



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء

مذكرة لاستكمال نيل شهادة ماستر أكاديمي

ميدان: علوم المادة

فرع: علوم المادة

التخصص: كيمياء المحيط

اعداد الطالبتين: النوية العمري و منال خبزي



بعنوان:

المساهمة في تحسين شروط استخلاص بعض الملوثات الفينولية والتطبيق  
على تحليلها النوعي في مياه الصرف الصناعي في منطقة ورقلة

نوقشت واجيزت علنا بتاريخ:

2020/ 10/01

امام اللجنة المكونة من السادة:

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذة محاضرة ( أ )	د. مباركة بوزيان
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ تعليم عالي	د. علي ذواوي
مشرفا	المدرسة العليا للأستاذة ورقلة	أستاذة محاضرة ( ب )	د. حورية مسروق
مساعد المشرف	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ تعليم عالي	د. محفوظ حاج أحمد

السنة الجامعية: 2020 / 2019

## الإهداء

إلى من كان سندي في جميع أطوار حياتي و لم يتهاون  
يوم في توفير سبيل الخير والسعادة لي ... "والدي الغالي"

(أطال الله في عمره )

إلى من بسمتها غايتي وما تحت قدميها جنتي .... "أمي الحبيبة"

(ربنا يحفظها )

إلى المحبة التي لا تنضب ... والخير بلا حدود ... إلى من شاركتهم كل حياتي...

إلى زهرات حياتي ... إخوتي وأبنائهم

إلى كل من علمني حرفاً وأزال غيمة جهلي وصحح عثراتي ... كل أساتذتي

( جزاهم الله عنا كل خير )

اخص بالذكر أستاذتي المشرفة "حورية مسروق" والأستاذ المساعد "الحاج أمحمد

محفوظ" ... بارك الله في علمهما

إلى كل الزملاء في الدفعة وإلى من قاسمتني هذا الجهد صديقتي: "منال"

إلى أعز أخوات لم تلدهم أمي ونبض لهم قلبي وكانوا عوناً لي في عملي

"مليكة ونعيمة"

إلى كل من حملهم قلبي ولم يكتبهم قلبي اهدي ثمرت جهدي

"النوية"



## الإهداء

إلى صاحب السيرة العطرة والفكر المستنير، تاج رأسي وقوتي

بالحياة وله الفضل الأول في بلوغي التعليم العالي... والدي الحبيب (أطال الله في عمره)

إلى من جعل المولى\_سبحانه وتعالى\_ الجنة تحت قدميها ووقرها في كتابه العزيز، نبع المحبة

والحنان والوفاء... والدتي الحبيبة (أطال الله في عمرها)

إلى من ساندوني واناروا لي الطريق، إلى من اعتمد عليهم ولهم الفضل في كثير من العقبات

والصعاب... إخوتي (محمد، عبد الوهاب و أسامة)

إلى حبيبة قلبي وتوأم روحي، رفيقة دربي وصديقتي بالدنيا

إلى أغلى ما املك... أختي فاطمة الزهراء

إلى زوجة أخي وابنتها لجين...إلى عمتي زينب

إلى كل صديقاتي ومن كانوا برفقتي ومصاحبتي أثناء دراستي في الجامعة

فاطمة، فائزة وسميرة

وإلى الطيبة التي قاسمتني هذا الجهد صديقتي... النوية

إلى أمي الثانية التي لم تلدني، ساندتني في طريق العلم والمعرفة... وهيبة وكل عائلتها

إلى الذين لهم الفضل عليا... عم صالح، عم داود

إلى كل عائلتي وعائلة أمي صغيراً وكبيراً... أولاد بهون

إلى كل من ساندني ووقف بجانبني، ومن قال لي لا فكان سببا في تحفيزي، ومن شجعني

في رحلتي نحو التميز والنجاح، إلى من ساعدوني في انجاز هذا العمل إليكم جميعا

اهدي هذا العمل المتواضع

ولكم مني كل التقدير والاحترام.

" منال "

## تشكرات

أولاً نشكر الله عز وجل أن هدانا ووفقتنا في انجاز هذا العمل على مستوى مخبر بيوجيوكيمياء الاوساط الصحراوية بجامعة قاصدي مرياح ورقلة بعد شكر الله، لبد لنا ونحن نخطو خطواتنا الأخيرة في الجامعة

من وقفة نعود بها إلى أعوام قضيناها في رحاب الجامعة مع أساتذتنا الكرام الذين قدموا لنا

الكثير باذلين بذلك جهودا كبيرة في بناء جيل الغد، لتبعث الأمة من جديد وقبل أن نمضي

نتقدم بأسمى آيات الشكر والامتنان والتقدير والمحبة

إلى الذين حملوا أقدس رسالة في الحياة.

إلى الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة.

إلى جميع أساتذتنا الأفاضل نخص بالتقدير والشكر: أساتذتنا الفاضلة حورية مسروق أستاذة محاضرة

بالمدرسة العليا للأساتذة بورقلة لإشرافها على هذا البحث

نتوجه بالشكر الخالص والثناء إلى الأستاذ محفوظ حاج أحمد، مدير المخبر والذي ساعدنا

وكان معينا وعونا لنا في هذا البحث.

ونشكر أيضا السادة الاساتذة المكونين للجنة: الاستاذة مباركة بوزيان رئيسا

والاستاذ علي نوادي مناقشا "اساتذة بجامعة ورقلة"

نتوجه بالشكر الجزيل إلى الأستاذ حمدي عيسى بالحاج والى الأستاذ زبيدي عمار

"أساتذة بجامعة قاصدي مرياح ورقلة" على تقديمهم يد المساعدة لنا.

نتقدم بالشكر إلى كل عمال و طلبة الباحثين بالمخبر وكما لا يفوتنا أن نتقدم بجزيل الشكر إلى

كل أفراد عائلتنا كبيرا وصغيرا والى كل الزملاء والزميلات كيمياء دفعة 2020

وأیضا إلى الأخت مليكة والاخ نبيل.. و إلى الأستاذ عبد العزيز العايب

كما نتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من ساعدنا من بعيد أو قريب في هذا العمل.

"النوية + منال"

الهدف من هذه الدراسة هو الوصول إلى بروتوكول يمكننا الاعتماد عليه لاستخلاص المركبات الفينولية من مياه الصرف الصناعية، وتحليلها كيميائياً للتعرف عليها وتطبيق هذا البروتوكول على عينة صناعية حقيقية بمنطقة ورقلة. وكخطوة أولى، ولتحقيق ذلك، تم تحضير مياه تتكون من 4 مركبات فينولية (الفينول، أورثو-نيتروفينول، 4,2-دينيتروفينول، بارانيتروفينول) بتركيز معلومة، محاكين بذلك مياه الصرف الصناعية. تمت دراسة واختبار تأثير مجموعة من العوامل (المذيب، حجم المذيب، الأس الهيدروجيني والملوحة) على مردود استخلاص المركبات الفينولية من هذه المياه. اخترنا أربع مذيبات لاستخلاص، وهي إيثر البترول، الهكسان الحلقي، الكلوروفورم وثنائي كلوريد الميثان بثلاثة أحجام مختلفة (6 مل، 15 مل، 30 مل)؛ أما بالنسبة للأس الهيدروجيني فاخترنا القيم 2، 4، 7 و 10 (شديد الحموضة، حامضي، معتدل وقاعدي) واخترنا ثلاث درجات للملوحة متمثلة في عينة محضرة بالماء المقطر، عينة بماء الحفنية وعينة الماء المقطر مملح. قمنا بتحليل الأطوار المائية المتحصل عليها بطريقة التحليل اللوني (طريقة 4-امينو أنتي برين) باستخدام جهاز المطيافية فوق البنفسجية، للحصول على المؤشر الفينولي وحساب قيم مردود الاستخلاص. استنتجنا أن هذا الأخير يتغير حسب العوامل المدروسة، فكلما زاد حجم المذيب وزادت درجة حموضة الوسط والملوحة، زاد مردود الاستخلاص مع أغلب المذيبات خصوصاً مذيب ثنائي كلوريد الميثان كان له أفضل مردود، حيث بلغ 95.67% عند  $pH=7$  في عينة ماء الحفنية. لم يتسنى لنا تحليل الطور العضوي كيميائياً بأجهزة الكروماتوغرافيا السائلة والغازية لتعرف على المركبات الفينولية الموجودة بعينات المياه. ولا إتمام الجزء الثاني من العمل وهو تطبيق النتائج المتوصل إليها على عينة حقيقية من منطقة ورقلة، وذلك بسبب الظروف الصحية الراهنة في البلاد والعالم أجمع ولم تكتمل بقية العمل التجريبي.

**الكلمات المفتاحية:** استخلاص سائل-سائل، المركبات الفينولية، المياه الصناعية، المذيبات العضوية، منطقة ورقلة.

### Résumé:

Le but de cette étude est d'aboutir à un protocole sur lequel on peut s'appuyer pour extraire les composés phénoliques des eaux usées industrielles, et de l'analyser qualitativement pour les identifier et appliquer ce protocole à un véritable échantillon industriel de la région d'Ouargla. Dans un premier temps, et pour y parvenir, de l'eau a été préparée constituée de quatre composés phénoliques (phénol, ortho-nitrophénol, 4,2-dinitrophénol, paranitrophénol) à des concentrations connues, simulant les eaux usées industrielles. L'effet d'un groupe de facteurs (solvant, volume de solvant, pH et salinité) sur le rendement d'extraction des composés phénoliques de cette eau a été étudié et testé. Nous avons sélectionné quatre solvants pour l'extraction, qui sont l'éther de pétrole, le cyclohexane, le chloroforme et le dichlorométhane dans 3 tailles différentes (6 ml, 15 ml, 30 ml). En ce qui concerne le pH, nous avons choisi les valeurs 2, 4, 7 et 10 (très acide, acide, modéré et basique) et avons choisi trois degrés de salinité représentés par un échantillon préparé avec de l'eau distillée, un échantillon avec de l'eau du robinet et un échantillon d'eau distillée salée. Nous avons analysé les phases aqueuses obtenues par chromatographie (méthode 4-amino-anti-cerveau) à l'aide d'un appareil de spectroscopie ultraviolette, pour obtenir l'indice phénolique et calculer les valeurs de rendement d'extraction. Nous avons conclu que ce dernier change en fonction des facteurs étudiés. Plus le volume de solvant est élevé et plus le pH du milieu et la salinité sont élevés, plus le rendement d'extraction avec la plupart des solvants, en particulier le solvant au dichlorure de méthane, le meilleur rendement était de 95,67% à  $pH = 7$  dans l'échantillon d'eau du robinet. Il ne nous a pas été possible d'analyser qualitativement la phase organique avec des appareils de chromatographie liquide et gazeuse pour identifier les composés phénoliques présents dans les échantillons d'eau. L'achèvement de la deuxième partie du travail, qui est l'application des résultats à un échantillon réel de la région de Ouargla, ne l'est pas non plus, en raison des conditions de santé actuelles dans le pays et dans le monde en général, et nous n'avons pas achevé le reste du travail expérimental.

