رقم الترتيب:

رقم التسلسل:


**الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية**

**وزارة التعليم العالي و البحث العلمي**

**جامعة الشهيد حمة لخضر ـ الوادي-**

**كلية العلوم الدقيقة**

**قسم الكيمياء**


***مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء***

***تخصص : كيمياء عضوية***

***إعداد الطالبات :***


***بقاص صفاء و خلوط بشيرة***


***تحت عنوان :***

# إزالة الأصبغة الكاتيونية من المحاليل المائية بواسطة الطين الطبيعي والطين المحسن

نوقشت يوم 2021/06/20 من طرف لجنة المناقشة:

| | | | |
|---|---|---|---|
| د.محمد زيدان | أستاذ محاضر(أ) | رئيسا | جامعة الوادي |
| محمد عادل مصباحي | أستاذ محاضر (ب) | مناقشا | جامعة الوادي |
| جمال عطية | أستاذ محاضر (أ) | مؤطرا | جامعة الوادي |

**الموسم الجامعي: 2020-2021**

بسم الله الرحمن الرحيم

## شكر و تقدير

يقول صلى الله عليه وسلم من لم يشكر الناس لم يشكره الله

أولا ...نحمد الله أن أمدنا بالصحة و الجهد لإتمام مذكرتنا التي سعدنا بالعمل عليها

فيا ربي لك الحمد كما ينبغي لجلال وجهك و عظيم سلطانك

بداية نتقدم بأسمى معاني الشكر و التقدير الى الأستاذ المشرف الدكتور جمال عطية

فقد كان دائما متحمسا لأن يوصلنا الى بر الأمان نسأل الله عز وجل أن يجعل ذلك في

ميزان حسناته

كما نتقدم بشكرنا لكل من الأستاذ الدكتور رئيس اللجنة محمد زيدان والأستاذ المناقش محمد عادل مصباحي

على قبولهما مناقشة مذكرتنا المتواضعة وكذا على

اعطائهما كل الملاحظات و التصحيحات التي من شأنها أن تضفي مصداقية أكبر لعملنا البسيط

نتقدم أيضا بفائق الاحترام و الامتنان الى جميع الأساتذة بقسم الكيمياء على ارشادهم و نصحهم

و جزاهم الله ألف خير و نذكر بالخصوص الدكتور ربيعي عبد الكريم ، الأستاذ رغيوة بعد الله و الأستاذة

حفيظة ترعة

كما لا ننسى أن نشكر كل أعضاء فريق البحث بالمخبر الكيمياء بجامعة حمه لخضر

الوادي و نخص بالذكر كريمة ، كنزة و منى

جزاهم الله الف خير

و في الأخير اشكر كل من ساهم في هذا العمل سواء من قريب أو بعيد حتى و لو بكلمة طيبة

أو ابتسامة عطرة

# الإهداء

الى منارة العلم و امام المصطفى الى الامي ... الى سيد الخلق ال رسولنا

الكريم سيدنا محمد صلى الله عليه و الة وسلم

الى من كللة الله بالهيبة و الوقار .. الى من علمني العطاء بدون انتظار

من احمل اسمه بكل افتخار

والدي العزيز حفظه الله و رعاه

الى بسمة الحياة وسر الوجود الى من كان دعائها سر نجاحي و حنانها بلسم جراحي ، الى اغلى

الحبايب

امي الحبيبة حفظها الله و رعاها

الى من حبهم يجري في عروقي و يلهج بذكراهم فؤادي الى

اخوتي و اخواتي رعاهم الله

الى من سرنا سويا و نحن نشق الطريق معا نحو النجاح و الابداع الى

زميلاتي و زملائي

الى من جمعتني بهم الحياة و تقاسمنا حلوها و مرها اخواتي اللواتي ولدتهن الحياة

صديقاتي

الى كل من نسبهم قلمي ولم ينساهم قلبي

صفاء

FHRAS.NET

# الإهداء

الحمد لله الذي تتم بنعمته الصالحات و الصلاة و السلام على الرسول الاكرم و بعد:

اهدي ثمرة جهدي الى الشمعة التي احترقت لتنير دربي الى سندي في الحياة

ابي الغالي حفظه الله و اطال في عمره

الى من زينت حياتي بضياء البدر الى من منحتني القوة و العزيمة

امي العزيزة حفظها الله و اطال في عمرها

الى من هم اطلاقة الماضي و عون الحاضر و سند المستقبل """ الى من حبهم يجري في عروقي

اخوتي و اخواتي رعاهم الله

الى من صبر معي و شجعني لإتمام هذا العمل

زوجي العزيز حفظه الله

الى الشمعة المضيئة في حياتي

ابني الغالي ' نجم الدين '

الى من جمعتني بهم الحياة و تقاسمنا حلوها و مرها اخواتي اللواتي ولدتهن الحياة

صديقاتي

الى كل من نسيهم قلمي و لم ينساهم قلبي

بشرى

## فهرس المحتويات


**فهرس المحتويات..... I**

**قائمة الأشكال..... V**

**قائمة الجداول..... VII**

**قائمة المختصرات..... VIII**

**الملخص..... X**

**مقدمة عامة..... 1**

الجزء النظري

الفصل الأول: تلوث المياه والاصباغ العضوية

I - عموميات حول التلوث..... 5

I -1- تعريف التلوث..... 5

I -1-1- مفهوم تلوث المياه..... 5

I -1-2- أنواع وحالات التلوث المائي..... 6

I -1-3- مصادر تلوث المياه..... 8

I - 1-4- ملوثات الماء..... 8

I -1-5- طرق معالجة المياه..... 9

I -2- الأصباغ العضوية..... 9

I - 2-1- تعريف الأصباغ..... 9

I -2-2- تصنيف الأصباغ..... 10

I -2-3- استخدامات الأصباغ..... 13

I -2-4- طرق المعالجة من الأصباغ..... 13

I -2-5- تعريف صبغة أزرق الميثيلين..... 13

I -2-6- تحضير صبغة أزرق الميثيلين..... 14

I -2-7- سمية ازرق الميثيلين..... 14

I -2-8- استخدامات صبغة أزرق الميثيلين..... 15

المراجع العربية..... 16

المراجع الأجنبية..... 18

الفصل الثاني: بنية الطين وظاهرة الإمتزاز

II -1- عموميات حول الطين..... 22
II 1-1- بنية المعادن الطينية..... 22
II -1-2- تصنيف المعادن الطينية..... 23
II -1-2-1- معايير التصنيف..... 23
II -1-3- خصائص المعادن الطينية ..... 25
II -2- ظاهرة الإمتزاز..... 25
II -2-1- تعريف الإمتزاز ..... 25
II -2- 2- أنواع الإمتزاز..... 26
II -2-3- العوامل المؤثرة على طبيعة الإمتزاز..... 27
II -2-4- إيزوتارم الإمتزاز ..... 28
II -2-5- نماذج إيزوتارم الإمتزاز ..... 29
II -2-6- حركية الإمتزاز..... 32
II -2-7- نموذج الإنتشار داخل الجزيئات..... 33
II - 3- التصميم التجريبي ..... 34
II -3-1- تعريف التصميم التجريبي..... 34
II-3-2- مبدأ عمل التصاميم التجريبية..... 34
II -3-3- أهداف التصاميم التجريبية..... 34
II -3-4- نماذج التصاميم التجريبية..... 34
II -3-5- نمذجة إستجابة الأسطح (RSM) ..... 35
المراجع العربية..... 36
المراجع الأجنبية..... 37

## الجزء التطبيقي

## الفصل الثالث: الطرق والأجهزة المستعملة

III -1- مقدمة عامة..... 41
III -2- الموقع الجغرافي لعينة الطين..... 41
III -3- فصل المعادن الطينية..... 41
III -3-1- مرحلة التصفية الاولى..... 41
III - 3-2- مرحلة التصفية الثانية..... 42
III - 4-تحسين الطين..... 44
III -4-1- تحضير مادة التحسين(السيليكا)..... 45

III-3-2- مرحلة التنشيط ..... 45
III-3-3- مرحلة التحسين ..... 46
III-5- دراسة خصائص الطين ..... 47
III-5-1- حيود الأشعة السينية (DRX) ..... 47
III-5-2- مطيافية الاشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه (IRTF) ..... 47
III-5-3- المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) ..... 47
III-5-4- دراسة شحنة السطح (تحليلpHzc) ..... 47
III-5-5- دراسة المواقع الفعالة ..... 48
III-6- تحضير المحاليل ..... 49
III-6-1- تحضير محلول الأم الشاهد ..... 49
III - 5 -2 - تحضير المحلول الأم ..... 50
III-7 - دراسة العوامل المؤثرة ..... 51
III - 7-1-الفحص الأولي (إختبار الكتلة) ..... 52
III-7-2- دراسة تأثير التركيز ..... 52
III-7-3- دراسة تأثير درجة الحرارة ..... 53

## الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

IV- 1-مقدمة عامة ..... 56
IV-2- دراسة خصائص الطين ..... 56
IV-2-1- حيود الأشعة السينية (DRX) ..... 56
IV-2-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه (FTIR) ..... 56
IV-2-3- التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (MEB/EDX) ..... 58
IV-2-4- دراسة شحنة السطح (pHzc) ..... 61
IV- 2-4-دراسة المواقع الفعالة للطين ..... 61
IV-3- المعالجة ..... 62
IV-3-1- طول الموجة الأعظمي ومنحنى المعايرة لصبغة MB ..... 62
IV-3-2- منحنى المعايرة لصبغة Méthylène Bleu ..... 63
IV-3-3- نمذجة إستجابة السطح(RSM) ..... 63
IV-3-4- دراسة تأثير التركيز بدلالة الزمن ..... 64
IV-3-5- إيزوتارم الإمتزاز ..... 64
IV-3-6- حركية الإمتزاز ..... 65

IV-3-7- ترموديناميكية الامتزاز..... 66
المراجع الأجنبية..... 68

**الخاتمة..... 71**
**الملاحق..... 72**

# قائمة الأشكال


| العنوان | | الصفحة |
|---|---|---|
| الشكل I -1- | رسم تخطيطي يبين تصنيف الأصباغ حسب شحنة الأيون | 11 |
| الشكل II -1- | طبقة رباعي السطوح | 22 |
| الشكل II -2- | طبقة ثمانية السطوح | 23 |
| الشكل II -3- | هيكل معدني من نوع 1/1: معدن الكاولينيت | 24 |
| الشكل II -4- | هيكل معدني من نوع 2/1 : حالة Illite | 24 |
| الشكل II -5- | البنية البلورية لمعدن الكلوريت | 25 |
| الشكل II -6- | يوضح آلية الإمتزاز الفيزيائي | 26 |
| الشكل II -7- | إيزوتارم الإمتزاز بتصنيف Giles | 29 |
| الشكل II -8- | نموذج لامتزاز Langmuir | 30 |
| الشكل II -9- | نموذج لإمتزاز Freundlich | 31 |
| الشكل III-1- | الموقع الجغرافي لمكان أخذ العينة | 41 |
| الشكل III-2- | مرحلة التصفية الأولى | 42 |
| الشكل III-3- | مرحلة التصفية الثانوية | 44 |
| الشكل III-4- | أحد مراحل تحضير السيليكا | 45 |
| الشكل III-5- | بروتكول يوضح مرحلة تنشيط الطين | 46 |
| الشكل III-6- | بروتوكول يوضح مرحلة تحسين الطين | 47 |
| الشكل III-7- | مرحلة دراسة شحنة السطح للطين | 48 |
| الشكل III-8- | مرحلة معايرة HCl | 48 |
| الشكل III-9- | الصيغة الكيميائية لصبغة ( Méthylène Bleu) | 49 |
| الشكل III-10- | محاليل مختلفة التراكيز لتحديد المنحنى الشاهد | 50 |
| الشكل III-11- | محلول الأم لصبغة ( Méthylène Bleu) | 51 |
| الشكل III-12- | محاليل مختلفة التركيز اثناء التحليل، قبل وبعد الطرد المركزي | 53 |
| الشكل III-13- | محاليل متساوية التركيز عند درجات حرارة مختلفة أثناء التحليل، قبل وبعد الطرد المركزي | 54 |
| الشكل IV-1- | مخطط حيود الأشعة السينية للطين الخام | 56 |
| الشكل IV- 2 | طيف الإمتصاص للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه للطين الخام | 57 |
| الشكل IV-3- | طيف الإمتصاص للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه لعينة الطين بعد الإمتزاز | 58 |
| الشكل IV-4- | شكل يوضح مقارنة بين عينات الطين قبل وبعد الامتزاز | 59 |
| الشكل IV-5- | تحليل EDS للطين الخام | 59 |

| | |
|---|---|
| الشكلIV- 6- تحليل EDS للطين الخام بعد الامتزاز | 60 |
| الشكل IV- 7- صورة المجهر الإلكتروني للطين المحسن | 61 |
| الشكلIV-8- نتائج تحليل EDS للطين المحسن | 61 |
| الشكلIV-9- منحنى تغير مجال pH | 62 |
| الشكلIV-10- منحنى معايرة HCl | 62 |
| الشكلIV-11- منحنى طيف الامتصاص لصبغة ( Méthylène Bleu) | 63 |
| الشكلIV-12- منحنى المعايرة ل لصبغة ( Méthylène Bleu) | 64 |
| الشكلIV-13- منحنى تأثير التركيز بدلالة الزمن على الكمية الممتزة | 64 |
| الشكلIV-14- إيزوتارم الإمتزاز لصبغة (MB) على الطين الخام | 65 |
| الشكلIV-15- ترموديناميكة إمتزاز صبغة (MB) على الطين الخام | 68 |

# قائمة الجداول


| | العنوان | الصفحة |
|---|---|---|
| الجدول I-1- | الخصائص الفيزيائية والكيميائية لصبغة أزرق الميثيلين | 14 |
| الجدول II -1- | مقارنة بين الإمتزاز الكيميائي والإمتزاز الفيزيائي | 27 |
| الجدول IV-1- | النسب الكتلية للعناصر الكيميائية المتواجدة بالطين الخام بواسطة EDS | 58 |
| الجدول IV-2- | النسب الكتلية للعناصر الكيميائية الموجودة في الطين بعد عملية الامتزاز بواسطة EDS | 60 |
| الجدول IV-3- | النسب الكتلية للعناصر الكيميائية الموجودة في الطين بعد عملية الإمتزاز بواسطة EDS | 60 |
| الجدول IV-4- | النسب الكتلية للعناصر الكيميائية الموجودة في الطين المحسن بواسطة EDS | 61 |
| الجدول IV-5- | نتائج إيزوتارم الإمتزاز للصبغة على الطين الخام | 65 |
| الجدول IV-6- | نتائج الدراسة الحركية للإمتزاز | 66 |
| الجدول IV-7- | نتائج إيزوتارم الإمتزاز للصبغة على الطين الخام | 68 |

# قائمة المختصرات

| الرموز | المصطلح باللغة الأجنبية | المصطلح بالغة العربية |
|---|---|---|
| $MB$ | *Bleu de Méthylène* | أزرق المثيلين |
| $\Delta G$ | *variable d'énergie libre standard de Gibbs* | التغير في الطاقة الحرة لجيبس |
| $\Delta H$ | *enthalpie* | التغير في المحتوى الحراري |
| $\Delta S$ | *entropie* | التغير في الأنتروبي |
| $Q_e$ | *quantité adsorbée en équilibre* | كمية المادة الممتزة (mg/ g) |
| $C_e$ | *concentration à l'équilibre (finale) dans la solution* | تركيز المادة الممتزة عند الاتزان |
| $k_L$ | *la constante de Langmuir liées à l'adsorption* | ثابت التوازن ل Langmuir التجريبي |
| $Q_{max}$ | *quantité maximale adsorbée* | سعة الامتزاز العظمى (mg/g) |
| $K_m$ | *la constante de Freundlich liée à l'adsorption* | ثابت Freundlich |
| $k_1$ | *constantes de vitesse d'adsorption premier ordre pseudo pour l* | ثابت السرعة لحركية من الرتبة شبه الأولى ($min^{-1}$) |
| $k_2$ | *constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre* | ثابت السرعة لحركية الرتبة شبه الثانية (g/mg.min) |
| $K_{int}$ | *le coefficient de distribution* | ثابت الإنتشار داخل الجسيمات ($mg/g.min^{1/2}$) |
| $(T)$ | *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 واخرى 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 octaédriques inter foliaires* | صفيحة مكونة من طبقتين رباعيات السطوح بينهما طبقة من ثمانية السطوح وأخرى تحتهما |
| *DRX* | *Diffraction des Rayons X* | حيود الأشعة السنية |

| | | |
|---|---|---|
| الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه | *Infrarouge à Transformation de Fourier* | *IRFT* |
| وحدة قياس (دورة في دقيقة) | *Unité de mesure*rotation par *minute* | *rpm* |

## الملخص :

تم في هذا العمل دراسة قابلية الطين المحلي لمنطقة الوادي كمادة لإمتزاز بعض الأصباغ الملوثة في محاليلها المائية ، و كانت الصبغة المستعملة لهذا العمل (Méthylène Bleu) . في البداية تمت تنقية الطين لأجل الحصول على معادن طينية ذات اقطار (2µm) فما أقل وتحسين جزء جزء منه بمادة السيليكا ($SiO_2$) مع دراسة الخصائص الفيز وكيميائية له بواسطة التحاليل ( DRX , IRFT, MEB )، ومناقشة تأثير العوامل التجريبية على ظاهرة الإمتزاز (التركيز ، درجة الحموضة ، زمن التماس ) ومع إستعمال نموذج إستجابة السطح RSM .



الكلمات المفتاحية : الطين ، تحسين ، إمتزاز ، (Méthylène Bleu).

## *Abstract:*

**In this study , we dealt with the local clay ability in ElOued as a material to adsorb some of polluting dyes in their aqueous solutions . Methylene Bleu is the used dye .Initially , the clay was purified for obtaining clay minerals of 2µm and less and improving a part of it with silica ($SiO_2$) with studying its physical and chemical properties by means of DRX , IRFT , MEB , and discussing the effect of experimental factors on the adsorption phenomenon (concentration , pH , contact time) and using the RSM surface response model .**



**Key Word : clay , Improving , Adsorption , Methylene Bleu .**

# مقدمة عامة

تعد إعادة تدوير المياه جانبا مهما من سياسات إدارة موارد المياه والبيئة مما يضمن موارد بديلة وموثوقة، ويقلل من التلوث البيئي. فقد أدى التطور الصناعي إلى الزيادة في كمية الملوثات والفضلات السامة الناتجة عن هذا التطور والتي أصبحت تشكل خطرا حقيقيا على البيئة بكافة عناصرها (الماء، الهواء، التربة)، ومن بين أهم الملوثات المائية نجد الأصباغ العضوية، والتي هي واحدة من أكبر وأهم المجاميع المستخدمة في الصناعة الكيميائية في العالم حيث وصلت كمية الأصباغ المنتجة عام (1996م) الى 4.5 مليون طن ومعظم هذه الكميات المنتجة من الأصباغ لغرض استعمالها في الصناعات النسيجية. تكون معظم الأصباغ خاملة أو غير سامة على الرغم من وجود بعض الأصباغ التي تتصف بسميتها العالية على الإنسان .

توصل الباحثون إلى عدة طرق رئيسية لإزالة الملوثات من المياه حيث تعتمد هذه الطرق على التعرف على الخصائص الفيزيوكيميائية والبيولوجية للمادة الملوثة. وتجرى عمليات تنقية المياه بتقنيات مختلفة كالتبادل الشاردي والتناضح العكسي...إلخ، إلا أن هذه الطرق تعتبر ذات تكاليف باهظة ولا يمكن مقارنتها بتقنية الإمتزاز من حيث الكفاءة، التكلفة والفعالية.

يعتبر الإمتزاز من التقنيات المهمة في الوقتنا الحاضر ومن أفضل الطرق في إزالة الأصباغ من المياه الملوثة وفي هذا الصدد ارتأينا إلى تحسين مردود الإمتزاز. وهذه الأخير ترتكز على متابعة المتغيرات الفيزوكيميائية، وقد تم إستعمال التصاميم التجريبية التي يمكن من خلالها دراسة الظروف التجريبية المختلفة لهذه المتغيرات بنفس الوقت وبعدد تجارب أقل.

ويتم استخدام طريقة استجابة السطح ***RSM*** لسماح بدراسة العديد من المتغيرات ذات الأهمية في وقت واحد والحصول على الظروف المثلى في تحسين مردود الإمتزاز. حيث اعتمدنا في بحثنا هذا على دراسة خمس متغيرات التي تأثر على عملية الإمتزاز (الكتلة، زمن التلامس، درجة الحموضة، التركيز، درجة الحرارة) فكان من الاجدر تلخيص كل هذا وتثمينه في هذه المذكرة وقد تمت العملية وفق مراحل قسمت إلى أربعة فصول تضمنت العناوين التالية:

الجزء النظري ويحتوي على:

- الفصل الأول: عموميات حول التلوث والأصباغ العضوية
- الفصل الثاني: ظاهرة الإمتزاز وبنية الطين

الجزء العملي ويحتوي على:

- الفصل الثالث: الطرق والأجهزة المستخدمة
- الفصل الرابع: عرض النتائج ومناقشتها

ختاما وفي الخاتمة العامة نعرض مدى تحقيق الأهداف المرجوة من هذه الدراسة، والشروط المثلى للإمتزاز وهذا من خلال النتائج المتحصل عليها.

# الجزء النظري

# الفصل الأول: تلوث المياه والاصباغ العضوية

## I - عموميات حول التلوث:

يعتبر الماء أساس الحياة، ومن خلال تقدم الزمن وجد أن تلوث المياه في المناطق الحضارية والريفية راجع إلى الفضلات والنفايات المنزلية، والصناعية التي يتم التخلص منها برميها في الأنهار والبحار والبحيرات. تتضمن هذه الأخيرة مواد عضوية وغير عضوية ذائبة مثل الكربوهيدرات والأحماض العضوية والمعدنية والمنظفات الصناعية والأصباغ، وتتضمن أيضا كائنات حية دقيقة مثل البكتيريا والطحالب والطفيليات [1]. إن وجود إحدى هذه المواد في الماء، حتى بكميات منخفضة تسبب مشاكل في البيئة والغذاء وتضر الإنسان والكائنات الحية. لذلك، فإن من الضروري إزالة تلوث المياه الملوثة بهذه المركبات الكيميائية لحماية البيئة[2].

### I -1- تعريف التلوث :

يعرف التلوث على أنه أحد التغيرات سواءا الفيزيائية، الكيميائية، البيولوجية التي تؤثر على البيئة والكائنات الحية سلبا تعجز معه الأنظمة البيئية عن استيعابها [3]. حيث أن قدرة هذه الأنظمة البيئية تتأثر بدرجة كبيرة في وجود تغيرات كمية أو نوعية لعناصرها، مما يؤدي إلى احداث خلل فيها[4]. حيث تتعدد أنواع التلوث، منها تلوث الهواء وهو تلوث الجو بالغازات السامة والمواد الكيميائية كغاز ثاني أكسيد الكربون ويكون في الغالب نتيجة للتطور الصناعي، وتلوث التربة الذي يقصد به تغير بعض خصائص التربة بسبب المواد الكيميائية، ويوجد أيضا تلوث يمس الماء يعرف بالتلوث المائي (تلوث المياه) [5].

#### I -1-1- مفهوم تلوث المياه:

عرفت الصحة العالمية الماء الملوث عام 1961م يعرف على أنه:"أي تغير يطرأ على الخصائص الطبيعية والكيميائية والبيولوجية للمياه مما يؤدي إلى تغير في حالتها بطريقة مباشرة أو غير مباشرة، بحيث تصبح المياه أقل صلاحية للاستعمالات الطبيعية المخصصة لها، سواء للشرب أو الاستهلاك المنزلي أو الزراعي أو غيره"[6].

