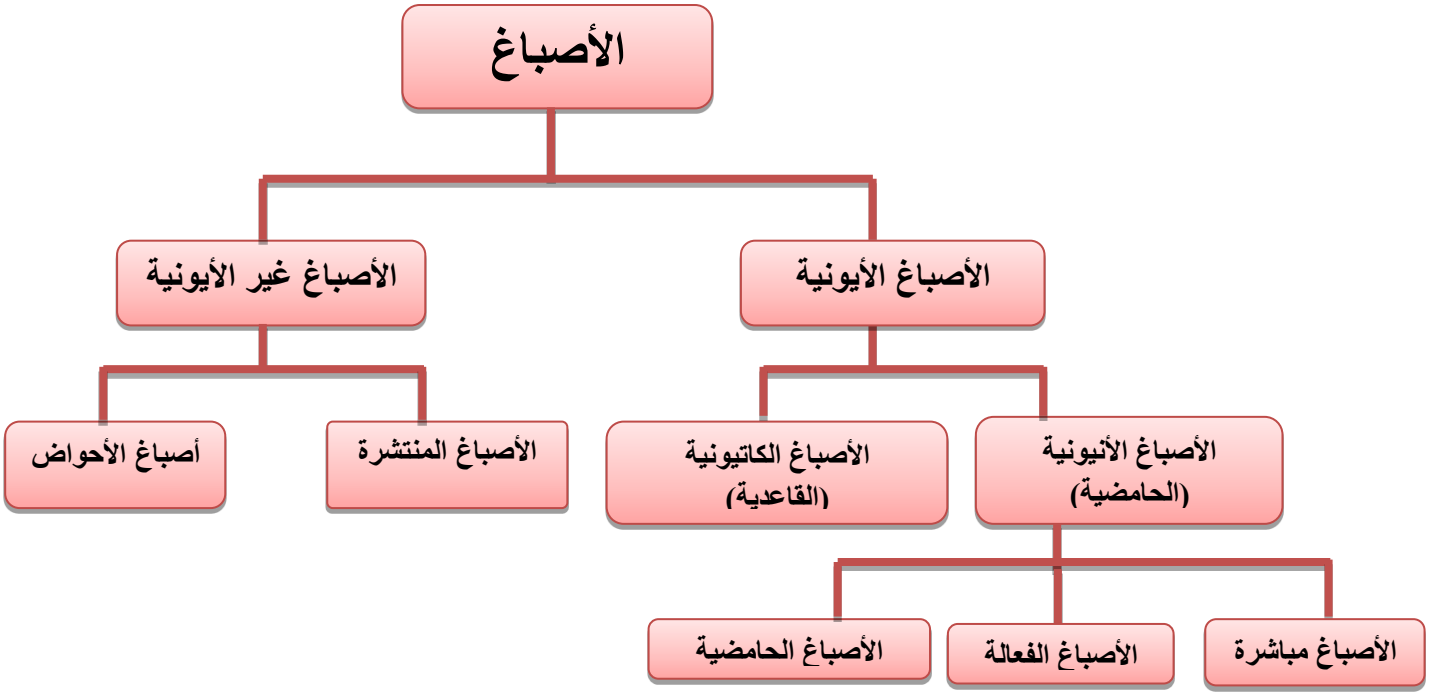
تصنف الأصباغ الكيميائية إلى عدة أصناف وهذا حسب المجموعة الحاملة للون Chromophore كما هو موضح في الجدول التالي:

الجدول II -1 تصنيف الكيميائي للأصباغ[74]

أصباغ الآزو	
أصباغ ثلاثي فينيل ميثان	
أصباغ نيتروسيت ونيتروساتيد	
أصباغ النيلي	
أصباغ الزانثين	
أصباغ أحمر الكونغو	
أصباغ أزرق الميثيلان	
أصباغ الأنثراكينون	

II - 8 -2 التصنيف بناء عل شحنة الأيون :

تصنف الأصباغ بناء على شحنة الأيون إلى أصباغ أيونية وغير أيونية كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل II -1 مخطط يوضح تصنيف الأصباغ حسب شحنة الأيون **[75]**

II-9أثار سميتها

أظهرت الدراسات البحثية حول تأثيرات السامة للأصباغ على صحة الانسان ،فهي تسبب تهيج والالتهابات الجلدية و كذلك تؤدي إلى حالات الربو و السرطان بسبب تعرضهم الطويل لأصباغ الأزو ،تعتبر كذلك سامة لمعظم الكائنات الحية .**[32]**

II-10النمذجة بإستعمال منهجية استجابة الأسطح (RSM)

طريقة الاستجابة أسطح (RSM) هي عبارة عن مجموعة من التقنيات الإحصائية و الرياضية المستخدمة لتطوير و تحسين و نمذجة العمليات . كما أن لها تطبيقات مهمة في تصميم و تطوير و صياغة منتجات جديدة ، و كذلك في تحسين تصميم المنتجات الحالية .

الهدف من هذه الطريقة هو أكثر من إعطاء لتأثيرات العوامل المختلفة ، لوصف سلوك الاستجابة بأكثر قدر ممكن من الدقة وفقا لتغيرات العوامل . و يمثل التخطيط التجريبي في فرض اختلافات معينة على مدخلات المشكلة و قياس التغيرات التي تحدث في المخرجات من أجل استنتاج العلاقات ، الأسباب و النتيجة.

لذلك يمكن اعتباره نظاما يعطي تعبيرا عن استجابة واحدة أو أكثر اعتمادا على عدد معين من العوامل . تتكون استجابات هذا النظام عادة من المتغيرات التي سيتم استخدامها للتحسين . تسمى متغيرات إدخال النظام هذه التي يجب أن تختلف بشكل مستقل عن بعضها البعض أثناء التجربة بالعوامل . يوجد عدة

عوامل منها المستمرة ،والغير مستمرة ، العوامل النوعية ،ويمكن تصنيف العوامل وفقا لمعاييراخرى عوامل خاضعة للرقابة وقابلة للقياس .

مراحل النمذجة:

أ- التخطيط التجريبي :

من أجل التخطيط التجريبي الجيد ، من المستحسن أن يكون عدد التجارب التي يتم إجراؤها منخفضا قدر الإمكان لتقليل احتياجات الحوسبة و التأخير و تكاليف التجربة . سيؤدي الاختبار الجيد لنقاط التجربة إلي تقليل تباين معاملات نموذجنا الرياضي ، مما سيجعل أسطح الاستجابة التي تم الحصول عليها أكثر موثوقية . للقيام بذلك ، يجب أن نحدد التصميم التجريبي الأنسب للحصول على التجارب الأكثر إثارة للاهتمام لنوع المشكلة لدينا . التخطيطات المستخدمة في إطار دراسة RSM هي تخطيطات تربيعية مثل خطط المركزية (Box-Wilson) أو خطط Box-behnke .

ب- النمذجة:

عند استخدام RSM ، نحاول ربط الاستجابة المستمرة y بعدد عوامل k المستمرة و المضبوطة X1 , X2……XK بإستخدام نموذج الانحدار الخطي الذي يمكن كتابته :

عند استخدام RSM ،نحاول ربط الاستجابة المستمرة y بعدد عوامل k المستمرة

والمضبوطة X1 ، ... X2 ،Xk باستخدام نموذج الانحدار الخطي الذي يمكن كتابته:

$$y = f_B\,(X_1 X_2 \dots \dots \dots X_P) + \varepsilon$$

على الرغم من أن الشكل الدقيق لوظيفة الاستجابة f_B غير معروف ، إلا أن التجربة تظهر ذلك يمكننا الحصول على تقريب جيد من خلال كثير الحدود .

في حالة وجود عاملين ، يكون نموذج الانحدار الخطي بالشكل :

$$y = B_0 + B_1 X_1 + B_2 X_2 + B_{12} X_1 X_2$$

ج- تحليل التباين :

يسمي تحليل التباين "Analysis of variance" في الأدب الأنجلو ساكسوني ، عادة ما يتم اختصار اسمها كـ ANOVA". بشكل عام ، من حيث الانحدار ، فإن مبدأ تحليل التباين هو تقسيم التباين الكلي إلي مكون عاملي يتعلق بمعادلة الانحدار أو بالنموذج المستخدم ، و المكون . سيتم تمثيل المكونات العاملية و المتبقية رياضيا بالمربعات المتوسطة ، أي التباينات . في النهاية تتمثل ميزة تحليل التباين في القدرة على الاختبار المطلق لتأثير العوامل على الاختلافات في استجابة معينة .**[76]**

الجزء العملي

الفصل الثالث

الأجهزة والطرق

III-1 تمهيد

تم في هذا الفصل تنقية الطين خلال مرحلتين من اجل الحصول على عينة قطرها اقل من 2 µm وذلك لتحديد خصائصها الفيزيوكيميائية و دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز للصبغة الكاتيونية والانيونية مثل (كتلة ، درجة الحرارة، الزمن ، درجة الحموضة pH) .

III-2 وصف منطقة العينة المدروسة:

تقع في بلدية دار الشيوخ دائرة دار الشيوخ ولاية الجلفة

الشكلIII-1: الموقع ا لجغرافي على GPSولاية الجلفة

III-3 تحضير الطين المدروس

من اجل استخراج المواد المعدنية من التربة الطينية المأخوذة تم استعمال الطريقة التي أتفق عليها و التي أقرها المؤتمر الدولي للزراعة سنة 1934 و هي طريقة الماصة (pipette méthode).

حيث تعتمد في أساسها النظري على قانون ستوكس (Stockes) ، ويعتمد مبدا هذه الطريقة على تغير تركيز المزيج عند عمق ثابت مع الزمن اللازم لسقوط حبيبة ما (S) على عمق باستخدام قانون ستوكس:

$$t = \frac{L}{36000.r^2}$$

حيث أن :

t : الزمن اللازم لسقوط الحبيبة (Sec) .

L : عمق سقوط الحبيبة من السطح (cm) .

R : نصف قطر الحبيبة (cm) .

تم إيجاد الزمن اللازم لسقوط آخر حبيبة هو 7 ساعات و 43 دقيقة و عليه فإنه بعد مرور هذا الزمن تبقي الا الحبيبات التي قطرها أقل من 2µm عالقة في المحلول .

III-3-1الأجهزة والمواد المستعملة :

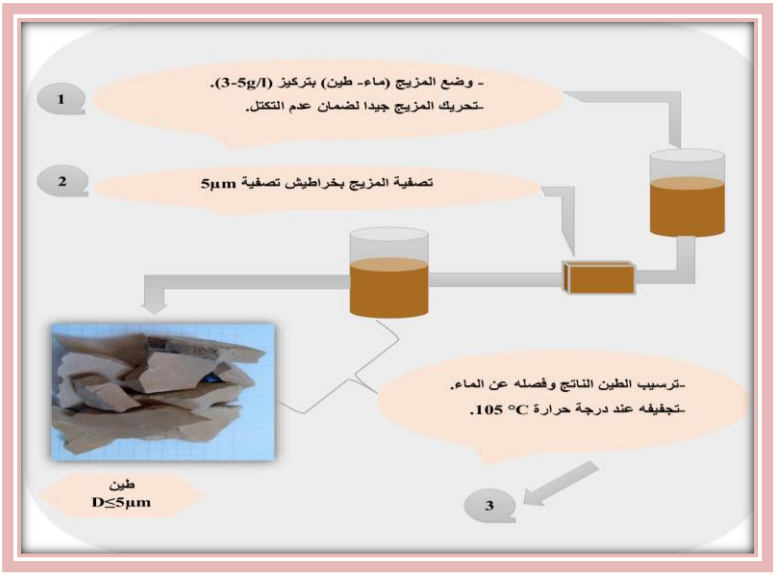
- ✓ جهاز الرج المغناطيسي.
- ✓ جهاز الطرد المركزي .
- ✓ جهاز الترشيح تحت الفراغ.
- ✓ ميزان الكتروني حساس.
- ✓ فرن(Etuve).
- ✓ كأس بيشر 1000)ml، 500، 250) مخبار مدرج، ماصات.
- ✓ خراطيش تصفية تجارية مصنوعة قطر ثقوبها 5µm.
- ✓ ماء أكسجيني (H_2O_2) (6%) يحضر بتمديد(H_2O_2)(30%) خمسة مرات.
- ✓ محلول موقي(أسيتات الصوديوم 2M +حمض الأستيك 2M).
- ✓ محلول HCl (1M) .
- ✓ محلول كالجون(هكسا ميتا فوسفات الصوديوم ((NaPO3)6) :يحضر بإذابة (5g)منه في (100ml) ماء مقطر .