Mots clés: extraction liquide-liquide, composés phénoliques, eau industrielle, solvants organiques, région d'Ouargla..

### Summary:

The aim of this study is to reach a protocol that we can rely on to extract phenolic compounds from industrial wastewater, and analyze it qualitatively to identify them and apply this protocol to a real industrial sample in the region of Ouargla. As a first step, and to achieve this, water was prepared consisting of four phenolic compounds (phenol, ortho-nitrophenol, 4,2-dinitrophenol, paranitrophenol) at known concentrations, simulating industrial wastewater. The effect of a group of factors (solvent, volume of solvent, pH and salinity) on the yield of extracting phenolic compounds from this water was studied and tested. We selected four solvents for extraction, which are petroleum ether, cyclohexane, chloroform and dichloromethane in 3 different sizes (6ml, 15ml, 30ml). As for the pH, we chose the values 2, 4, 7 and 10 (very acidic, acidic, moderate and basic) and we chose three degrees of salinity represented by a sample prepared with distilled water, a sample with tap water and a sample of salted distilled water. We analyzed the aqueous phases obtained by chromatography (4-amino-anti-brain method) using an ultraviolet spectroscopy device, to obtain the phenolic index and calculate the extraction yield values. We concluded that the latter changes according to the studied factors. The higher the volume of the solvent and the higher the pH of the medium and salinity, the higher the extraction yield with most of the solvents, especially the methane dichloride solvent, the better yield was 95.67% at  $pH = 7$  in the tap water sample. It was not possible for us to qualitatively analyze the organic phase with liquid and gas chromatography devices to identify the phenolic compounds present in the water samples. Nor does the completion of the second part of the work, which is the application of the findings to a real sample from the Ouargla region, due to the current health conditions in the country and the world at large, and we did not complete the rest of the experimental work.

Key words: liquid-liquid extraction, phenolic compounds, industrial water, organic solvents, Ouargla region .

# الفهرس

	الفهرس
ix	قائمة المختصرات
x	قائمة الاشكال والصور
xi	قائمة الجداول
v	الملخص
01	المقدمة العامة

	الجزء النظري
	الفصل الأول: عموميات
02	1.1. مياه الصرف
02	1.1.1. تعريف مياه الصرف
02	2.1.1. أنواع مياه الصرف
02	أ. مياه الصرف المنزلي
02	*مياه الامطار
02	ب. مياه الصرف الزراعي
03	ج. مياه الصرف الصناعي
03	2.1. الملوثات
03	1.2.1. تعريف تلوث المياه
04	2.2.1. معايير تلوث المياه
04	أ.معايير فيزيائية
05	ب.معايير كيميائية
06	ج.معايير بيولوجية
06	3.2.1. أشكال تلوث المياه
06	أ. التلوث البيولوجي
07	ب. التلوث الفيزيائي
08	ت. التلوث الكيميائي
10	ث. التلوث الحراري
10	ج. التلوث الاشعاعي
10	4.2.1. تصنيف الملوثات
10	أ. الملوثات البيولوجية
10	ب. الملوثات المشعة

10	ت. الملوثات الكيميائية العضوية
11	* الملوثات الدقيقة
12	* الملوثات العضوية
12	_الهيدروكربونات
12	_الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات
13	3.1. الفينولات
13	1.3.1. تعريفها
13	2.3.1. اكتشافها
14	3.3.1. خصائص الفينول
15	4.3.1. النشاطات المنتجة له في الطبيعة
16	5.3.1. الآثار الناجمة عن الفينولات
	<b>الجزء التجريبي</b>
	<b>الفصل الثاني: الطرق والوسائل</b>
17	1.2. تحضير المياه الملوثة (الفينولية)
17	1.1.2. تحضير المركبات الفينولية المستخدمة
18	2.1.2. تحديد تراكيز المركبات الفينولية المستخدمة
18	2.2. الاستخلاص
18	1.2.2. تعريف الاستخلاص
18	2.2.2. مبدأ العمل
19	3.2.2. اختيار المتغيرات لعملية الاستخلاص
19	أ- المذيب
19	ب- النسبة
19	ت- الأس الهيدروجيني
20	ث- الملوحة
20	3.2. الخطوات العملية المتبعة لتحضير المياه الفينولية وعملية الاستخلاص
20	أولاً: تحضير المياه الصناعية بالمخبر
21	ثانياً: الاستخلاص
22	4.2. التحليل الكمي للعينات وحساب مردود الاستخلاص
22	1.4.2. التحليل الكمي باستخدام جهاز المطيافية فوق بنفسجية
22	أ.المبدأ
23	ب.الآثار الإلكترونية

23	ج.الاطياف الالكترونية
24	2.4.2. الطريقة اللونية amino-4-antipyrine
24	أ.مقدمة
24	ب.المبدأ والنظرية
25	3.4.2. طريقة التحليل
26	5.2. التحليل الكيفي
26	1.5.2. الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC
26	1. تعريفها
27	2. مبدؤها
27	2.5.2. الكروماتوغرافيا الغازية
27	1. تعريفها
28	2. مبدؤها
29	6.2. المواد والوسائل المستخدمة
29	1.6.2. المواد الكيميائية
29	2.6.2. الأجهزة والوسائل المستعملة
	<b>الفصل الثالث: مناقشة النتائج</b>
31	1.3. نتائج عملية الاستخلاص
31	1.1.3. منحنى المعايرة
32	2.1.3. حساب مردود الاستخلاص
33	3.1.3. مناقشة النتائج
45	الاستنتاج العام
47	2.3. نتائج التحليل الكيفي
50	خلاصة عامة
51	قائمة المرجع
I	الملاحق



قائمة المختصرات		
المعنى	الاسم بالفرنسية	المختصر
وحدة قياس العكارة	Néphélogétrie Turbidité Unit	NTU
الناقلية الكهربائية	Conductivité Electrique	CE
الأس الهيدروجيني	Potentiel d'Hydrogène	pH
المواد العالقة	Matières En Suspension	MES
الطلب البيوكيميائي على الأوكسجين خلال 5أيام	Demande Biochimique en Oxygène (05 jours)	DBO5
الطلب الكيميائي على الأوكسجين	Demande Chimique en Oxygène	DCO
المواد العضوية	Matière Organique	MO
الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique	HAP
الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء	High Performance Liquid Chromatography	HPLC
الكروماتوغرافيا الغازية	Gas chromatography	GC
الامتصاصية	Absorbance	A
المردود	Rendement	R

قائمة الأشكال والصور:		
11	صورة توضح البنية الفراغية لمركب الفينول	الشكل 01
13	صورة توضح البنية الفراغية لمركب الفينول (نموذج مكس)	الشكل 02
15	صورة توضح خصائص القاعدة والحمضية للفينول	الشكل 03
15	صورة توضح أكسدة الفينول	الشكل 04
16	صورة توضح الهياكل الأحد عشر للمركبات الفينولية: الملوثات ذات الأولوية من قبل وكالة حماية البيئة الأمريكية	الشكل 05
21	خطوات تحضير المياه الفينولية المستعملة	الشكل 06
22	صورة توضح عملية الفصل	الشكل 07
25	صورة توضح المحاليل المستخدمة لرسم منحنى المعايرة لمؤشر الفينول	الشكل 08
27	صورة توضح مكونات جهاز الكروماتوغرافيا ذات الضغط العالي HPLC	الشكل 09
28	صورة توضح مكونات جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC	الشكل 10
31	منحنى المعايرة	الشكل 11
33	تغيرات مردود استخلاص المركبات الفينولية من الماء بتغير شروط التجربة باستخدام المذيب ثنائي كلوريد الميثان.	الشكل 12
34	تغير مردود الاستخلاص بتغير حجم مذيب (ثنائي كلوريد الميثان).	الشكل 13
34	تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 6 مل من المذيب	الشكل 14
35	تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 15 مل من المذيب	الشكل 15
35	تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 30 ملل من المذيب (ثنائي كلوريد الميثان)	الشكل 16
36	تغيرات مردود استخلاص المركبات الفينولية من الماء بتغير شروط التجربة باستخدام المذيب الهكسان الحلقي	الشكل 17
37	تغير مردود الاستخلاص بتغير حجم مذيب (الهكسان الحلقي)	الشكل 18
37	تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 6 ملل من المذيب (الهكسان الحلقي)	الشكل 19
38	تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 15 ملل من المذيب (الهكسان الحلقي)	الشكل 20
38	تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 30 ملل من المذيب (الهكسان الحلقي)	الشكل 21
39	تغيرات مردود استخلاص المركبات الفينولية من الماء بتغير شروط التجربة باستخدام المذيب أثير البترول	الشكل 22
40	تغير مردود الاستخلاص بتغير حجم مذيب (أثير البترول)	الشكل 23
40	تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 6 ملل من المذيب (أثير البترول)	الشكل 24
41	تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 15 ملل من المذيب (أثير البترول)	الشكل 25
41	تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 30 ملل من المذيب (أثير البترول)	الشكل 26
42	تغيرات مردود استخلاص المركبات الفينولية من الماء بتغير شروط التجربة باستخدام المذيب الكلوروفورم	الشكل 27

43	تغير مردود الاستخلاص بتغير حجم مذيب (الكلوروفورم)	الشكل 28
43	تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 6 مل من المذيب (كلوروفورم)	الشكل 29
44	تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 15 مل من المذيب (كلوروفورم)	الشكل 30
44	تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 30 مل من المذيب (كلوروفورم)	الشكل 31
47	الأشكال التي تأخذها الجزيئة حسب تغيرات الأس الهيدروجيني	الشكل 32
I	صورة توضح محلول حمض الكبريت $H_2SO_4$ 9 عياري	الشكل 33
II	صورة توضح محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH 10 عياري	الشكل 34
II	صورة توضح عملية الفصل	الشكل 35
II	صورة توضح حفظ الطورين المائي والعضوي المفصولين	الشكل 36
III	صورة توضح المحاليل المحضرة لعملية منحنى معايرة المحلول القياسي الفينول	الشكل 37
V	صورة توضح المحلول القياسي من الفينول والمحاليل الممددة منه	الشكل 38
XI	صورة توضح جهاز مقياس الطيف الضوئي المرئي	الشكل 39
XI	صورة توضح خلية قياس المطيافية	الشكل 40