ويعرف أيضا بأنه إحداث تلف أو فساد لنوعية المياه، مما تؤدي إلى حدوث خلل في نظامها البيئي، فيقلل من قدراتها على أداء دورها الطبيعي ويجعلها غير صالحة للاستخدام من طرف الإنسان أو الحيوان أو النبات أو الأحياء التي تعيش في المسطحات المائية، أي أنها تفقد الكثير من قيمتها الإقتصادية [7-8].

### I -1-2- أنواع وحالات التلوث المائي:

#### I -1-2-1- التلوث الفيزيائي:

❖ **التلوث الحراري:**

ينتج هذا النوع من التلوث عن استعمال الماء للتبريد في المصانع ومحطات تحلية الماء وكذا محطات توليد الطاقة الكهربائية، فطرح هذه المياه الساخنة بالبحيرات، الأنهار والمجاري المائية يؤدي إلى إرتفاع درجة حرارة المياه مما يتسبب في الإخلال بالتوازن البيئي ويحدث أضرار بالحياة الحيوانية والنباتية[9-10].

❖ **التلوث الاشعاعي:**

هذا النوع من التلوث ناتج عن النشاط الإشعاعي للمواد المشعة لمختلف المناجم والمخلفات الصناعية والتفجيرات النووية، تعد المحطات النووية، الذرية ومراكز الأبحاث العلمية، المستشفيات، الصناعات الكهربائية والمولدات التي تعمل بالفحم أو البترول أهم مصادر هذا التلوث، أما طبيعيا فتكون المياه السطحية التي قد تحتوي على عناصر مشعة طبيعيا مثل الراديوم واليورانيوم [11-12]. كما يتمثل هذا التلوث في تسرب المواد المشعة إلى الماء، فتنتقل هذه المواد إلى الكائنات الحية والنباتات لتصل في النهاية عبر السلسلة الغذائية للإنسان وتصيبه بأضرار جسيمة، وتكمن خطورة هذا التلوث سواء في المياه أو الهواء أو التربة[13].

#### I -1-2-2-التلوث الكيميائي:

❖ **التلوث الصناعي:**

يحدث هذا النوع من التلوث نتيجة لطرح المنشآت الصناعية لمخلفاتها ونواتجها الثانوية دون معالجة في المجاري المائية، وبالتالي تشكل خطرا حقيقيا على كل عناصر البيئة وذلك لاحتوائها على مركبات كيميائية سامة، ومما يزيدها خطورة أن أغلبها شديد الثبات وذات أثر طويل [6]. ومن أهم هذه المواد نجد: الأحماض، القواعد، الأصباغ، المنظفات الصناعية، بعض مركبات الفسفور والكثير من المعادن الثقيلة السامة مثل الزئبق والرصاص، مما يتسبب عنها تلوث شديد للمياه التي تلقى فيها[6-14-15].

❖ **التلوث بالمبيدات والأسمدة الزراعية:**

تصنف المبيدات التي تستعمل في مكافحة الآفات الزراعية من أخطر الملوثات وأكثرها إنتشارا، يؤدي الإسراف في استعمالها إلى تلويث التربة، فيستعملها النبات مباشرة وبذلك تؤثر على الحيوان العشبي ومنه إلى غيره، أو تقوم الأمطار بجرفها إلى المجاري المائية فتضر بجميع الكائنات الحية فيها، وهذا الأخير يحصل مع الأسمدة الزراعية[9].

❖ **التلوث بالمخلفات النفطية:**

يعتبر النفط مصدر من مصادر التلوث المائي ويؤثر بصفة خطيرة عن الكائنات الحية المائية سواء في البحار أو المحيطات والمتمثل في هلاك النباتات المائية بما يحتويه من سموم بحيث يشكل طبقة عازلة تعوق تبادل الغازات بين الهواء والماء بالإضافة إلى تلوث الشواطئ، مما يؤثر على صحة الإنسان والسياحة كما يحدث هذا التلوث بسبب الحوادث البحرية بين الناقلات العملاقة، ومن مخلفات مصافي التكرير والسفن والترسبات التي تحدث من آبار النفط والأنابيب الناقلة [16].

❖ **التلوث بالأمطار الحمضية:**

هي الأمطار الملوثة بالغازات الحمضية مثل أكسيد الكبريت وأكسيد النتروجين اللذان يتحولا إلى حمض الكبريتيك والنتريتيك، المنبعثة من البراكين واحتراق الوقود، ومنه تعود إلى التربة وباقي مصادر المياه في الطبيعة، وتضر بجميع المسطحات المائية وخاصة منها المغلقة، فتعمل على رفع درجة حموضتها مما يؤثر على الكائنات الحية التي تعيش بداخلها، وتتسبب هذه الأمطار بإذابة بعض المعادن الثقيلة من التربة وتحملها إلى البحيرات والأنهار وكذلك المياه الجوفية، مسببة أضرار للكائنات الحية بأنواعها وذلك بطريقة مباشرة أو غير مباشرة [17].

❖ **الملوثات العضوية:**

اغلبها من المنتجات الاصطناعية الناتجة عن النشاط البشري ومنها :

الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات.

مركبات متعددة الكلورو- ثنائي الفينيل.

المذيبات المكلورة.

المبيدات الحشرية.

مشتقات البنزين.

الفينول ومشتقاته.

الأصبغة الاصطناعية [12].

❖ **التلوث البيولوجي:**

وهذا ناتج عن طرح مياه الصرف في الأوساط المائية النقية، الصالحة للشرب وغير الصالحة مثل الأنهار والبحار، فتعمل على تزويدها بالبكتيريا الممرضة والحيوانات الأولية (الفيروسات) فيؤدي ذلك إلى انخفاض نسبة الأكسجين في الماء وموت الأسماك وتعفن

المياه، وقد تستعمل الطحالب هذه المياه العادمة الغنية بالمواد العضوية كسماد فتزيد من انتشارها وكثافتها، وكل ذلك يؤدي إلى تلوث المياه[9-18].

### I -1-3- مصادر تلوث المياه:

تتعدد مصادر تلوث المياه ويمكن تقسيمها إلى:

- **مصادر طبيعية:** وتتمثل في الغلاف الجوي عن طريق مياه الأمطار، مخلفات الحيوانات والنباتات، فضلات عضوية ورواسب ومواد معدنية.....إلخ.
- **مصادر زراعية:** وتشمل الانجراف المائي للتربة، مخلفات حيوانية (مزارع الإنتاج الحيواني والدواجن)، أسمدة كيميائية ومبيدات، مياه الري.
- **مياه الصرف**: تشمل مخلفات الأنشطة المنزلية والصناعية، مخلفات الحيوانات، المواد العضوية الميتة، مواد كيماوية (كالصابون والمنظفات الصناعية)، وبعض أنواع البكتيريا والميكروبات الضارة...إلخ.
- **مصادر من النفط ومشتقاته**: ويتضمن التلوث النفطي للمياه تسرب المواد النفطية إلى المسطحات المائية، الحوادث، الأخطاء في عمليات الاستكشاف والاستخراج والنقل بمختلف صوره...إلخ.
- **مصادر صناعية:** وتشمل جل المواد المتخلفة عن الأنشطة الصناعية بما فيها: الصناعات الكيميائية، التعدينية، التحويلية، التصنيعية والغذائية...إلخ.
- **مصادر أخرى متنوعة**: مثل أنشطة البناء، المناجم، الماء الجوفي، أماكن تجمع القمامة وأماكن إنتاج الإسمنت.... إلخ[19-20-21-22].
- **المجاري المدنية**: تحتوي على مواد عضوية (بكتيريا، مواد تنظيف) وأملاح معدنية[18].

### I 1-4-ملوثات الماء:

تعرف الملوثات بحسب برنامج الأمم المتحدة للبيئة بأنها أي مادة فيزيائية أو كيميائية أو عضوية أو إشعاعية موجودة في مياه الصرف وتعمل على تدني نوعية هذه المياه، وتشكل خطورة تمنع الاستفادة منها[18].

تنقسم المواد التي تلوث الماء إلى ثماني مجموعات، كل منها يضم عدد من المكونات لها خصائص وتأثيرات معينة على نوعية المياه، وتنحصر فيما يلي:

**1-** مواد سامة مثل الرصاص، الزرنيخ .....الخ، بالإضافة إلى أنواع مختلفة من المركبات الكيميائية العضوية كالمبيدات، المنظفات ،الدهون والزيوت.

**2-** مواد صلبة معلقة: أتربة ومواد غير ذائبة.

**3-**مواد مشعة مثل اليورانيوم والراديوم.... الخ.

**4-** حرارة (ذوبانية الأكسجين تعتمد على الحرارة).

**5-** كيماويات ذائبة في الماء كالأملاح، أحماض وأيونات المعادن الثقيلة.

**6-** مواد بيولوجية مسببة للأمراض مثل البكتيريا الممرضة المؤثرة على صحة الإنسان التي تسبب أمراض كالكوليرا.

**7-** مغذيات عضوية مثل النتروجين والفسفور التي تنتج عن إضافة الأسمدة للأراضي الزراعية.

**8-** مخلفات تستهلك الأكسجين الحيوي (مواد عضوية) [6-22-21].

### I -5-1- طرق معالجة المياه:

في السنوات الأخيرة تم تطوير العديد من التقنيات الفيزيوكيميائية لمعالجة النفايات وإزالة التلوث من النفايات السائلة المحملة بالمواد الكيميائية المختلفة، من بين هذه التقنيات التحفيز الضوئي، التخثر الحركي الكهربائي، تبادل الايونات، الامتزاز والترشيح الغشائي. جميع هذه الطرق لها حدودها في التطبيق على أساس التكلفة والتصميم وكفاءة الفصل، لكن طريقة الامتزاز هي الأفضل والأكثر فعالية لمعالجة تلوث المياه الناجم عن الأصباغ[23-24-25].

### I -2- الأصباغ العضوية:

الأصباغ هي بشكل عام مركبات عضوية أو طبيعية أو اصطناعية لديها خاصية التلوين الدائم [26]. كما تم استخدام الأصباغ في عدة صناعات مختلفة مثل الطلاء وصباغة الملابس، وحتى منتصف القرن التاسع عشرة كانت الأصباغ المطبقة ذات أصل طبيعي. واستخدمت أصباغ غير عضوية مثل: أكسيد المنغنيز والحبر، بالإضافة إلى ذلك تم تطبيق الأصباغ العضوية الطبيعية وهي مركبات عطرية تأتي من النباتات مثل (النيلي والايزارين) [27].

وقد تم اكتشاف أول صبغة صناعية بواسطة العالم وليام بيركن ( *William perkin*) في سنة 1856م عندما كان الكيميائي الإنجليزي "وليام هنري بيركين"، في محاولة لتجميع الكينيين الاصطناعي لعلاج الملاريا، حصل على أول صبغ اصطناعي يدعى "البنفسجي" (الأنيلين، الصبغة الأساسية). قام براك ببراءة اختراعه وقام بتأسيس خط إنتاج. تم تحفيز هذه العملية من خلال اكتشاف الهيكل الجزيئي للبنزين، وفي بداية القرن العشرين، كانت الأصباغ الاصطناعية تقريبًا تحل محل الأصباغ الطبيعية تماما [28].

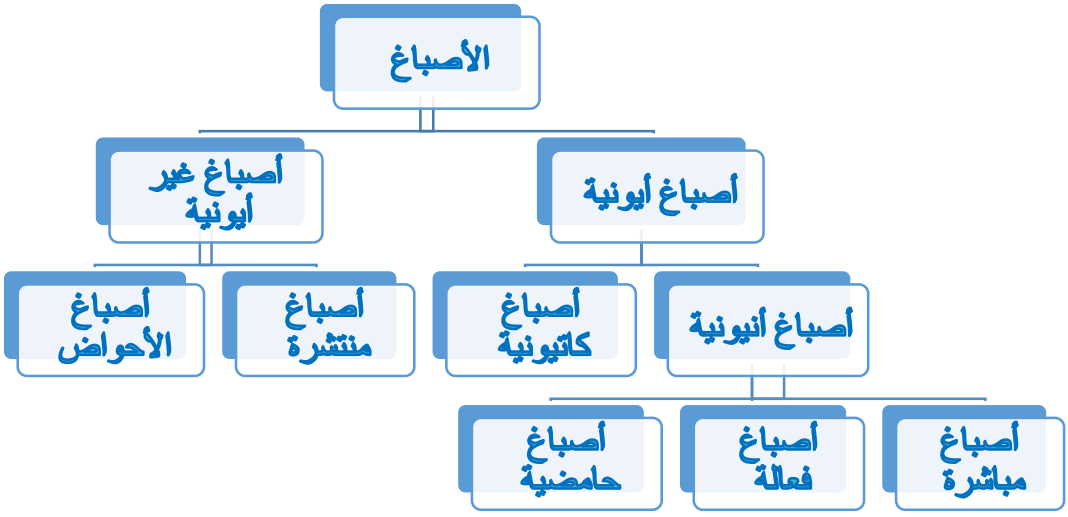
### I - 2-1- تعريف الأصباغ:

الأصباغ هي مركبات عضوية غير مشبعة وعطرية، قادرة على امتصاص الإشعاعات الضوئية في مجال الطيف المرئي (380-800nm)، تحتوي في جزيئاتها على مجموعات تسمى الكروموفور (حامل اللون) مسؤولة عن تحويل الضوء الأبيض إلى ضوء ملون عن طريق الانعكاس على الجسم، أو عن طريق الإرسال أو الانتشار بواسطة الامتصاص الانتقائي للطاقة وهي عبارة عن مجموعات من الذرات تحمل رابطة مزدوجة على الأقل، وتشكل مع بقية الجزيء تسلسلا مترافقًا. ومجموعات أخرى تسمى الأكسوكروم ذات الطبيعة الحمضية أو الأساسية التي تعمل على تكثيف اللون وتثبيته بشكل فعال على الدعامات المعالجة [29-30].

## I -2-2- تصنيف الأصباغ:

### I -2-2-1- التصنيف حسب شحنة الأيون:

يمكن تصنيف الأصباغ بناءًا على تركيبها أو مجموعتها الوظيفية أو شحنة الأيون عندما تذوب في الماء، وبما أن شحنة الأيون لها دور كبير في عملية الامتزاز سوف نصنفها بناءًا على ذلك. حيث يمكن تقسيمها إلى أصباغ أيونية وأصباغ غير أيونية [31-32].



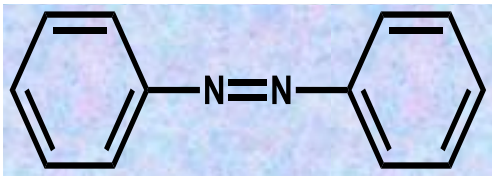

الشكل I - 1- رسم تخطيطي يبين تصنيف الأصباغ حسب شحنة الأيون

### I -2-2-2- التصنيف الكيميائي:

يعتمد تصنيف الأصباغ وفقا لتركيبها الكيميائي على طبيعة مجموعة الكروموفور (*chromophore*) التي تمنحها اللون أو وفقا لمجموعة (*Auxochrome*) التي تسمح بتثبيتها [33-34-35]. ونذكر بعض العائلات الرئيسية:

❖ **أصباغ الآزو Azo:**

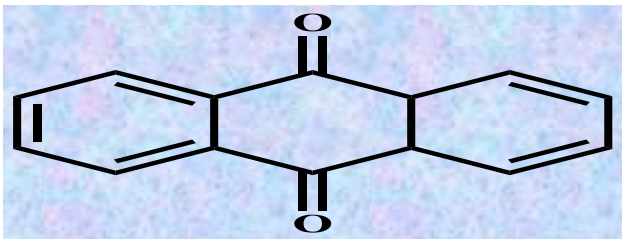
تتميز هذه الأصباغ بوجود المجموعة الوظيفية (*-N=N-*) التي تجمع بين مجموعتي ألكيل أو أريل متطابقتين أو مختلفتين. هذه الأصباغ تعتبر الأكثر استخداما فهي تمثل 50% من الإنتاج العالمي للصبغة [36].



**الصيغة الكيميائية لأصباغ الآزو**

❖ **أصباغ انثراكينون Anthraquinone :**

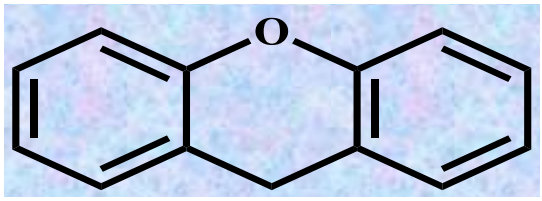
تمثل هذه الأصبغة أهم مجموعة من الأصباغ ولها مجموعة واسعة من التطبيقات[37] صيغتها العامة مشتقة من الأنثراسين [38].



**الصيغة الكيميائية لصبغة أنثراكونين**

❖ **أصباغ الزانثين Xanthéne:**

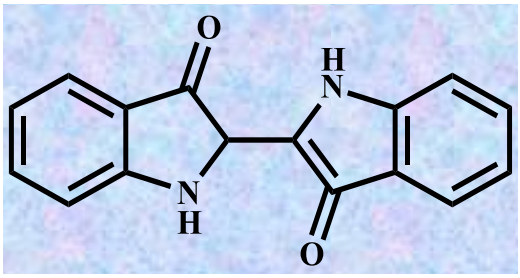
تعتبر مركباتها الأكثر شهرة فلورسين، استخدامها قليل كصبغة، تكمن قدرتها على تحديد الحوادث البحرية أو تعقب الأنهار الجوفية الراسخة[39]، كما أنها تستخدم كمادة تلوين الطعام ومستحضرات التجميل والمنسوجات والطباعة[36].



**الصيغة الكيميائية لأصباغ الزانثين**

❖ **الأصباغ النيلية Bindogoydes:**

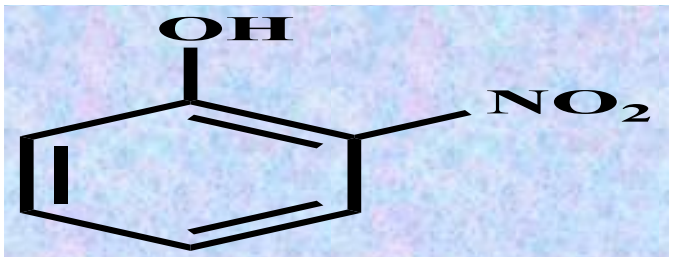
وهي تستمد اسمها من النيلة، فإن ميثيلات السيلينيوم والكبريت والأكسجين من أزرق النيلي لها تأثيرات هامة، تستخدم أصباغ النيلي كصبغة نسيج، كإضافات في المستحضرات الصيدلانية، والحلويات والتشخيص الطبي[40].




**الصيغة الكيميائية للأصباغ النيلية**

❖ ***أصباغ منترنه ونيترونية (Les Colorant nitrées et nitrosés):***

تشكل فئة محدودة العدد وقديمة نسبيا كما لا تزال تستخدم بسبب رطوبتها المعتدلة جدا المرتبطة ببساطة بتركيبها الجزيئي. تحتوي هذه الأصباغ على وجود جزيء واحد أو أكثر من مجموعات النيترو $(NO^{-})$، كما تتميز بوجود مجموعة واحدة أو أكثر من مجموعات النيترو$(NO_2)$ [41].

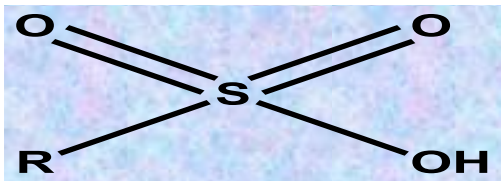



**الصيغة الكيميائية لأصباغ منترنة ونيتروزية**

**I -2-2-3- تصنيف الأصباغ حسب مجال الاستعمال:**

❖ **الأصباغ الحمضية:**

السلفونات أو الكربوكسيلات، تسمى هكذا لأنها تسمح بصبغ الألياف الحيوانية (الصوف والحرير) الحمضية قليلا. صبغة حمض السلفونيك من المجموعات الصبغية والأمينية للألياف النسيجية [42].




**الصيغة الكيميائية لحمض السلفونيك**

❖ **الأصباغ الأساسية أو الكاتيونية:**

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

❖ **الأصباغ المباشرة:**

هي الأصبغة التي لا تحتاج إلى مرسخ وهي تصبغ الأنسجة الحيوانية والنباتية مباشرة.

❖ **الأصباغ المرسخة:**

وهي لا تصبغ الألياف النباتية والحيوانية مباشرة، ولكنها تحتاج إلى مرسخ فإذا كان الصباغ حمضي فإن المرسخ يجب أن يكون قاعديا، وإذا كان الصباغ قاعدي فإن المرسخ يجب أن يكون حمضي[43].

### I -2-3- استخدامات الأصباغ:

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

- صناعة المواد الغذائية (الملونات الغذائية)
- صناعة البلاستيك ودهانات البناء
- صناعة النسيج
- صناعة مستحضرات التجميل (صبغات الشعر)
- صبغات نسيجية للملابس والديكور والبناء وصبغات النسيج للاستخدام الطبي
- الطباعة (الحبر والورق)
- صناعة الأدوية (الأصباغ والمواد الحافظة) [44-45].

### I -2-4- طرق المعالجة من الأصباغ:

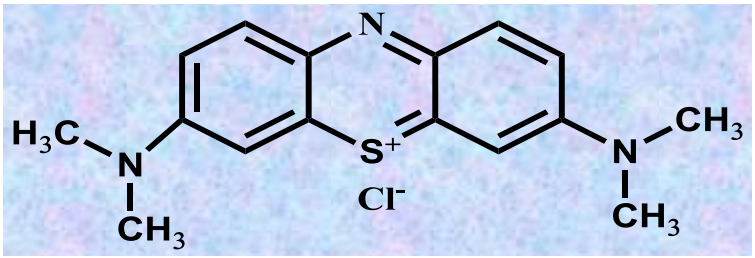
يتم تحرير كميات كبيرة من الأصباغ التي تتسبب بأضرار كبيرة للبيئة وبالنظر إلى سميتها المثبتة في المياه أصبح من الضروري الحد من هذه الأصباغ وازالتها، كما قامت العديد من الدول بإجراء عدة دراسات بهدف معالجتها وبغية نزع الأصبغة من هذه المخلفات قبل أن تصب في مجاري الأنهار [46]، وقد أظهرت الأبحاث العديد من طرق المعالجة:

- **الطرق الكيميائية:** التبادل الأيوني، الأكسدة بواسطة الأكسجين والأوزون.
- **الطرق البيولوجية:** المعالجات الهوائية واللاهوائية.
- **الطرق الفيزيوكيميائية:** الفصل بالأغشية، الامتزاز، التكتل والتخثر[36].

### I -2-5- تعريف صبغة أزرق الميثيلين:

أزرق الميثيلين هو مركب عطري كيميائي صيغته الكيميائية ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) ويعتبر من الأصباغ الكاتيونية. صبغة أزرق الميثيلين تدعى أيضا تترا ميثيل ثايونين كلورايد (*tetramethylthionine chloride*) وهي مادة صلبة بشكل مسحوق لونه أخضر داكن

عديم الرائحة، يعطي محلولا لونه أزرق عندما يذاب في الماء [48-47]، وهي تحتوي على ثلاث جزيئات من الماء وجزيء من أزرق الميثيلين ولديها عدة استعمالات في المجالات الكيميائية[49].




**الصيغة الكيميائية لأزرق الميثيلين [50]**

الجدول I -1- الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة أزرق الميثيلين [53-52-51]

| الاسم الكيميائي | Bleu methyléne |
|---|---|
| الصيغة الكيميائية | $C_{16}H_{18}C_lN_3S$ |
| الكتلة المولية | M= 319.85g/mol |
| التسمية على حسب IUPAC | 7 ،chlorure de bis-(dimethylamino)- 3 phenazathionium |
| نقطة الانصهار | (100-110)C° |
| الذوبانية | 50g/l في الماء<br>10g/l في الايثانول |
| الطول الموجي | $\lambda_{max}$=664 nm |
| pka | 3.8 |

### I -2-6- تحضير صبغة أزرق الميثيلين:

حضر أزرق الميثيلين من قبل الكيميائي *Hanrichcaro* في سنة 1876م [54]، كما يتم تحضيره بواسطة أكسدة *Dimethyl-4-phenylenediam* مع كبريتيد الهيدروجين في وسط موجود فيه حمض الهيدروكلوريد، بالإضافة إلى أكسدة بواسطة كلوريد الحديد الثلاثي [55].