III-3-2 طريقة العمل :

من اجل تنقية وفصل الطين تم المرور بمرحلتين :

المرحلة الاولى :

إذابة كمية من الطين الخام في الماء ،ثم مرر على تركيب تجريبي يحتوي على خرطوشة قطر ثقوبها 5µm ،ثم يترك الطين ليركد حتى يصبح المحلول شفاف بعدها يسحب الماء ، و يجفف الطين الراكد عند 105 C° . فنتحصل على طين قطر حبيباته أقل من 5µm وفق المخطط التالي :



الشكل III-2:خطوات المرحلة الاولى للتصفية الطين

المرحلة الثانية :

- ✓ بعد الحصول على الطين الجاف ، يتم خلط (20 g) منه مع 400ml من الماء المقطر في بيشر سعته 1L ، ثم يضاف له 40ml من المحلول الموقيpH =4.5 المحضر من(أسيتات الصوديوم 2M +حمض الأسيتك 2M) مع التحريك لمدة 24ساعة بإستخدام جهاز التحريك المغناطيسي و ذلك للتخلص من الكربونات.
- ✓ بعد مرور 24h من الرج ،يتم تعديله حتى الحصول على قيمة pH=4.5 بواسطة قطرات من محلول حمض الكبريت(H_2SO_4)، ثم يترك ليركد .
- ✓ نغسل التربة الطينية عدة مرات بالماء المقطر للتخلص من الحمض .
- ✓ يضاف 60ml من H_2O_2(6%) مع الرج لمدة 10min.
- ✓ يوضع البيشر على سخان مسطح عند درجة حرارة 80 °C لمدة5 min مع الرج ،حتى يحدث فوران و انطلاق غاز CO_2 نتيجة لأكسدة المواد العضوية و يستدل على الإنتهاء بتوقف الفوران ،و ذلك لنزع المركبات العضوية .
- ✓ يترك البيشر حتى يبرد ثم يسحب الماء العلوي .
- ✓ قصد إستعمال طريقة ستوكس يضاف 500ml من الماء المقطر و 10ml من محلول كالجون 6% (هيكسا ميتا فوسفات الصوديوم) مادة مشتته مع الرج لمدة 10min.
- ✓ يضاف للبيشر الماء المقطر حتى يصل حجم 1L .
- ✓ يرج المحلول حتى التجانس التام ثم يسكب محتوي البيشر في مخبار مدرج سعته1L مع الحرص على عدم التحريك لمدة 7h 43 min .
- ✓ بعد الانتهاء المدة يسحب المزيج العلوي بعمق 10 cm بواسطة ماصة .
- ✓ يغسل الطين الناتج 3 أو4 مرات باستخدام جهاز الطرد المركزي عند 4500 rpm و ذلك للتخلص من الكلوريدات التي يستدل عندها بواسطة محلول نترات الفضة ($AgNO_3$) عند طريق تشكيل راسب أبيض.
- ✓ يجفف الطين في فرن عند 105 C° .

الشكل III-3:خطوات المرحلة الثانية للتصفية الطين

III-4 الخصائص الفيزيوكيميائية للطين :

III-4-1حيود الاشعة السينية DRX :

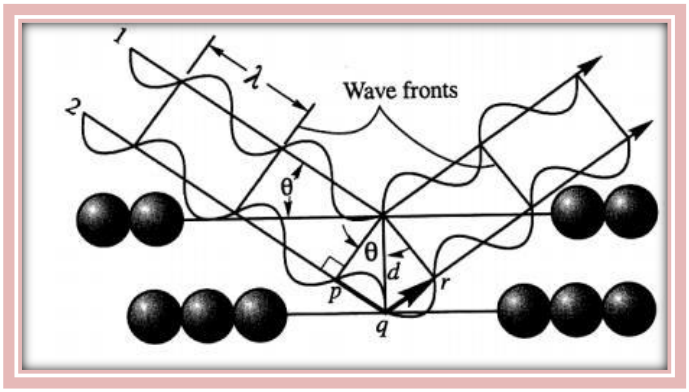
حيود الاشعة السينية هي طريقة تستخدم عالميا للتجديد طبيعة هيكل المواد المتبلورة . في الواقع هذه الطريقة تنتطبق فقط على الاوساط البلورية (الصخور، البلورات ، المعادن ، اصباغ، الطين.....) والتي تملك خصائص الحالة البلورية ، هذا يعني ترتيب الدوري ، وفي المستويات ثلاثية ابعاد للشبكة الذرات المكونة . وبالتالي فإن ذرات تنتظم على شكل مستويات شبكية قليلة أو كثيرة التكاثف ، التي يتم تحديدها بواسطة احداثيتها (l،k،h) في معلم في الفضاء .يتضح من الشكل انه لا يمكن رصد الاشعة المنعرجة في الاتجاه الذي يشكل 2θ مع اتجاه الاشعة الواردة الا اذا حققت الزاوية θ علاقة براغ التالية :

$$d \sin \theta = n\lambda$$

حيث :

n :رتبة الحيود ، λ طول موجة الشعاع الوارد المستعمل (A°) ،θ زاوية الحيود (°).

d : التباعد بين مستويين متتاليين من الشبكة البلورية لنفس العائلة المحدد اصطلاحا بقرائن ميلر (h k l) (A°).[77]



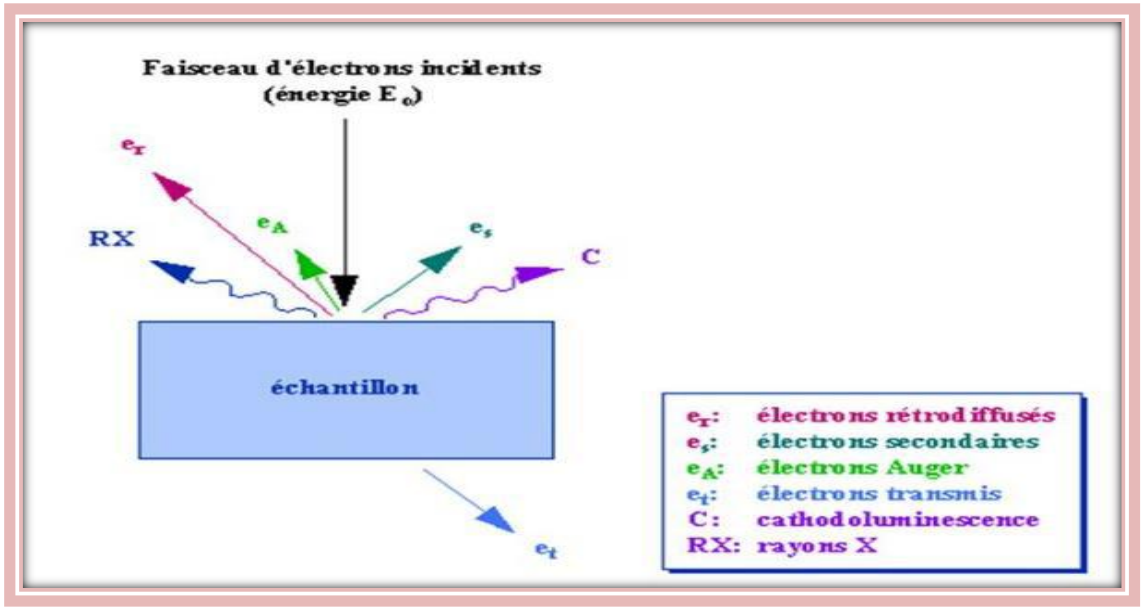
الشكل III- 4:الاشعة السينية

قمنا تحديد Deffractograme العينة باستعمال DRX المتواجد في مخبر الفيزياء البيدغوجي من النوع AXRD Benchtoppowder diffraction system.

III-4-2 الماسح الضوئيMEB :

مبدأ المسح يقوم باستكشاف سطح العينة في خطوط متتالية و نقل اشارة الكاشف الي شاشة الكاثود التي يتم عندها مزامنة المسح بدقة مع الشعاع الوارد. المجهر الماسح الضوئي يستخدم شعاع دقيق جدا يسمح سطح العينة نقطة بنقطة .

تحت تأثير الحزم الالكترونية المعجلة ، الالكترونات المرتدة و الثانوية المنبعثة من العينة الموضحة في (الشكلIII- 5) حيث يتم جمعها بشكل انتقائي بواسطة اجهزة الكشف التي تنقل اشارة الي شاشة الكاثودية التي تتم مزامنة المسح الضوئي مع مسح الكائن .



الشكلIII- 5 :تمثيل تخطيطي لتفاعل بين الحزمة الالكترونية الواردة و سطح العينة**[78]**

استخدمنا جهاز الماسح الالكتروني في قسم الكيمياء من نوع Phenomprox .

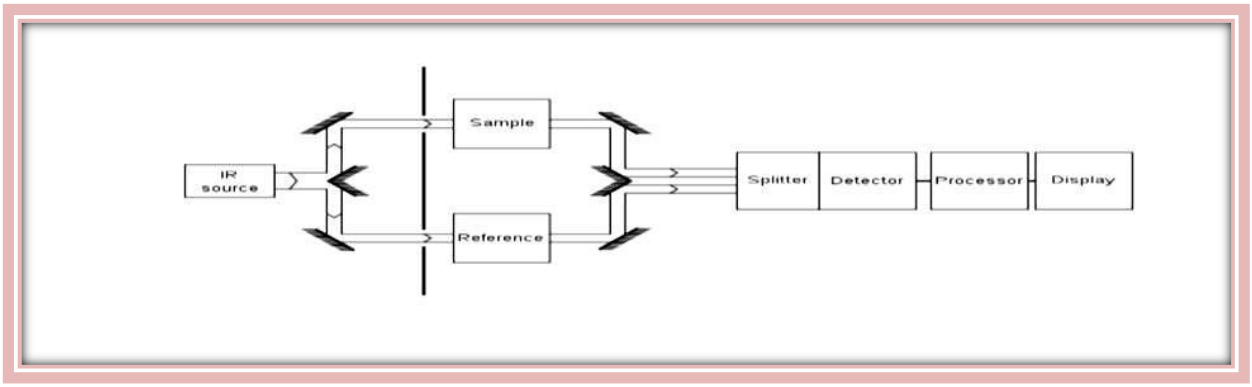
III-4-3 مطيافية الاشعة تحت الحمراء IR

مطيافية الاشعة تحت الحمراء هي تقنية لتحليل المواد الكيميائية و هي شائعة الاستخدام تظهر فائدة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء من خلال التطور الكبير لهذه الطريقة في العديد من مجالات العلوم التطبيقية . يتم استخدام هذه التقنية لتحديد هياكل بعض الجزيئات البسيطة ، و المجموعات الوظيفية في الجزيئات العضوية كما توفر معلومات عن طبيعة الروابط الكيميائية والتي يمكن من خلالها تحديد المركبات غير المعروفة .

اذا تعتمد على اخضاع الجزيء الأشعة تحت الحمراء الذي بدوره يمتص الاشعاعات عند اطوال موجية مختلفة اعتمادا على نوع الوظيفة كيميائية التي يمتلكها ، تستعمل هذه الطاقة الممتصة على اهتزاز جزيئات .

يتم انشاء طيف الاشعة تحت الحمراء لعينة باستخدام الجهاز المختص لهذا التحليل وهو مطياف الاشعة تحت الحمراء وينقسم مجال هذه الاشعة الى ثلاث اجزاء:

1. منطقة الاشعة تحت الحمراء القريبة (12500-4000) (cm^{-1})
2. منطقة الاشعة تحت الحمراء المتوسطة (4000-400) (cm^{-1})
3. منطقة الاشعة تحت الحمراء البعيدة(400-10) (cm^{-1})



الشكل III-6: رسم تخطيطي لمطياف الأشعة تحت الحمراء**[79]**

استخدمنا جهاز الاشعة تحت الحمراء متوجد في مخبر كيمياء كلية علوم الدقيقة من نوع Agilent technologies Cary 630 FTIR.

III-4- 4 دراسة خصائص الشحنة والمواقع الفعالة للطين :

أ-دراسة المواقع الفعالة للطين:

يتم تحضير محلول HCl بحجم 50ml ذو تركيز 0.02M ثم نضيف له 0.1g من الطين مع الرج للمدة 24h ، يتم معيارته بواسطة NaOH بتركيز 0.01 M و نتوقف عند وصول pH=11.