قائمة الجداول		
17	الخصائص الفيزيو-كيميائية للمركبات الفينولية المستخدمة في الدراسة	الجدول 01
18	التراكيز المستخدمة للمركبات الفينولية لتحضير المياه الملوثة	الجدول 02
19	المذيبات المستخدمة في عملية الاستخلاص	الجدول 03
20	العوامل المؤثرة على عملية الاستخلاص المدروسة	الجدول 04
21	خصائص المياه المحضرة الفينولية	الجدول 05
25	طريقة تحضير المحاليل المستخدمة لرسم منحنى المعايرة	الجدول 06
31	قيم الامتصاصية للمحاليل القياسية المحضرة	الجدول 07
45	نتائج دراسة تأثير تغيرات قيم بعض العوامل المؤثرة على الاستخلاص على قيم المردود	الجدول 08
III	المحاليل المستخدمة في المعايرة لتحديد مؤشر الفينول	الجدول 09
VI	نتائج المردود للمذيب كلورير الميثان	الجدول 10
VII	نتائج المردود لمذيب الهكسان الحلقي	الجدول 11
VII	نتائج المردود لمذيب ايثر البترول	الجدول 12
IX	نتائج المردود للمذيب الكلوروفورم	الجدول 13
X	يمثل مجال الناقلية ودرجة التمدن	الجدول 14
XII	يوضح المعايير الجزائرية لتصريف المياه ومعايير تحليل التلوث (الجريدة الرسمية للجمهورية الجزائرية، 1993)	الجدول 15
XII	يوضح المعايير الجزائرية لتصريف المياه ومعايير تحليل التلوث (الجريدة الرسمية للجمهورية الجزائرية، جويلية 2016)	الجدول 16

# المقدمة العامة

البيئة هي ذلك الحيز الذي يحيط بالإنسان من ماء، هواء وتربة. والإنسان هو السبب والمسؤول الوحيد في مشاكل البيئة بقصد أو من غير قصد خلال مزاولته لنشاطاته اليومية.

كل عناصر النظام البيئي الثلاثة، عرضة للتلوث، ولكن عنصر الماء، رغم وفرة وتربته على تُلثي الكرة الأرضية، أنه أكثرها عرضة للتلوث، لأنه يمتلك مجموعة من الخصائص الفيزيائية والكيميائية تخوله وتمكنه في الدخول والمشاركة في جميع أنشطة الإنسان مهما كان اختلافها. ولعل من أهم أسباب تلوث المياه هو الحركة الصناعية.

شهدت ولاية ورقلة، كغيرها من الولايات الجزائرية، نهضة صناعية، في السنوات الأخيرة، تمثلت في إنشاء مجموعة من المؤسسات الصناعية الخاصة، ولكنها عمقت الأثر السلبي الناتج عن المخلفات الناجمة عن نشاطها، خاصة الملوثات الصناعية الكيميائية، التي لها خطر كبير على صحة الإنسان والكائنات الحية.

ان الأنشطة الصناعية المختلفة تستهلك يومياً كميات هائلة من المياه، مما يؤدي الى زيادة مياه الصرف الصناعي التي تحتوي على مجموعة من الملوثات والمواد السامة (المركبات العضوية وغير العضوية) والتي يتم صرفها، في شبكات مختلطة مع مياه الصرف الحضري والمنزلي. والملاحظ ميدانياً، أن هذه الأنشطة الصناعية تتفاوت في الإلتزام بضوابط الصرف الصناعي. كمثال لاحظنا أن محطات معالجة المياه في ولاية ورقلة، تستعمل الطرق التقليدية لتنقية المياه، والتي لا تقضي على الكثير من الملوثات العضوية مثل الهيدروكربونات وغير العضوية كذلك.

المركبات الفينولية هي إحدى مخلفات النشاطات الصناعية والمصنفة ضمن القائمة السوداء للمواد الخطرة على صحة الإنسان والكائنات الحية المعدة من طرف المنظمة العالمية للصحة. يجب أن لا تتجاوز المعيار المسموح به من طرف هذه الأخيرة، حيث أنها تتواجد في مياه الصرف بتراكيز عالية ومتفاوتة ويعود هذا التفاوت إلى اختلاف النشاطات الصناعية المستهلكة والمنشأة لها كملوث نتيجة استخدامها في إنتاج بعض المواد كالأدوية، الأصباغ... الخ.

فوق النتائج لدراسات أجريت في أعمال سابقة، إن بعض المواقع في منطقة ورقلة، تقوم بتصريف مياه محملة بهذا النوع من المركبات. [2\_1] ومساهمة منا لحل هذه المشكلة البيئية، سيكون عملنا محصوراً في محاولة تحسين شروط استخلاص بعض من هذه الملوثات الفينولية من مياه محضرة مخبرياً تحاكي، من حيث الخصائص، مياه الصرف الصناعية لولاية ورقلة والتطبيق على تحليلها النوعي في مياه الصرف الصناعي في نفس المنطقة.

ينقسم عملنا إلى ثلاث فصول وهي كالآتي :

- الفصل الأول : يتضمن عموميات حول مياه الصرف والملوثات وكذلك الفينولات (موضوع دراستنا).
  - الفصل الثاني: تطرقنا فيه إلى الطرق والوسائل التي استخدمناها في انجاز دراستنا: تحضير المياه الملوثة، الاستخلاص، التحليل اللوني و التحليل الكيفي للكشف على أنواع المركبات الفينولية.
  - الفصل الثالث: عرضنا وناقشنا فيه النتائج المتحصل عليها.
- واكملنا العمل بخلاصة احتوت اهم نتائجنا مع اقتراح بعض التوصيات.

# الجزء النظري

الفصل الأول: عموميّات

حول مياه الصرف

**1.1.1. مياه الصرف****1.1.1.1. تعريف مياه الصرف:**

لدينا عدة تعريفات نذكر منها

هي كل المياه التي تدخل أنابيب مياه الصرف الصحي، وتتحول خصائصها الطبيعية عن طريق الاستخدامات المنزلية والشركات الصناعية والزراعية وغيرها. وهذه المياه التي تصرفها المجتمعات والصناعات، يتم توجيهها عبر المجاري إلى محطة معالجة للمعالجة، بعد ذلك تسمى مياه الصرف الصحي المنقى [4،3].

- هي المياه المحملة بالملوثات سواء كانت هذه الملوثات سائلة أو صلبة، قابلة للذوبان أو لا، تأتي بشكل رئيسي من النشاط البشري فتصبح بذلك غير صالحة للاستعمال في اعمال اخرى كالزراعة والتنظيف وغيرها.

- تشكل المياه المستعملة جميع النفايات السائلة التي ينتجها الانسان لتلبية احتياجاته الخاصة خلال أنشطته المنزلية والزراعية والصناعية [6،5].

تحتوي مياه الصرف عما يزيد عن 99% ماء والباقي عبارة عن خليط مواد ذائبة وغروية وجسيمات عضوية وغير عضوية، حيث يعتبر المحتوى العضوي العامل الأساسي في تلوث مياه الصرف، وتمثل المواد البروتينية المجموعة الرئيسية للمحتوى العضوي وتقدر بحوالي 50% ويلبها في ذلك المواد الكربوهيدراتية التي تكون حوالي 45% ثم الدهون والزيوت التي تكون حوالي 5%. تتحلل المواد البروتينية والكربوهيدراتية تحلل سريع في حين أن الدهون والزيوت تكون أكثر ثبات ويكون تحللها بطيء بالإضافة إلى كائنات حية صغيرة) ميكروبات، فيروسات، بكتيريا، فطريات)، هذا الخليط هو الذي يحدد نوعية الماء الطبيعية والكيميائية والبيولوجية، وتتحدد أيضا باللون، الرائحة، العكارة، درجة الحرارة والتي تكون عادة أعلى من حرارة الجو [8،7].

**2.1.1. أنواع مياه الصرف:****أ. مياه الصرف المنزلي**

تأتي من الاستخدامات المنزلية المختلفة للمياه والتي تنتج من الحمامات والمطابخ، تحوي بشكل عام على المنظفات والشحوم والمذيبات والحطام العضوي ... إلخ، وتتكون أساسا من فضلات الإنسان، وهنا تأتي تسمية المياه الرمادية الناتجة عن الغسالات والبانيوهات، والمياه السوداء المتكونة من البول والبراز الناتجة عن المراحيض المحملة بالمواد العضوية النيتروجينية، الفوسفورية [7].

**\*مياه الأمطار**

هذه هي المياه الجارية التي تتشكل بعد هطول الأمطار. يمكن أن تكون ملوثة خاصة في بداية المطر من خلال آليتين: غسل الأرضيات والأسطح حيث يتم سحب النفايات الصلبة أو السائلة المتراكمة خلال الطقس الجاف على هذه الأسطح إلى شبكة الصرف الصحي عن طريق أول هطول للأمطار [9].

**ب. مياه الصرف الزراعي**

يظل القطاع الزراعي أكبر مستهلك لموارد المياه، بحيث تعد الزراعة من اهم الملوثات للمياه المستعملة باعتبارها مصدر حامل للمبيدات، الأسمدة الضارة، منتجات الصحة النباتية.



ان الأسمدة المستعملة في الزراعة لا يتم استهلاكها كلية في النباتات بل يذهب جزء منها الى الأرض الزراعية المحروثة وبالتالي ينتقل الى الطبقات السطحية السفلى وهي محملة بالمركبات الآزوتية والفسفورية المتأينة [10].

### ج. مياه الصرف الصناعي

وهي مختلفة تماماً عن مياه الصرف الصحي المنزلية، بحيث تختلف خصائصها من صناعة إلى أخرى بالإضافة إلى المواد العضوية أو النيتروجينية أو الفسفورية، وفقاً لـ (GAUJOUS 1995) يمكن أن تحتوي أيضاً على:

- ✓ الدهون (الصناعات الغذائية).
- ✓ الهيدروكربونات (المصافي).
- ✓ المعادن (المعادن الثقيلة).
- ✓ الأحماض والقواعد والمواد الكيميائية المختلفة (الصناعات الكيميائية المختلفة، المدايع).
- ✓ الماء الساخن (دائرة التبريد لمحطات الطاقة الحرارية).
- ✓ المواد المشعة (محطات الطاقة النووية ومعالجة النفايات المشعة) [11].