### I -2-7- سمية ازرق الميثيلين:

أظهرت بيانات تحليل السمية لصبغة ازرق المثلين منذ العديد من السنوات حتى الآن إلى عدم وجود خطر يتعلق بصحة الإنسان في استعمال هذا المنتج كدواء، حيث يجب أن لا تتجاوز الجرعة الكلية (7mg/kg) [56]، في حالة الزيادة يمكن أن يسبب الم في الصدر، ضيق التنفس، القلق، الارتعاش، ارتفاع ضغط الدم.

يسبب التعرض الخارجي لصبغة ازرق المثلين إلى تهيج الجلد وضرر دائم للعيون، أما في حالة الاستنشاق يصبح التنفس سريع أو من الصعب التنفس وكذلك زيادة في معدل ضربات القلب، أما في حالة الابتلاع سيحدث تهيج للجهاز الهضمي، الغثيان والتعرق الغزير، الارتباك الذهني، الزرقة، ونخر الأنسجة البشرية [41-56-57].

تصدر الأصباغ النترات والفوسفات في الطبيعة، يمكن لهذه الأيونات أن تصبح سامة على حياة الأسماك، وتسمم المياه. واستهلاكها من طرف نباتات مائية يسرع من انتشارها ويؤدي استهلاكها أيضا الى استنزاف الأكسجين عن طريق عملية التركيب الضوئي في أعمق طبقات الأنهار والمياه الراكدة. وتراكم المادة العضوية في المجاري المائية يؤدي الى انتشار البكتيريا والروائح الكريهة والأذواق السيئة [58].

### I -2-8-استخدامات صبغة أزرق الميثيلين:

صبغة أزرق الميثيلين هي أهم الأصباغ الأساسية، ومن استخداماتها:

- تستخدم كدواء في معالجة العديد من الأمراض [59].
- تستخدم في تطهير النباتات والأشياء مثل شبكة الهبوط والديكور.
- تستخدم في الفحص المجهري، حيث تكون النتائج ممتازة على الأنسجة العصبية أو الخلايا الحية المعزولة أو الكائنات الحية الكاملة.
- تستخدم كترياق ضد التسمم بالنترات والأمونيا [60].

**المراجع العربية**

**[1]** م. محمد إسماعيل عمر، كيمياء البيئة، الطبعة الأولى، دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع، القاهرة، 2009، ص 540.

**[3]** مشان عبد الكريم، دور نظام الإدارة البيئية في تحقيق الميزة التنافسية للمؤسسة الاقتصادية دراسة حالة مصنع الإسمنت عين الكبيرة ،SCAEKمذكرة ماجستير، جامعة سطيف، 2013.

**[4]** بوزغاية بابة تلوث البيئة والتنمية في مدينة بسكرة- مذكرة ماجستير جامعة متنوري قسنطينة( 2008).

**[6]** العابد إبراهيم، معالجة مياه الصرف الصحي لمنطقة تقرت بواسطة نباتات منقية محلية، اطروحة محضرة لنيل شهادة دكتوراه علوم، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2015ص 3-5.

**[7]** ف.م. مصيلحي، الجغرافيا الصحية والطبية، دار الماجد للنشر والتوزيع، القاهرة، 2008.

**[8]** **ف. كافي، إ. بوشنقير** .إدارة تلوث المياه بالمخلفات الصناعية وتحقيق التنمية المستدامة بين النظري والتطبيقي. جامعة باجي مختار عنابة.

**[9]** محمد نجيب وإبراهيم أبو سعده، التلوث البيئي ودور الكائنات الدقيقة إيجابيا وسلبيا، دار الفكر العربي، القاهرة، 2000ص 6-132.

**[10]** السعدي حسين علي، أساسيات علم البيئة والتلوث، دار اليازوري العلمية، عمان، الأردن، 2006.

**[12]** عطية جمال .إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي باستخدام المعادن الطينية .أطروحة دكتوراه. كيمياء تحليلية. ورقلة: جامعة قاصدي مرباح، 2018.

**[13]** مجلة الكلية التربية للبنات –التلوث الاشعاعي في العراق وأثره في الولادة المشوهة في المدة (2013 -2004) زينب مجيد يعقوب الجاسم المجلد 27 (4)2016.

**[14]** السعداني عبد الرحمان والسيد عودة ثنائي، مشكلات بيئية : طبيعتها – أسبابها – آثارها – كيفية معالجتها، دار الكتاب الحديثة، 2007ص.45-55.

**[15]** عباس مصطفى عبد الطيف، حماية البيئة من التلوث، الطبعة الأولى، دار الوفاء لدنيا الطباعة والنشر/ م ب 01/10614. 2004.

**[16]** أحمد عبد الفتاح ومحمود عبد المجيد وإسلام إبراهيم، أحمد أبو السعود، أضواء على التلوث البيئي (بين الواقع والتحدي والنظرة المستقبلية) _ كلية الزراعة. سابا باشا. جامعة الإسكندرية، 2007.

**[18]** ازدهار بالحسن وسعيدة كاكي، مردود تقنية المياه الملوثة لمحطتين بمنطقة تقرت، مذكرة ماستر، ورقلة، جامعة قاصدي مرباح، 2016ص 1.

**[19]** وهدان أيمن غازي، الأمن المائي، دار أمجد للنشر والتوزيع، عمان، 2014.
**[20]** حمدي أبو النجا، مخاطر التلوث البيئي، كتاب ،2012، INCص 183.
**[21]** جورجي نسيم ماهر، تحليل وتقويم جودة المياه، دار نشأة المعارف جلال حزي وشركاءه ،2007، ص 121.
**[22]** الشرابي نجم الدين وهابيل منير وأبو لبدة زياد، أساسيات الأحياء الدقيقة – الجزء العملي – المطبعة الجديدة بدمشق ،1987، ص 71-72.
**[46]** ميادة عيسى ومحمد شهير هاشم ومحمد علي المنجد، فرانسو قرة بيت " نزع الأصبغة من مخلفات المياه الصناعية لمصانع النسيج بتقنية التحطم الحفزي الضوئي 'الجزء الثاني' " مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية، المجلد، 20العدد الأول،2003-2004.
**[49]** بالخرفي نجوى وبوليفة بسمة، نمذجة حركية إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين على طين طبيعية، مذكرة ماستر، ورقلة. جامعة قاصدي مرباح، ،2019ص 8.
**[54]** بن عشورة إشراق وحميتي كريمة، محاولة إزالة صبغة الميثيلين الأزرق من محلولها المائي باستخدام الفحم المنشط المنتج من مخلفات عظام الدجاج، مذكرة ماستر، ورقلة، جامعة قاصدي مرباح، ،2019ص 11.
**[58]** عموري مروة وصياد سهام، دراسة إدمصاص صبغة أزرق الميثلين باستعمال مخلفات نخيل التمر، مذكرة ماستر، الوادي، جامعة حمه الأخضر، ،2018ص 1، 7، 15، 16.

## المراجع الأجنبية

**[2]** Mr ABBAS M، valorisation du noyau d'abricot dans la depollution des eaux، Thèse de Doctorat، Université M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES، 2015، p15-27.

**[5]** https://mawdoo3.com 14:30 -04-05-2019.

**[11]** L. Bonavigo، Ma. Zucchetti، H. Mankolli، Water active pllution and Related Environmental Aspects، J. Int Environmental Application &Science، 2009، 4(3)، p 357- 363.

**[17]** F. Ramade، Elément d'écologie appliquée، Editions Mc Graw-Hill، 1982، 452P.

**[23]** Mlle :Boukhalfa Nadia، Synthèse et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires a différents rapports molaires et de montmorillonite organophile: Elimination du diclofenac، magister، Université Ferhat Abbas Setif-1. 01/ 12/2014.

**[24]** M.C. Somasekhara، Reddy a.L، Sivaramakrishna b.A، Varada Reddy b، article ،The use of an agricultural waste material، Jujuba seeds for The removal of anionic dye (Congo red ) from aqueous medium، Journal of Elsevier، 30 June 2011.

**[25]** A. Kausar et al، Journal of Molecular Liquids 256 (2018) 395–407.

**[26]** Djelal، A ; Rigial، M.; Boyer، L.; Les effluents industriels et leur traitement.Management Avenir 20089،(6)،275-288.

**[27]** Messemche Faiza، Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif، Mémoire de Master، Biskra، Université Med Khider، 2014.

**[28]** N.Oubagh. Décontamination des eaux contenant les colorants. Textles et adjuvents bar des matériaux naturels et synthétique. Mémoire de Magister.2011.

**[29]** Allam et al ،Adsorption of Methylene Blue on raw and activated Clay: case study of Bengurir clay"J. Mater. Environ. Sci.، 2018، Volume 9، Issue 6، Page.1750-1761.

**[30]** S.Wang et al ،Unburned carbon as a low-cost adsorbent And، for methylene blue-containing wastewate، Journal of Colloid Interface treatment of Science 292، 336–343، 2005.

**[31]** K.B. Tan، M. vakili، B.A.Horri، P.E. Poh، A.Z. Abdullah، B. Salamatinia، separation and purification technology 150،2015، p 229-242.

**[32]** S.A Dawood، Development and Characterization of Biomass Based Novel adsorbent in the removal of Congo red dye by adsorption، in department of chemical engineering، curtin University، school of chemical، 2013.

**[33]** D. Chebli ،Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique، Thèse de Doctorat، Université Farhat Abbas-Sétif-Algérie،2012.

**[34]** F.Benamraoui، Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture، Diplôme de Magister، Université Ferhat Abbas –Sétif- Algérie، 2014.

**[35]** Hunger، K.، Industrial dyes: chemistry، properties، applications. John Wiley & Sons: 2007.

**[36]** Nait Merzoug Nesrine. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Magister. Université Mohammed Cherif Massaadia. Souk Ahras.2013-2014.

**[37]** Djebri Manel Yasmine. Préparation de membranes chitosane /montmorillonite application à la rétention du vert de malachite. Université Abou Bekr Belhayd Tlemcen. (2014).

**[38]** Ben djelloul Meriem. Conception d'adsorbants a propriétés de surface modulables per des procèdes de modifications chimiques pour l'élimination de colorants acides en solution aqueuses. DOCTEUR. Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem.2017.

**[39]** Alaounia Nadjette. Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange، Pentachlorophénol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titanenanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. Magister. Université Badji Mokhtar. Annaba.2009.

**[40]** Lamri Nadjia. Elimination du colorant orange il en solution aqueuse، par voie photochimique et par adsorption. Université Mentouri de Constantine. Magister.2010.

**[41]** F. Larbi. Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles. Mémoire de magister. Université d'Oran es- senia. 2008.

**[42]** S. Guergour. Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par ElectroFenton. Mémoire de Magister. Université FERHAT ABBAS-SETIF-1 UFAS (Algérie). 2014.

**[43]** T.I. kakhia. Organic Dyes. Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek. Kakhia. Organique.

**[44]** Boulal، A ; Mustapha، B.، Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation. Diplôme de Master، Université des sciences et de la technologie Mohammed Boudiaf -Oran-Algérie.2014.

**[45]** M.N Crepy ،Dermatoses professionnelles aux colorants، fiche d'allergologie dermatologie professionnelle hôpital Cochin، 2004.

**[47]** M. Rafatullah ،O.Sulaiman ،R. Hashim ،A. Ahmad، Jornal of Hazardous Materials 2010، 177، p 70-80.

**[48]** H. Singh، G. Chauhan، A.K. Jain، S.K. Sharma، Jornal of Environmental Chemica Engineering، 2017، 5، p 122-135.

**[50]** I. Gulkaya، G.A Surucu، F.B Dilek. « Importance of H2O2/ Fe2+ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing waste water ». J. Hazardous Materials. Vol 136، 2006، P 763-769.

**[51]** M. Ghaedi، H. Hossainian، M. Montazerozohori، A. Shokrollahi، F. Shojaipour، M. Soylak، M.K. Purkait، A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green، Desalination 281 (2011) 226–233.

**[52]** Venkat S. Mane، P.V. Vijay Babu. Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust. Desalination 273 (2011) 321–329.

**[53]** Tafer Radia، photodégration direct et induit de micro-polluants organique (cas d'un colorant azotique)، Mémoire magister en chimi، 11 Février 2007.

**[55]** M.P. Schubert، L. Michaelis، semi Quinone radicals the thiazine's، j. Am. Chem. Soc، vol 62، NO 1، PP: 204 -211.

**[56]** SAIDI، F. Z. Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. 2013.

**[57]** Karim، Asmaa. Mounir، Badia. Hachkar، Mohsine. Bakasse، Mina. Yaacoubi، Abdelghani. "Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l"argile de Safi." Revue des sciences de l'eau Université du Québec - INRS-Eau، Terre et Environnement 234 375–388. (2010).

**[59]** J.J. Le frère. « Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire ». Jhon Libbey Eurotext، 2000.

**[60]** Tebessi، S.; Hafsi، S.، Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif. 2011.

# الفصل الثاني: بنية الطين وظاهرة الإمتزاز

## II -1- عموميات حول الطين:

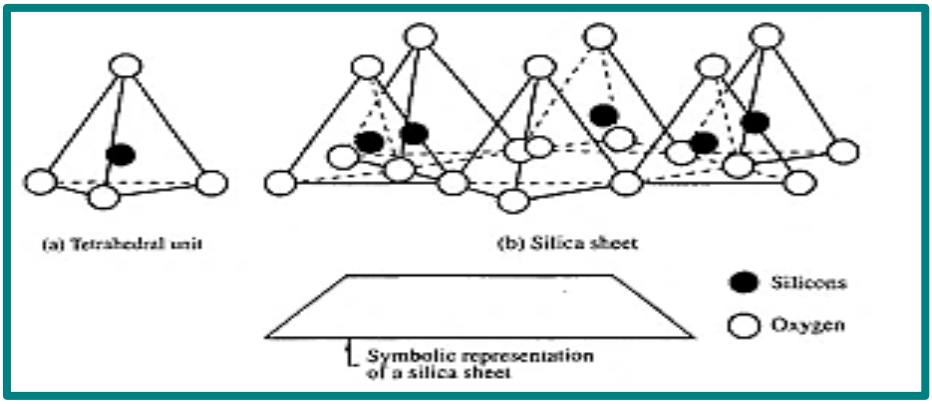
الطين هو عبارة على مواد طبيعية تتكون أساسا من مركبات معدنية دقيقة [1]، ومصطلح الطين يأتي من الكلمة اليونانية (Argilos) وهي تعني اللون الأبيض إستنادا للون المواد المستخدمة في السيراميك. الطين من المعادن الثانوية التي تبنى في الطبيعة من نواتج التجوية الكيميائية وتتكون أساسا من السيليكا والألومينا في توزيع فراغي معين مكونة بلورات الطين[2] والعديد من المواد العضوية، أكاسيد هيدروكسيدات السيليكون، المعادن الحديدية، كربونات...إلخ[3].

### II -1-1- بنية المعادن الطينية:

يتكون التركيب الذري لمعادن الطين من وحدتين أساسيتين، وحدة هيكلية رباعية السطوح ووحدة هيكلية ثمانية السطوح[4].

#### II -1-1-1- وحدة هيكلية رباعية السطوح:

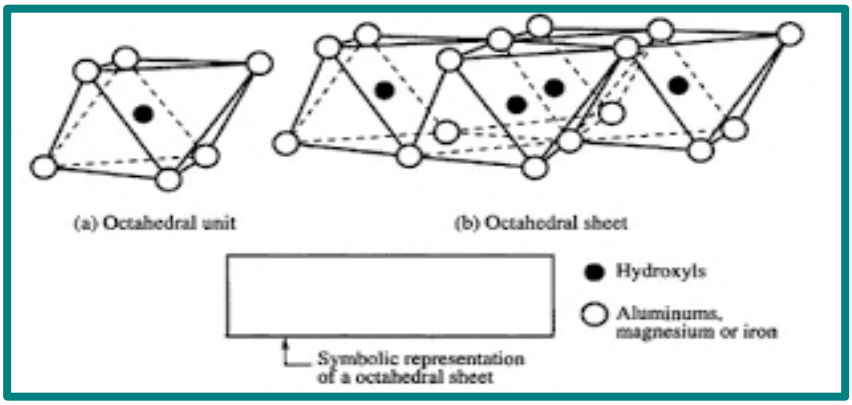
أو ما يسمى بالتيتراهيدرا (Tetrahedral) تتكون هذه الوحدة من ذرة سيليكون Si متمركز محيطة بها أربع ذرات أكسجين بمسافة متساوية على شكل رباعي الأوجه، ويتم ترتيب هذه الأشكال لتشكل شبكة سداسية متكررة لتكون صفيحة من السيليكا وهي ورقة رباعية السطوح Si(OH).




الشكل II -1- طبقة رباعي السطوح

#### II -1-1-2- وحدة هيكلية ثمانية السطوح:

أو ما يسمى بالأوكتاهيدرا (Octahedral) تحتوي غالبا على الألمنيوم أو المغنزيوم، وتكون محاطة بستة ذرا أكسجين أو هيدروكسيل لتكون هرم ثماني الأوجه وترتبط الوحدات البنائية معا لتكون صفيحة الألومينا.




الشكل II -2- طبقة ثمانية السطوح

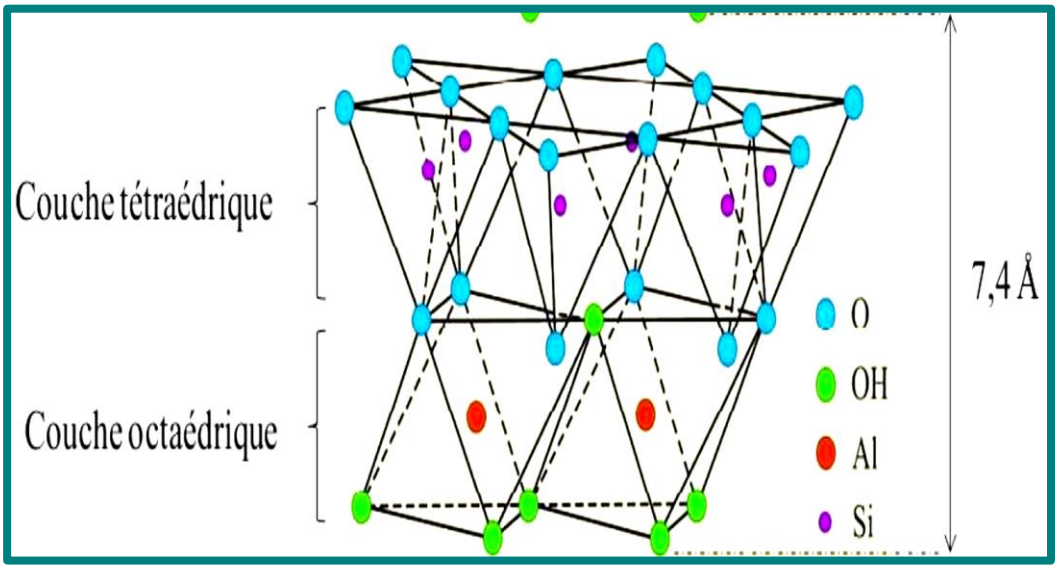
## II -2-1- تصنيف المعادن الطينية:

### II -2-1-1- معايير التصنيف:

تتكون أنواع مختلفة لمعادن الطين والتي تختلف عن بعضها في عدد وترتيب الطبقات المختلفة، وشحنة السطح، ونوع الروابط والكاتيونات الموجودة بين الطبقات ودرجة تمدد المعدن من طبقات السيلكاتتراهيدرا والأوكتاهيدرا. التغير في الهيكل الأساسي يجعل تكوين المعادن الطينية مختلف.

### II -2-1-1-1- معادن T-O (1/1):

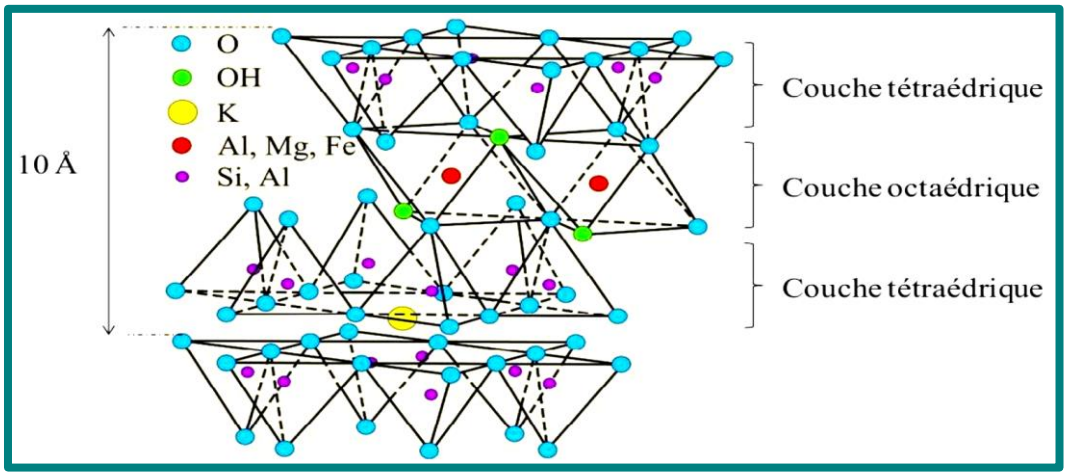
تسمى المعادن من النوع 1/1 أيضا ب (T-O) تتألف من عدة طبقات ناتجة عن ترابط طبقة رباعي السطوح (T) مع طبقة ثماني السطوح (O) وهي مماثلة في تركيبها الكيميائي لمعدن الكاولينيت المعادن الطينية ذات الاستطالة وهي معادن طينية ثنائية الطبقات تتكون من طبقة رباعية من السليكا- أكسجين ومن طبقة رباعية أخرى من الألومينا- أكسجين -ومن أهم هذه المعادن معدن الهلوسايت [5].




الشكل II -3- هيكل معدني من نوع 1/1: معدن الكاولينيت

### II -1-2-1-2- معادن T-O-T (1/2):

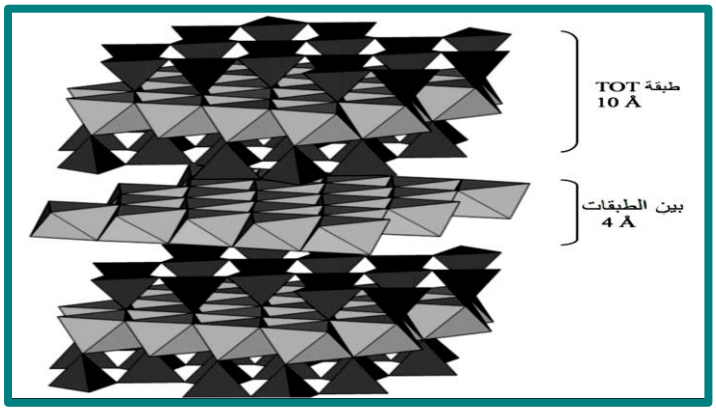
معادن 1/2 وتسمى أيضا بمعادن (T-O-T)، هذا النوع يتكون من وريقتين إحداهما رباعية الوجوه والأخرى ثمانية الوجوه بفراغ قاعدي $10A^{\circ}$. الوريقة الثانية T تتوضع مقلوبة بالنسبة للأولى [11].




الشكل II -4- هيكل من النوع المعدني 1/2: حالة Illite

### II -1-2-1-3- عائلة الكلوريت أومعادن T-O-T-O:

تنشا من تموضع منتظم لسلسلة (1/2) مع وريقة ثماني السطوح، تحتوي هذه الأخيرة على ذرات من الألمنيوم والمغنزيوم أو الحديد. والمسافة بين طبقاته $10\ A^{\circ}$.