ب-دراسة شحنة الطين :

- ✓ تم تحضير 1L من NaCl بتركيز 0.1M ثم تم وضعها في 9 حوجلات في كل حوجلة 100 ml .

- ✓ يتم تعديل درجة الحموضة بقيم مختلفة (3-4-5-6-7-8-9-10-11) بواسطة (NaOH، H_2SO_4 بتركيز 0.01 M) .
- ✓ اضافة لكل حوجلة 0.1g من الطين .
- ✓ تترك لمدة 24h مع تحريك .
- ✓ ترشح وبعدها يتم قياس درجة الحموضة.

الشكل III-7:محاليل مختلفة درجة الحموضة

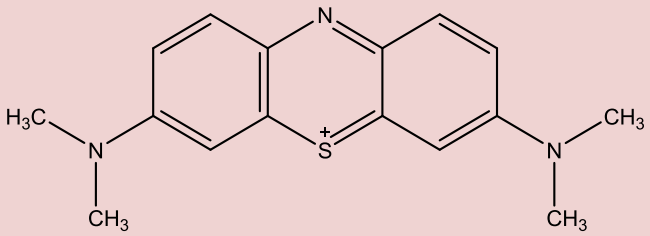
III-5: الامتزاز

III-5-1: امتزاز صبغة ازرق المثيلين :

أ - الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لصبغة ازرق المثلين :

الجدول التالي يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لصبغة MB

جدول III-1: الخصائص الكيميائية و الفيزيائية لصبغة أزرق المثلين

الاسم الشائع	Bleu de méthyléne
الاسم النظامي	Bis(diméthylamino)-phenothiazin-5-ium-3,7-chloride
نوع	كاتيونية
الذوبانية	20 C° عند 40 g/l
البنية الجزيئية	$C_{16}H_{18}ClN_3$
الصيغة الاجمالية	
الكتلة المولية	319.85 g/mol

ب - تحضير المحلول الام

الأدواتو الاجهزةالمستعملة:

- ✓ حوجلة
- ✓ بيشر
- ✓ ميزان حساس
- ✓ خلاط مغناطيسي
- ✓ صبغة Bleu de méthyléne
- ✓ ماء مقطر
- ✓ جهاز الاشعة الفوق بنفسجية المرئية(Specterum Instruments/SP-UV300 SRB)

طريقة تحضيره

تم وزن 500 mg من صبغة Bleu de méthyléne ثم يضاف 500 ml من الماء المقطر مع الرج لمدة 10 min.

الشكل III-8 صورة تعبيرية لمحلول الأم لأزرق المثيلين

لتحديد طول الموجة الأعظمي تم تمرير محلول الام في جهاز uv-visible لقياس طيف الامتصاص في المجال المرئ (700-200nm) .

ج – تحديد المنحى الشاهد

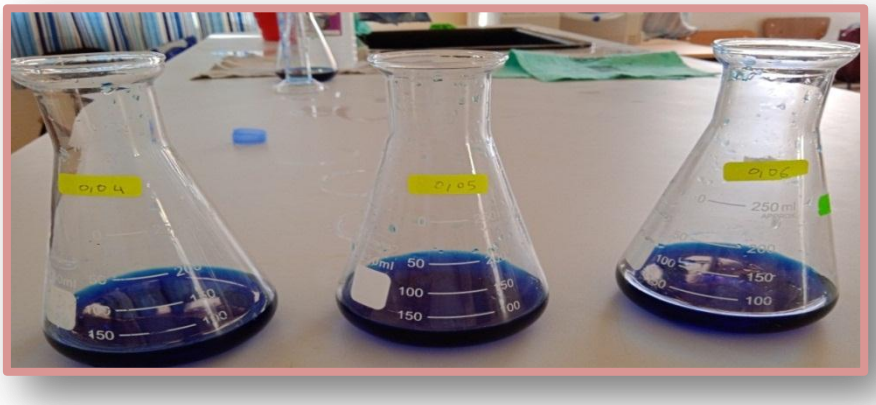
من أجل رسم المنحنى الشاهد ،تم تمديد المحلول الأم وذلك بتطبيق قانون التمديد ،كانت التراكيز في المجال (15- 0.2) وتم قياس الامتصاصية في جهاز uv-visibleعند طول موجة أعظمي للصبغة λ_{max}=664 nm.

III-6 إختبار الإبتدائي

تم تحضير 3 حوجلات في كل حوجلة 50ml من صبغة ازرق الميثلين ذات تركيز 100mg/l مع اضافة عينات مختلفة من الطين 0.03g، 0.04g، 0.05 g

تم وضعها في جهاز الرج الميكانيكي لمدة 30min عند درجة حرارة الغرفة 25°C.

- ✓ بعد اخراجها نمررها على جهاز الطرد المركزي لمدة 5min.
- ✓ نمررها على جهاز uv-visible ونقيس الامتصاصية عندλ_{max}=664nm.



الشكل III-9: تجارب الاختبار الابتدائي لصبغة MB

باستخدام معادلة منحنى الشاهد نقوم بحساب التركيز المتبقي للصبغة بعد الامتزاز كالتالي :

$$C_e = \frac{(Abs - 0.0307)}{0.1331}$$

ومن ثم حساب المردود الذي يعبر عن نسبة مقدار ازالة المادة الملوثة بالنسبة لتركيزها الابتدائي وايجاد الكمية العظمى وذلك من خلال العلاقة التالية:

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)100}{C_0}$$

C_0 : التركيز الابتدائي للصبغة (mg/l).

C_e : تركيز الصبغة عند الزمن t.

ومن خلال النتائج المتحصل عليها في الملحق (الجدول 1).

معيار اخر يستعمل ايضا بكثرة في مجال تصفية المحاليل المائية الا وهو الكمية الممتزة تعطي بالعلاقة التالية:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

حيث :

Q_e : الكمية الممتزة عند الاتزان (mg/g) .

C_0 :التركيز الابتدائي للصبغة (mg/l).

C_e :تركيز الصبغة في الطور المائي عند الاتزان (mg/l).

V :حجم المحلول (l).

m :كمية الطين في المحلول (g).

III-7نمذجة النتائج بواسطة برنامج RSM :

تم انجاز تجارب تهدف الي دراسة العوامل المؤثرة في الامتزاز (الكتلة ، درجة الحرارة ، الزمن ، الpH) و لكن هذه المرة ليست على حدا بل تم نمذجتها للحصول على معادلات تربط هذه المتغيرات للحصول على افضل قيم يكون عندها الامتزاز المفضل (تحسين) تم تثبيت المعطيات لصبغة ازرق الميلين المرفقة في الجدول التالي:

الجدول III-2: الشروط الحدية لنمذجة السطوح

درجة الحرارة(C°)	الزمن(min)	درجة الحموضة	الكتلة (g)	الشروط
30-60	5-30	4-10	0.01-0.03	ازرق الميثيلين

فنتحصل على احتمال 25 تجربة نقوم بإنجازها و قياس امتصاصيتها و حساب المردود و الكمية الممتزة كما موضحة في الملحق (الجدول2).

III-8 دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز:

المواد و الاجهزة:

- ✓ بيشر بحجم100 ml
- ✓ ماصات
- ✓ أنابيب بلاستيكية
- ✓ ماء مقطر
- ✓ محلول Blue de méthyléne بتركيز 1000mg/l
- ✓ NaOHبتركيز 1 M
- ✓ HCl بتركيز1 M
- ✓ ميزان حساس
- ✓ جهاز الرج الميكانيكي
- ✓ جهاز الطرد المركزي

✓ جهاز uv-visible

III-8-1تأثير التركيز الابتدائي على امتزاز صبغة ازرق الميثلين:

دراسة امتزاز مركب على مادة مازة تسمح لنا بفحص تاثير التراكيز الابتدائية لتحديد نمذجة حركيات الامتزاز. في هذه الدراسة تم استخدام سلسلة من التجارب بتراكيز مختلفة (50-300mg/l) بحجم 50ml واضافة لكل محلول 0.03g من الطين مع الرج بواسطة جهاز الرج الميكانيكي عند ازمنة مختلفة (5min_300min) ثم يتم ادخالها الى جهاز الطرد المركزي من ثم تمريرها على جهاز uv-visible وندون قيم امتصاصية .

III-8-2تأثير درجة الحرارة :

تم دارسة تأثير درجة الحرارة باستخدام جهاز الرج الميكانيكي للوصول الي القيمة المطلوبة(30.40.50.60درجة مئوية) تم تنفيذ التجربة من خلال اضافة وزن0.03g من الطين في حجم 50mlمن الصبغة ،عند تركيز 100mg/l و نتائج موضحة في الملحق. (الجدول3).

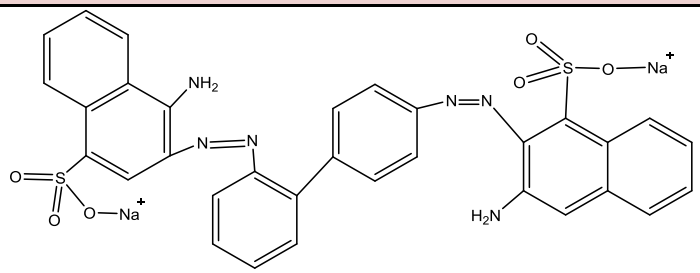
و هذا من اجل دراسة تأثير درجة الحرارة او ما تسمي بالدراسة الترموديناميكية حيث ان ظاهرة الامتزاز مصحوبة دائما بعملية حرارية التي يمكن ان تكون ناشرة للحرارة ($\Delta H< 0$) أو ماصة لها ($\Delta H>0$) او لا حرارية $\Delta H=0$. تم تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة ازرق المثيلين وفقا لدرجة الحرارة المطلقة، حيث تتمثل المعاملات الحرارية الدينامكية في: حرارة الامتزاز(ΔH) و الانتروبي (ΔS).

III-9: امتزاز لصبغة احمر الكونغو :

أ - الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لصبغة احمر الكونغو :

الجدول التالي يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لصبغة CR

جدول III-3: الخصائص الكيميائية و الفيزيائية لصبغة احمر الكونغو

الاسم الشائع	Rouge Congo
الاسم النظامي	Acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique
النوع	انيونية
الذوبانية	25g/l عند 20C°
البنية الجزيئية	
الصيغة الاجمالية	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
الكتلة المولية	696.66g/mol

ب- تحضير محلول الام :

نفس البروتوكول السابق الامر نفسه ينطبق على هذه الصبغة.

الاختبار الابتدائي لاحمر الكونغو بنفس خطوات ازرق المثلين نتائج موضحة في الملحق (الجدول4)

تم نمذجة تجارب احمر الكونغو بواسطة RSM فأعطت نتائج الموضحة في الملحق (الجدول 5).

III-10 دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز:

III-10-1 تأثير التركيز الابتدائي على امتزاز صبغة احمر الكونغو:

دراسة امتزاز مركب على مادة مازة تسمح لنا بفحص تأثير التراكيز الابتدائية لتحديد نمذجة حركيات الامتزاز. في هذه الدراسة تم استخدام سلسلة من التجارب بتراكيز مختلفة (50-300mg/l) بحجم 50ml واضافة لكل محلول 0.04g من الطين مع الرج بواسطة جهاز الرج الميكانيكي عند ازمنة مختلفة (5min_300min) ثم يتم ادخالها الى جهاز الطرد المركزي من ثم تمريرها على جهاز uv-visible وندون قيم امتصاصية في الملحق.(الجدول 6)

III-10-2تاثير درجة الحرارة :

تم دارسة تأثير درجة الحرارة باستخدام جهاز الرج الميكانيكي للوصول الي القيمة المطلوبة (30.40.50.60 درجة مئوية) تم تنفيذ التجربة من خلال اضافة وزن 0.04gمن الطين في حجم 50ml من الصبغة ،عند تركيز 100mg/l و نتائج موضحة في الملحق(الجدول 7).