## 2.1. الملوثات

يمكن أن تحتوي مياه الصرف الصحي على ملوثات كيميائية يمكن أن تكون عضوية، معدنية أو معادن ثقيلة. يضاف إلى هذا التنوع مشاكل الاستقرار الكيميائي للجزيء أو أيون، والحالة الفيزيائية الكيميائية للملوثات في الماء: إما أن تكون غير قابلة للذوبان في النفايات السائلة، لدينا بعد ذلك مواد عائمة أو رواسب أو مواد معلقة تعطي أنظمة غير متجانسة. أو قابلة للذوبان أي وجود مواد مذابة في الماء بتركيز غير معروف غالباً. تحت ظروف معينة، ويمكن أن تتجمع الملوثات في شكل الغرويات، أي الركام الذي يعتمد ثباته على الظروف الفيزيائية الكيميائية (التركيز، درجة الحموضة، وجود المواد الخافضة للتوتر السطحي) [12، 13].

### 1.2.1. تعريف تلوث المياه:

هي جميع اطلاقات المركبات السامة التي يطلقها الإنسان في المحيط الايكولوجي، والتي لها تأثير خطير وسام على الكائنات الحية وعلى البيئة [14].

وجاء تعريف منظمة الصحة العالمية عام 1961م لتلوث المياه على انه هو اي تغير يطرأ على الخصائص الطبيعية والكيميائية والبيولوجية للمياه مما يؤدي الى تغير في حالتها بطريقة مباشرة او غير مباشرة، بحيث تصبح اقل صلاحية للاستعمالات الطبيعية المخصصة لها سواء للشرب او للاستهلاك المنزلي او الزراعي او غيره [15].

فقد عرّف هويكنز وشولز Hopkins et Schulz سنة 1954 م الماء الملوث بأنه الماء الذي تنخفض درجة جودته نتيجة لاختلاطه بمخلفات الصرف الصحي أو غيرها من المخلفات فتجعله غير صالح للشرب أو

للاستعمال في الأغراض الصناعية، وتأثير مكونات الماء على استعماله يعتمد على تركيز هذه المكونات فإذا كانت بتركيز منخفض بدرجة كافية، فلا يكون لها تأثير ضار عند استعمال الماء في أي غرض، وفي الواقع هناك العديد من المكونات التي يمكن الاعتراض على وجودها بتركيز مرتفع ولكن وجودها يمكن أن يصبح مقبولاً في حالة وجودها بتركيزات منخفضة عند استخدام الماء في غرض معين [16،17].

### 2.2.1.2.1. معايير تلوث المياه:

#### أ. معايير فيزيائية

##### • درجة الحرارة:

تؤثر درجة الحرارة بشكل مباشر على العمليات البيولوجية في الماء، حيث يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى انخفاض تركيز الأكسجين المذاب في الماء وزيادة معدل عمليات الأيض للكائنات الحية وتسريع تكاثرها، ويعتبر مقياساً في إنتاج الماء لبعض الأغراض الصناعية. كما تعتبر درجة حرارة البيئة المائية عاملاً مهماً في التوازن البيئي، والتغير المفاجئ في درجة الحرارة يعود إلى طرح مخلفات صناعية منها الكيماوية والبترولية وبعض المعادن الثقيلة [19].

##### • العكارة:

تؤدي الأجسام العالقة التي لا تذوب في الماء مثل الطحالب وذرات الرمال والبكتيريا إلى تُعكر لون الماء، الأمر الذي يؤدي إلى تقليل إمكانية دخول أشعة الشمس إلى التجمعات المائية وبالتالي تقليل عملية التمثيل الضوئي وتقليل تركيز الأكسجين مع زيادة تركيز ثاني أكسيد الكربون في الماء، مما يؤثر سلباً على الكائنات الحية، ويتم قياس نُعْكَر الماء بوحدة NTU ويعتبر مقياس مهم لتقييم جودة الماء كذلك من الخصائص الطبيعية لمياه الشرب أن يكون صافياً فالحد الأقصى للعكارة في الماء المعالج 5 وحدات. وكما يجب قياسها في مياه الصرف الصحي المعالجة إذا تم إعادة استخدامها [19].

##### • لون وطعم ورائحة الماء:

من المعروف أنّ الماء النقي عديم الطعم واللون والرائحة وبالتالي فإنّ وجود أيّ صفة من هذه الصفات يعني تلوث الماء فاللون يجب أن يكون مقبولاً لا يتجاوز 50 وحدة بمقياس الكوبالت البلايني والطعم أن يكون مقبولاً مستساغاً والرائحة معدومة. كما يتغير لون مياه الصرف الصحي بالتسلسل من الرمادي إلى الرمادي الداكن وفي النهاية إلى الأسود مع زيادة وقت التجميع [19].

##### • الناقلية الكهربائية (CE):

تحتوي المياه الطبيعية على تراكيز خفيفة من الأملاح المعدنية المتشردة وبالتالي فجميعها تشارك في الناقلية الكهربائية وتنتج الناقلية العالية عن ارتفاع نسبة الملوحة بسبب الملوثات المعدنية [20].

**ب. معايير كيميائية****• الأوكسجين المذاب:**

تحتاج الكائنات التي تعيش في الماء إلى نسبة معينة من الأوكسجين، حيث يصل التركيز الأدنى للحياة في الماء إلى 4 ملغ/ لتر ولا تستطيع الكائنات العيش بتركيز أقل من هذا، ومن الخصائص الطبيعية لماء الشرب مثلا أن يكون تركيز الأوكسجين المذاب عند درجة 25 م 5-8 ملغم/ لتر بينما يكون تركيز ثاني أكسيد الكربون المذاب عند درجة 25 م 2-3 ملغم/ لتر.

**• درجة الحموضة (pH):**

تركيز شوارد الهيدروجين H+ في الماء، حيث يكون في الحالة الطبيعية بين (6-8.5) ويشكل وسط واقى أي غير قابل للتحويلات السريعة في pH، لكن مياه الصرف الصناعية تغير في قيمة المجرى المائي فمثلا مياه الصرف الناتجة عن مصانع الغازات يكون pH ما بين (3-3.5) [18].

**• عسر الماء:**

يقصد بعسر الماء تركيز أيونات الكالسيوم والماغنسيوم مجتمعتهما في الماء، فكلما زاد تركيز هذه الأيونات زاد عسر الماء (مانع التصبن)، بخلاف الكالسيوم والماغنسيوم توجد أيضا املاح اخرى مثل الكبريتات الكربونات والصوديوم وغيرها. وبالتالي يعتبر زيادة الأملاح عائقا في جودة الماء المستخدم صناعياً، فمن الخصائص الطبيعية لماء الشرب ألا يزيد تركيز الأملاح الذائبة الكلية في الماء عن 500 جزء في المليون [19].

**• المواد العالقة (MES):**

تمثل المواد غير الذائبة والموجودة في مياه الصرف وتضم المواد العضوية والمعدنية ويرمز لها ب: MES أي Matière en suspension يعبر عنها ب: ملغ/لتر. القيمة القصوى للمواد العالقة لا تتجاوز 35 ملغ / لتر لكي نستطيع رميها في المحيط بدون خطورة أما إذا تجاوزتها تصبح خطر على المحيط فيجب معالجة هذه المياه حسب المرسوم التنفيذي (رقم 06-141 المؤرخ في 19 افريل 2006).

**• المواد العضوية (MO):**

تتواجد على أشكال مختلفة فيزيائية فقد تكون:

\* جزيئات كبيرة أو صغيرة مثل: سكريات) نشاء،سيليلوز)، أحماض عضوية طيارة، البولة.

\* غرويات منحلة: تتكون أساسا من مركبات الأزوت Azote، كربون Carbone، أو كسجين Oxygène، الكبريت Soufre، الفوسفور Phosphore، ويتم تقييم المواد العضوية من خلال تحديد نسبة DCO، DBO<sub>5</sub>. [20].

**ج. معايير بيولوجية:**

• قياس الطلب الحيوي للأوكسجين على مدار خمسة أيام (DBO<sub>5</sub>)

هو معيار يكثر استخدامه غالباً في قياس تلوث الماء ويقاس المتطلب البيولوجي للأكسجين خلال مدة زمنية لا تتجاوز الخمسة أيام حيث يُحسب كمية الأكسجين المطلوبة لتنفس البكتيريا للقيام بتحليل المواد العضوية الموجودة في الماء؛ ويكون ذلك تحت تأثير درجة حرارة 20° م وتُقاس وحدتها في الظلام ب مجم / لتر. اي هو عبارة عن كمية الأوكسجين المستهلكة من طرف الكائنات الحية الدقيقة الهوائية لتحليل أو تفكيك المادة العضوية مع استهلاك الأوكسجين المنحل، يتم تقدير كمية الأوكسجين المفقود بحساب  $DBO_5$ ، فكلما زاد الطلب البيوكيميائي للأوكسجين  $DBO_5$  كلما كانت نسبة المواد العضوية كبيرة أي زيادة نسبة تلوث المياه القذرة. كما يمكن تلخيص أهدافه بما يلي:

- تحديد كمية المواد العضوية القابلة للتحلل.
- معرفة قدرة الوسط على القيام بعملية التنقية الذاتية.
- تحديد درجة التلوث العضوي.
- معدل  $DBO_5$  (في المياه المستعملة المنزلية) 150-500 ملغ/ لتر [21] .

#### • قياس الطلب الكيميائي للأكسجين الكيميائي (DCO):

يعرف بأنه مقدار الأكسجين المستهلك من أجل أكسدة كيميائية للمواد العضوية المسببة لتلوث المياه التي تستهلكه المواد والكائنات الموجودة في الماء وهو التركيز معبرا عنه بالمليغرام لكل لتر من المياه[22].