الشكل II - 5- البنية البلورية لمعدن الكلوريت

### II -3-1- خصائص المعادن الطينية:

يمتلك الطين العديد من الخصائص المهمة في التطبيقات الصناعية أهمها:

- استخدامه في مجال تنقية المياه الملوثة.
- صغر حجم جزيئاته وبنية الصفائح وشحنتها المتغيرة.
- وفرته في الطبيعة مع قلة تكلفته.
- كبر السطح النوعي.
- التبادل الأيوني.

### II -2- ظاهرة الإمتزاز:

ترافقت عمليات التطور الصناعي بزيادة كمية الملوثات والفضلات السامة الناتجة عن هذا التطور والتي أصبحت تشكل خطرا حقيقيا على البيئة بكافة عناصرها وعلى المجتمع.

تجرى عمليات تنقية المياه من أيونات المعادن الثقيلة وغيرها من الملوثات الأيونية بتقنيات مختلفة كالتبادل الأيوني والتبادل الشاردي والتناضح العكسي... الخ. إلا أن هذه الطرق تعتبر ذات تكاليف باهظة، مما دفع العلماء إلى البحث عن وسائل أقل تكلفة وأكثر فعالية والتوصل إلى تقنية الإمتزاز.

### II -2-1- تعريف الإمتزاز:

هو عبارة عن ظاهرة فيزو كيميائية تحدث بتجمع مادة سائلة أو غازية لمادة معينة يطلق عليها إسم المادة الممتزة (Absorbate) على سطح مادة صلبة يطلق عليها إسم المادة المازة (Absorbant)، ويكون تجمع المادة الممتزة على شكل جزيئات أو ذرات أو أيونات [6].

والإمتزاز هو عملية تلقائية تحدث عند ظروف مناسبة من ضغط ودرجة حرارة. مصاحبة لتغير في الطاقة الحرة (ΔG) ونقصان في الأنتروبي (ΔS) حسب العلاقة الترموديناميكية التي تربط الكميات الثلاثة معا في درجة حرارة معينة [7]:

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$$

ΔH: مقدار التغير في أنتالبي التفاعل ووحدته هي KJ/mol

ΔG: مقدار التغير في الطاقة الحرة لتفاعل ووحدته هي KJ/mol

ΔS: مقدار التغير في أنتروبي التفاعل ووحدته هي J/mol.K°

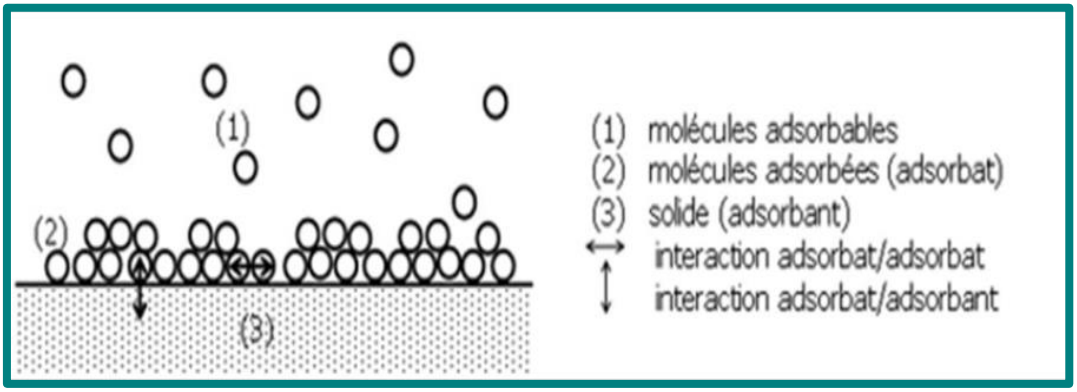
T: درجة الحرارة المطلقة ووحدتها هي K

### II -2-2- أنواع الإمتزاز:

يصنف الإمتزاز اعتمادا على طبيعة ونوع القوى التي تربط بين جزيئات أو أيونات أو ذرات المادة الممتزة بالسطح الصلب وتتحد هذه القوى حسب طبيعة المادة المازة، وعليه يمكن أن يصنف الإمتزاز إلى نوعين:

#### II -2-2-1- الإمتزاز الفيزيائي( Adsorption):

ويطلق عليه الامتزاز الطبيعي أو امتزاز فانلدرفالس (*Vander Waals adsorption*)، وهو عبارة عن قوى تجاذب تحدث بين السطح الماز الذي يكون خاملا بسبب تشبع إلكتروناته مع جزيئات أو ذرات أو أيونات المادة التي تمتز على السطح [8].




شكل II -6- يوضح آلية الإمتزاز الفيزيائي

### II -2-2-2- الإمتزاز الكيميائي (Absorption):

يمتاز الإمتزاز الكيميائي والذي يسمى أيضا الإمتزاز النشط عن الإمتزاز الفيزيائي هو أن السطوح فيه تميل إلى تشكيل روابط كيميائية عالية الطاقة مع جزيئات أو ذرات أو ايونات الممتزة على السطح، يحدث هذا الإمتزاز على السطوح النشطة الغير مشبعة إلكترونيا [9].

الجدول- II - مقارنة بين الإمتزاز الكيميائي والإمتزاز الفيزيائي [10]

| الخصائص | الإمتزاز الفيزيائي | الإمتزاز الكيميائي |
|---|---|---|
| **انواع الروابط** | روابط فاندرفالس | روابط كيميائية |
| **درجة الحرارة العملية** | ضعيفة نسبيا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة | مرتفعة جدا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة |
| **إنفرادية الجزيئات** | إنفرادية الجزيئات محفوظة | تدمير إنفرادية الجزيئات |
| **الإنتزاز** | ضعيف | صعب |
| **الحركية** | سريع، مستقل عن درجة الحرارة | بطيء جدا |
| **حرارة الإمتزاز** | أقل من 6Kcal/mol | أكبر من 10Kcal/mol |
| **الطاقة المطبقة** | ضعيفة | مرتفعة جدا |
| **التكوين** | تكوين متعدد وأحادي الطبقة | تكوين أحادي الطبقة |
| **النوعية** | غير نوعي | نوعي (يعتمد على طبيعة الروابط) |
| **طاقة التنشيط** | لا يحتاج إلى طاقة تنشيط | يحتاج الى طاقة تنشيط |

### II -2-3- العوامل المؤثرة على طبيعة الإمتزاز [11]:

تتأثر ظاهرة الإمتزاز بالعديد من العوامل أهمها:

**طبيعة الماز:** نستطيع تصنيف المادة المازة كالآتي:

**الماز الغير قطبي:** له ألفة كبيرة إتجاه المركبات الغير قطبية مثل الكربون، الغرافيت، الطالك...الخ

**الماز القطبي:** مثل جال السيليس والطين، الذي يمتز الإلكتروليتات، في هذه الحالة يكون الإمتزاز اختياري حيث ترتبط الكاتيونات او الأنيونات حسب شحنة السطح الماز .

**تأثير الممتز:** للحصول على إمتزاز جيد يجب تحقيق ألفة بين الصلب والمذاب. بصفة عامة، المواد الصلبة القطبية تمتز بالأفضلية الأجسام القطبية الأخرى، على العكس، الغير قطبي يمتز بالأفضلية المركبات قطبية، إضافة إلى ذلك ألفة المواد تزداد وفقا لكتلة الممتز.

**أبعاد المسامات:** بعد المسامات جد مهم أثناء امتزاز الأجسام المنحلة مقارنة بالغازية، وذلك لأن أبعاد الجسيمات المنحلة تستطيع أن تتغير في حدود واسعة مقارنة بأبعاد جسيمات الغاز.

**السطح النوعي:** حركة الإمتزاز تتعلق ببعد السطح الخارجي للجسيمات وهي اساسية من اجل استعمال الغاز. هذا السطح الخارجي يمثل جزء صغير من السطح الكلي المتوفر للإمتزاز. السطح الكلي للإمتزاز يزداد بسحق الكتلة الصلبة.

**تأثير درجة الحرارة:** عمليات الإمتزاز غير المعقد من التفاعلات الكيميائية الناشرة دوما للحرارة، عندها ترتفع درجة الحرارة تصبح ظاهرة الإنتزاز مهيمنة. على العكس، من اجل إمتزاز نشط بلوغ حالة توازن الإمتزاز يكون بطيء ومنه فزيادة درجة الحرارة تساعد على الإمتزاز.

**تأثير الرقم الهيدروجيني (pH):** درجة الحموضة لها تأثير كبير على خصائص الإمتزاز وفي معظم الحالات يتم الحصول على أفضل النتائج في ادني قيمة لـــ pH، هذه الخاصية تنطبق بشكل خاص على إمتزاز المواد الحمضية.

### II -2-4- إيزوتارم الإمتزاز:

اقترح عدد كبير من المؤلفين نماذج نظرية وتجريبية لوصف العلاقة بين كمية الإمتزاز عند الإتزان والتركيز الذي يحدث تحته. هذه العلاقة الغير حركية تسمى بالإيزوتارم [12].

$$Q_e=f(C_e)$$

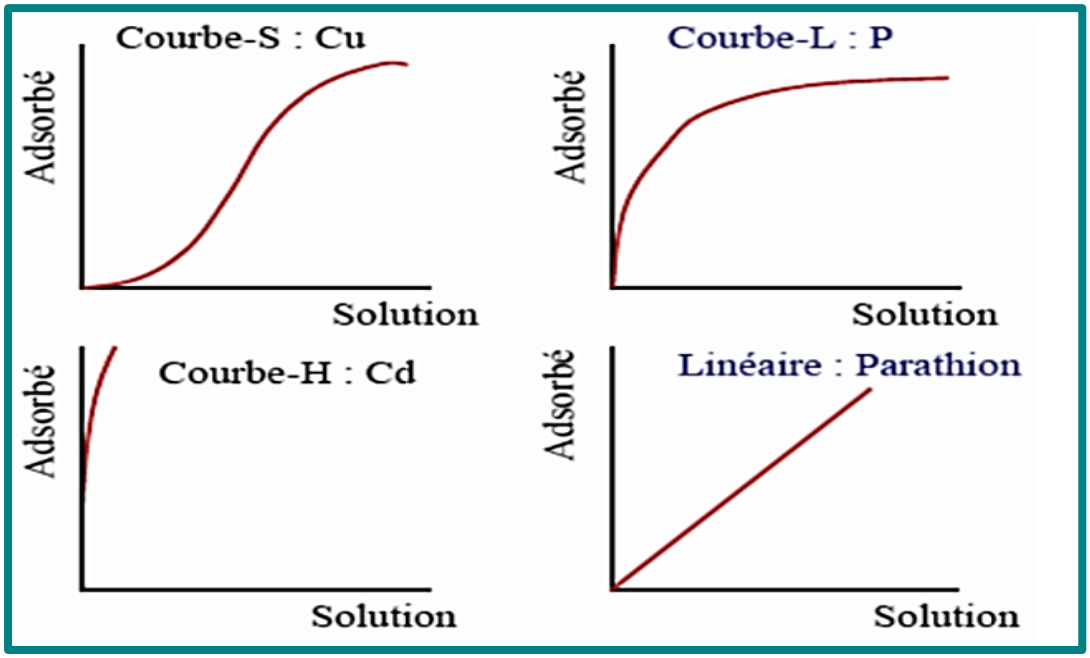
ومن أهم أصناف إيزوتارم الإمتزاز:

### II -2-4-1- تصنيف Giles:

يتم وصف هذه العمليات عن طريق إيزوتارمات الإمتزاز التي تربط تركيز المادة (mg/l) في المحلول عند التوازن بالكمية الممتزة (Qe) على الطور الصلب (mg/l) عند درجة حرارة ثابتة

- النوع S: إيزوتارم امتزاز ذو ميل متزايد لتركيز المادة المدروسة بدلالة المحلول وهو عبارة عن تقعر للأعلى، وذل لتواجد الفة نسبية بين الماز والمادة الممتزة بواسطة قوى فاندرفالس، وهذا الاخير يتم عند التراكيز المنخفضة.
- النوع L: إيزوتارم إمتزاز ذو ميل متزايد لتركيز المادة المدروسة بدلالة المحلول، وهو عبارة عن تقعر للأسفل الذي يدل على انخفاض في عدد المواقع الحرة للامتزاز أي وجود ألفة عالية نسبيا في الطور الصلب للمادة الممتزة، أي التشبع التدريجي للماز.
- النوع H: بدايته جزء من النوع L، لكن لا يبدأ من الصفر. تحدث هذه الظاهرة عندما تكون التفاعلات بين الماز وسطح المادة الممتزة الصلبة قوية جدا.
- النوع C (الخطي): إيزوتارم إمتزاز ذو ميل ثابت للمادة المدروسة بدلالة المحلول، وهذا ناتج عن التقسيم الثابت للمادة بين المنطقة البينية والخارجية، أو أن عدد مواقع الماز لا تزال ثابتة أثناء الامتزاز أي أن هذه المواقع يتم إنشاؤها أثناء الامتزاز[13].

يتم توضيح شكل كل نوع من أنواع الامتزاز في الشكل



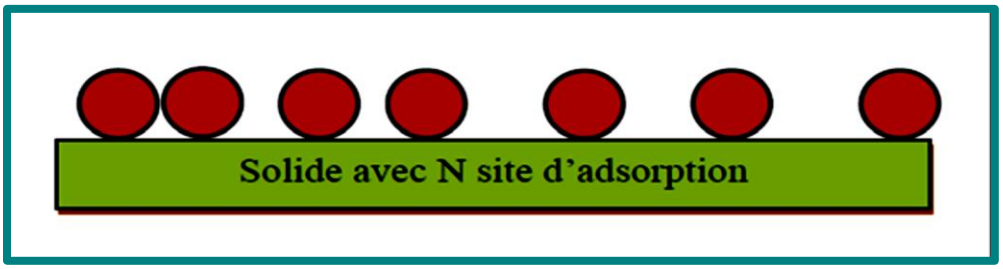

الشكل II -7- إيزوتارم الإمتزاز بتصنيف Giles [11]

### II -2- 5-نماذج إيزوتارم الإمتزاز:

#### II -2-5-1 -إيزوتارم Langmuir:

هو نموذج بسيط تم اقتراحه عام 1918م من قبل( *Langmuir*) [14]. وهو نموذج مناسب لوصف إمتزاز أحادي الطبقة على الأسطح المتجانسة [15] كما أنه يعتمد على عدد من الفرضيات التالية:

- وجود العديد من مواقع الإمتزاز.
- كل موقع من هذه المواقع يمتز طبقة واحدة من الجزيئات.
- كل موقع من هذه المواقع له نفس الانجذاب لشوائب في المحلول.
- كل موقع نشط يمتز وحدة واحدة .




الشكل II -8- نموذج لامتزاز Langmuir [16].

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_m . q_e} \times \frac{1}{C_e}$$

$K_m$: ثابت *Langmuir* (L/mg).

$q_e$: كمية المادة الممتزة عند الإتزان لكل 1g من المادة المازة (mg/g).

$q_m$ : قدرة الإمتزاز القصوى (mg/g).

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

يتم أيضا تحديد خصائص إيزوتارم لانجمير بواسطة عامل الفصل $R_L$ حيث:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

إذا كان:

$R_L = 0$ تفاعل غير عكوس

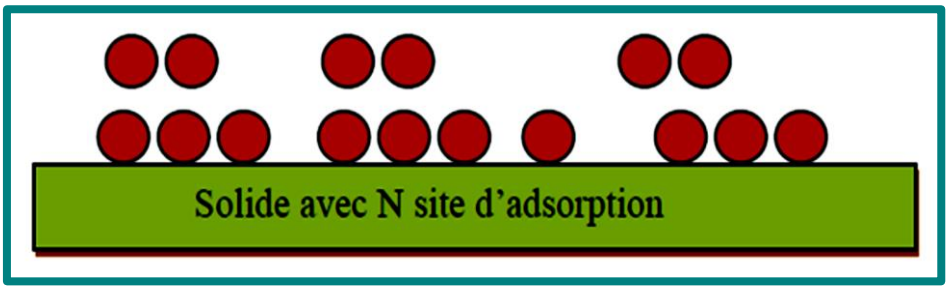
$R_L < 1$ تفاعل مفضل

$R_L > 1$ تفاعل غير مفضل

$R_L = 1$ التفاعل خطي

*II -2-5-2- إيزوتارم Freundlich :*

تم تقديمه من قبل (*Freundlich*) عام 1926م وهو يعتمد على المعادلة التجريبية التالية[12]:




الشكل II -9- نموذج لإمتزاز Freundlich [16]

$$qe=K_f.C_e^{1/n}$$

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

$C_e$: تركيز المادة الممتزة عند الإتزان (mg/l).

$K_f$: ثابت (*Freundlich*).

n: عامل عدم التجانس.

كما أنها تعتمد على الفرضيات التالية [14]:

- المواقع النشطة لها مستويات طاقة مختلفة
- يمكن لكل موقع نشط أن يمتز عدة جزيئات
- لم يحدد عدد المواقع النشطة

وبأخذ لوغاريتم الطرفين تعطى المعادلة الخطية ل (*Freundlich*) في الشكل التالي:

$$Ln\ q_e = ln\ K_f + \frac{1}{n}\ ln\ C_e$$

### II - 2-5-3- إيزوتارم Temkin:

ينص مبدأ هذا النموذج على أن حرارة الإمتزاز تختلف خطيا مع درجة حرارة التداخل، ويكون هذا الإختلاف إما:

- إختلاف يتعلق بسطح التجانس.
- تفاعل بين الجزيئات جانبيا.

$$q_e = B_T lnK_T + B_T lnC_e$$

حيث:

T: درجة الحرارة (K°).

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

$B_T$: ثابت Temkin متعلق بدرجة الإمتزاز (j/mol).

$K_T$: ثابت التوازن الموافق لأقصى طاقة رابطة (L/g).

### II-2-6- حركية الإمتزاز:

هي عدة نماذج حركية تستعمل لتعبير عن ثوابت سرعة الإمتزاز [17]

### II-2-6-1- نموذج حركية شبه الرتبة الأولى:

إقترح هذا النموذج من قبل العالم Legergren والذي يعبر عنه بالمعادلة التالية:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

حيث:

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

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

$K_1$: ثابت السرعة الحركية شبه الرتبة الأولى ($min^{-1}$).

بعد التكامل وتطبيق شروط محددة $q_t=0$ عند $t=0$ و $q_t=q_t$ عند $t=t$ لتصبح المعادلة من الشكل التالي:

$$Ln(q_e-q_t)=lnqe-K_1.t$$

### II-2-6-2- نموذج حركية شبه الرتبة الثانية:

تتعلق سرعة تفاعل شبه الرتبة الثانية بالكمية الممتزة عند التوازن. وتكتب حركية شبه الرتبة الثانية بالعلاقة التالية:

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

حيث:

$K_2$: ثابت سرعة الإمتزاز لنموذج شبه الرتبة الثانية (g/mg.min)

$q_t$: سعة الإمتزاز عند اللحظة t.

$q_e$ : سعة الإمتزاز عند التوازن.

و بمكاملة العلاقة عند الشروط $q_t=0$ عند $t=0$ و$q_t=q_t$ عند $t=t$ لتبص المعادلة من الشكل التالي:

$$\frac{1}{q_e+q_t} = K_2.t + \frac{1}{q_e}$$

**II -2-7- نموذج الإنتشار داخل الجزيئات:**

بصفة عامة، الإمتزاز بواسطة المواد الصلبة المسامية يمر على اربعة مراحل مهمة. وهي كما يلي:

- إنتقال المادة الممتزة من المحلول نحو الطبقة الحدية محيطة بالجسيمات. هذه المرحلة تتأثر بدرجة الحرارة.
- إنتقال المادة الممتزة من الطبقة الحدية نحو مواقع المواز. تتأثر هذه المرحلة بحجم الجسيمات ودرجة الحرارة.
- إنتقال المادة الممتزة إلى مواقع المواز.
- التفاعلات بين الجزيئات المادة الممتزة والمواقع النشطة على سطح الإمتزاز، التعقيد والترسيب.

**II -2-7-1- معامل الإنتشار داخل الجسيمات:**

بعد إجراء دراسات حول حركية الإمتزاز، تم تحديد معامل الإنتشار داخل الجسيمات عن طريق نموذج Weber وMorris سنة 1963م. تبين أن التركيز الممتز هو دالة خطية للجذر التربيعي لزمن الإتصال، خلال المرحلة الأولية من الحركية لاتزال كمية الإمتزاز أقل من 20% من السعة القصوى. ويتم التعبير عن حركية الإنتشار داخل الجسيمات من خلال العلاقة التالية:

$$q_t = K_{int}.\sqrt{t} + C_i$$

حيث:

$K_{int}$: ثابت الإنتشار داخل الجسيمات ($mg/g.min^{1/2}$).

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

$C_i$: قيمة سمك الطبقة الحدية (mg/g).

t: الزمن (min).

## II - 3- التصميم التجريبي :

تم إستخدام مصطلح التحسين في الكيمياء بشكل واسع كوسيلة للحصول على نتائج أفضل وإكتشاف الظروف التي ينتج عنها أفضل إستجابة ممكنة. وقد تم إجراء تحسين الإجراءات التحليلية باستخدام تقنيات إحصائية متعددة المتغيرات ومن بين أكثر هذه الأساليب المتعددة المتغيرات المستخدمة في التحسين التحليلي طريقة منهجية السطح RSM[18].

### II -3-1- تعريف التصميم التجريبي :

تتيح التصميمات التجريبية تنظيم أفضل الإختبارات المصاحبة للبحث العلمي أو الدراسات الصناعية، وهي قابلة للتطبيق في العديد من المجالات منذ اللحظة التي يبحث فيها الباحث على الرابط الموجود بين الإستجابة $Y$ و المتغيرات $x_i$ التي يعبر عنها بالدالة التالية[19]:

$$Y = f(x_i)$$

وهذا بهدف الحصول على أقصى حد من المعلومات مع الحد الأدنى من التجارب

### II-3-2- مبدأ عمل التصاميم التجريبية:

ينص مبدأ عمل التصميم التجريبي على:

- تصميم لدراسة (تقدير) تأثير المتغيرات.
- تصميم لضبط المتغيرات من اجل الوصول إلى القيم المثلى.

### II -3-3- أهداف التصاميم التجريبية:

الهدف من التصميم التجريبي هو الحصول على الحد الأقصى من المعلومات على الظاهرة المدروسة في عدد تجارب أقل مع توفير الوقت والكلفة وتحسين في الجودة.

## II - 3- 4 - نماذج التصاميم التجريبية :

- نموذج الدرجة الأولى.

- نموذج تأثيرات التفاعل.
- سطح الاستجابة *RSM*.
- نموذج تأثيرات الكتلة.
- نموذج الخليط [20].

### II - 3-5- نمذجة إستجابة الأسطح (RSM):

منهجية إستجابة الأسطح (*RSM*) هي مجموعة من التقنيات الإحصائية والرياضية المستخدمة لتطوير وتحسين ونمذجة العمليات. كما أن لها تطبيقات مهمة في تصميم وتطوير وصياغة منتجات جديدة وأيضا في تحسين تصميم المنتجات الحالية.

**المراجع العربية:**

**[2]** أ.د. محمد عبد الفتاح محمد العيد بعض الخواص الكيميائية للتربة، 21/05/2021.

**[5]** ر.بالحسين، ش.المقدم، إمتزاز صبغة النسيج [بيزاثرين – الازرق] من محاليلها المائية بواسطة الطين الخام والمنشط لمنطقة سيدي راشد: دراسة حركية وترموديناميكية، مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء، تخصص كيمياء المياه، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2020.

**[6]** ا.حماده ا.ناصري ،امتزاز صبغة البلورة البنفسجية من محاليلها المائية بواسطة أطيان الايليت بطريقة الدفعات والعمود ،شهادة ماستر أكاديمي تخصص كيمياء المحيط جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2019.

**[7]** ا- محمد توفيق دراسة قابلية وحركية امتزاز بعض الصبغات العضوية على سطح مسحوق الصخور السليسية..العراقية شهادة ماجستير في الكيمياء جامعة بغداد .