الفصل الرابع

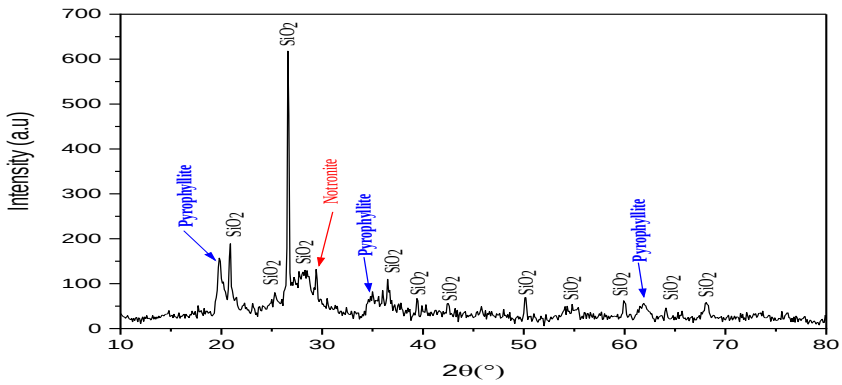
النتائج والمناقشة

1-IV مقدمة

يتم في هذا الفصل تحديد الخواص الفيزيوكيميائية للطين المدروس قصد استغلالها في دراسة مدى ازالة الاصباغ من المحاليل المائية وكذلك دراسة العوامل المؤثرة التي تحقق كمية امتزاز افضل ودراسة الحالة الترموديناميكية و الحركية وايزوتيرم الامتزاز .

2-IV خصائص الطين :

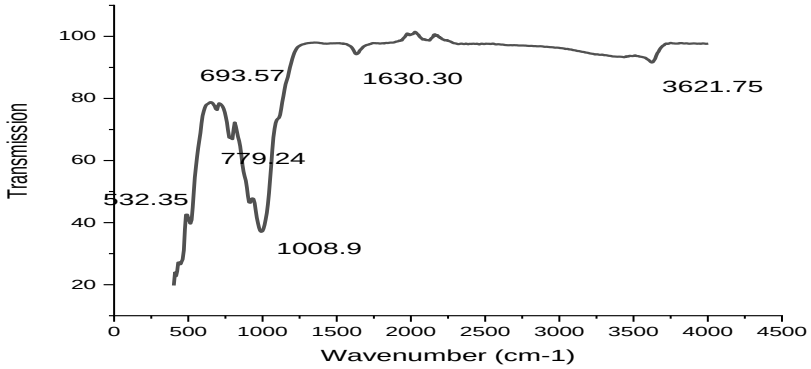
1-2-IV تحليل بواسطة الاشعة السينية (DRX)



الشكل IV-1: مخطط حيود الاشعة السينية للطين المدروس

دلت القمم على وجود كوارتز عند زوايا 25.35, 20.80 : θ2 ،26.70، 28.33، 36. ، 39.43، 42.68، 50.41، 54.73، 60.16، 64.21، 68.28 **[80]**. اما القمم : 19.73، 34.96، 61.91 تشير الى وجود البيروفيليت**[81]** في حين القمة 29.40 تبين وجود نونترونيت ، **[82]** حيث كان وجود كوارتز بنسب كبيرة وكذلك تواجد البيروفيليت بنسب اقل اما نونترونيت يوجد بكمية ضئيلة جدا هذا يدل على ان الطين المدروس ذو طبيعة بلورية كوارتز والبيروفيليت .

2-2-IV التحليل بواسطة الاشعة تحت الحمراء (IFTR)

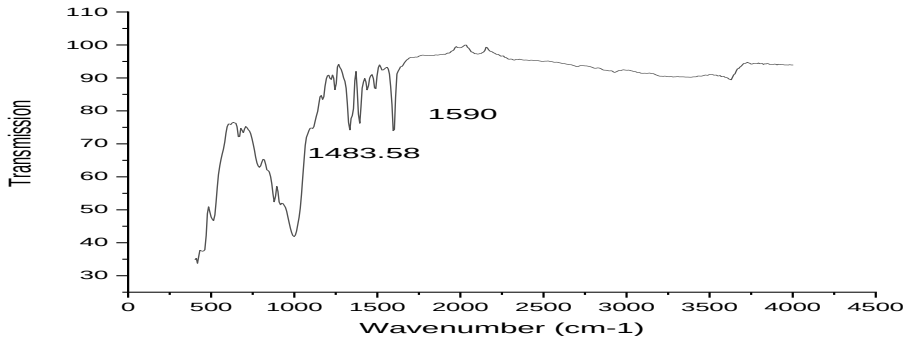


الشكل IV-2: طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء لعينة الطين المدروس

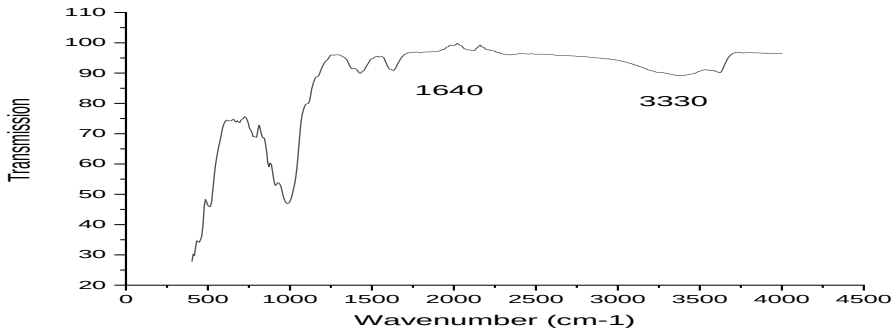
تؤكد نتائج بواسطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء صحة نتائج المتحصل عليها بتقنية حيود الاشعة السينية و ذلك من خلال اثباتها ان الطين المدروس يحتوي على كميات كبيرة من كوارتز و تدل الأشرطة الامتصاصية التالية :(cm^{-1})693.57، 7479.24 ، 1008.9 و كما تدل يوجد في العينة كمية قليلة من البيروفيليت المتمثلة في الأشرطة:(cm^{-1}) 532.35، 1630.30، 3621.75 .

الجدول IV-1 تحليل نتائج طيف الاشعة تحت الحمراء للطين

المركبة	الرابطة الجزئية	الشريط (cm^{-1})
بيروفيليت	Si-O- Al	532.35
كوارتز	Si-O	693.57، 779.24، 1008.9
بيروفيليت	OH	1630.30 ، 3621.75



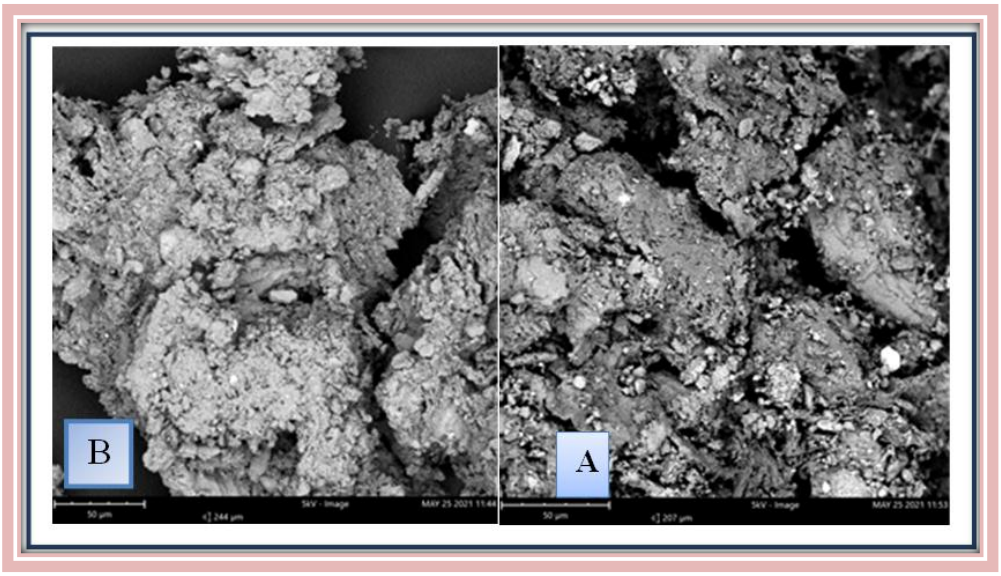
الشكل IV-3: طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء لعينة الطين بعد الامتزاز لصبغة MB



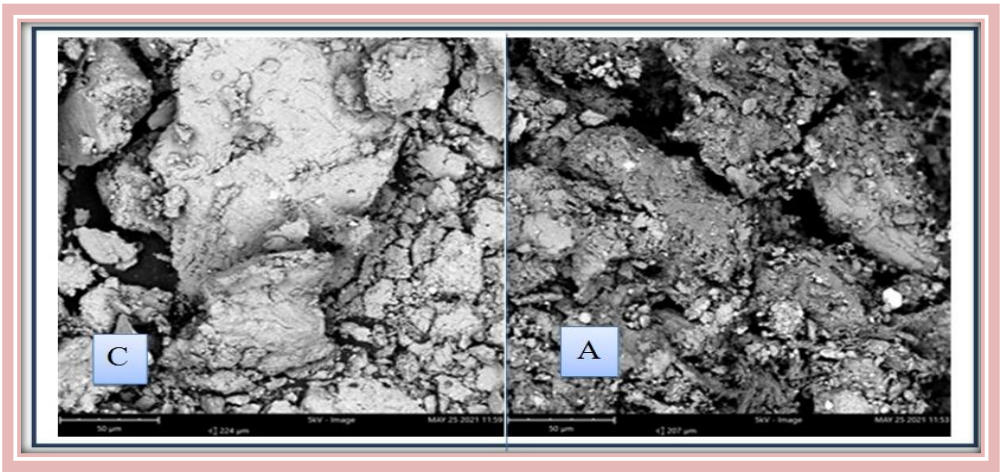
الشكل IV-4: طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء للعينة الطين قبل الامتزاز لصبغة CR

يوضح طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء للعينة بعد الامتزاز عند الشريط 1590 تدل على وجود رابطة من نوع (C=N) و1483.58 تدل على وجود رابطة (C-N)(الشكل IV-3) ما يدل على ظهور صبغةMB على الطين بعد عملية الامتزاز .كذلك يوضح (الشكل IV-4) ظهور قمة 3330 تدل على وجود (C=N) هذا ما يوضح لنا تواجد صبغة CR .

IV-2-3التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (MEB/EDS)



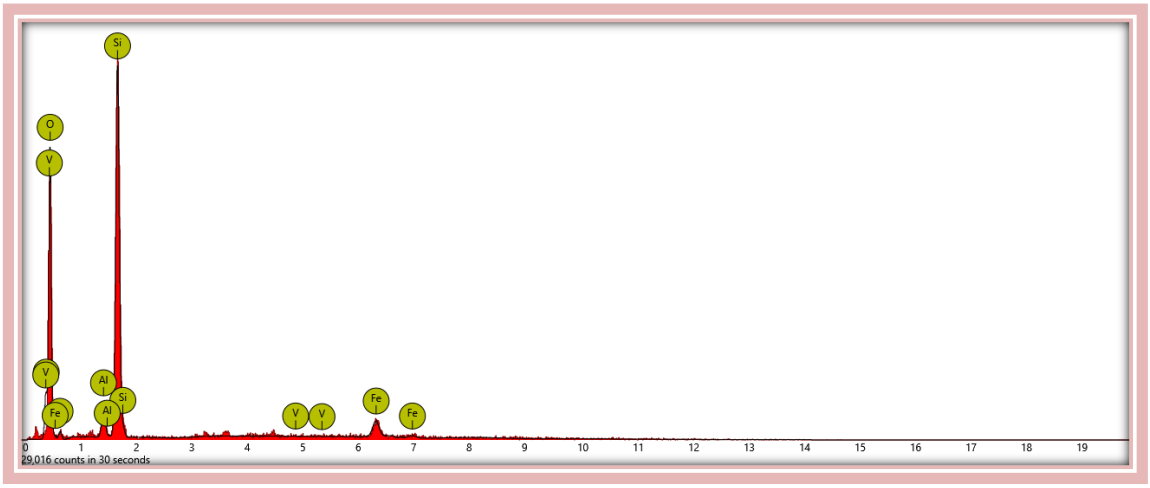
الشكل IV-5 :(A)صورة بالماسح الالكتروني للطين الخام و(B)الطين الخام بعد امتزاز مع صبغة ازرق الميثلين



الشكل IV-6 :(A)صورة بالماسح الالكتروني للطين الخام (C) والطين الخام بعد امتزاز مع صبغة احمر الكونغو

تظهر الصورة (A) في الشكل IV-5 مجموعات من احجام وابعاد مختلفة مع الحواف غير منتظمة ووجود فراغات بين جزيئات الطين ، اما بالنسبة للصورة(B) (الشكل IV-5) نلاحظ إختفاء الفراغات بين جزيئات هذا دليل على امتزاز صبغة ازرق الميثلين .