#### 3.2.1. أشكال تلوث المياه

تتم معالجة مياه الصرف بشكل جيد وهذا راجع الى اختيار طريقة معالجة الأنجع إتباعها، على حسب أنواع ومصادر المواد الملوثة للمياه، وبالتالي لا بد من الإشارة إلى هذه الملوثات ودورها في تلويث المياه من خلال مناقشة حالات تلوث المياه التالية:

#### أ. التلوث البيولوجي

يمكن ان يتكاثر عدد كبير من الكائنات الحية الدقيقة في الماء بفضل الظروف المناسبة التي تجدها. الكائنات المسببة للأمراض الرئيسية التي تتكاثر وتنتقل في الماء: البكتريا، الفيروسات، الطفيليات، الفطريات والطحالب. ومن بين التلوث البيولوجي ما يلي:

#### • التلوث بمياه الصرف الصحي

هي مياه المجاري المستعملة والتي تحمل فضلات دورات المياه بما تحتويه من فضلات عضوية وشوائب ومنظفات صناعية وبكتريا، وكذا فيروسات الكائنات الدقيقة.....الخ، وهي كذلك المياه التي استخدمت في الأغراض المختلفة من مصانع وخلافه، ويتم التخلص من هذه المياه في الكثير من الدول عن طرق تصريفها إلى المسطحات المائية المختلفة دون معالجتها، على الرغم من خطورة هذا العمل، حيث تكون هذه المياه ملوثة بالمواد العضوية والمواد الكيميائية ( كالصابون والمنظفات الصناعية)، وبعض أنواع البكتريا الضارة، بالإضافة

إلى المعادن الثقيلة السامة والمركبات الهيدروكربونية، ويؤدي ذلك إلى حدوث أضرار جسيمة مثل تقليل نسبة الأوكسجين في الماء والموت الجماعي للأسماك والأحياء المائية وتعفن المياه، كذلك تساهم في انتقال الكثير من مسببات الأمراض الخطيرة المتقلة عبر المياه والتي يمكن أن تصل الإنسان وتصيبه من جراء تلوث مصادر المياه بمياه المجاري (الغير معالجة) [23].

#### • التلوث بالطحالب

تحتوي المياه السطحية على الكثير من الكائنات الحية النباتية التي تغير من طبيعة المياه (الطعم، الرائحة واللون) ونوعيتها حيث يتم حصرها فوق أسطح المياه مما يؤدي إلى انبعاث الروائح الكريهة، ومن المعروف أن صرف مياه المجاري في الأنهار والبحيرات يزيد من هذه المشكلة لأن المخلفات تعمل كسماد جيد للطحالب تزيد نموها بدرجة هائلة، كما أن لطحالب أضرار اقتصادية متمثلة في إتلاف السفن إذ تساهم في تكوين ما يعرف باسم تلف المراكب حيث تترسب عليه هذه الطحالب بكثرة في جدران السفن (قد تصل إلى عشرات الأطنان) مما يؤدي إلى خفض سرعتها وزيادة استهلاك الوقود، ولذلك تطلّى هياكل السفن بنوعية من الطلاء تحتوي على مركبات النحاس والزئبق يعمل الأول على وقايتها من التآكل، ويعمل الثاني على حمايتها من ترسب الطحالب [23].

#### • التلوث بالبكتريا

نظرا لفقر الماء إلى العناصر الغذائية فإن معظم البكتيريا التي تصل إلى الماء الصافي أو النقي لا تستطيع النمو فيه، غير أنها يمكن أن تعيش لفترات متفاوتة قد تصل إلى عدة شهور، أما الأنواع الممرضة فإنها لا تستطيع النمو في هذا الوسط المائي.

تعتبر مياه الصرف هي المصدر الوحيد لتلوث مياه الشرب بالميكروبات الممرضة وهذه المياه إذا كان مصدرها أناسا أصحاء فإنها في الغالب لا تحتوي على ميكروبات ممرضة، أما إذا كانت ناتجة عن أشخاص مرضى فإنها تشكل مصدر خطير للعدوى، ومن أهم الأمراض هي : التيفوئيد (والبكتريا المسؤولة عنه هي جنس السالمونيلا *Salmonella typhi* ، والباراتيفود والدوسنتاريا، والكوليرا لذلك فإن الأشخاص الذين يستعملون مياه الأنهار والبحيرات التي تلقى فيها مياه المجاري يكونون عرضة للإصابة بعدد من الأمراض وإذا حدث تسرب من مياه المجاري إلى بئر أو مصدر مائي للشرب فإنه ينصح بأنه غير آمن للشرب، ولذلك فإنه من الطبيعي والضروري اختبار الماء مكروبيولوجيا وكيميائيا لضمان سلامته [23] .

#### ب. التلوث الفيزيائي

بسبب وجود مادة معلقة، وأحيانا غروانية ينتج عنها ضباب أو تلوين أكثر وضوحا. يتم التمييز بين المواد القابلة للتحلل والمواد الطافية والمواد غير قابلة للفصل.

### ت. التلوث الكيميائي

أصبح التلوث الكيميائي للمياه مصدر قلق للصحة العامة اليوم والذي يتخذ اشكالا عديدة. بحيث تتسبب المواد الموجودة في المياه تغير في مذاق المياه. ومن بين التلوثات الكيميائية ما يلي:

#### • التلوث الصناعي

يسبب تلوث المياه بالملوثات الكيميائية الصناعية مشاكل خطيرة على الكائنات الحية (حيوانية، نباتية والأحياء الدقيقة) لأنه يعتبر من أخطر أنواع التلوث، وقد برز كنتيجة طبيعية للتقدم الصناعي الهائل، وخاصة في مجال الصناعات الكيميائية. حيث تقوم المنشآت الصناعية بصرف مخلفاتها ونواتجها الثانوية بدون معالجة في المجاري المائية وبالتالي تشكل خطرا حقيقيا على كل عناصر البيئة وذلك لاحتوائها على مركبات كيميائية سامة، ومما يزيد خطورة أن أغلبها شديد الثبات وذات أثر طويل. ومن أهم هذه المواد نجد: الأحماض، القواعد، المنظفات الصناعية، الأصباغ، بعض مركبات الفسفور والكثير من المعادن الثقيلة السامة مثل الرصاص والزنك مما يتسبب عنها تلوث شديد للمياه التي تلقى فيها [23].

#### • التلوث بالمبيدات

تعد المبيدات المستخدمة في مكافحة الآفات الزراعية من أخطر الملوثات وأكثرها انتشارا، ويؤدي الإسراف في استخدامها إلى تلوث التربة الزراعية ، فغالبا ما يبقى جزء كبير من هذه المبيدات في التربة (نحو 15 % من الكمية المستعملة) ، ولا يزول أثرها إلا بعد سنوات، وقد تحمل مياه الأمطار بعض هذه المبيدات من التربة إلى المجاري المائية، حيث تسبب أضرار كبيرة للكائنات الحية الموجودة بها، وقد تضر أيضا كلا من الحيوانات والإنسان، كذلك تمتص النباتات المزروعة بالتربة جزء من هذه الملوثات، وتقوم بتخزينها في أنسجتها ، ومن ثم تنتقل إلى الحيوانات التي تتغذى على تلك [23].

#### • التلوث بالأسمدة الزراعية والكبماوية

يلجأ الكثير من الفلاحين والمزارعين إلى استخدام المخصبات الزراعية كمركبات الفوسفات، النترات، وذلك بسبب محدودية الأراضي الزراعية الصالحة للزراعة. وعند استخدام هذه المخصبات عشوائيا، وبشكل غير محسوب فإن جزء منها يبقى في التربة كأحد عوامل تلوثها، فعند سقي هذه الأراضي الزراعية المحتوية على هذه المخصبات الزراعية الزائدة عن حاجة النبات، فإن جزء منها يذوب في مياه الري، ويصل إلى المياه الجوفية، وبالتالي يزيد من نسبة كل من مركبات الفوسفات والنترات في هذه المياه، كما تقوم مياه الأمطار بدور هام كذلك من حمل ونقل لهاته المركبات بمساهمة مياه الصرف الصحي الزراعي والمياه الجوفية وبالتالي نقلها إلى المجاري المائية المجاورة [23].

### • التلوث بالمخلفات النفطية

تتلوث مياه البحار والمحيطات بزيوت البترول لعدة أسباب منها الحوادث البحرية التي تحدث لناقلات البترول، أو بعض الحوادث التي تقع أحيانا أثناء عمليات الحفر لاستخراج البترول من الآبار البحرية، أو تسرب البترول من بعض الآبار المجاورة لمصادر المياه، أو تلف بعض خطوط نقل المحروقات، وينتج أيضا هذا التلوث من خلال إلقاء بعض النفايات والمخلفات البترولية من ناقلات البترول أثناء سيرها في البحار والمحيطات. يكون زيت البترول طبقة رقيقة تنتشر تدريجيا فوق سطح الماء، وتتسع رقعة هذه الطبقة مع الوقت نتيجة الرياح والأمواج، وبمجرد انتشار الزيت فوق الماء تبدأ المكونات الطيارة من الزيت في التبخر، ملوثة هواء المنطقة المحيطة وغالبا ما تعمل بقع الزيت كغذاء وتبدأ باستخلاص كثير من المواد الكيميائية المنتشرة في مياه البحار كالمبيدات والمنظفات الصناعية، وغيرها من المواد التي يلقيها الإنسان في مياه البحار، مما يرفع في تركيزها في المنطقة المغطاة بالزيت. وجزء من طبقة الزيت التي تغطي سطح الماء يختلط بالماء ليكون معه مستحلبا تتعلق به دقائق الزيت المتناهية الصغر، وبمرور الوقت يختلط هذا المستحلب بالمياه تحت السطحية ويمتزج بها ملوثا طبقات المياه العميقة، كما يمتص المستحلب بعض العناصر الثقيلة كالزئبق والرصاص، فيزداد تركيزها في المنطقة المحيطة بالبقعة وتظهر أثارها السامة في هذه المنطقة، هذا وقد تدفع الرياح والأمواج الزيت إلى الشواطئ فتلوث رمالها، وتحولها إلى منطقة عديمة الفائدة [23].

### • التلوث بالأمطار الحامضية

هي الأمطار الملوثة بالغازات الحمضية خاصة أكاسيد الكبريت والتي تتحول نتيجة سلسلة من التفاعلات إلى حمض الكبريتيك، وأكاسيد النيتروجين التي بدورها تتحول إلى حامض النتريك ( ناتجة من انبعاث الغازات نتيجة عملية احتراق الوقود من الصناعات المختلفة)، وتعود هذه الأحماض إلى التربة ومختلف مصادر المياه في الطبيعة، وتؤدي إلى حدوث أضرار بمياه المسطحات المائية خاصة المقفلة نتيجة رفع حموضتها مما يؤثر على الأسماك وكثير من الكائنات الحية الأخرى، ويحدث مثال هذا في الأنهار كذلك مثلا: نهر " توفدال " Tovdal بالنرويج الشهير بوجود أسماك السلمون، ولكن أصبح بفعل هذه الأمطار الحمضية لا يوجد به أسماك أو أي نوع من أنواع الكائنات الحية الأخرى وتؤثر كذلك الأمطار الحمضية على مياه الشرب عن طريق تسببها في تآكل بعض القنوات فتزداد نسبة الرصاص في مياه الشرب وحدث ذلك في أحد خزانات مياه الشرب لولاية ماساشوستس الأمريكية ويؤدي كذلك تآكل القنوات إلى تسرب مياه الصرف الصحي واختلاطها بمياه الشرب. كما تتسبب هذه الأمطار بإذابة بعض المعادن الثقيلة والمواد السامة مثل: الرصاص، الزئبق والألمنيوم، النترات من التربة حاملة إياها إلى الأنهار، والبحار والبحيرات، وكذلك المياه الجوفية مسببة أضرار للكائنات الحية وتؤثر على صحة الإنسان من خلال شرب هذه المياه الملوثة والتغذي على الأسماك والكائنات البحرية [23].