**[10]** أمينة سعد علي ماضي وجواهر عثمان سالم العصر، تخليق وتوصيف مسحوق حبيبات أكسيد السبينيل الثانوية المغناطيسية من نوع فيرات الكوبالت المطعم واستخدامها في إزالة صبغة الكونغو الأحمر من المحاليل المائية، بحث تخرج مقدم لاستكمال متطلبات الحصول على درجة البكالوريوس، ليبيا جامعة سبها، ص8، 2018.

**[11]** عطية جمال إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي باستخدام المعادن الطينية أطروحة الدكتوراه جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2018.

**[13]** إ.ميسي، م.قدودة، إمتزاز الأصبغة العضوية من المحلول المائي باستعمال الطين المحلي والمنشط، مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي، تخصص كيمياء عضوية، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، 2020.

**المراجع الأجنبية:**

[1] S.Guggenheim ،R.T.Martian ،définition of clay and clay mineral:joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature،clay and clay miner 1995،43]2،[pp-255-256.

[3] p-Hlavachova ،Evoluation du comportement sol à l'aide de defférente méthologies ،thèse de doctorat de l''institut national des sciences applique de lyon-France ]2005].

[4] H.H.Murray ،Applied clay mineralogy.Occurrences ،palygorshite-sepiolite ،and common clay.

[8] P.W-Athins ،]2001]."physical chemistry"،4th Ed،prentice-Hall،INC،P:495.

[9] Mme Derroueche Née Touleb Farida ،Décoloration par adsorption de eaux résiduaires textiles -chargées en colorant acides par les bentonites locales université M'HAMED BOUGARA-Boumerdes،]2006-2007].

[12] Melle Larakeb Manal،Elimination du Zinc par absoption et par coagulation-floculation doctorat LMD en Hydraulique ،université Mohamed Khider-Biskra،]2015].

[14] Melle S.Aliouane،S.Derriche ،Etude de l'elimination des colorants par adsorption sur une biomasse locale]Noyaux de jujube،[Diplôme Master spécialité Eau، santé et environnement ،université AKLI MOHANDOU LHADJ-Bouira،]2016-201

[15] K.Alham et al…،adsorpation of méthylene bleu ou raw activated clay:case stydy of bengurir clay ،J.Master،Environ ،sci،volume 9،I ssue 6،page1750-1761،]2018].

[16] Melle Belbachir Ihssan ،modification de la bentouite de Maghnia et applications dans l'adsorpation de colorants textiles et de métaux lourds ،thése du doctorat chimie analytique et enivonnement ،université ABOU-BEKR،BELKAID-Tlemcen،2018.

[17] A.Hadj ،synthèses d'argiles anionique]$MgFeCO_3$]par CO précipitation et dégradtion thermique de l'urée et applications a l'élimination de colorants anionique dans les effuents textiles،thése de doctorat en science ،université Mohamed Boudiaf-Oran ]2014-2015].

[18] p.dagneli ،"la planification de expériences:choise de traitement et dispositif expérimental"،jornal de la sociétéfrançaise de statistique.vol.141،no.1-2.pp-5-29،2000.

[19] R.A،Fisher،"statistical méthods for research workers"،Breakthroughs in statistics.Springer، P.66-70،1934.

[20] N.Tinsoon، "plan d'expérience.Constructions et analyses statistiques "Springer science &busieness MEDIA ،2010.

# الجزء التطبيقي

# الفصل الثالث: الطرق والأجهزة المستعملة

## III-1- مقدمة عامة:

تم في هذا الفصل تنقية وفصل الطين عبر مرحلتين وذلك من أجل الحصول على عينة يصل قطر حبيباتها اقل من(2µm) وتحسين الطين، وتحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية لطين منطقة الوادي، مع تحديد العوامل المؤثرة على الامتزاز ( درجة الحموضة، الكتلة، التركيز، سرعة الرج، زمن التلامس، درجة الحرارة ).

## III-2- الموقع الجغرافي لعينة الطين:

أخذت عينة الطين من منطقة سيدي راشد بلدية سيدي عمران دائرة جامعة ولاية الوادي

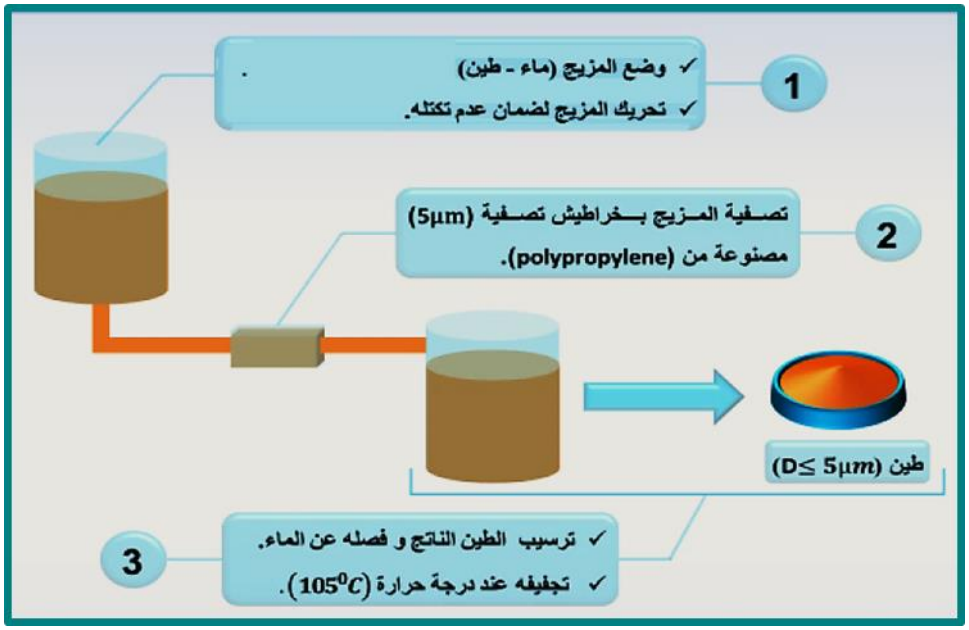
الشكل III-1- الموقع الجغرافي لمكان أخذ العينة

## III-3- فصل المعادن الطينية:

تمت وفق مرحلتين:

### III -3-1- مرحلة التصفية الاولى:

تتم إذابة كمية من الطين الخام في الماء ثم يمرر على التركيب أدناه الذي يحتوي على خرطوش قطر ثقوبه (5µm) ثم يترك ليركد حتى يصبح المحلول شفاف، يسحب الماء العلوي ويوضع الطين في مجفف درجة حرارته $105C^{\circ}$ ثم يترك ليجف




الشكل III-2- مرحلة التصفية الأولى

### III- 3-2- مرحلة التصفية الثانية:

الأجهزة والمواد المستعملة:

- ماء أكسيجيني بتركيز (6%) ويحضر بتمديد ماء اكسجيني بتركيز (30%).
- محلول كالجون ( ويحضر بإذابة 6g من هكساميثافوسفات $(NaPO_3)_6$ ذو تركيز 7% في (100ml) من الماء المقطر ).
- محلول موقي (أسيتات الصوديوم2M+ حمض الأستيك 2M).
- مسحوق هيدروكسيد الصوديوم.
- جهاز الرج المغناطيسي.
- جهاز الطرد المركزي.
- ميزان الكتروني حساس.
- مجفف.

تم في هذه المرحلة وزن 20g من الطين الخام ووضعها في بيشر وإضافة 400ml من الماء المقطر ثم إضافة 20ml من المحلول الموقي ( $CH_3COOH$ 2M+$CH_3COONa$ 2M) مع الرج المستمر مدة 24h والهدف منه التخلص من الكربونات.

بعد مرور 24h وترك المحلول ليركد تسحب كمية الماء العلوية وتضاف 60ml من الماء الأكسجيني (6%) ورجه جيدا مدة 10min وذلك من أجل التخلص من المواد العضوية.

يتم وضع البيشر في سخان مسطح على درجة حرارة $80C^{\circ}$ مع الرج المستمر مدة 5min فيلاحظ حدوث فوران وانطلاق لغاز $CO_2$ وتتوقف هذه العملية عند إنتهاء الفوران.

يترك البيشر حتى يبرد ثم يضاف له الماء المقطر حتى (500ml) مع( 10ml) من محلول كالجون كمادة مشتتة مع الرج لمدة 10min، ثم يضاف له الماء المقطر حتى (1L)، يرج المحلول حتى يتجانس ويوضع في مخبار مدرج سعته (1L) مع الحرص على تركه ثابتا مدة 7h و45min وذلك باستعمال طريقة ستوكس.

**طريقة ستوكس:** من أجل إستخراج المواد المعدنية من التربة الطينية المأخوذة تم إستعمال طريقة الماصة (pipette méthode) وهي طريقة متفق عليها وأقرها المؤتمر الدولي للزراعة والتي تعتمد في أساسها النظري على قانون ستوكس (Stockes)، والأساس العملي التي بنيت عليه هذه الطريقة هو تقدير التغير في تركيز المزيج عند عمق ثابت مع الزمن اللازم t لسقوط الحبيبة S على عمق L حيث ينص القانون على:

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

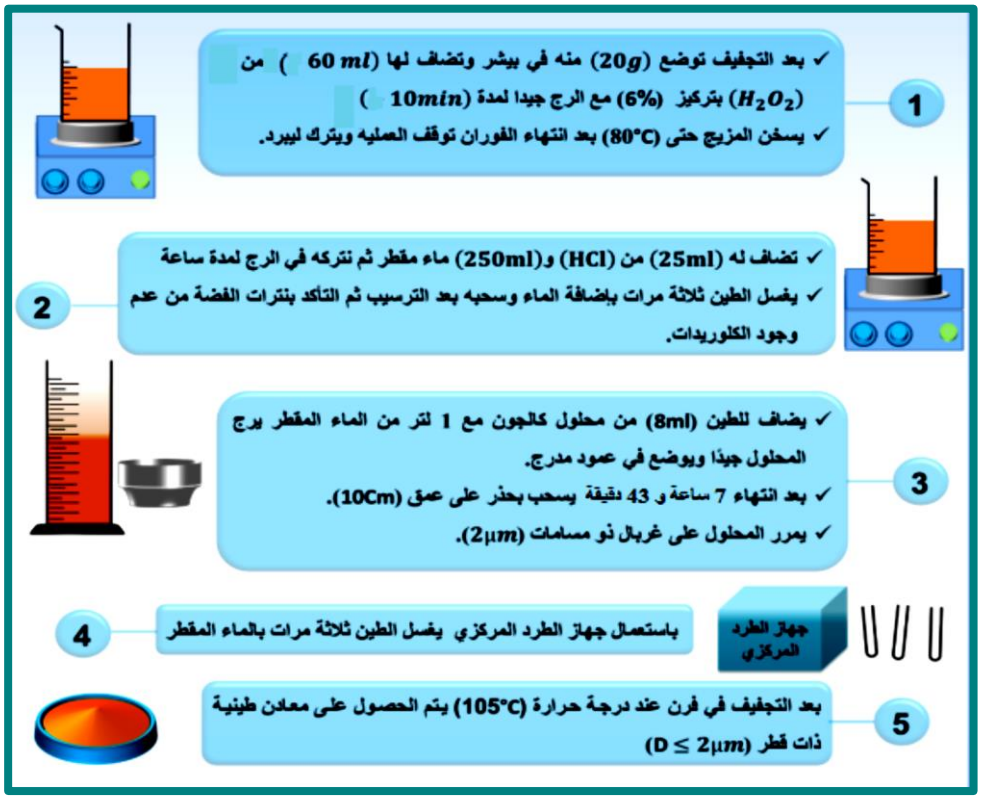
**t:** الزمن الازم سقوط الحبيبة (sec).

**r:** نصف قطر الحبيبة (cm).

**L:** عمق سقوط الحبيبة من السطح(cm).

وجد أن الزمن اللازم لسقوط آخر حبيبة قطرها (3µm) على عمق (10cm) هو 7h و45min وعليه فإن الحبيبات ذات القطر (2µm) تبقى عالقة في محلول في عمق (10cm).

عند إنتهاء العملية يسحب المزيج العلوي بواسطة ماصة على عمق (10cm)، ثم يجفف المزيج في فرن على درجة $105C^{\circ}$.




الشكل III-3- مرحلة التصفية الثانوية

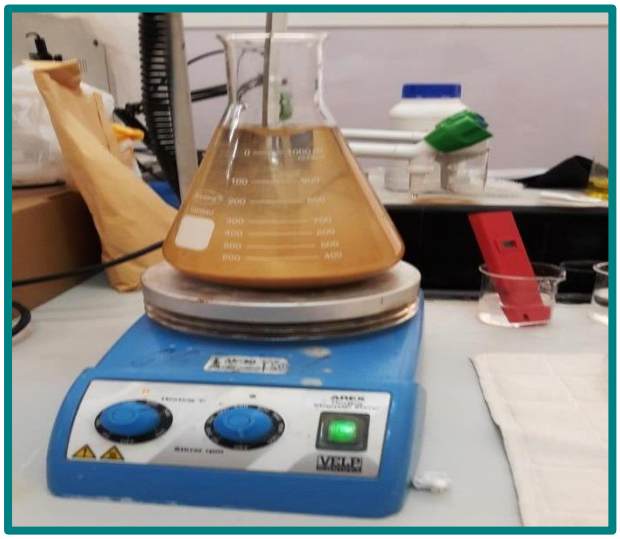
## III- 4- تحسين الطين:

الأجهزة والمواد المستعملة:

- دورق كروي (*Ballon*).
- مكثف إرتدادي.
- حوض.
- جهاز رج مغناطيسي.
- خلاط مغناطيسي.
- 10g من الطين الخام.
- حمض الكبريت بتركيز 10%.
- ماء مقطر.
- جهاز الطرد المركزي.
- ورق *pH*.
- مجفف.

### Ⅲ-4-1- تحضير مادة التحسين(السيليكا):

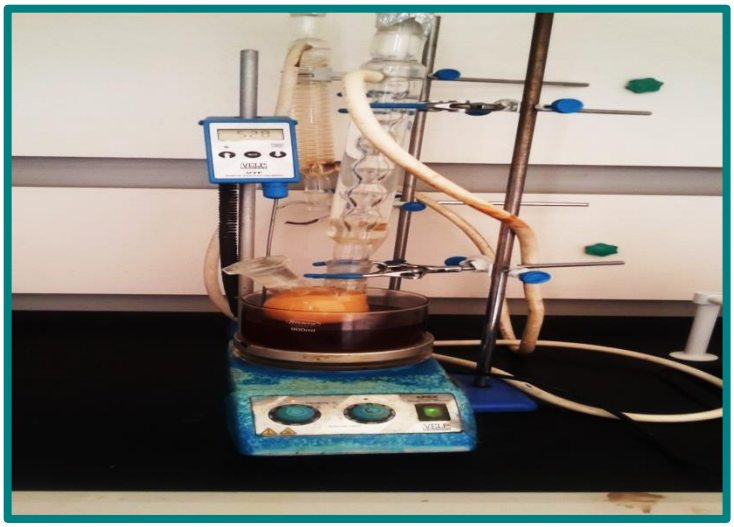
يتم تحضير السيليكا $SiO_2$ انطلاقا من الرمل وذلك بأخذ 100g منه ومعالجته فيزيائيا بإزالة الشوائب الظاهرة، يغسل الرمل المعالج بغمره في 1Lمن الماء المقطر. يجفف الرمل الناتج ويغمر في 1L من حمض الكبريت بتركيز 1M مع الرج المستمر مدة 1h عند درجة حرارة $70C^o$. يغسل الرمل مرة اخرى ويجفف في المجفف. بعد التجفيف يغمر الرمل الناتج في محلول هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ بتركيز2M مع الرج المستمر عند نفس درجة الحرارة ونفس الزمن. يترك الناتج ليبرد ثم يرشح. يتم تعديل درجة حموضة الرشاحة بواسطة حمض الكبريت وذلك بإضافة قطرات منه تدريجيا حتى $pH = 7$ لتظهر بلورات السيليكا التي ترشح وتجفف لتصبح جاهزة.



شكل Ⅲ-4- أحد مراحل تحضير السيليكا

### Ⅲ-3-2- مرحلة التنشيط:

تم في هذه المرحلة وزن (10g) من الطين ووضعها في دورق كروي (*Ballon*) سعته (250ml) وإضافة (50ml) من حمض الكبريت $H_2SO_4$ بتركيز 10%(يوضع حجم 5.5mlمن حمض الكبريت بتركيز 95% في حوجلة سعتها (50ml) و إضافة الماء المقطر حتى خط العيار) توضع في حمام مائي على درجة حرارة 80C° مع الرج المستمر مدة 4h وفق التركيب التجريبي الموضح في أدناه والهدف من التنشيط هو زيادة المواقع الفعالة على سطح المادة المازة (الطين).



الشكل III-5- بروتكول يوضح مرحلة تنشيط الطين

بعد انتهاء عملية التسخين يغسل المزيج جيدا لتعديل درجة الحموضة $(pH = 7)$ وذلك باستعمال ورق $pH$ ثم يوضع في المجفف عند درجة حرارة $105\ C°$.

### III-3-3- مرحلة التحسين:

تتم وفق مرحلتين هما:

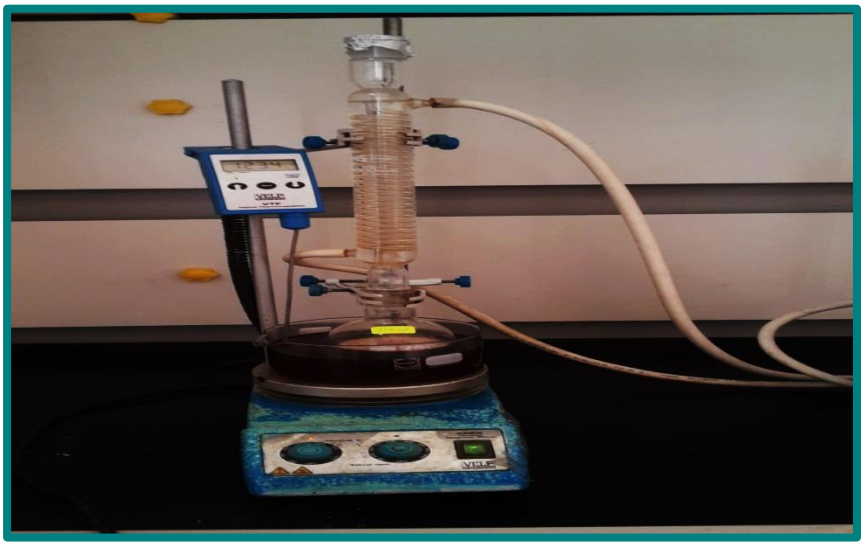
**❖ تحسين بنسبة 50%:**

يتم وزن (4g) من الطين و(4g) من السيليكا ووضعهم في دورق كروي (*Ballon*) سعته 250ml وإضافة كمية من الماء المقطر. يوضع المزيج في حمام من الزيت على درجة حرارة 120 C° مع التحريك المستمر مدة 7h30min. عند الانتهاء من العملية يغسل المزيج مرتين أو ثلاث للتخلص من أي شوائب عالقة فيه. يوضع الطين المحسن في المجفف على درجة حرارة 105 C°.

**❖ تحسين بنسبة 25%:**

يتم وزن (6g) من الطين و(2g) من السيليكا ووضعهم في دورق كروي(*Ballon*) سعته (250ml) مع إضافة كمية من الماء المقطر. يوضح المزيج في حمام من الزيت على درجة حرارة 120 C° مع التحريك المستمر مدة 7h30min. عند الانتهاء من العملية يغسل المزيج مرتين أو ثلاث للتخلص من أي شوائب عالقة فيه. يوضع الطين المحسن في المجفف على درجة حرارة 105 C°.

تم في هذه المرحلة إستخدام حمام الزيت بدل الماء بسبب درجة الحرارة المرتفعة التي يتبخر عندها الماء.



الشكل III-6- بروتوكول يوضح مرحلة تحسين الطين

### III-5- دراسة خصائص الطين:

تمت دراسة خصائص المادة الأولية، والطرق الفيزيائية والكيميائية المستخدمة لهذا الغرض:

### III-5-1- حيود الأشعة السينية (DRX):

حيود الأشعة السينية DRX هي تقنية تسمح باعطاء معلومات على البنية البلورية، التركيب الكيميائي والخصائص الفيزيائية للعينة المدروسة من خلال إسقاط الاشعة على العينة ومتابعة زاوية السقوط والتبعثر.

### III-5-2- مطيافية الاشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه (FTIR):

يعطي طيف الإمتصاص للأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه معلومات عن نوعية الروابط الكيميائية المتواجدة بالعينة المدروسة، ومعرفة العناصر المكونة لها.

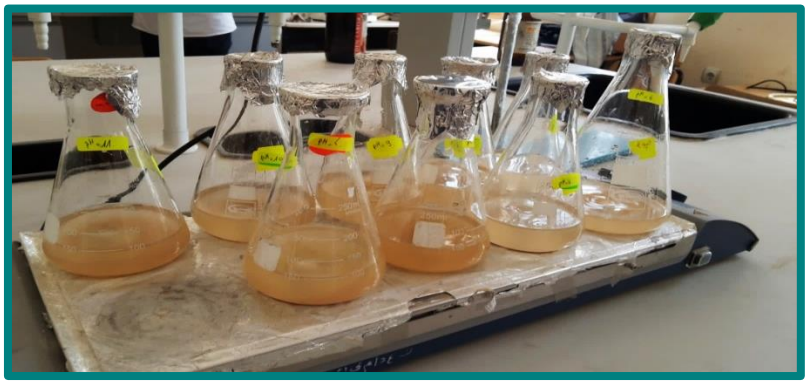
### III-5-3- المجهر الإلكتروني الماسح (MEB):

تسمح تقنية المجهر الالكتروني (*MEB*) بتحديد حالة الشكل وسطح المادة، وتتوفر هذه المعلومات في شكل صورة ضوئية ناتجة عن تفاعل حزمة الالكترونات مع حجم مجهري للعينة المدروسة.

### III-5-4- دراسة شحنة السطح (تحليل pHzc ):

- تحضير حجم (1L) من ملح *NaCl* بتركيز (1M).

- تقسيم محلول $NaCl$ على 9 دوارق مخروطية لكل دورق (100ml) و تعديل قيم $pH$ كل منها بواسطة $H_2SO_4$ بتركيز (0.01M) و$NaOH$ بتركيز (0.01M)، تتراوح قيم $pH$ من (3-11).
- اضافة كتلة من الطين قدرها (0.02g) لكل دورق ورجها مدة 24h.
- بعد انقضاء 24h من عملية الرج يرشح الطين عن محلول $NaCl$ وقياس $pH$ لكل حجم.

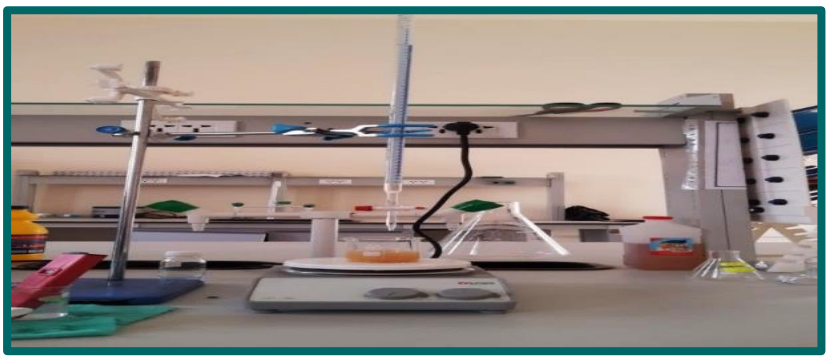


الشكل III-7- مرحلة دراسة شحنة السطح للطين

### III-5-5- دراسة المواقع الفعالة:

يتم تحضير حجم (50ml) من محلول $HCl$ بتركيز (0.02M) ووضعه في بيشر، إضافة كتلة من الطين قدرها (0.1g) و بواسطة جهاز الرج المغناطيسي نرج المزيج رج خفيف مدة 24h.