اما بالنسبة للصورة (C)(الشكل IV-6) اختفاء الفراغات بين الجزيئات دليل على توضع الصبغة احمر الكونغو في تلك الفراغات .



الشكل IV-7: رسم طيف EDS للطين المدروس .

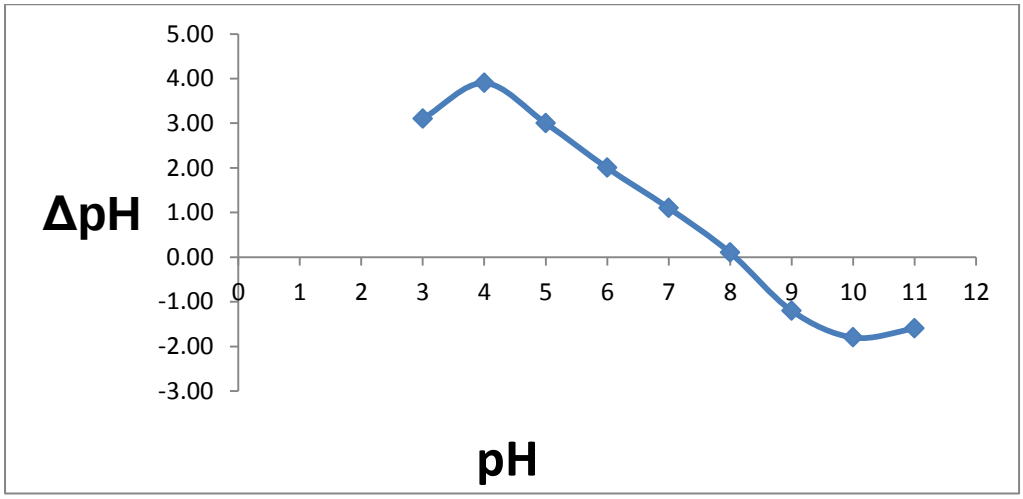
جدول IV-2: نسب العناصر الكيميائية للعينة بواسطة EDS

رمز العنصر	Si	Al	Fe	O
نسبة %	35.32	3.65	12.69	48.18

الجدول(IV-2)يوضح نسب المعادن الملائمة لمعدن الطين المدروس .

IV-3 دراسة شحنة سطح الطين ومواقعه الفعالة:

IV-3-1 دراسة شحنة سطح الطين:

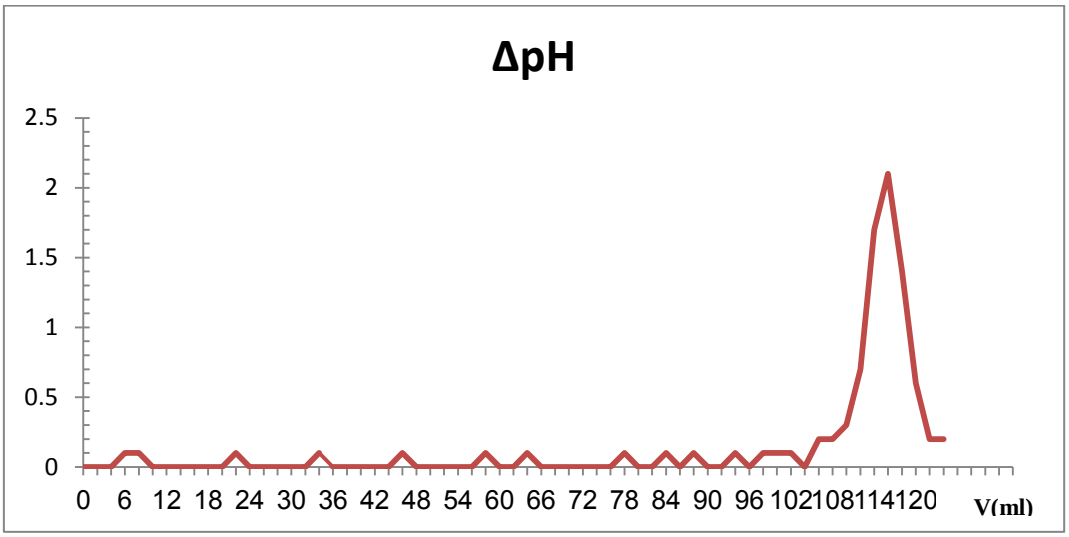


الشكل IV-8: منحنى pH_{pzc}

من خلال الشكل 8-IV نلاحظ ان نقطة التعادل الكهربائي عند pH =8 فعند المجال pH< 8 يشحن سطح الطين موجبا فيمتز الانيونات اما عند pH> 8 تكون شحنته سالبة فيمتز الكاتيونات .

2-3-IV تحديد المواقع الفعالة للطين المدروس:

في هذه الدراسة نقوم بتنشيط مواقع فعالة غرض معرفة اي قيمة لدرجة الحموضة يكون فيها الامتزاز مفضل .



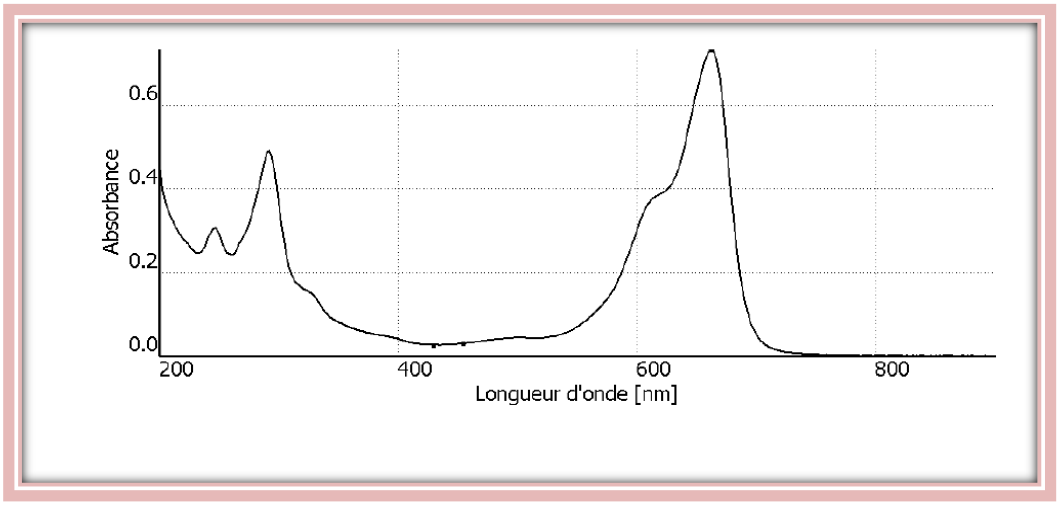
الشكل 9-IV: منحنى المواقع الفعالة للطين المدروس .

نلاحظ من خلال الشكل 9-IV ان الطين المدروس يملك مواقع فعالة عند وسط قاعدي pH =10 التي يكون عندها الامتزاز المفضل .

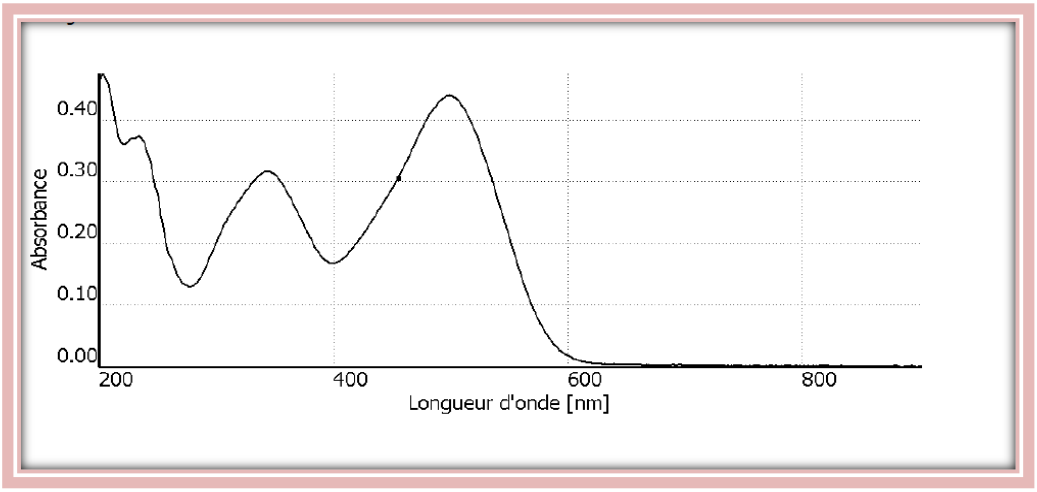
4-IV الامتزاز

1-4-IV تحديد طول الموجة الاعظمي لكل من الاصباغ :

تم تحديد امتصاص صبغة MB بدلالة طول الموجة ، ولوحظت ذروتها عند 664 nm، اما بالنسبة لصبغة CR كانت عند ذروة 500nm .



الشكل IV- 10: منحنى طيف الامتصاص لصبغة MB



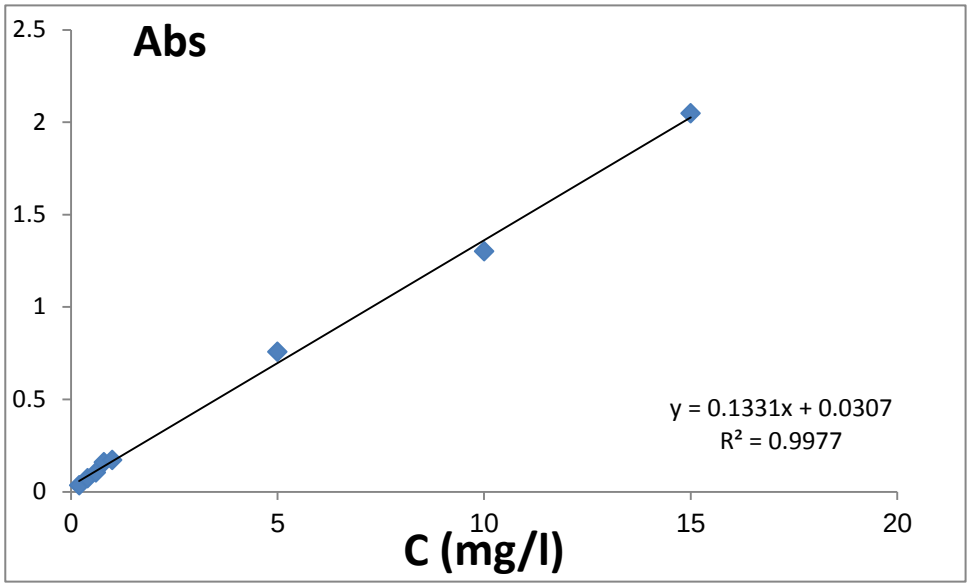
الشكل IV-11: منحنى طيف الامتصاص لصبغة CR

2-4-IV منحنى الشاهد الأصباغ المدروسة:

أ - ازرق المثلين

الجدول IV-3: قيم المنحنى الشاهد لصبغة MB

(C mg/l)	0.2	0.4	0.6	0.8	1	5	10	15
Abs	0.0332	0.0707	0.1023	0.1578	0.1706	0.7548	1.3002	**2.0473**

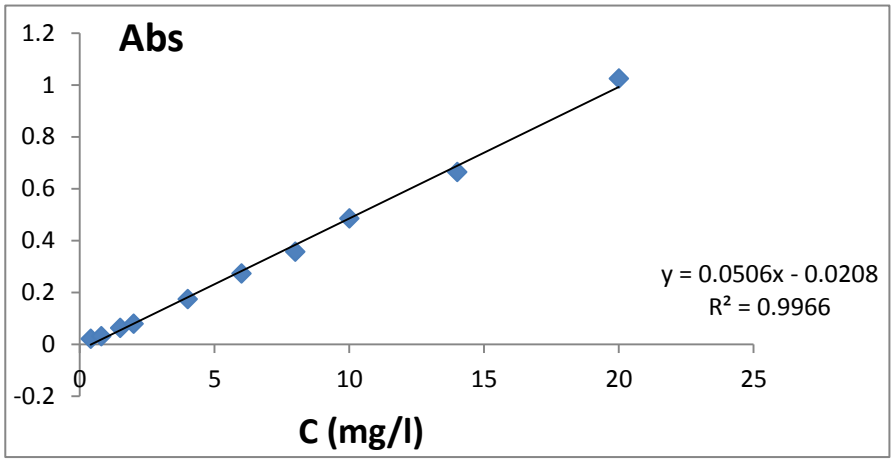


الشكل IV-12: منحي الشاهد لصبغة ازرق الميثلين

ب - أحمر الكونغو:

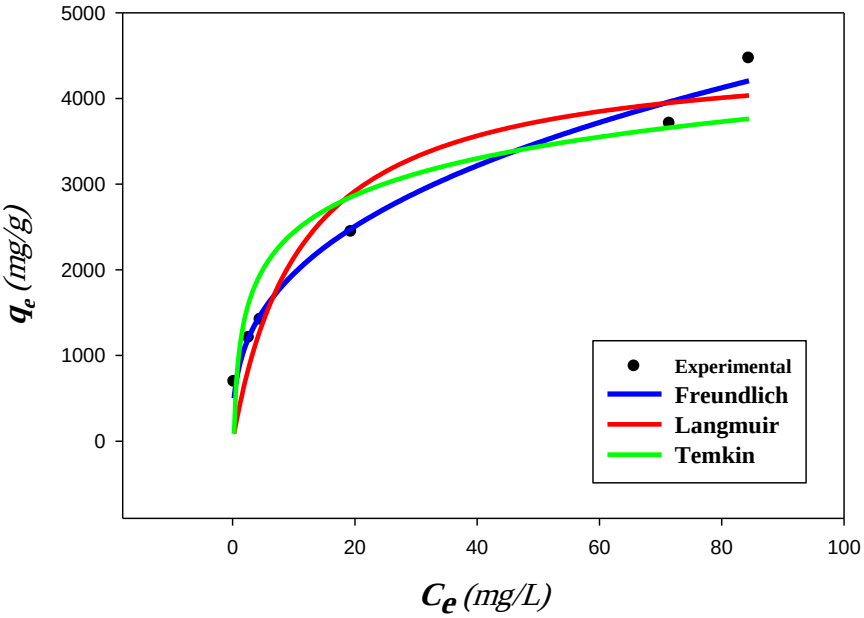
الجدول IV-4: قيم المنحنى الشاهد لصبغة CR

C(mg/l)	0.4	0.8	1.5	2	4	6	8	10	14	20
Abs	0.021	0.031	0.063	0.079	0.174	0.273	0.356	0.485	0.664	1.024

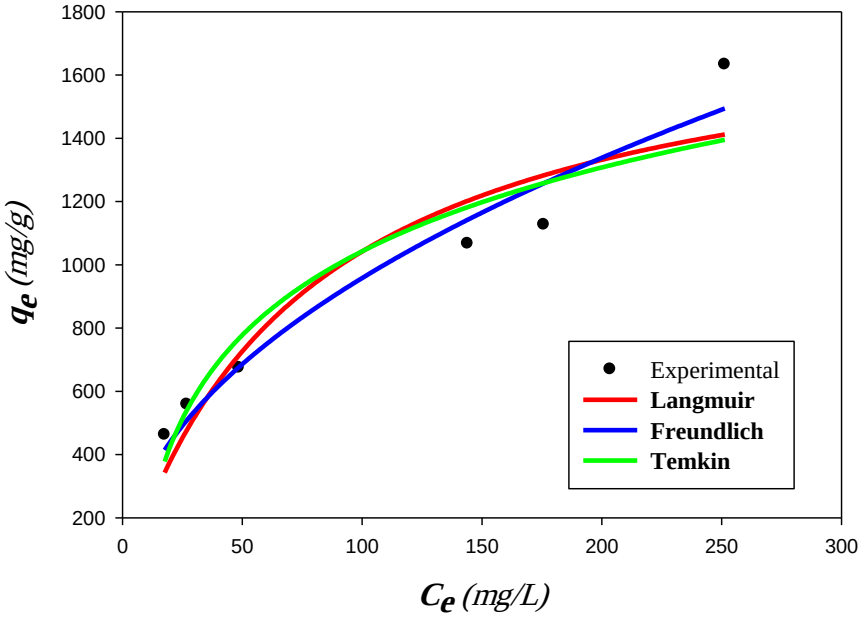


الشكل IV-13: منحيالشاهدلصبغةاحمر الكونغو

5-IV دراسة ايزوتيرم الامتزاز :



الشكل IV-14: منحنى لونجمير و فرندليش وتيمكن لأزرق ميثلين



الشكل IV-15: منحنى لونجمير و فرندليش وتيمكن لأحمر كونغو

الجدول IV-5 : ايزوتيرم الامتزاز لصبغة (MB,CR)

ايزوتيرم	لونجمير				فرندليش			تيمكن		
المعاملات	K_L	R_L	Q_{max}	R^2	n_F	R^2	K_F	K_T	b_T	R^2
ازرق الميثلين	0.08	0.09	4579.05	0.91	2.78	0.98	854.83	5.12	3.99	0.86
احمر كونغو	0.01	0.51	1843.3	0.88	0.48	0.95	103.95	1.87	6.48	0.89

من خلال مطابقة نتائج المتحصل عليها في الجدول السابق مع منحيات كل من لونجمير ،فرندليش وتيمكن يتضح ان ايزوتيرم الامتزاز لكل من الصبغتين يتبع ايزوتيرم فرندليش وذلك وفق للمعاملات R^2 ،حيث كانت سعة الامتزاز الاعظمي Q_{max} لازرق الميثلين مساوية لل4579.05 اما بالنسبة للصبغة الاخرى 1843.3 وفق للمعامل الفصل فإن :

R_L =0.09 : بالنسبة لصبغة ازرق الميثلين فإن الامتزاز مفضل لأن R_L< 1

R_L=0.51 : بالنسبة لصبغة احمر كونغو فإن الامتزاز مفضل لأن R_L< 1

بما ان ايزوتيرم امتزاز الصبغتين وفقا لفرندليش تمت دراسة سعة الامتزاز($\frac{1}{n_F}$) وجدت قيمته لصبغة MB مساوية ل0.359 اما صبغة CR 2.083 فإن سعة طبقة صبغة CR اكبر من MB.

IV-6 حركية الامتزاز :

الجدول IV- 6:حركية الامتزاز لصبغة ازرق الميثلين

التركيز (mg/L)	$q_{e\,exp.}$ (mg/g)	النموذج الحركي شبه الدرجة الاولى			النموذج الحركي شبه الدرجة الثانية		
		q_{ecal} (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	q_{ecal} (mg/g)	k_2 *10^{-2} (g/mg min)	R^2
50	692.79	692.6	1.22	1	693.7	7.908	1
100	1416.23	1425.2	0.23	0.99	1682.3	0.017	0.99
150	1164.75	1132	0.37	0.99	1188.3	0.076	0.99
200	2994.37	2835.7	0.75	0.99	2920.6	0.157	0.99
250	3148.76	2677.4	0.08	0.74	2938.6	0.004	0.86
300	4466.07	3811.7	0.3523	0.89	4060.2	0.012	0.94

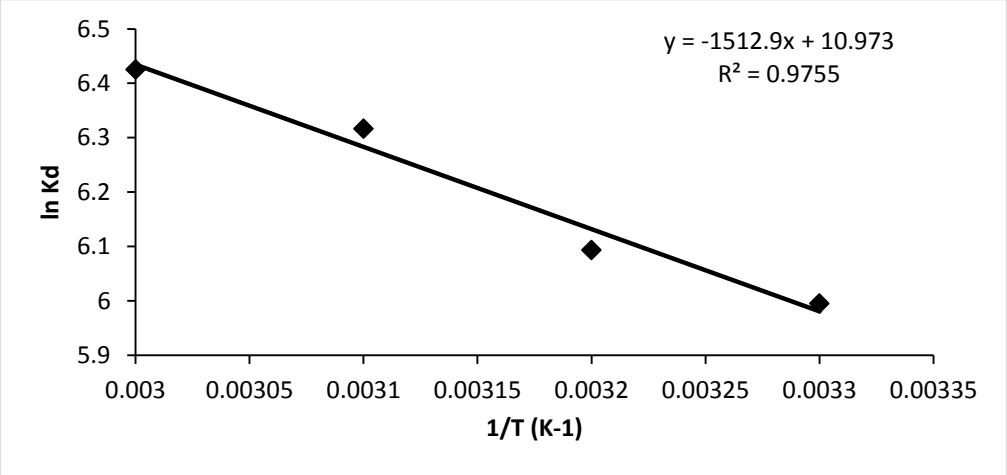
الجدول IV-7 : حركية الامتزاز لصبغة احمر الكونغو

التركيز (mg/L)	$q_{e\,exp.}$ (mg/g)	النموذج الحركي شبه الدرجة الاولى			النموذج الحركي شبه الدرجة الثانية		
		q_{ecal} (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	q_{ecal} (mg/g)	k_2 *10^{-2} (g/mg min)	R^2
50	461.95	444.1	0.7	0.98	460	0.569	0.99
100	558.30	545.3	0.45	0.97	577.1	0.197	0.99
150	1632.91	1859	0.06	0.84	1467.1	0.002	0.87
200	674.41	700.8	0.3	0.98	736.6	0.098	0.99
250	1126.48	933.8	0.32	0.92	1007.3	0.052	0.95

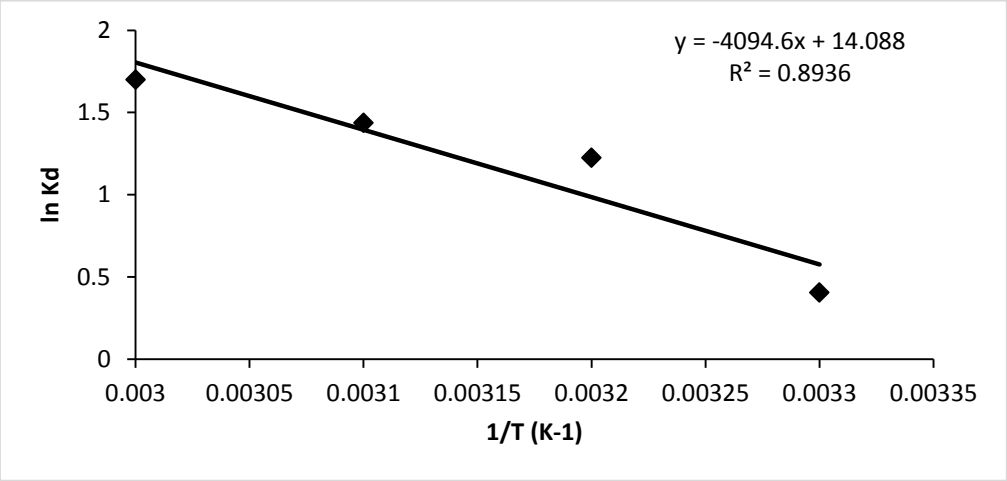
بناء على مقارنة شبه رتبتي الامتزاز فيR^2 وتقارب الكمية الممتزة التجربية Q_{exp} والكمية الممتزة الحسابية Q_{cal} تبين ان النموذج الحركي المناسب لهذا الامتزاز من الدرجة شبه الثانية لكل من الصبغتين (MB.CR) كما موضحة في الجدول IV- 6 ان $0.89 < 0.94$

$692.79 \approx 693.7$ كذلك بالنسبة احمر الكونغو (الجدول IV –7) $0.92 < 0.95$ ، $460 \approx 461.9$.

IV-7 دراسة الترموديناميكية الامتزاز :



الشكلIV-16: ترموديناميكية إمتزاز ازرق المثيلين



الشكلIV-17: ترموديناميكية امتزازا احمر الكونغو

الجدولIV-8:العوامل الترموديناميكية لإمتزاز الأصباغ عند درجات حرارة مختلفة

الاصباغ	$\Delta S°$(kj/mol.k)	ΔH°(kj/mol)	ΔG°(kj/mol)	T(K)
ازرق الميثلين	53.184	12.57	-16110.15	303.15
			-16641.99	313.15
			-17173.83	323.15
			-17705.67	333.15
احمر الكونغو	14.958	34.026	- 4500.49	303.15
			-4650.07	313.15
			- 4799.65	323.15
			-4949.2317	333.15

من خلال النتائج المحسوبة في الجدول أعلاه وجدت قيم الأنتروبي موجبة في كلا الصبغتين مما تشير إلي أن الجزيئات الممتزة تتنظم على سطح الماز، نتيجة لارتباطه بأكثر مما هو عليه داخل الطور السائل . إن مختلف قيم أنتالبي الامتزاز لكل من الصبغتين موجبة مما يدل على أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة، و يمكن أن نرى من الجدول أيضا أن قيم الانتالبي الحرة لصبغتين ازرق الميثلين و احمر الكونغو سالبة مما يشير الى أن الامتزاز تلقائي وفيزيائي .