### ث. التلوث الحراري

هو زيادة درجات الحرارة في الماء بشكل كبير بسبب أنشطة التبريد الصناعية، ومن محطات الطاقة النووية ومخلفات الصناعية. وهو من أهم حالات التلوث يحدث نتيجة الحمم البركانية ومحطات توليد الطاقة الكهربائية، وكذلك طرح مياه الصرف الصناعية الحارة المستعملة من أجل التبريد في المصانع والمفاعلات الحرارية، ومحطات تحلية المياه وتمتاز هذه المياه بارتفاع درجة حرارتها عن المعدل العادي، مما يخل بالتوازن البيئي ويحدث أضرار بالحياة النباتية والحيوانية، ومنه يتضاعف معدل التفاعلات الكيميائية مما يتسبب في إبادة الأسماك والنباتات وإعاقة الحركة بالمجاري المائية [24،25].

### ج. التلوث الإشعاعي

وهو يعبر عن تمركز العناصر المشعة في جسم الكائن الحي (تسبب أمراض خطيرة) والتي قد تحدث طبيعياً في المياه السطحية التي قد تحتوي على عناصر مشعة طبيعياً، مثل: الراديوم، اليورانيوم، أو بشكل غير طبيعي ناتج من المخلفات الصناعية والتفجيرات النووية، وتعد المحطات الذرية والمستشفيات ومراكز الأبحاث العلمية والصناعات الكهربائية والمولدات التي تعمل بالفحم أو البترول من أهم مصادر هذا النوع من التلوث [26،27].

## 4.2.1. تصنيف الملوثات

### أ. الملوثات البيولوجية:

الطحالب والتلوث الميكروبيولوجي الذي يتطور بالاشتراك مع التلوث العضوي من خلال تكاثر جراثيم من أصل بشري أو حيواني، بعضها ممرض بشكل بارز، والكائنات الحية الدقيقة: بكتيريا البراز، والفيروسات والطفيليات [9،28].

### ب. الملوثات المشعة:

يمكن أن تستمر العناصر المشعة لسنوات. لها تأثير مباشر على الكائنات المائية بسبب سميتها وخصائصها المسببة للسرطان والطفرة، يتم التخلص منهم من خلال إعادة معالجة المصانع والمنشآت العسكرية والمستشفيات.

### ت. الملوثات الكيميائية العضوية:

تعتبر مصدر إزعاج للأنظمة البيئية بسبب تركيزها في البيئة الطبيعية في أوقات معينة من السنة، مثل: المواد العضوية (OM)، النيتروجين (N)، الفوسفور (P) والأملاح الرئيسية [9،28،29]. من بين الأنواع المختلفة للتلوث الكيميائي، يمكننا التمييز بين:

➤ التلوث القابل للتحلل (المواد العضوية)، والذي يمكن أن يسبب مشاكل في بعض الحالات. على سبيل

المثال، تحتوي النفايات السائلة من صناعة المواد الغذائية على مواد عضوية ليست سامة في حد ذاتها

ولكن تدهورها بسبب المسار البكتيري يستهلك الأكسجين المذاب في الماء.



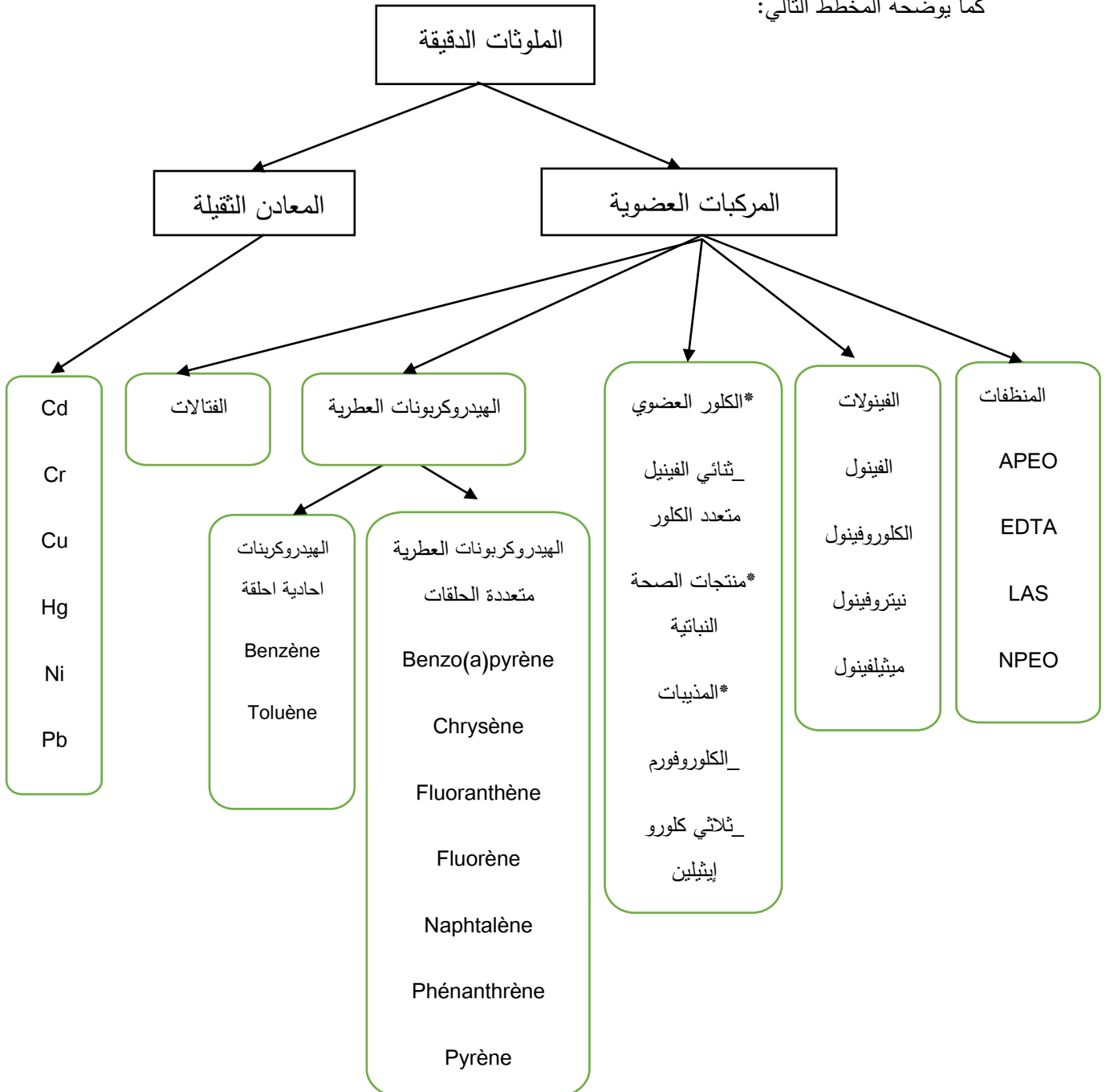
✚ تلوث سام (بدرجات متفاوتة) ناتج عن الأنشطة البشرية.

✚ تلوث النيتروجين والفسفور.

✚ التلوث الإشعاعي الناتج عن حريق الأسلحة النووية. [12]

\* **الملوثات الدقيقة:** بعض المعادن والفلزات (الزئبق والكاديميوم والزرنيخ والرصاص والكروم والسيلينيوم والنحاس والثاليوم، والملوثات الدقيقة العضوية (المركبات الفينولية، الهالوجينات العضوية، الفوسفات العضوية بعض الزيوت المعدنية وبعض الهيدروكربونات (HPA) أو مشتقات نثرو معينة [9،28،29].

كما يوضحه المخطط التالي:



الشكل (1): مخطط يمثل أهم الملوثات الكيميائية الدقيقة [30].

**\*الملوثات العضوية:**

الملوثات العضوية هي الأكثر والأكثر خطورة. بعض موادها تكون مسرطنة أو مسببة للطفرة، وبالتالي هناك أهمية للقضاء عليها. تعتبر الملوثات العضوية ذات قابلية الذوبان العالية في الماء هي الأكثر عددًا والأخطر ومن أكثر الأنواع انتشارًا مثل الفينول والهيدروكربونات والأصباغ والمنظفات والمبيدات الحشرية، تشكل إلى حد بعيد السبب الأول لتلوث الموارد المائية. تأتي معظم الملوثات العضوية من النفايات السائلة من مصانع الأنشطة الصناعية الرئيسية: تكرير النفط، مناجم الفحم، التوليف العضوي وتصنيع المبيدات الحشرية، صناعة النسيج صناعة اللب.

الملوثات العضوية هي مركبات لديها الخصائص التالية:

➤ السمية: تمثل واحدة أو أكثر من الآثار الضارة المثبتة على صحة الإنسان والبيئة.

➤ الثبات في البيئة: هذه جزيئات تقاوم التحلل البيولوجي الطبيعي.

➤ التراكم البيولوجي: تتراكم الجزيئات في الأنسجة الحية وتتزايد تركيزاتها على طول السلسلة الغذائية

[31].

ومن بين اهم الملوثات العضوية نذكر:

**- الهيدروكربونات**

تأتي الهيدروكربونات الموجودة في مياه الصرف من النفايات السائلة المختلفة، مصانع الغاز، البتروكيماويات الورش الميكانيكية. ان التحلل البيولوجي للهيدروكربونات بطيء في البيئة، اما في المياه الجوفية يمكن ان تستمر لفترة طويلة.

الآثار:

تنتج المركبات الهيدروكربونية من تصريفات المنتجات البترولية، وزيوت التصريف، والنفايات السائلة من الصناعات المختلفة او من مصانع الغاز، بحيث تلوث المياه السطحية والمياه المستعملة ويؤثر تلوث الزيت على رائحة وطعم الماء ويمكن ان يؤدي الى مشاكل صحية والهيدروكربونات بشكل عام لا تظهر سمية عالية بحيث يتجلى التسمم من تهيج الجهاز الهضمي والاضطرابات العصبية وتلف الكلى.

**- الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات**

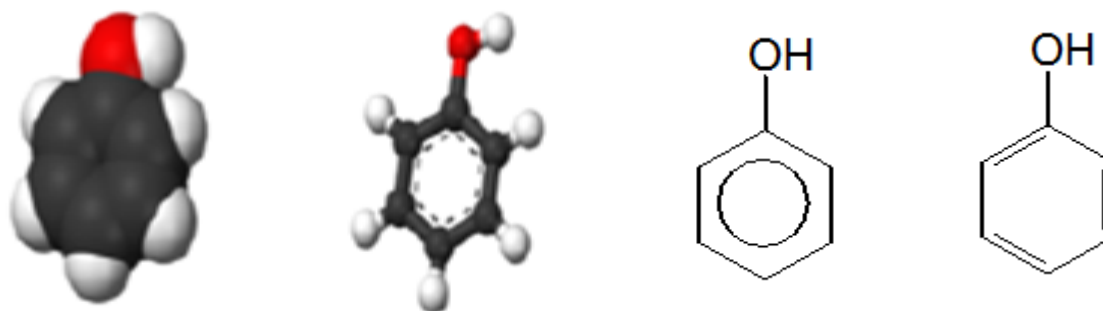
هي مجموعة من المركبات العضوية وأشهرها النفتالين والكورونين. من المعروف انها تكون عالية السمية ومسببة للسرطان تنشأ من صناعة البترول والاحتراق غير الكامل للزيت التدفئة او في المحركات وكذلك تشمل حرق الوقود الاحفوري وحرق النفايات وتكرير البترول وانتاج الالمنيوم والعديد من الانتشطة الصناعية الاخرى. وتحتوي مياه الامطار على العديد من المركبات العضوية بما في ذلك تركيزات HAP.

اقترحت منظمة الصحة العالمية مؤشرات لتحديد جميع المركبات الهيدروكربونية العطرية متعددة الحلقات وتم اختيار 6 مؤشرات: الفلورانثين، (4,3) البنزو فلوراثين، (12,11) البنزو فلوراثين، (4,3) البنزو بيرين، (12,1) البنزو بيريلان، (cd-3,2,1) لاندينو بيرين، ويتراوح تركيز هذه المؤشرات الستة بين 0.05 و0.25 ميكروغرام/لتر.

### 3.1. الفينولات

#### 1.3.1 تعريفها:

يشير مصطلح الفينولات عادة إلى مجموعة من المركبات العطرية التي هي عبارة عن مجموعة أو أكثر من مجموعات الهيدروكسيل المرتبطة مباشرة بنواة البنزين. تمثل المركبات الفينولية فئة مهمة من الملوثات تطلق في البيئة من خلال العديد من العمليات الصناعية وأيضًا بسبب تحلل مبيدات مثل مركبات الكلوروفينوكسي وسداسي كلور البنزين ويمكن التعرف على الفينول برائحته أو طعمه في الماء عند مستويات 0.1 mg/L إلى 0.01 mg/L [32].



الشكل (2): صورة توضح البنية الفراغية لمركب الفينول

تذوب الفينولات في الإيثانول وإيثر ثنائي الإيثيل ومع القلويات، وهي تصنف ضمن المركبات العضوية التي يمكن جرفها بالبخر. وهي قطبية نسبيًا وقابلة للذوبان في ضغوط بخار منخفضة، ونتيجة خصائصها الكيميائية والفيزيائية لها مجموعة متنوعة من السلوك في البيئة، ينتقل الفينول ومشتقاته أحادية الاستبدال في المياه البيئية بسهولة. ومن ناحية أخرى، فإن المشتقات المتعددة الاستبدال وخاصة الفينول الخماسي الكلور لها تنقل محدود في الماء ويمتاز بقوة في المادة العضوية للتربة.

#### 2.3.1 اكتشافه:

اكتشف الفينول في عام 1650 بواسطة يوهان رودولف جلاوبر أثناء تقطير قطران الفحم. بعد قرنين من الزمان تمكن فرديريش فرديناند رانج من عزله وأطلق عليه اسم Carboic Acid وتم تصنيعه في عام

1889 بواسطة شركة BASF، في عام 2005 تم إنتاج 8,800,000 طن من الفينول في جميع أنحاء العالم. المنتج المملكة المتحدة) بطاقة إنتاجية تبلغ 1600000 طن) يتم تصنيع الفينول بشكل رئيسي من الكومين . وهو وسيط مهم لإنتاج المواد الصيدلانية مثل الباراسيتامول، ومستحضرات التجميل، المنظفات، الأصباغ المبيدات الحشرية... إلخ. توجد مركبات الفينول في المخلفات السائلة للصناعات المختلفة مثل تكرير النفط، البتروكيمياويات، الأدوية، تصنيع البلاستيك، الطلاء، الاسمدة، المتفجرات.

ان الفينول سام للبكتريا والفطريات ولذلك يستخدم كمطهر ومبيد للفطريات. نظراً لأهميته الصناعية، وبالتالي تواتره في النفايات السائلة الصناعية، فهي الملوث الأكثر استخداماً كنموذج في الدراسات الأكاديمية الجديدة لتلوث المياه.

يتم إنتاج الكلورو فينول بتفاعل الكلور مع الفينول. باستثناء 2-كلوروفينول وهو سائل في درجة حرارة الغرفة فإن الكلورو فينول الأخرى صلبة. لديهم تحلل حيوي منخفض وبالتالي فهي ملوثات دائمة، مما يشكل مخاطر جسيمة على البيئة. يمكن أن تضيف كمية صغيرة من الكلورو فينول (حوالي جزء من البليون) نكهة إلى الماء. يتم استخدام الكلورو فينول كوسيطات في تركيب الأصباغ وراتجات الفينول. تستخدم بعض مركبات الكلورو فينول كمبيدات للفطريات ومطهرات (4-كلوروفينول). وأخيراً، يتم استخدام الهيدروكربونات العطرية مع مجموعة نيترو (نيتروفينول) لإنتاج المبيدات الحشرية والمتفجرات والأصباغ والأدوية والبلاستيك.

يعمل 4-نيتروفينول بشكل أساسي كمؤشر درجة الحموضة لتوليف الفينول والأمينات (خافض للحرارة) [33،13].

### 3.3.1. خصائص الفينول:

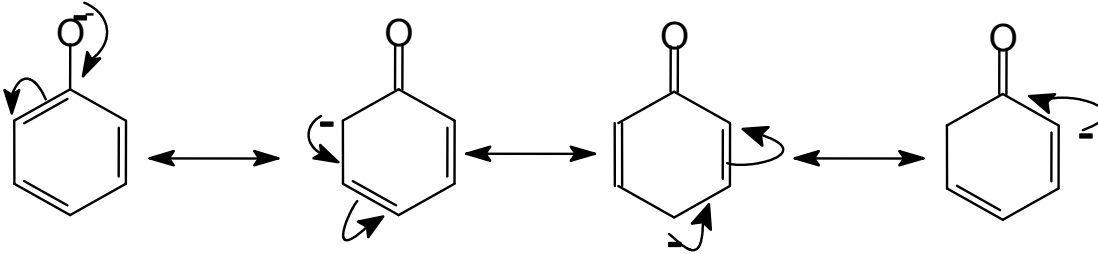
#### \*الخصائص الفيزيائية - كيميائية:

الفينول عبارة عن مادة صلبة متبلورة عديمة اللون تتبلور في شكل إبر في الظروف المحيطة، وتكون صيغتها الكيميائية كما يلي  $C_6H_6O$ ، الفينول له رائحة نفاذة وحلوة. عند ملامسة الهواء أو تحت تأثير الرطوبة، يتأكسد الفينول قليلاً لإعطاء آثار الكينون. ثم يأخذ اللون الوردى ثم الأحمر، قابل للذوبان في الماء وقابليته للذوبان محدودة بين 80-100 جم / لتر عند 25 درجة مئوية. هو أيضا قابل للذوبان في العديد من المذيبات العضوية مثل الأسيتون والإيثانول.

#### \*الخصائص القاعدية-حمضية:

في المحلول، يشكل الفينول حمضاً ضعيفاً جداً. من ناحية أخرى، حموضته أقوى من حموضة الكحول ( $pK_a$ ) عند 25 درجة مئوية للزوجين الفينول / الفينولات حوالي (9.9). يمكن أن يفقد الفينول أيون الهيدروجين ويستقر أيون الفينولات في المحلول. في الواقع، عندما يتم أخذ البروتون  $H^+$  من مجموعة الهيدروكسيل ( $OH^-$ )، يتم تنقل الشحنة السالبة حول الحلقة في وضع أورثو أو بارا وفقاً لاستقرار الرنين لأيون الفينولات كما هو موضح في

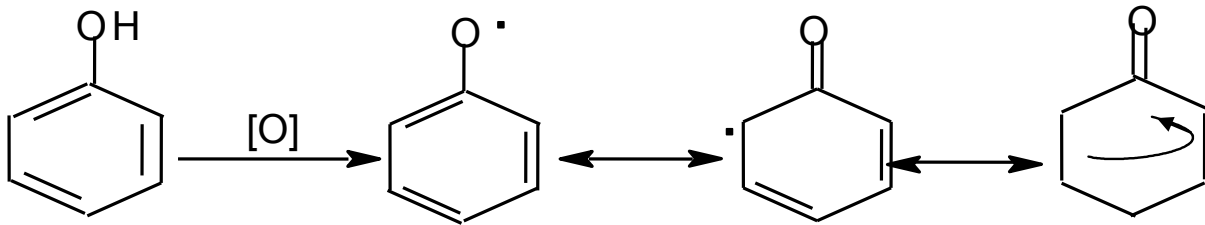
الشكل التالي. يتداخل أحد أزواج الإلكترونات الحرة على ذرة الأكسجين مع الإلكترونات الموزعة على نواة البنزين [34].



الشكل (3): صورة توضح خصائص القاعدة والحمضية للفينول.

#### \*خصائص الاكسدة:

يمكن أن تحدث أكسدة الفينول بالأكسجين  $O_2$ ، حيث يؤدي إلى تكوين جذور الفينوكسي التي تتطور لتعطي عن طريق الاقتران المنتجات المعقدة الملونة غالبًا، ولهذا السبب يجب أن تكون الحاويات التي تحتوي على الفينول مخزنة بعناية بعيدا عن الهواء. يهاجم الفينول أحيانًا بعض المعادن الموجودة في محلول مثل الرصاص والزنك والألمنيوم وكذلك بعض المواد البلاستيكية مثل البولي إيثيلين.