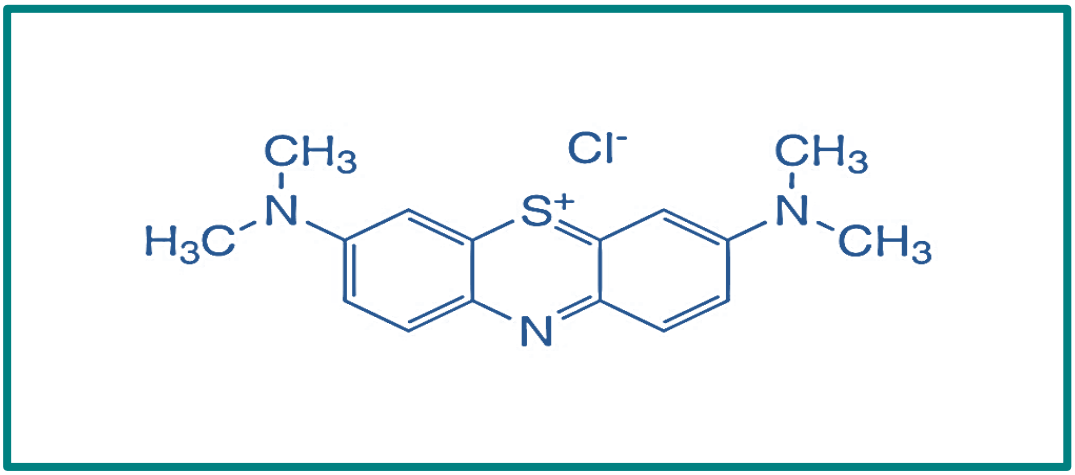
بعد إنقضاء عملية الرج نعاير المزيج بواسطة $NaOH$ ذات التركيز (0.01M) وقياس قيمة $pH$ بعد سكب كل حجم (2ml) من $NaOH$.



الشكل III-8- مرحلة معايرة HCl

## III-6- تحضير المحاليل:

تم اختيار صبغة (*Méthylène Bleu*) ذات الصيغة الكيميائية التالية:




الشكل III-9- الصيغة الكيميائية لصبغة (Méthylène Bleu)

### III-6-1- تحضير محلول الأم الشاهد:

تم تحضير محلول الأم الشاهد من صبغة *MB* بتركيز (50mg/l)، وذلك بإذابة كتلة (50mg) من الصبغة في حجم (1L) من الماء المقطر. تم قياس إمتصاصية المحلول الشاهد بواسطة جهاز *UV-visibl* لتحديد الطول الموجي الأعظمي لصبغة في المجال المرئي (200-800nm).

رسم المنحنى الشاهد:

من أجل تحديد المنحنى الشاهد تم تحضير محاليل قياسية ذات تراكيز مختلفة تتراوح بين (0.25 - 4.5mg/l) بحجم (25ml) لرسم المنحنى الشاهد إعتمادا على قانون التمديد. يتم قياس إمتصاصية المحاليل بجهاز *UV-visible* عند طول موجي أعظمي $\lambda_{max} = 663.4nm$.

الشكل III -10- محاليل مختلفة التراكيز لتحديد المنحنى الشاهد

**III- 5 -2 - تحضير المحلول الأم:**

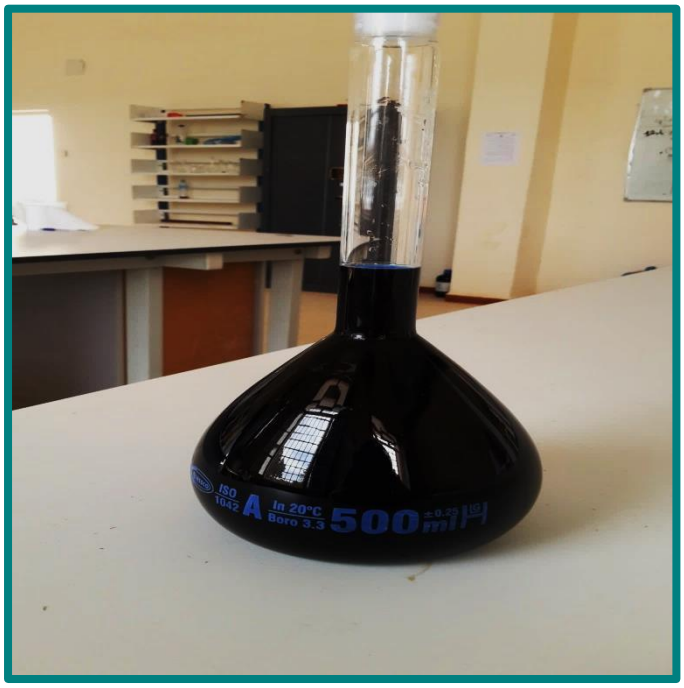
يتم في هذه المرحلة تحضير محلول أم من صبغة MB بتركيز (1000mg/l)

الأجهزة والمواد المستعملة:

- صبغة MB.
- حوجلة سعتها (500ml).
- ميزان حساس.
- جهاز الرج المغناطيسي.
- خلاط مغناطيسي.
- ماء مقطر.
- جهاز الأشعة الفوق البنفسجية المرئية ( Specterum Instruments/ SP-UV 300 SRB).

❖ **طريقة العمل:**

يتم وزن (500mg) من صبغة *MB* ووضعها في حوجلة وإضافة حجم (500ml) من الماء المقطر مع الرج المستمر لمدة 20min




الشكل III-11- محلول الأم لصبغة (Méthylène Bleu)

## III-7 - دراسة العوامل المؤثرة:

الأجهزة والمواد المستعملة:

- مجموعة من الدوارق المخروطية (*Erlenmeyer*) سعة 250ml.
- ماصات (*Pipette*) سعة 1-10ml
- أنابيب بلاستيكية.
- ماء مقطر.
- محلول *MB* (1000mg/l).
- NaOH بتركيز 0.01M.
- $H_2SO_4$ بتركيز 0.01M.
- ميزان إلكتروني حساس.
- حمام مائي مع الرج ( *Shaking Water Bath WNB series*، *14 L*، *WNB14*).
- جهاز الطرد المركزي.
- جهاز *UV-visible*.
- $pH$ متر.

### III- 7-1-الفحص الأولي (إختبار الكتلة):

تمت دراسة تأثير الكتلة لصبغة *MB* في محاليلها المائية وتحديد الكتلة الأمثل من الطين، بتحضير محاليل مختلفة من الصبغة ذات تركيز (100mg/l) حجمها (100ml).

- تم وزن ثلاث كتل مختلفة من الطين الخام تتراوح من (60-100mg) وإضافة حجم (100ml) من محلول الصبغة لكل كتلة بتركيز (100mg/l).
- رج المحلول في جهاز (*Shaking Water Bath*) لفترات زمنية مختلفة تتراوح من 5-30min بدرجة حرارة الغرفة 22 C°.
- يفصل الطين من المحلول بواسطة جهاز الطرد المركزي مدة 5min بسرعة (1500rpm/min) وقياس إمتصاصية المحاليل بواسطة جهاز *UV-visible*.
- تم حساب مردود الإمتزاز إعتمادا على المعادلة التالية:

$$\%Sorption = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

حيث:

$C_0$: التركيز الإبتدائي للمادة المازة (mg/l).

$C_e$: التركيز النهائي للمادة المازة (mg/l).

### III-7-1-1- نمذجة إستجابة السطح RSM:

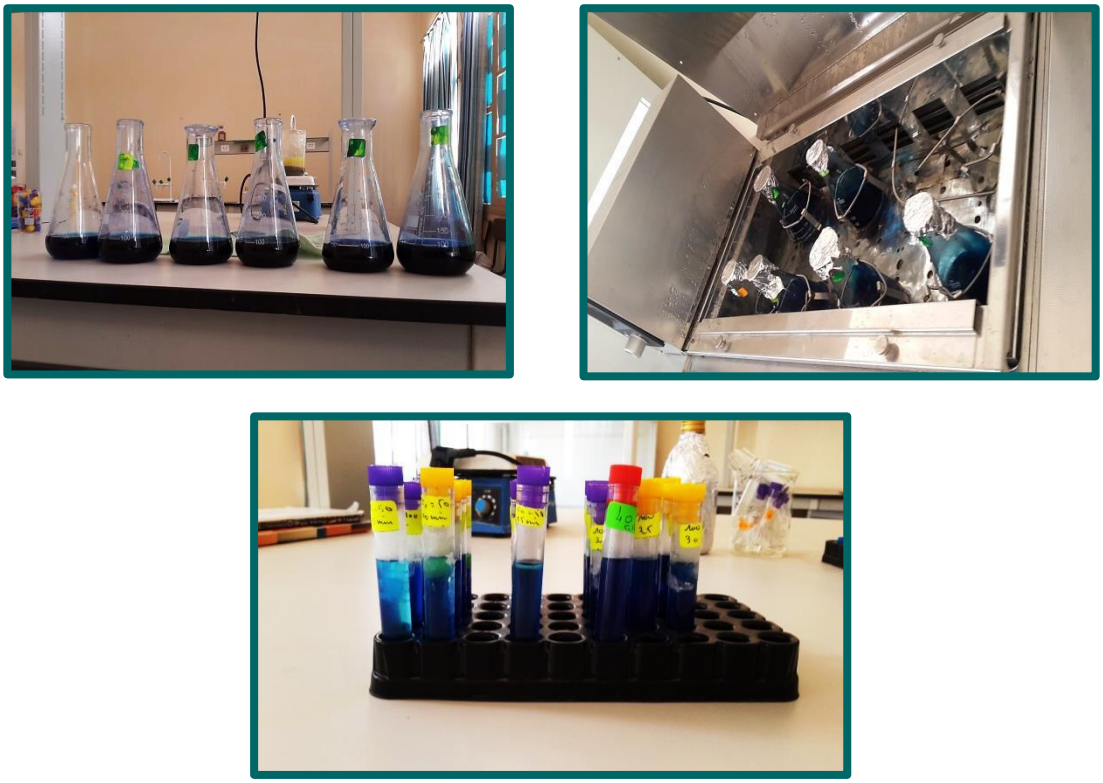
تم إستخدام برنامج *Designe-Expert*، وهو برنامج إحصائي من شركة *stat-Ease Inc* وهو مخصص لإجراء تصاميم التجارب. حيث يقدم *Designe-Expert* إختبارات مقارنة وفرزا وتوصيفا وتحسينا وتصميما قويا للمتغيرات مع الإستجابة.

أدرجت النتائج المتحصل عليها في برنامج *Designe-Expert* وتم الحصول على عدة تجارب بشروط مختلفة (الكتلة، زمن الإتصال، درجة الحرارة، درجة الحموضة ) المدرجة في الجدول -2- في قائمة الملاحق.

### III-7-2- دراسة تأثير التركيز:

- تم إمتزاز صبغة *MB* من محاليلها المائية وتحديد التركيز الأمثل للإمتزاز، بتحضير محاليل مختلفة التركيز من الصبغة تتراوح من (50 – 300mg/l) واستعمال كتلة من الطين قدرها (40mg) لكل (100ml) من حلول الصبغة.
- تم الرج في جهاز (*Shaking Water Bath*) لفترات زمنية مختلفة عند درجة حرارة 60C°.

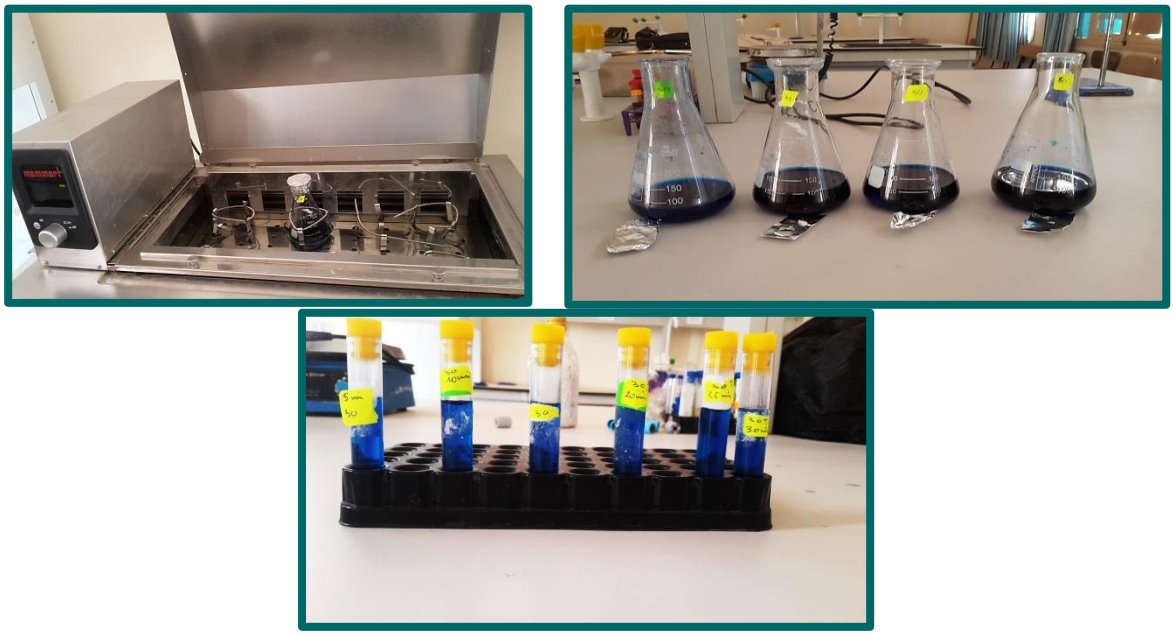
– يفصل الطين عن المحلول بإستعمال جهاز الطرد المركزي مدة 5min بسرعة (1500rpm/min) وقياس إمتصاصية المحاليل بواسطة جهاز *UV-visible* وحساب التركيز المتبقي إعتمادا على معادلة منحنى المعايرة المعدة سابقا.



الشكل III-12- محاليل مختلفة التركيز اثناء التحليل، قبل وبعد الطرد المركزي

### III-3-7- دراسة تأثير درجة الحرارة:

– تم دراسة تأثير درجات الحرارة المختلفة تراوحت من (30 - 60C°) بإستعمال محاليل متساوية التركيز (100mg/l) وبحجوم متساوية (100ml) وكتلة من الطين قدرها (40mg).
– رج المحاليل عند فترات زمنية مختلفة تتراوح من (5-20min).
– فصل الطين عن الصبغة بإستعمال جهاز الطرد المركزي مدة 5min بسرعة (1500rpm/min) وقياس إمتصاصية المحاليل بواسطة جهاز*UV-visible* وحساب التركيز المتبقي إعتمادا على معادلة منحنى المعايرة المعدة سابقا.



الشكل Ⅲ-13- محاليل متساوية التركيز عند درجات حرارة مختلفة أثناء التحليل، قبل وبعد الطرد المركزي

يتم حساب كمية المادة الممتزة بالعلاقة التالية:

$$\boldsymbol{Q = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m}}$$

حيث:

Q: كمية المادة الممتزة (mg/g).

$C_0$: التركيز الإبتدائي لصبغة $MB$ (mg/l).

$C_e$: التركيز النهائي المتبقي لصبغة $MB$ (mg/l).

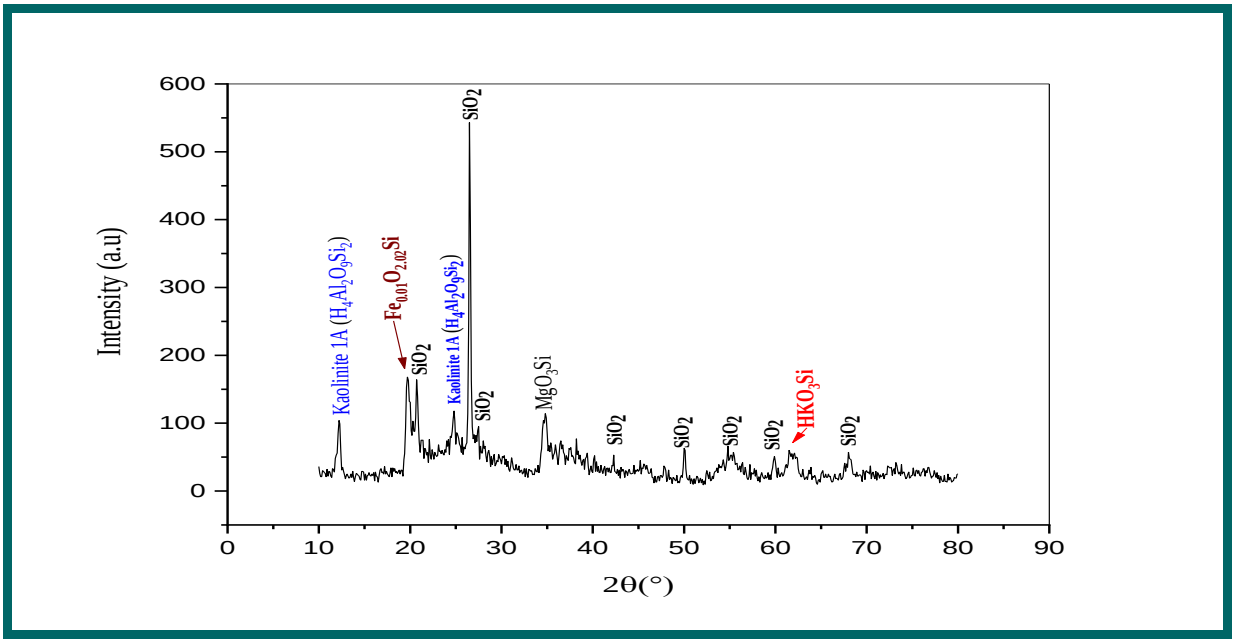
# الفصل الرابع: عرض النتائج والمناقشة

## IV- 1-مقدمة عامة:

في هذا تم تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لعينات الطين المدروسة قصد استغلالها في دراسة مدى قابلية الطين في إزالة الصبغات العضوية من المحاليل المائية بطريقة الدفعات وذلك باستعمال الطين الخام والمحسن قصد تحديد الشروط المثلى التي تحقق أفضل مردود للإمتزاز.

## IV-2- دراسة خصائص الطين:

### IV-2-1- حيود الأشعة السينية (DRX):



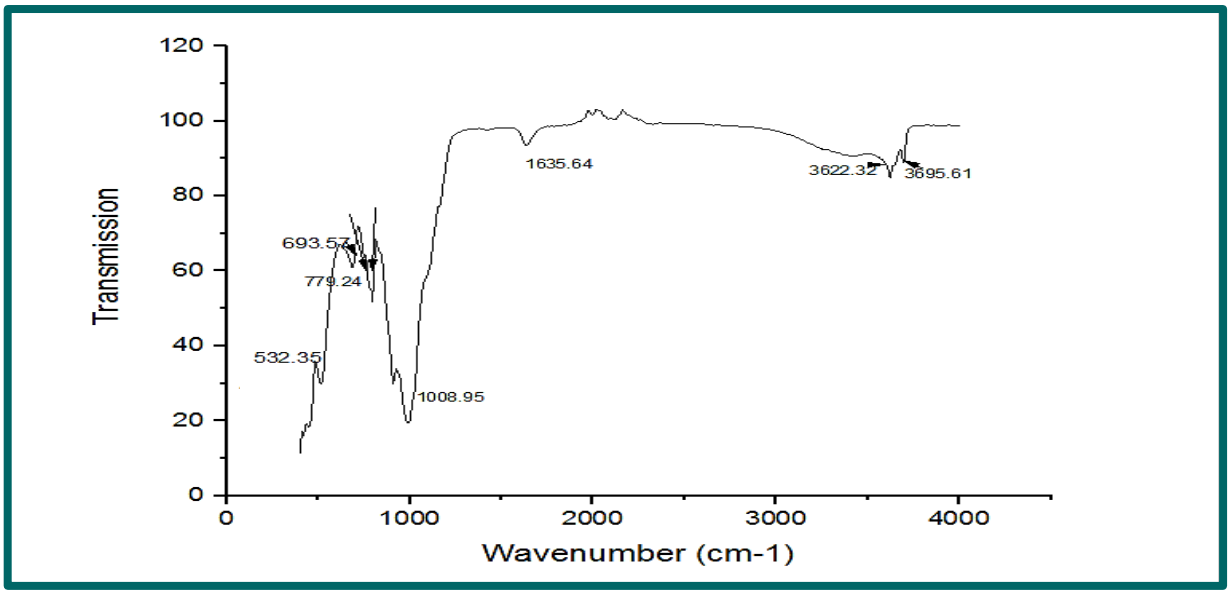

الشكل IV-1- مخطط حيود الأشعة السينية للطين الخام

بعد معالجة هذا المخطط ببرنامج (*HighScore*) تبين أن الطين يحتوي على نسبة عالية من الكوارتز دلت على وجوده قمم الحيود عند الزوايا 2θ : 34.81، 43.038 ، 50.114، 55.463، 57.967[1]، و بعض من الكاولينيت ودلت على وجوده القمم : 24.89 ، 12.37[2]، مع وجود القليل من الإيليت و القمة 61.578 دليل على وجودها[3].

ومنه فإن الطين المدروس ذو طبيعة كوارتز_إيليت_كاولينيت .

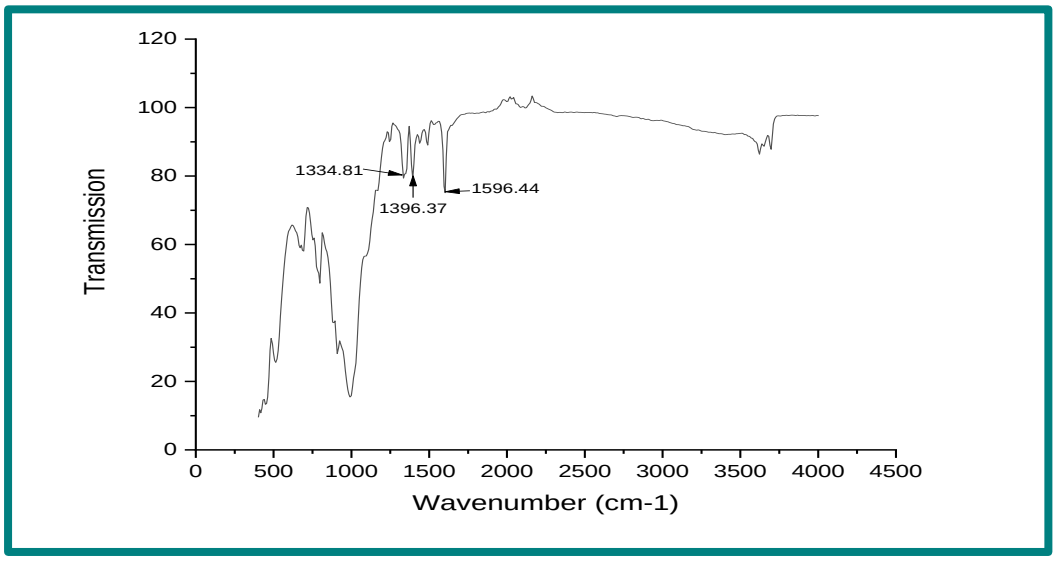
### IV-2-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه (FTIR):

يمكن طيف الإمتصاص أو الإنبعاث للأشعة تحت الحمراء بمعرفة الروابط الكيميائية المتواجدة بالمادة، والتعرف على العناصر الكيميائية المكونة لها.