الخـــاتمة

الخاتمة :

الهدف الرئيسي لعملنا هو استغلال مورد من اهم موارد الطبيعية وهي الطين حيث يمكن استخدام هذه المادة الهامة في الامتزاز وتخلص من الملوثات الموجودة في الماء ولإعادة استخدامه في العديد من المجالات . النتائج التي تم الحصول عليها في تجارب الامتزاز تظهر أن هذا الطين فعال للغاية في إزالة الملوثات مثل اصبغة ازرق الميثيلين . احمر الكونغو المدروسة في عمالنا هذا . وتم قيام في هذا العمل بفصل جسيمات المعادن الطينية ذات قطر اقل من $2\mu m$ من التربة الطينية المأخوذة من منطقة الجلفة ،

ولإعطاء قيمة علمية لدراستنا قمنا بتلخيص النتائج الرئيسية التي تم الحصول عليها والموضحة كالتالي :

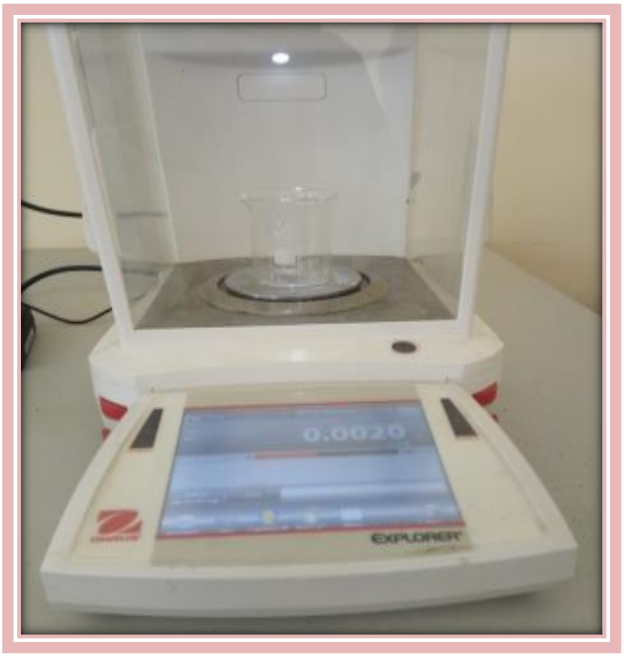
- ✓ من خلال دراسة متساوي الحرارة (إيزوتيرم) تبين ان الصبغتين (ازرق الميثيلين ، احمر الكونغو) تتبع متساوي حرارة فرندليتش وفق معامل الانحدار 2.78،0.48 على الترتيب .
- ✓ تظهر الدراسة الحركية ان كل الاصباغ MB ،CR تتبع نموذجا حركيا من شبه الرتبة الثانية بمعملات انحدار كالتالي : على الترتيب 0.94، 0.95 .
- ✓ ان مختلف قيم الانتالبيالإمتزاز للصبغتين MB ،CR موجب يثبت ان العملية ماص للحرارة وتؤكد القيم التالية 12.57، 34.026 على التوالي . مما يشر الى أن الإمتزاز تلقائي ومناسب للديناميكية الحرارية التي تم الحصول عليها تقع داخل نطاق الفيزيائي وهو ماتؤكده قيم الانتالبي .

الملاحق

مراحل وخطوات تحضير الطين اقل من 2 µm

جهاز الرج الميكانيكي

جهاز UV-VISIBLE



ميزان حساس

جهاز الطرد المركزي

فرن

جدول 1: يبين نتائج الاختبار الابتدائي لصبغة MB

dose	Abs_0	Abs_e	C_0	C_e	R%
0,05	1,310	0,114	96.115	0,625	**99,34%**
0,04	1,310	0,063	96.115	0,242	**99,74%**
0,03	1,310	0,742	96.115	26,833	**72,07%**

الجدول2: التجارب 25 لصبغة MB

N	dose(g)	Time(min)	pH	Temp (°C)	R%
1	0.02	17.5	10	30	96.88
2	0.03	5	7	45	96.85
3	0.02	17.5	7	45	96.81
4	0.01	17.5	7	30	71.22
5	0.02	30	7	30	96.68
6	0.01	30	7	45	96.90
7	0.02	5	10	45	96.74
8	0.01	5	7	45	95.39
9	0.02	5	7	60	89.52
10	0.03	17.5	10	45	66.95
11	0.02	30	7	60	95.77
12	0.03	17.5	7	60	93.66
13	0.02	5	7	30	96.44
14	0.03	17.5	4	45	97.74
15	0.01	17.5	10	45	94.07
16	0.01	17.5	4	45	94.46
17	0.02	30	10	45	93.46
18	0.02	17.5	4	60	93.27
19	0.02	30	4	45	87.15
20	0.03	30	7	45	93.77
21	0.03	17.5	7	30	96.30
22	0.02	17.5	4	30	92.78
23	0.02	17.5	10	60	96.57
24	0.02	5	4	45	96.51
25	0.01	17.5	7	60	72.49

الجدول 3:يبين تأثير درجة الحرارة على امتزاز MB

T(C°)	T(K)	$^1/_T\,(K^{-1})$	q_e	C_e	K_d	$\ln k_d$
30	303.15	0.0033	1897.866	4.728	401.4099	5.9950
40	313.15	0.0032	1905.004	4.3	443.0242	6.0936
50	323.15	0.0031	1918.903	3.466	553.6362	6.3165
60	333.15	0.0030	1912.642	3.841	497.9542	6.2105

الجدول4: يبين نتائج الاختبار الابتدائي لصبغة CR

dose	Abs_0	Abs_e	C_0	C_e	R%
0,05	0,405	0,129	84,15	29,60	**64,82%**
0,04	0,405	0,130	84,15	29,80	**64,58%**
0,03	0,405	0,178	84,15	39,28	**53,32%**

الجدول5: يبين التجارب 25 لصبغة CR

N	dose(g)	Time(min)	pH	Temp (°C)	R%
1	0.02	17.5	10	30	96.88
2	0.03	5	7	45	96.85
3	0.02	17.5	7	45	96.81
4	0.01	17.5	7	30	71.22
5	0.02	30	7	30	96.68
6	0.01	30	7	45	96.90

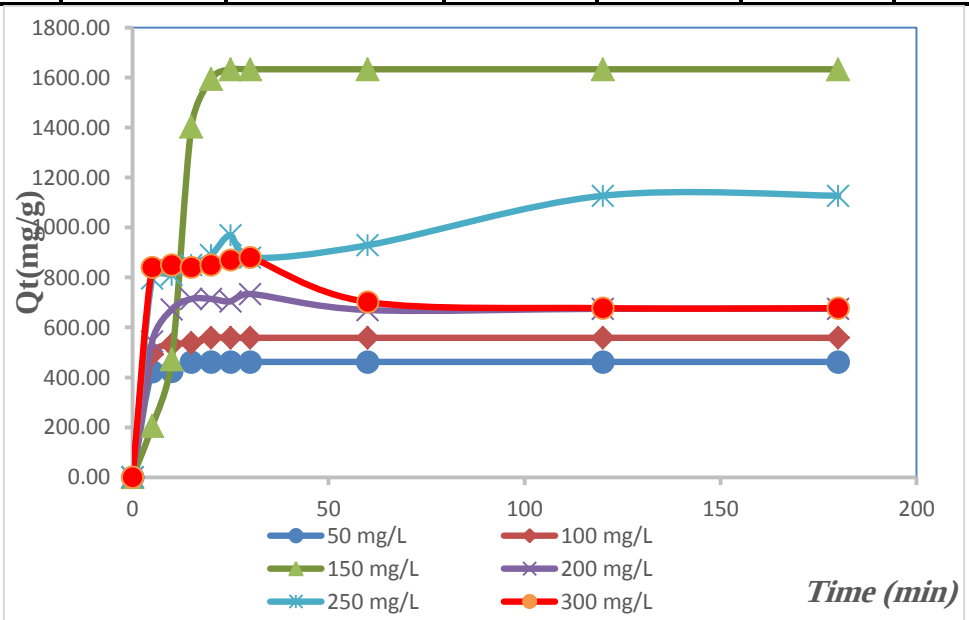
7	0.02	5	10	45	96.74
8	0.01	5	7	45	95.39
9	0.02	5	7	60	89.52
10	0.03	17.5	10	45	66.95
11	0.02	30	7	60	95.77
12	0.03	17.5	7	60	93.66
13	0.02	5	7	30	96.44
14	0.03	17.5	4	45	97.74
15	0.01	17.5	10	45	94.07
16	0.01	17.5	4	45	94.46
17	0.02	30	10	45	93.46
18	0.02	17.5	4	60	93.27
19	0.02	30	4	45	87.15
20	0.03	30	7	45	93.77
21	0.03	17.5	7	30	96.30
22	0.02	17.5	4	30	92.78
23	0.02	17.5	10	60	96.57
24	0.02	5	4	45	96.51
25	0.01	17.5	7	60	72.49

الجدول6: يبين تأثير تركيز على الامتزاز لصبغة CR

Time	50 mg/L	100 mg/L	150 mg/L	200 mg/L	250 mg/L	300 mg/L
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	423.31	491.60	205.04	543.48	795.45	839.92
10	424.90	531.13	471.84	671.94	810.28	849.80
15	461.95	538.54	1403.16	713.93	849.80	839.92
20	461.95	558.30	1593.38	713.93	889.33	849.80
25	461.95	558.30	1632.91	704.05	968.38	869.57
30	461.95	558.30	1632.91	733.70	879.45	879.57
60	461.95	558.30	1632.91	669.47	928.85	701.58
120	461.95	558.30	1632.91	674.47	1126.85	676.88
180	461.95	558.30	1632.91	674.47	1126.85	676.88

الجدول7: يبين تأثير درجة الحرارة على امتزاز CR

T(C°)	T(K)	$\frac{1}{T}(K^{-1})$	q_e	C_e	K_d	$\ln k_d$
30	**303.15**	**0.0033**	**125,988**	**84.150**	**1.4972**	**0.4036**
40	**313.15**	**0.0032**	**251,976**	**74.071**	**3.4018**	**1.2243**
50	**323.15**	**0.0031**	**296,443**	**70.514**	**4.2040**	**1.4360**
60	**333.15**	**0.0030**	**358,202**	**65.573**	**5.4626**	**1.6979**



منحنى1: يوضح الكمية الممتزة بدلالة الزمن

المـــراجع

المراجع:

أولا: المراجع باللغة العربية

[2]بشائر جواد كاظم. إزالة بعض الأصباغ من محاليلها المائية باستعمال قشور البيض. مجلة القادسية للعلوم الصرفة2011 ،الإصدار الرابع.

[3]تأثير النشاط الزراعي و الريفي تلوث المياه الجوفية بالنترات .مجلة جامعة حماة.م.صفاء محمود الديب ،د.إيهاب عبد الله، و د. عابر3.12.2020

[5]محمد مالك ياسين .دراسة اتزان و ديناميكية وحركية امتزاز النيكل على معادن الكاؤولينات و البنتونايت والطين المحلي .مجلة ميسان للدراسات الأكاديمية2020

[52]كتاب كيمياء التلوث ، المملكة العربية السعودية ، ص8.

[54]أ.م.د.حسين وحيد عزيز و آخرون ، تلوث المياه في جدول الكفل ، مجلة مجلة كلية التربية الأساسية للعلوم التربوية و الإنسانية ،جامعة بابل شباط ،العدد 19 ،(2015)

[55]حسين ،فلاح حسين".(2000) الواقع البيئي لمحافظة بابل عام 2000 " الندوة الاولى عن التلوث البيئي لمحافظة بابل-كلية العلوم جامعة بابل : صفحة 5-17 .

[56]محمد محمود الروبي محمد ، الضبط الإداري و دوره في حماية البيئة ، المنهل للنشر سنة 2014.

[57]الشرابي نجم الدين ، هابيل منير أبو لبدة زياد، (1987) أساسيات الأحياء الدقيقة ، الجزي العملي، المطبعة الجديدة بدمشق .

[58]جورجي نسيم ماهر . تحليل و تقويم جودة المياه. دار مشأة المعارف جلال حزي و شركاءه. مصر 2007.

[60]عطية جمال .إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي بإستخدام المعادن الطينية. أطروحة دكتوراه . كيمياء تحليلية .ورقلة :جامعة قاصدي مرباح ،2108

[64]عباس مصطفي عبد اللطيف ،الطبعة الأولى (2004)، حماية البيئة من التلوث ، دار الوفاء لدنيا الطباعة و النشر /م ب 01/10614.

[66]أحمد عبد الفتاح ،محمود عبد المجيد ، اسلام ابراهيم ،أحمد ابو السعود، أضواء على التلوث البيئي [بين الواقع و التحدي و النظرة المستقبلية)-كلية الزراعة سابا باشا-جامعة الاسكندرية.2007

[67]سيد عبد النبي محمد، كتاب التلوث البيئي وباء العصر و العولمة

[69]ص. ع. صالح فضل الله ،التلوث البيئي و أثره على التنمية الاقتصادية الزراعية –الأستاذ الدكتور /- قسم الاقتصاد الزراعي– كلية الزراعية-، مجلة أسيوط للدراسات البيئية، العدد 20يناير (2001) جامعة أسيوط.

[72]الشرابي نجم الدين ، هابيل منير ، أبو لبدة زياد. أساسيات الأحياء الدقيقة .الجزء العملي. المطبعة الجديدة.دمشق1987.

[74]مريم محمد ابوبكر علي الخيالي،ميمونة ابوبكراحمد ابوبكر جبجي .إزالة صبغة المثيلين الأزرق من المحاليل المائية بواسطة مسحوق حبيبات أكسيد السبينل النانوية المغناطيسية من نوع فيرايت الكوبلت المطعم بالموليبيدينوم والمحضر بطريقة السول-جل .بحث مقدم لنيل درجة البكالوريوس.الكيمياء .ليبيا :جامعة سبها، 2017

[76]سعيد ، خير انور محمد ، أمين ، مام (2015). نظرة عامة على منهجية سطح الإستجابة في عمليات الإستخراج . RSM)]مجلة العلوم التطبيقية وهندسة العمليات ، 2015، 2.1

[77]مشري محمد العيد ، دراسة أثر المعالجة الحرارية على تركيب رمل كثبان ورقلة ، وعلى ناقليته الكهربائية باستخدام الطرق الطيفية (رسالة دكتوراه) ،جامعة قاصدي مرباح ورقلة ،الجزائر ،2016،

ثانيا: المراجع باللغة الأجنبية

[1]Maghni،Asmaa . Traiement d'une bentonite calcique par activation acide . Caractérisation et étude structurale . Application dans l'élimination de colorants. Diss .2020

[4]S.Zen et al, Adsorption of tannery anionic dyes by modified kaolin from aqueous solution ,Desalination and water treatment ,pp 1-9,(2014)

[6]LIU, Qiming ,et al .Superior adsorption capacity of functionalised straw adsorbent for dyes and heavy-metal ions . Journal of hazardous materials,2020, 382:121040 .

[7]Koffi, L.K. (2006). « Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique richeen calcium», Thèse de doctorat de l'université de Limoges.

[8] Koulouchi ,S.(2007[.Etude expérimentale des mélanges sable-bentonite leur performance comme barrières de confinement dans CET » Thèse de doctorat de l'université Mentouride Constantine-Algérie.

[9]Pedro, F., 1994. Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol, Edition Masson,522.

[10]Michel, M., 2003. Annuaire des minéraux du Canada, 123.

[11]Robert, E., White 2003.Soils for fine wines, Oxford University Press.

[12]F. Bergayaa& G. Lagaly edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng& G. Lagaly, general introduction: clays, clay minerals, and clay science, Handbook of clay science, Developments in clay science, Elsevier Ltd, 1st edition, 2006, pp.4.

[13]Scott, C.R. An introduction to soil mechanics and foundation. Application science Publishers. London, édition 3rd, 1980.

[14]M.F.Brigatti, E. Galan, & B.K.G. Theng, Structures and Mineralogy of Clay Minerals, Edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng& G. Lagaly, Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, Elsevier Ltd., 2006, Vol.1,pp.19-8.

[15]Marty, N.(2006). « Modalisation couplée (transport-réaction) des intéraction fluides argiles et de leurs effets en retour sur les propriétés physique de barrière ouvragées en bentonite », Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg .

[16]Azbar, N., Yonar,T., Kestioglu, K.,(2004). Chemosphere 55, 35-43.

[17]Alain, M., Bruce ,V .2004.,Illit “ Origins , Evaluation and Metamorphism”, 1st edition,Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York , p18.

[18]Jozja,N. (2003). " étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "mult i-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur laperméabilité", Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans.

[19]Choufa, N. Epuration des eaux usées : l’élimination des micropolluants. Diplôme de Magister. Chimie Analytique et Physique. Souk Ahras : Université Mohammed Chérif Messaadia, 2012.

[20]Terchi, S (2009). Adsorption du Bore en solution aqueuse essai de dépollution ; mémoire de magister, Université Mentouri Constantine ; Département de chimie

[21]Guergazi, S., Amimeur, D., Achour, S. (Mars 2013). Élimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif et sur bentonite, Larhyss Journal,ISSN1112-3680,nº13, pp.125-137

[22]Mechrafi, E (2002). Adsorption désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux, thèse de doctorat. Université Mohammed V, Rabat .

[23]Atkins, P.W.(1994). physical chemistry, 5Th Edition, Oxford University press, Oxford,25-30.

[24]Djabba, M (2014). Argile de Magnai : purification et adsorption des polluants, Thèse de Doctorat, Université d'Oran-Algérie .

[25]Khan, S.U.(1980). Fundamental aspects of pollution control and environmental science, Elsevier. New York .

[26]Joachim Krou ,N (2010). Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse .

[27]Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M.(2007). Sorption isotherms : A review on physical bases, modelling and measurement -Applied Geochemistry . 22, 249-275.

[28]Sharma, K. K., Sharma, L. K.1986. A Text Book of Physical Chemistry. 8th edition,Vina Education. India.

[29]Barka, N (2008). ‹‹L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO2 supporté ››, thèse doctorat, Agadir

[30]RUTHVEN, D.M.(1984).principles of adsorption and adsorption process, Ed, J. Wiley.New York.

[31]Yassine Bentahar.,"Caractérisation Physio - chimique Des Argiles Marocaines : Application à L'adsorption De L'arsenic et Des Colorants Cationique en Solution Aqueuse", Docteur, Université de Nice –Sophia Antipolis,2016

[32]M^{elle}.N.Benkhannouche, A.Ledjeri, Adsorption des métaux lourds sur le minerai de phosphate naturel de Kef Es Sennoun (Tébessa) et de l'apatite synthétique, diplôme de Master, Université Abderrahmane Mira-Bejaia, P22, (2013).

[33]F. Edeline, L'Epuration Physico-chimique, Théorie et Technologie des Eaux, Ed. CE E OC sprl, Liège,

[34]Kefala M. I., Zouboulis , A. I., and Matis ,K. A.,(1999)."Biosorption Of CadmiumIonsByActinomycetesandSeparationflotation",Environmental.Pollution, 104(2), 283-293.

[35]W.J. Masschelein, processus unitaires du traitement de l'eau potable. Ed. CEBEDOC Sprl, Liège ,1996.

[36]M^{lle}. O.Chegaar, W.Djeribiai, Polluant organique(phénol)par adsorption sur argile naturelle, diplôme de Master, Université Echahid Hamma Lakhdar-El Oued, P24, (2017/2018).

[37]N.Alili, D.Larbi, Valorisation des déchets de la pomme de terre en vue de leur utilisation dans l'élimination du bleu de méthylène présent en solution aqueuse, diplôme de Master, Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira, P3, (2019).

[38]Montacer , H (1999). Contribution à l'étude du devenir de la Therbuthylazine dans le solet l'eau. Doctorate d'état.

[39]Nandi, B.K., Goswami, A., Purkait, M.K. Journal of Hazadous Materials. 161, 387- 395.

[40]Weber, W.J ., Vanvliet. B.M. (1998). In : Activated carbon adsorption of organic fromthe aqueous phase, Ed.I.H. Suffet.M.J.Mc Guire1. 55, 80-115.

[41]Barka, N (2008). ‹‹L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO2 supporté ››, thèse doctorat, Agadir

[42]I.Y.R. Adamson, D.H. Bowden, The type II cells as progenitor of alveolarepithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen,Lad. Invest., 1978, 30, 35-42.

[43]S.ARRIS, Etude Expérimentale de l'Expérimentale de l'élimination des polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales, thèse du doctorat, Université de Constantine Examinateur, P36, (2008).

[44]Langmuir, I.(1916). Journal of the American Chemical Society 38, 2221-95, 1.

[45]Rouesac, F., Rouesac, A.(2000).Analyse chimique, méthode et technique instrumentales modernes , édition Dunod. Paris .

[46]Langmuir, I.(1918). « The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum». Journal Am. Chem. Soc, V 40, 1361-1403.

[47]Freundlich, H.M. (1906). « Over the adsorption in solution », J. Phy. Chem, V 57, 385-470.

[48]Javier Paul., MontalvoAndia., Lidia Yokoyama., and Luiz Alberto Cesar . Teixeira," Study of the Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Boron Removal from Waters with Commercial Magnesium Oxide ",International Journal of Chemical Engineering (Hindawi),2018 ,page 4.

[49]Xiaol Yuan., Wentang Xia., Juan An., Jianguo Yin., Xuejiao Zhou and Wenqiang Yang ," Kinetic and Thermodynamic Studies on the Phosphate Adsorption Removal by Dolomite Mineral". HindawiPublishing Corporation Journal of Chemistry.2015.page 2

[50]YadamGuo and Yuan yuan . Liu." Adsorption Properties of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Thermal Modified Rectorite" .Journal of Dispersion Science and Technology.Lincoln.2015 page 1356.

[51]Tsai, W.T., Chang,Y.M., Lai,C.W., Lo,C.C. (2005). Appliedclay Science 29,149-154.

[53]A.Oscar, Elimination (par adsorption sur la brique activée) de polluants métalliques dans les eaux de la république centrafricaine et les pays en voie de développement Aspects texturaux, physico-chimiques (électro)cinétiques et thermodynamiques, diplôme de doctorat, Université Lille 1, P113, (2014).

[59]L . Bonavigo ,Ma . Zucchetti ,H.Mankolli ,Water active pollution and Related Environmental Aspects , J.Int. Environmental Aspects & Science 2009 ,4(3) ,357-363

[61]I.M.Banat et al , Microbialdecolonzation of uextile-Dyecontaining effluents: areview .J.Bioreso. T echool .Vol 58.217-234,1998.

[62]M.O.zacara,I.A.S-engilb, A tow stage batch adsorber design for méthylene blue removal to minimize contact time, Journal of Environmental Management 80, 372-379,2006.

[63]Bougdah Nabil.(2007) ,Etude l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite , Mémoire de Magister , Université 20 août 55 ,skikda.

[65]A.Hadj, Synthéses D'argiles aniànoiques (MgFeCO3) par Co précipitation et dégradation thermique de l'urée et applicationtsa l'élimination de colorants anioniques les effluents textiles, Thése de doctorat en science, Université Mohamed Boudiaf-Oran, P74-75,(2014/2015).

[68]Egyptian journal of petroleum, march volume25 issu1,2016,page 107-123

[70]M.N.Crepy."Dermatoses professionnelles aux colorants ",Fiche

[71]L .Mounia Removal of Methyene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies , Applied Clay Science 153, 38-45,2018

[73]A.Kausar et al , Journal of Moleular Liquids 256(2018) 395-407 .

[75]Menouer Zahira. Elimination de deux colorants de l'industrie textile par une argile naturelle purifiee. Diplôme de Master .Gestion conservatoire des eaux des sols et de l'environnement . Mostaganem: Université AbdeIhamid ibn badis,2017

[78]Maritadu Toit ,Analytical Techmiques to Fulfill Air pollution Monitoring Requirements, African pulp and paper week ,international convention centre ,Durban,2002.

[79]R.Hamchaoui et K.Hamidi,Synthéses et caractérisations de complexes bases de Schiff à pont éthylénique ,mémoire de master ,Béjaia, université A.Mira,2013,p.8

[80]Dainyak, L. G., Zviagina, B. B., Rusakov, V. S., Drits, V. A., European Journal of Mineralogy, 18, 753 - 764, (2006)

[81]Dow Chemical Co., Midland, MI, USA., Private Communication

Gruner,B., Z. Kristallogr., N Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 88, 415, (1934)

[82] Calculated from ICSD using POWD-12++ Brill, R., Hermann, C., Peters, C., Naturwissenschaften, 27, 676, (1939)