الشكل IV-2- طيف الإمتصاص للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه للطين الخام

مطيافية الأشعة تحت الحمراء، تدعم النتائج المتحصل عليها بتقنية حيود الاشعة السينية وذلك من خلال إثباتها أن العينة المدروسة (الطين الخام) تحتوي على كميات كبيرة من الكوارتز دل على ذلك أشرطة الإمتصاص: $1008.9\ cm^{-1}$ , 779.24 , 693.57. أما بالنسبة للإيليت فالأشرطة الموافقة :$3622.32,3695.61\ c\ m^{-1}$. وكما يوجد بالعينة كمية قليلة من الكاولينيت والممثلة في الشريط: $532.35cm^{-1}$. والمبينة بالجدول IV-3-




الشكل IV-3- طيف الإمتصاص للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه لعينة الطين بعد الإمتزاز

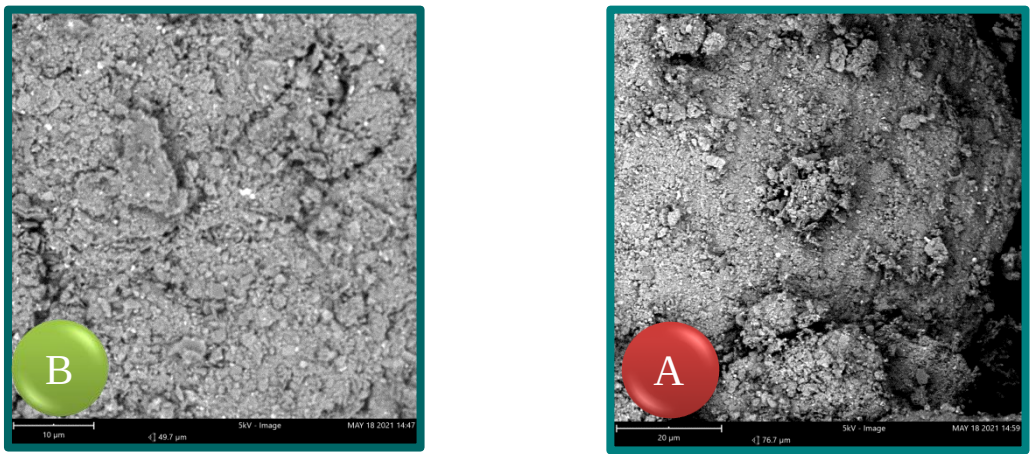
من خلال متابعة طيف الامتصاص للاشعة تحت الحمراء لعينة الطين بعد عملية الامتزاز ومقارنتها بطيف إمتصاص للأشعة تحت الحمراء للطين الخام، لوحظ ظهور حزم جديدة لطيف الإمتصاص عند ($1596.44\ cm^{-1}$، 1396.37، 1334.81) مما يدل على وجود تلاسق بين الطين وصبغة *MB*.

الجدول IV-1- تحليل نتائج طيف الاشعة تحت الحمراء لعينة الطين

| المركب | الرابطة الجزيئية | الشريط سم$^{-1}$ |
|---|---|---|
| ايليت | Si-O-Al | 3622.32 ، 3695.61 |
| كوارتز | Si-O | 779.24 ، 693.57، 1008.9 |
| كاولينيت | OH | 1635.64، 532.35 |

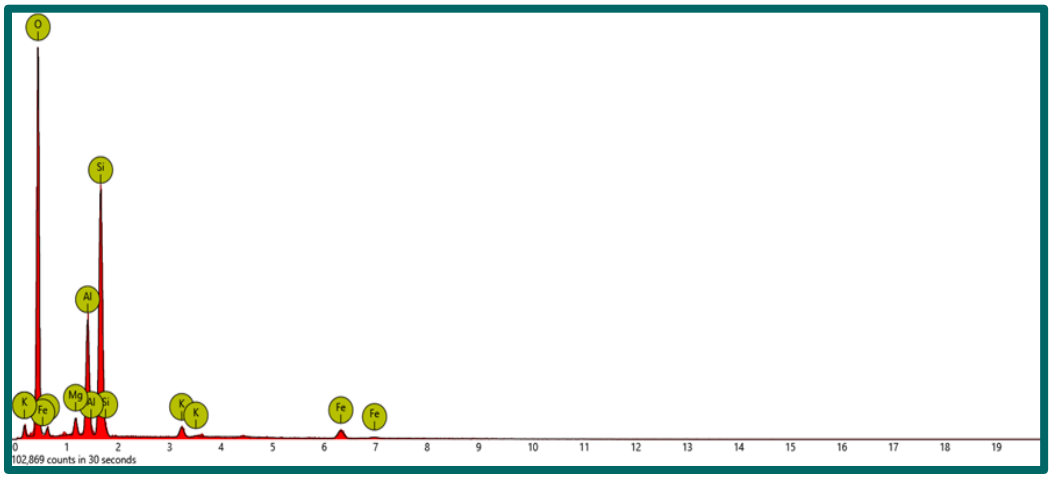
### IV-2-3- التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (MEB/EDX):

تسمح تقنية المجهر الالكتروني (*MEB*) بتحديد حالة الشكل وسطح المادة، وتتوفر هذه المعلومات في شكل صورة ضوئية ناتجة عن تفاعل حزمة الالكترونات مع حجم مجهري للعينة المدروسة.




الشكل IV-4- شكل يوضح مقارنة بين عينات الطين قبل وبعد الامتزاز

يبين الشكل الفرق في بنية الطين ونوعية العناصر المكونة لها، حيث نلاحظ وجود فراغات في الصورة A ما يدل على شغور المواقع الفاعلة للطين الخام ، وظهور مركبات عضوية ناتجة عن عملية الإمتزاز وهذا ما يدل عليه اللون الأبيض المشع في الصورة B مع اختفاء الفراغات الموجودة على سطح الطين الخام الناتج على تموضع حبيبات الصبغة على السطح.

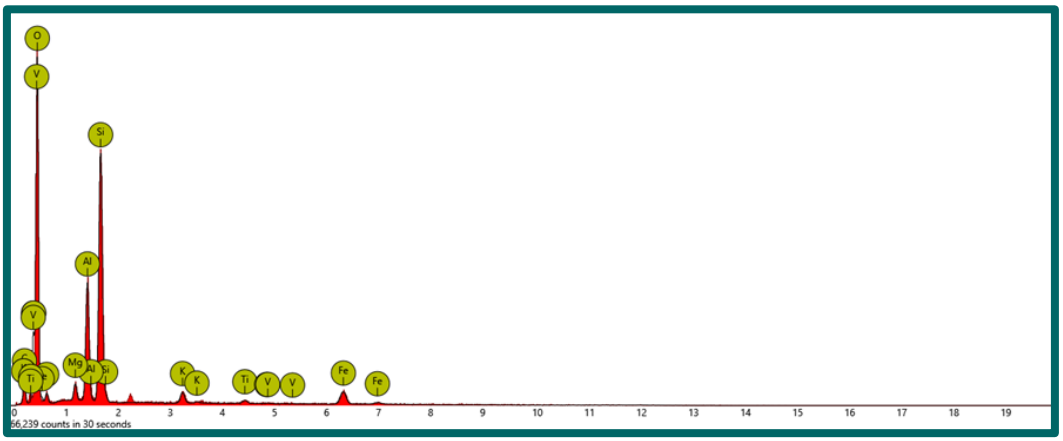



الشكل IV-5- تحليل EDS للطين الخام

توضح نتائج EDS النسب الحقيقية المختلفة للعناصر الموجودة في الطين الخام، حيث وجد أن أنها تحتوي على عناصر Si،O ، Al بنسب 57.77، 12.14، 6.46 % على الترتيب، ونسب ضعيفة من Fe، K، Mg.

الجدول IV-2- النسب الكتلية للعناصر الكيميائية المتواجدة بالطين الخام بواسطة EDS

| رمز العنصر | O | Si | Al | Fe | K | Mg |
|---|---|---|---|---|---|---|
| النسبة المئوية الكتلية % | 70.10 | 16.73 | 8.57 | 2.25 | 0.94 | 1.41 |



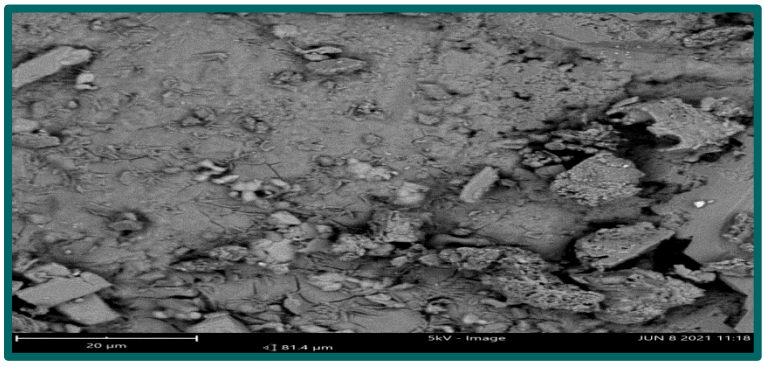

الشكل IV-6- تحليل EDS للطين الخام بعد الامتزاز

بين تحليل *EDS* للطين بعد عملية الامتزاز ظهور نسبة كبيرة في عنصر الكربون 19.05%وانخفاض في نسب O، Si وAl. كما يدل على ظهور نسبة منخفضة جدا في

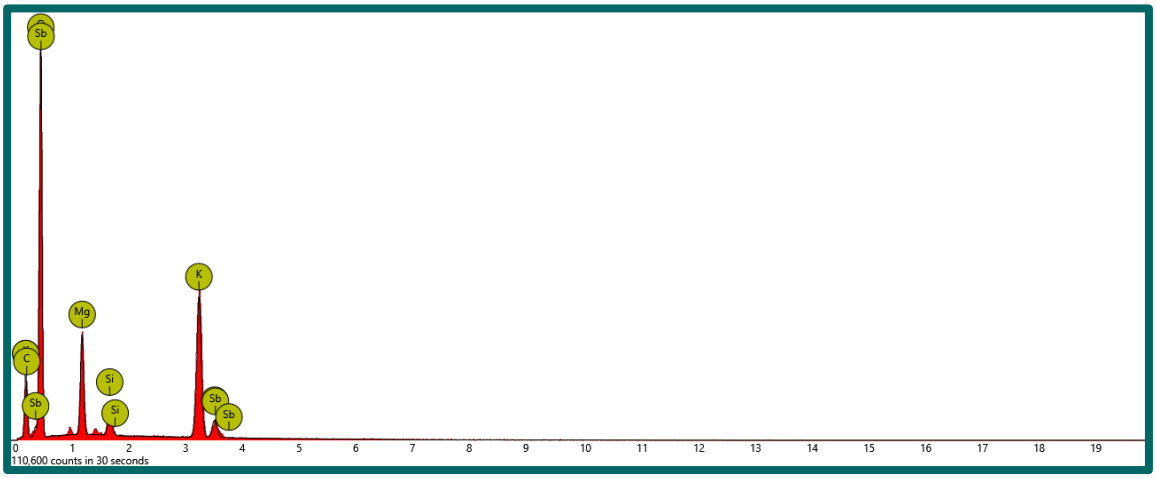
عنصر Ti 0.29%، مما يدل على وجود تلاصق بين عينة الطين وصبغة *MB* اثناء عملية التحليل.

الجدول IV-3- النسب الكتلية للعناصر الكيميائية الموجودة في الطين بعد عملية الامتزاز بواسطة EDS

| رمز العنصر | O | Si | C | Al | Fe | K | Mg | Ti |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| النسبة المئوية الكتلية % | 57.77 | 12.14 | 19.05 | 6.46 | 2.55 | 0.74 | 1.02 | 0.29 |




الشكل IV- 7- صورة المجهر الإلكتروني للطين المحسن




الشكل IV-8- نتائج تحليل EDS للطين المحسن

من نتائج تحليل EDS نلاحظ وجود تغير في هيكلة والعناصر المكونة للطين، حيث نلاحظ إختفاء تام لعنصر Al وانخفاض شديد في عنصر Si بنسبة 1.27%مع ظهور

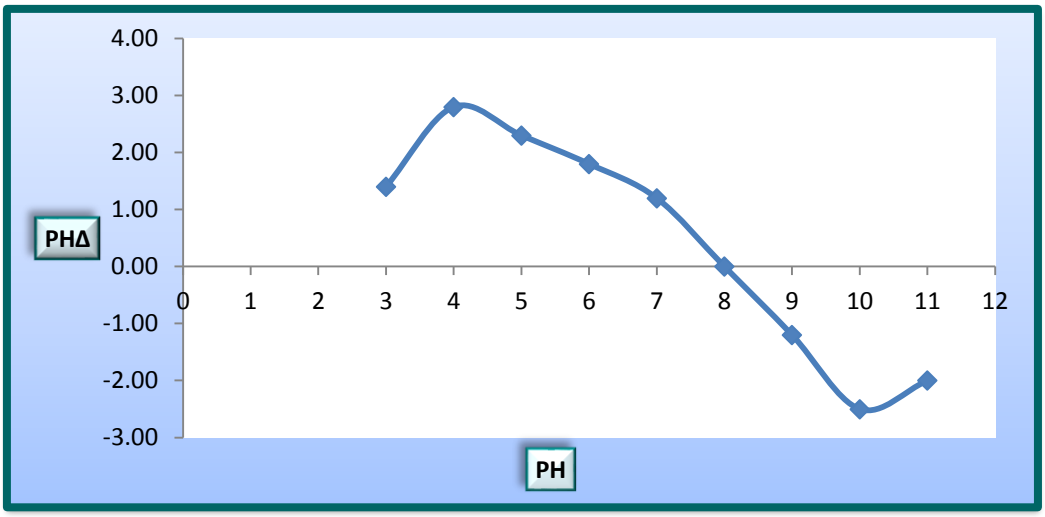
عناصر جديدة من C، K وMg بنسبة 19.42، 5.43% 7.79على الترتيب، وهذا راجع إلى تغطية سطح الطين بالسيليكا المحضرة وظهور العناصر الجديدة راجع إلى عدم نقاوتها.

الجدول IV-4- النسب الكتلية للعناصر الكيميائية الموجودة في الطين المحسن بواسطة *EDS*

| رمز العنصر | O | K | C | Mg | Si |
|---|---|---|---|---|---|
| النسبة المئوية الكتلية % | 66.03 | 7.79 | 19.42 | 5.43 | 1.27 |

### IV-4-2- دراسة شحنة السطح (pHzc):

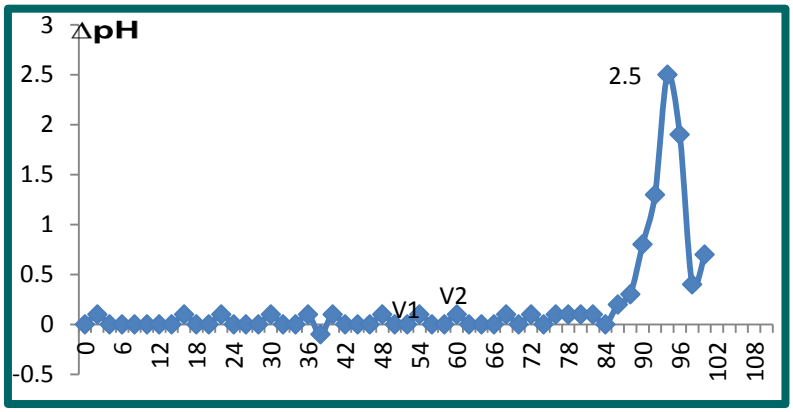
الهدف من هذه الدراسة هو معرفة شحنة سطح الطين ونوع القوى الكهروستاتيكية المتواجدة على السطح.




الشكل IV-9- منحنى تغير مجال $pH$

من خلال منحنى $\Delta pH = f(pH)$ نجد ان شحنة السطح موجبة عند المجال (3-7) مما يشير الى ان الطين في هذه الحالة يمتز الاصبغة الانيونية (حدوث تجاذب)، كما نلاحظ الشحنة السالبة لسطح الطين في المجال (9-11) اي أن الطين في هذه الحالة يمتز الاصبغة الكاتيونية (يحدث تنافر مع الاصبغة الانيونية).

### IV- 4-2-دراسة المواقع الفعالة للطين:



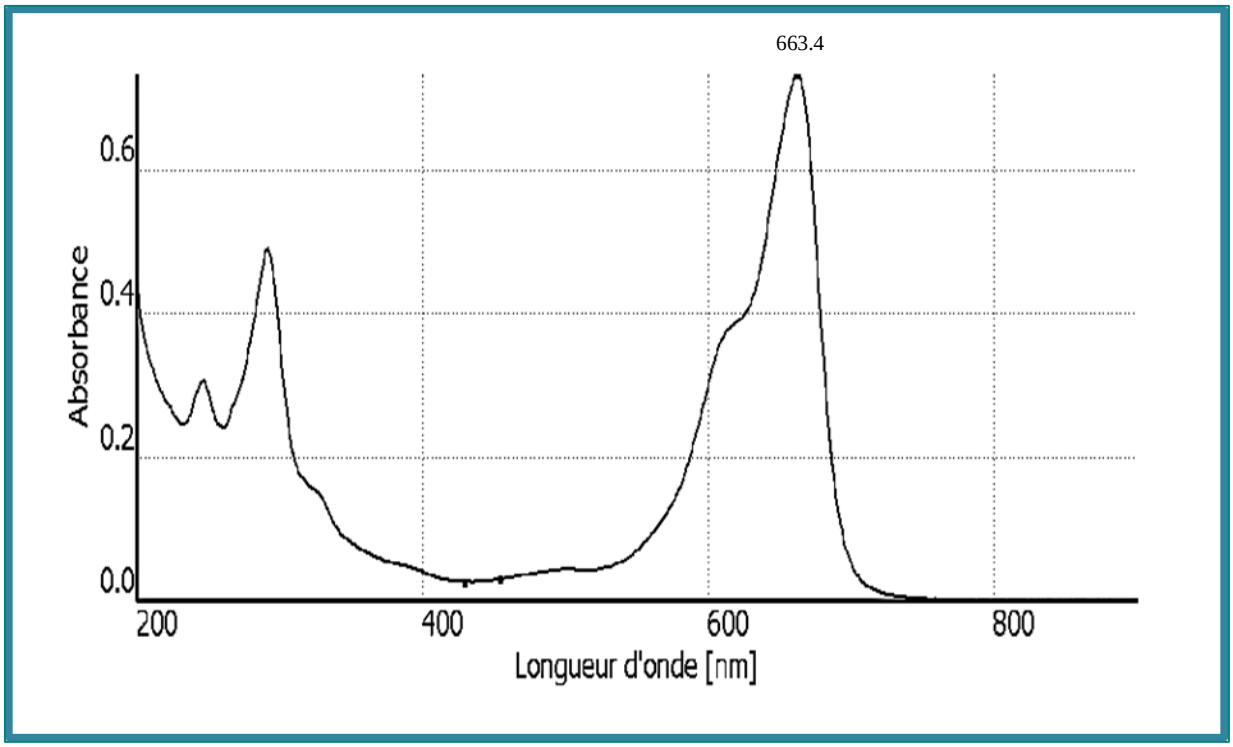

الشكل Ⅳ-10- منحنى معايرة *HCl*

من خلال المنحنى نلاحظ حدوث قفزة ال pH عند pH=8.5 وهذه القيمة تحدد المواقع الفعالة السالبة في سطح الطين.

## Ⅳ-3- المعالجة:

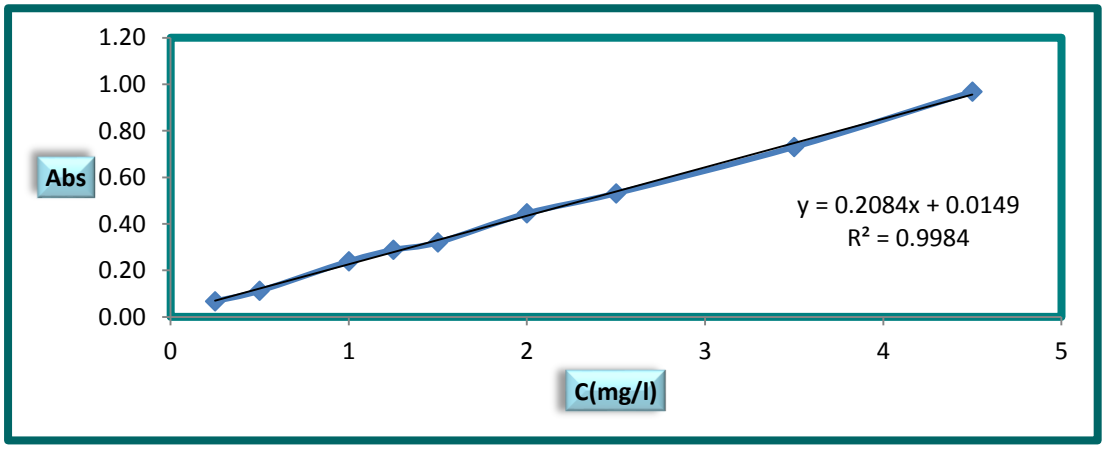
### Ⅳ-3-1- طول الموجة الأعظمي ومنحنى المعايرة لصبغة MB:

تم قياس امتصاصية محلول صبغة (*Méthylène Bleu*) بواسطة جهاز *UV-visible* وقد لوحظت ذروتها في المجال (660-667nm) وقد تم اختيار الحد الاقصى لطول الموجة ومنه حددت $\lambda_{max} = 663.4nm$.




الشكل IV-11- منحنى طيف الامتصاص لصبغة (Méthylène Bleu)

## IV-3-2- منحنى المعايرة لصبغة (Méthylène Bleu) :

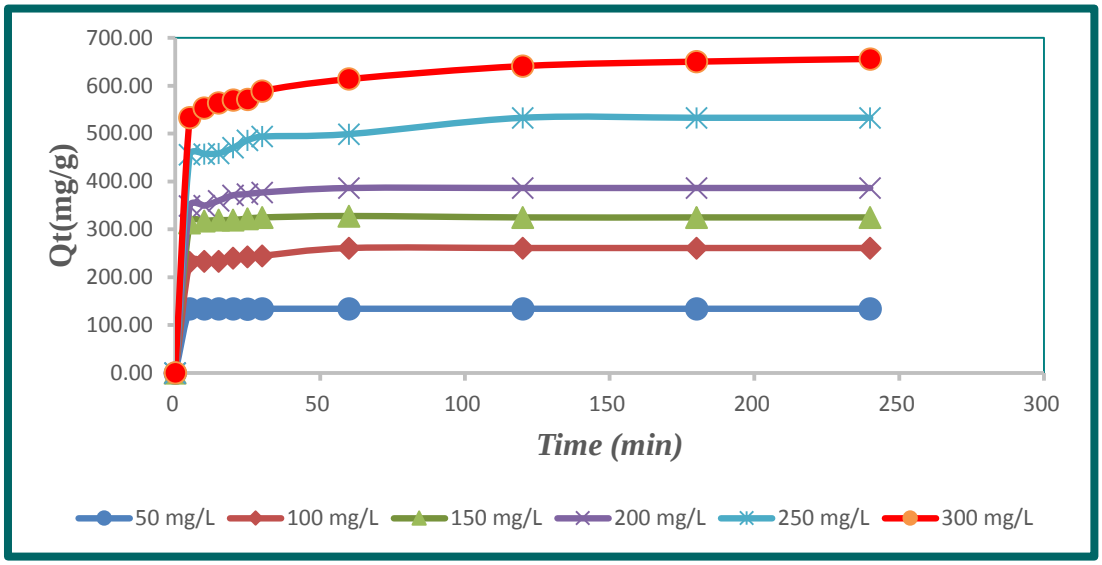



الشكل IV-12- منحنى المعايرة ل لصبغة (Méthylène Bleu)

## IV-3-3- نمذجة إستجابة السطح(RSM):

تم إنجاز عدة تجارب تهدف إلى دراسة العوامل المؤثرة على عملية الإمتزاز pH درجة الحرارة، زمن التماس، الكتلة، نسبة تحسين الطين)، وذلك بعد تثبيت الشروط الحدية للمتغيرات الناتجة عن فحص الكتلة وقد دونت النتائج المتحصل عليها في الجدول- 3 - في قائمة الملاحق

### IV-3-4- دراسة تأثير التركيز بدلالة الزمن:

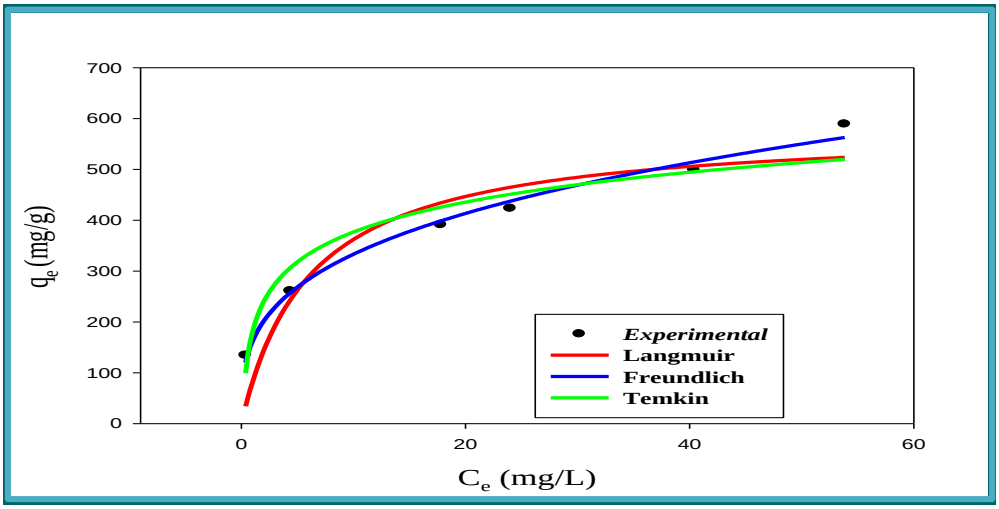



الشكل IV-13- منحنى تأثير التركيز بدلالة الزمن على الكمية الممتزة

نلاحظ من الشكل IV- 14- أن كفاءة الإمتزاز لصبغة *MB* تزداد بزيادة الزمن، ففي البداية كانت الكمية الممتزة ($Q_e$) للصبغة على سطح الطين الخام مرتفعة وتزداد بشكل سريع ويرجع ذلك لشغور مواقع الإمتزاز، أما بعدها تبدأ في التناقص لتشبع المواقع الفعالة على سطح الطين.

حددت أفضل كمية للمادة الممتزة (134.10mg/g) عند تركيز (50mg/l) بزمن 5min.

### IV-3-5- إيزوتارم الإمتزاز:




الشكل IV-14- إيزوتارم الإمتزاز لصبغة MB على الطين الخام

من خلال النتائج المتحصل عليها الشكل IV- 15- تم تلخيص النتائج التجريبية وفقا لمتغيرات *Langmuir*، *Freundlich* و*Temkin* في الجدول أدناه.

الجدول IV-5- نتائج إيزوتارم الإمتزاز للصبغة على الطين الخام

| Adsorption isotherm | Parameter | Value |
|---|---|---|
| **Langmuir** | $q_{max}$ (mg/g) | 582.79 |
| | $K_a$ (L/mg) | 0.0002 |
| | $R^2$ | 0.86 |
| **Freundlich** | $K_f$ (mg/g) $(L/mg)^{1/n}$ | 162.58 |
| | $n$ | 3.21 |
| | $R^2$ | 0.98 |
| **Temkin** | $K_T$ (L/mg) | 8.47 |
| | $b_T$ (J/mol) | 29.19 |
| | $R^2$ | 0.92 |

من خلال النتائج المعروضة في الجدول يتضح أن ايزوتارم الإمتزاز يتبع إيزوتارم *Freundlich* وذلك لأن $R^2$=0.98، وكمية الإمتزاز العظمى تقدر ب ($Q_{max}$=582.79mg/g). ومن خلال نتائج إيزوتارم *Temkin* نلاحظ أن طاقة رابطة الإمتزاز هي $b_T$=29.19j/mol.

### IV-6-3- حركية الإمتزاز:

دونت نتائج دراسة حركية الإمتزاز في الجدول أدناه

الجدول IV-6- نتائج الدراسة الحركية للإمتزاز

| Concentration (mg/L | $q_{e\ exp.}$ (mg/g) | PFO | | | PSO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $q_{e\ cal}$ (mg/g) | $k_1$ (1/min) | $R^2$ | $q_{e\ cal}$ (mg/g) | $k_2$ *$10^{-2}$ (g/mg min) | $R^2$ |
| 50 | 134.40 | 134.4 | 1.22 | 1 | 134.7 | 33.11 | **1** |
| 100 | 261 | 242.7 | 0.59 | 0.99 | 250 | 0.745 | **0.99** |
| 150 | 327.88 | 322 | 0.72 | 0.99 | 325.7 | 1.419 | **0.99** |
| 200 | 674.41 | 700.8 | 0.3 | 0.98 | 736.6 | 0.098 | **0.99** |
| 250 | 533.05 | 486.4 | 0.52 | 0.98 | 504.9 | 0.256 | **0.98** |
| 300 | 655.88 | 603.91 | 0.393 | 0.96 | 631 | 0.124 | **0.98** |

لتحديد نوعية شبه رتبة الإمتزاز المفضلة نلجأ إلى مقارنة $R^2$ ومقارنة $Q_{exp}$ مع $Q_{cal}$ لكل من الرتبتين.

نلاحظ من خلال النتائج أن $R^2$ للرتبة الثانية أكبر من $R^2$ للرتبة الأولى، في حين أن $Q_{cal}$ للرتبة الثانية أقرب إلى $Q_{exp}$ منه بالنسبة للرتبة الأولى. ومنه شبه رتبة الإمتزاز هي الرتبة الثانية.

### IV-3-7- ترموديناميكية الامتزاز:

من المهم جدا تحديد المعاملات الديناميكية من اجل معرفة تاثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز، فهذه الظاهرة يمكن ان تكون ماصة، ناشرة للحرارة او لا حراري وهذا راجع الى طبيعة المادة المازة والممتزة.

والمعاملات الديناميكية الواجب مراعاتها لتحديد نمط عملية الامتزاز هي:

$\Delta G°$: التغير في الطاقة الحرة لجيبس (Kj/mol).

$\Delta S°$: التغير في الانتروبي القياسي (Kj/mol).

$\Delta H°$: التغير في المحتوى الحراري القياسي (Kj/mol.K°).

يمكن الوصول الى هذا المعاملات من خلال المعادلة التالية:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$
$$\Delta G° = -RTlnK_d$$

وبمطابقة العلاقتين نتحصل على معادلة Van Hoff التالية:

$$K_d = \frac{C_e}{q_e}$$

$$lnK_d = \frac{-\Delta H°}{RT} + \frac{\Delta S°}{R}$$

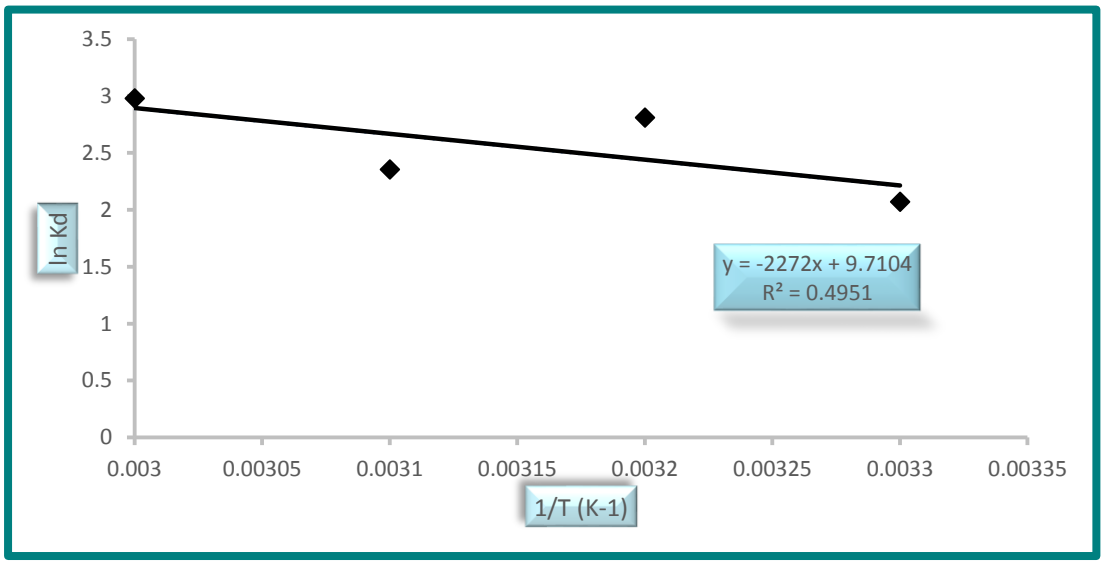
حيث ان:

$R$: ثابت الغازات المثالي $(8.314\ j/mol.K°)$.

$T$: درجة الحرارة المطلقة $(K°)$.

$K_d$: معامل التوزيع للامتزاز.

برسم منحنى $lnK_d$ كدالة ل $(1/T)$ تم الحصول على ميل $(-\Delta H°/R)$ وتقاطع $(\Delta S°/R)$.




الشكل IV-15- ترموديناميكة إمتزاز صبغة MB على الطين الخام

وقد تم تلخيص قيم المعاملات المتحصل عليها في الجدول ادناه:

الجدول IV-7- نتائج إيزوتارم الإمتزاز للصبغة على الطين الخام

| $T(K)$ | $\Delta G°(kj/mol)$ | $\Delta H(kj/mol)$ | $\Delta S°(j/mol.K)$ |
|---|---|---|---|

| | | | |
|---|---|---|---|
| **303.14** | -7.371 | | |
| **313.14** | -7.620 | 188.89 | 24.94 |
| **323.14** | -7.870 | | |
| **333.14** | -8.119 | | |

من خلال القيم المذكورة في الجدول اعلاه وجد ان متوسط التغير في الطاقة الحرة القياسي $(\Delta G° = -7.745\ kj/mol)$ سالب مما يشير الى ان عملية الامتزاز المدروسة تلقائية ونوع الامتزاز فيزيائي، كما انها عملية ناشرة للحرارة وهذا ما اشارت اليه قيم الانتالبي الموجبة $(\Delta H° > 0)$.

المراجع الأجنبية :

[1]Ohtani, E., Kagawa, N., Fujino, K., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **102**, 158, (1991).

[2]Abdel Rahman, A.M.;Heiba, Z.K.;El Sayed, K., *Crystal Research and Technology*, **25**, 305 - 312, (1990).

[3]Hilmer, W., *Acta Crystallographica (1,1948-23,1967)*, **17**, 1063 - 1066, (1964).

# خاتمة عامة

تم هذا العمل بهدف إستغلال الموارد الطبيعية كمادة أولية لإعادة تدوير المياه الملوثة ، وقد أستخدم في هذه الدراسة الطين المحلي لمنطقة الوادي واختبار قدرته على نزع الاصبتغ العضوية من محاليلها المائية .

- كمرحلة أولية تم فصل المعادن الطينية للحصول على حبيبات يصل قطرها ألى $(2\mu m)$ فما أقل . تمت دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للطين حيث وجد أنه يحتوي على نسبة عالية من الإيليت و البعض من الكاولينيت و قليلا من الكوارتز ، كما تبين أنه يمتز الأصبغة الأنيونية في مجال pH(3-7) و يمتز الأصبغة الكاتيونية في مجال (9-11) .
- في المرحلة الثانية تمت دراسة قدرة إمتزاز الطين لجزيئات صبغة (*Méthyléne Bleu*) كمادة ملوثة للماء و كانت النتائج كالتالي :

- حددت أفضل كمية ممتزة ب (134.10mg/g) عند تركيز (50mg/l) في زمن قدره 5min و درجة حرارة 60C° .
- تتاثر عملية الإمتزاز المدروسة بدرجة الحرارة ، حيث كانت الدرجة 60C° الدرجة المثلى فكانت أقصى قيمة للكمية الممتزة (235mg/g) عند زمن قدره 20min .
- كان نموذج Freundlich للإمتزاز هو النموذج الأكثر ملائمة لنتائج إمتزاز MB حيث بلغت أقصى كمية من المادة الممتزة $q_{max}$=582.79mg/g .
- بتطبيق نموذج شبه الرتبة الأولى و شبه الرتبة الثانية ، بينت النتائج أن حركية الإمتزاز تتبع نموذج شبه الرتبة الثانية .

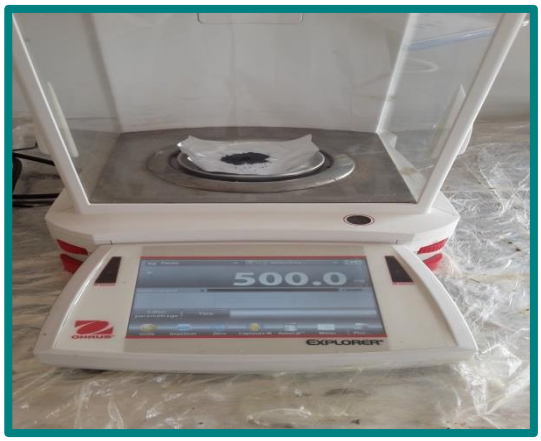
**بعض التوصيات و الآفاق المستقبلية :**

- تحسين خصائص الطين من خلال تغيير دراسة خصائصه الفيزوكيميائية باستعمال مواد كيميائية مما يزيد في سطحه النوعي و بالتالي زيادة في مردود الإمتزاز .
- دراسة أنواع أخرى من الأطيان لها القدرة على إزالة الملوثات العضوية و اللاعضوية من مياه الصرف الصحي .
- تثمين الموارد الصحراوية واستغلالها من خلال توسيع الدراسة لتشمل مختلف مناطق الجنوب الكبير .

# الملاحق

الأجهزة المستعملة:

جهاز *UV-Visible* طراز *Specterum Instruments/ SP-UV 300 SRB*




ميزان إلكتروني حساس

حمام مائي مع الرج

جهاز الطرد المركزي

خلاط مغناطيسي

مجفف

مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه طراز Agilent Technologies Cary 630 FTRI

pH متر

مجهر إلكتروني طراز Phenom ProX

جهاز حيود الأشعة السينية طراز *PROTO MANUFACTURING*

**الجداول:**

❖ **جدول -1- قيم منحنى المعايرة لصبغة MB**

| C(mg/l) | Abs |
|---|---|
| **0.25** | 0.067 |
| **0.5** | 0.112 |
| **1** | 0.239 |
| **1.25** | 0.288 |
| **1.5** | 0.32 |
| **2** | 0.445 |
| **2.5** | 0.531 |
| **3.5** | 0.73 |
| **4.5** | 0.968 |

❖ **جدول-2- نتائج فحص الكتلة**

| T(min) | $Abs_0$ | $C_0$ | Abs | $C_e$ | R% |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | **M=0.1g** |
| 5 | 0.531 | 102.258 | 0.5505 | 2.709 | **97.35** |
| 10 | | | 0.3195 | 1.5086 | **98.58** |
| 15 | | | 0.302 | 1.4176 | **98.61** |
| 20 | | | 0.250 | 1.147 | **98.87** |
| 25 | | | 0.248 | 1.1368 | **98.88** |
| 30 | | | 0.2545 | 1.17 | **98.85** |
| | | | | | **M=0.08g** |
| 5 | 0.531 | 102.258 | 0.195 | 17.22 | **83.16** |
| 10 | | | 0.1955 | 17.27 | **83.11** |
| 15 | | | 0.213 | 19.096 | **81.32** |
| 20 | | | 0.185 | 16.18 | **84.17** |
| 25 | | | 0.1855 | 16.236 | **84.12** |
| 30 | | | 0.174 | 15.04 | **85.29** |
| | | | | | **M=0.06g** |
| 5 | 0.531 | 102.258 | 0.4665 | 45.46 | **55.54** |
| 10 | | | 0.424 | 41.04 | **59.866** |
| 15 | | | 0.437 | 42.39 | **58.546** |
| 20 | | | 0.3935 | 37.8689 | **62.967** |
| 25 | | | 0.385 | 36.98 | **63.836** |
| 30 | | | 0.3965 | 38.18 | **62.66** |

❖ جدول -3- النتائج التجريبية لنموذج إستجابة السطح

| Run | Loading | dose | pH | Temper | Time | initial Abs | Final Abs | Dye Removal % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 0 | 0.02 | 7 | 45 | 12.5 | 0.545 | 0.197 | 14.11 |
| **2** | 50 | 0.02 | 7 | 45 | 12.5 | 0.570 | 0.479 | 15.96 |
| **3** | 0 | 0.06 | 7 | 45 | 12.5 | 0.545 | 0.315 | 71.68 |
| **4** | 50 | 0.06 | 7 | 45 | 12.5 | 0.570 | 0.268 | 52.98 |
| **5** | 25 | 0.04 | 4 | 30 | 12.5 | 0.530 | 0.417 | 21.32 |
| **6** | 25 | 0.04 | 10 | 30 | 12.5 | 0.570 | 0.342 | 40 |
| **7** | 25 | 0.04 | 4 | 60 | 12.5 | 0.530 | 0.326 | 38.49 |
| **8** | 25 | 0.04 | 10 | 60 | 12.5 | 0.570 | 0.213 | 62.63 |
| **9** | 25 | 0.02 | 7 | 45 | 5 | 0.570 | 0.467 | 18.07 |
| **10** | 25 | 0.06 | 7 | 45 | 5 | 0.570 | 0.310 | 45.61 |
| **11** | 25 | 0.02 | 7 | 45 | 20 | 0.570 | 0.481 | 15.61 |
| **12** | 25 | 0.06 | 7 | 45 | 20 | 0.570 | 0.232 | 59.30 |
| **13** | 0 | 0.04 | 4 | 45 | 12.5 | 0.545 | 0.588 | 45.94 |
| **14** | 50 | 0.04 | 4 | 45 | 12.5 | 0.570 | 0.422 | 25.96 |
| **15** | 0 | 0.04 | 10 | 45 | 12.5 | 0.545 | 0.520 | 52.36 |
| **16** | 50 | 0.04 | 10 | 45 | 12.5 | 0.570 | 0.202 | 64.56 |
| **17** | 25 | 0.04 | 7 | 30 | 5 | 0.570 | 0.376 | 34.03 |
| **18** | 25 | 0.04 | 7 | 60 | 5 | 0.570 | 0.330 | 42.10 |
| **19** | 25 | 0.04 | 7 | 30 | 20 | 0.570 | 0.406 | 28.77 |
| **20** | 25 | 0.04 | 7 | 60 | 20 | 0.570 | 0.351 | 38.42 |
| **21** | 25 | 0.02 | 4 | 45 | 12.5 | 0.530 | 0.486 | 8.30 |
| **22** | 25 | 0.06 | 4 | 45 | 12.5 | 0.530 | 0.299 | 43.58 |
| **23** | 25 | 0.02 | 10 | 45 | 12.5 | 0.570 | 0.355 | 37.72 |
| **24** | 25 | 0.06 | 10 | 45 | 12.5 | 0.570 | 0.142 | 75.09 |
| **25** | 0 | 0.04 | 7 | 30 | 12.5 | 0.545 | 0.589 | 45.85 |
| **26** | 50 | 0.04 | 7 | 30 | 12.5 | 0.570 | 0.297 | 47.89 |
| **27** | 0 | 0.04 | 7 | 60 | 12.5 | 0.545 | 0.165 | 85.85 |
| **28** | 50 | 0.04 | 7 | 60 | 12.5 | 0.570 | 0.324 | 43.16 |
| **29** | 25 | 0.04 | 4 | 45 | 5 | 0.530 | 0.294 | 44.52 |
| **30** | 25 | 0.04 | 10 | 45 | 5 | 0.570 | 0.213 | 62.63 |
| **31** | 25 | 0.04 | 4 | 45 | 20 | 0.530 | 0.308 | 41.89 |
| **32** | 25 | 0.04 | 10 | 45 | 20 | 0.570 | 0.262 | 54.03 |
| **33** | 0 | 0.04 | 7 | 45 | 5 | 0.545 | 0.605 | 44.43 |
| **34** | 50 | 0.04 | 7 | 45 | 5 | 0.570 | 0.396 | 30.53 |
| **35** | 0 | 0.04 | 7 | 45 | 20 | 0.545 | 0.568 | 47.92 |
| **36** | 50 | 0.04 | 7 | 45 | 20 | 0.570 | 0.297 | 47.89 |
| **37** | 25 | 0.02 | 7 | 30 | 12.5 | 0.570 | 0.490 | 14.03 |
| **38** | 25 | 0.06 | 7 | 30 | 12.5 | 0.570 | 0.402 | 29.47 |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **39** | 25 | 0.02 | 7 | 60 | 12.5 | 0.570 | 0.272 | 52.28 |
| **40** | 25 | 0.06 | 7 | 60 | 12.5 | 0.570 | 0.522 | 8.42 |
| **41** | 25 | 0.04 | 7 | 45 | 12.5 | 0.570 | 0.361 | 36.67 |

❖ جدول -4-تأثير التركيز على الكمية الممتزة بدلالة الزمن

| Time | 50 mg/L | 100 mg/L | 150 mg/L | 200 mg/L | 250 mg/L | 300 mg/L |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| **5** | 65.74 | 100.85 | 123.49 | 243.46 | 228.54 | 252.18 |
| **15** | 66.19 | 113.55 | 137.78 | 246.93 | 257.39 | 314.41 |
| **30** | 66.19 | 122.81 | 143.97 | 273.26 | 265.17 | 338.15 |
| **45** | 66.19 | 125.05 | 153.97 | 275.15 | 276.05 | 337.46 |
| **60** | 66.19 | 125.05 | 160.00 | 277.20 | 283.65 | 357.91 |
| **120** | 66.19 | 125.05 | 172.70 | 286.98 | 307.32 | 376.11 |
| **180** | 66.19 | 125.05 | 180.79 | 295.81 | 316.65 | 393.96 |
| **240** | 66.19 | 125.05 | 181.59 | 298.33 | 351.37 | 397.08 |
| **300** | 66.19 | 125.05 | 181.59 | 307.00 | 351.54 | 407.48 |
| **360** | 66.19 | 125.05 | 181.59 | 311.10 | 353.44 | 415.80 |
| **420** | 66.19 | 125.05 | 181.59 | 311.10 | 353.44 | 424.64 |
| **480** | 66.19 | 125.05 | 181.59 | 311.10 | 353.44 | 431.40 |
| **540** | 66.19 | 125.05 | 181.59 | 311.10 | 353.44 | 429.15 |

❖ جدول -5- ترموديناميكية الإمتزاز

| 1/T | Ln Kd |
|---|---|
| **0.0033** | 1.147 |
| **0.0032** | 1.561 |
| **0.0031** | 2.657 |
| **0.003** | 4.198 |

## الملخص :

تم في هذا العمل دراسة قابلية الطين المحلي لمنطقة الوادي كمادة لإمتزاز بعض الأصباغ الملوثة في محاليلها المائية، و كانت الصبغة المستعملة لهذا العمل Méthylène Bleu . في البداية تمت تنقية الطين لأجل الحصول على معادن طينية ذات اقطار 2µm فما أقل وتحسين جزء جزء منه بمادة السيليكا ($SiO_2$) مع دراسة الخصائص الفيز وكيميائية له بواسطة التحاليل DRX, IRFT , MEB ، ومناقشة تأثير العوامل التجريبية على ظاهرة الإمتزاز (التركيز ، درجة الحموضة ، زمن التماس ، زمن التماس ) ومع إستعمال نموذج إستجابة السطح RSM .



الكلمات المفتاحية : الطين ، تحسين ، إمتزاز ، Méthylène Bleu.



**Abstract:**

**In this study , we dealt with the local clay ability in ElOued as a material to adsorb some of polluting dyes in their aqueous solutions . Methylene Bleu is the used dye .Initially , the clay was purified for obtaining clay minerals of 2µm and less and improving a part of it with silica ($SiO_2$) with studying its physical and chemical properties by means of DRX , IRFT , MEB , and discussing the effect of experimental factors on the adsorption phenomenon (concentration , pH , contact time) and using the RSM surface response model .**



**Key Word : clay , Improving , Adsorption , Methylene Bleu .**