الشكل (4): صورة توضح اكسدة الفينول.

#### 4.3.1. النشاطات المنتجة له في الطبيعة:

يتم استخدام الفينول في صناعة المواد الحافظة للبوليمرات، ومضادات الأكسدة، الأصباغ، المبيدات الحشرية والبتروكيمياويات والمواد المضافة للأخشاب، وفي شكل الكلور فينول يتواجد في المخلفات السائلة لصناعات مصانع الكلورة، الخشب والورق، معامل تكرير البترول ومصانع إنتاج الهيدروكربونات، وكذلك في عدد كبير من الصناعات الكيميائية والصناعات الدوائية، في بعض الأحيان يمكن ان يستخدم كطلاء من البيتومين في الأنابيب أو الخزانات وهذا الذي يؤدي إلى وجود كميات محدودة منه في الشبكات، يؤدي تحلل المنتجات النباتية أيضا إلى إنتاج المركبات الفينولية، يكون تركيزه في المياه الخام (السطحية أو الجوفية) بين 1 و10 ميكروغرام/لتر، ويكون

الحد الأقصى للتركيز المسموح به لإجمالي الفينولات في مياه الشرب 0.5 ميكروغرام/لتر و5ميكروغرام/لتر في المياه الطبيعية ولكن في المياه الملوثة بشدة تصل هذه القيمة الى 900 ميكروغرام/لتر

### 5.3.1. الآثار الناجمة عن الفينولات:

ان وجود الفينولات في النفايات السائلة يطرح إشكالية كبيرة لان هذه المركبات وخاصة الكلور النيتروفينول سامة للكائنات الحية بما في ذلك البشر، تزداد سمية الفينولات مع زيادة حموضتها. لذا فإن النيتروفينول والبولي كلورو فينول هما الاكثر سمية.

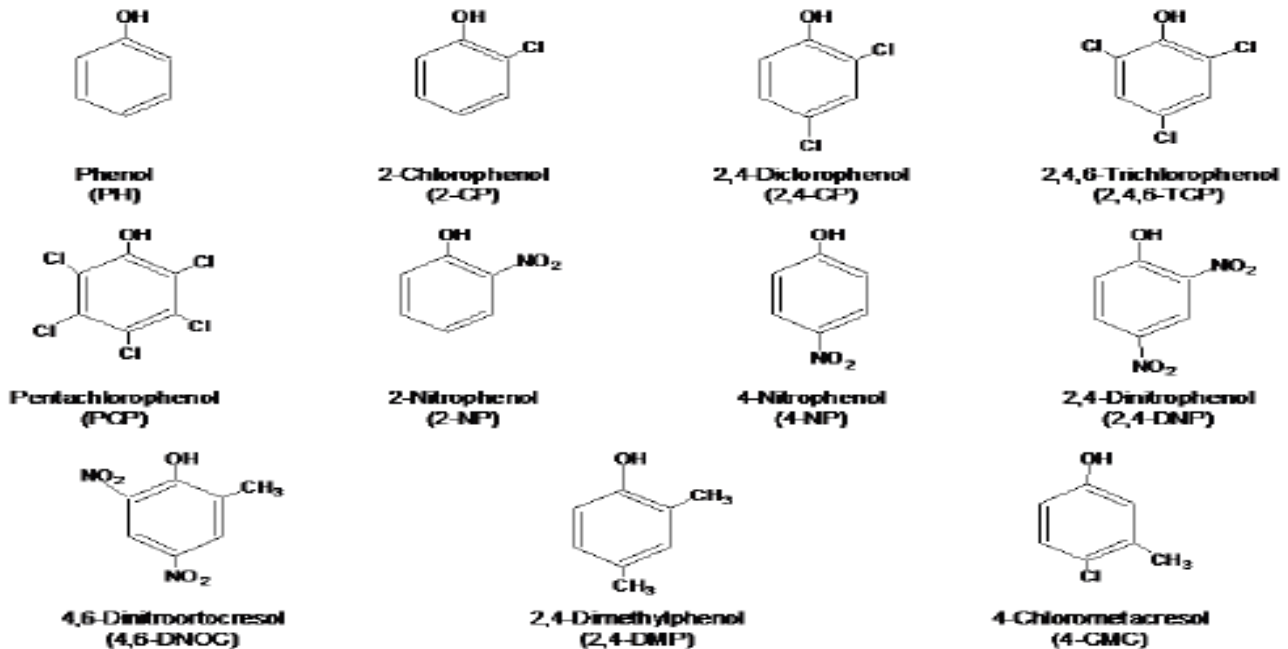
يصنف الاتحاد الأوروبي الفينول على أنه فئة تسبب طفرة من الدرجة الثالثة. بسبب سميته العالية في الماء فمن الضروري معالجة المياه التي تحوي المركبات الفينولية قبل أن ترمى في البيئة الطبيعية. إن وجود الفينولات في النفايات السائلة حتى بكميات ضئيلة، يطرح مشكلات كبيرة لأن هذه المركبات، وخاصة الكلور النيتروفينول، سامة للكائنات الحية بما في ذلك البشر. وبالتالي يشتهر في ان 4,2\_ديكلوروفينول و6,4,2\_تريكلوروفينول وبنثا كلورو فينول مسرطنة [32].

وقد ادرجت وكالة حماية البيئة أحد عشر مركب فينولي في قائمة الملوثات ذات الأولوية في السمية، من

بينها خمس مركبات كلوروفينول واربعة مركبات نيتروفينول: 4,2\_ثنائي ميثيل فينول، 4,2\_ثنائي كلوروفينول

6,4,2\_ثلاثي كلوروفينول، الفينول، 4\_كلورو\_3\_ميثيل فينول، 4,2\_ثنائي نيتروفينول، 6,4\_ثنائي

نيتروفينول\_2\_ميثيل فينول، خماسي كلورو فينول، 4\_نيتروفينول، 2\_كلوروفينول، 2\_نيترو فينول [35].



الشكل (5): صورة توضح الهياكل الأحد عشر للمركبات الفينولية: الملوثات ذات الأولوية من قبل وكالة حماية البيئة الأمريكية.

# الجزء التجريبي

الفصل الثاني : الوسائل

والطرق



## 1.2. تحضير المياه الملوثة (الفينولية):

عوض عن استخدام المياه المستعملة الحقيقية المأخوذة من مصبات المياه المستعملة الصناعية، استخدمنا مياه قمنا بتحضيرها مخبريا معلومة المكونات والتراكيز وذلك لتسهيل الدراسة ولتجنب وجود مواد أخرى قد تعطينا نتائج خاطئة.

### 1.1.2. تحديد المركبات الفينولية المستخدمة:

قمنا باختيار أربع مركبات من بين المركبات الفينولية التي اعتبرت وكالة حماية البيئة والاتحاد الأوروبي ملوثات ذات أولوية في السمية لتحضير عينات المياه الفينولية، وذلك بسبب توفرها لدينا بالمخبر وهي: (الفينول، أورثو-نيتروفينول، 2,4-ثنائي نيتروفينول، بارانيتروفينول) ذات الخصائص الفيزيو-كيميائية المجموعة في الجدول ادناه [36\_39].

الجدول (1): الخصائص الفيزيو-كيميائية للمركبات الفينولية المستخدمة في الدراسة.

الاحتياطات	الذوبانية في الماء	نقطة الغليان	نقطة الانصهار	pKa	M (g/mol)	المظهر	المركب
	g/L 98	182 C°	C° 43	9,95	94,1112	بلورات عديمة اللون إلى بلورات صفراء أو وردية ذات رائحة مميزة.	 <b>Phenol</b> الفينول
 T N	g/L 2,79 eau, 20 ) (°C	113 C°	C° 115	4.09	184,1064	مادة صلبة بلورية صفراء لها رائحة عطرة حلوة	 <b>2,4-dinitrophenol</b> 4,2_دينيتروفينول
	عند C° 25 g/L 12,4	279 C°	à 111 C° 116	7,08	139,1088	بلورات صفراء شاحبة عديمة اللون ذات رائحة مميزة	 <b>p - Nitrophenol</b> بارانيتروفينول
	2,10 g/L	-214 216 C°	45-44 C°	7.222	139,11	بلورات صفراء شاحبة عديمة اللون ذات رائحة مميزة	 <b>o - Nitrophenol</b> اورثو-نيتروفينول

### 2.1.2. تحديد تراكيز المركبات الفينولية المستخدمة:

قمنا بتحضير مياه فينولية ذات تركيز إجمالي 100 ملغ/لتر، وذلك بإذابة الأربع مركبات الفينولية بتركيز متساوية في الماء والجدول التالي يبين التراكيز المستخدمة:

الجدول (2): التراكيز المستخدمة للمركبات الفينولية لتحضير المياه الملوثة.

المركب	فنول	4,2-دينتروفينول	4-نتروفينول	2-نتروفينول
التركيز (ملغ/لتر)	25	25	25	25

ويعود هذا الاختيار استناداً إلى النتائج المحصل عليها من خلال أعمال سابقة والتي تعطينا قيم لتركيز المركبات الفينولية في المياه المستعملة الصناعية تقارب هاته القيمة للتراكيز المختارة [40].

### 2.2. الاستخلاص:

الفصل عن طريق الاستخلاص هو عملية يتم من خلالها الحصول على نوع كيميائي من مادة طبيعية أو غير طبيعية. تستخدم هذه التقنية للفصل الانتقائي لمركب واحد أو أكثر من خليط، ويعتمد هذا على الخصائص الكيميائية أو الفيزيائية.

#### 1.2.2. تعريف الاستخلاص:

من العمليات الكيميائية المهمة لفصل المواد عن بعضها فهي من أكثر الطرق الشائعة لعمليات الفصل الكيميائي وهي أسلوب بسيط يستخلص ويفصل مجموعة متنوعة من الجزيئات العضوية من المحاليل المائية. مذيب الاستخلاص غير قابل للامتزاج قليلاً أو فقط مع المكونات الرئيسية للخليط، في حين أن المركب المراد استخراجه له تقارب أكثر لوسط الاستخلاص منه مع المكونات الرئيسية للخليط. هناك العديد من تقنيات الاستخراج وأكثرها استخداماً هي: الاستخلاص سائل-سائل والاستخلاص سائل-صلب.

الاستخلاص سائل-صلب: هي عملية نقل أو تبادل المواد بين طور صلب، (والذي يحتوي على المادة المراد استخراجها) وطور سائل (مذيب الاستخلاص) [42,41].

الاستخلاص سائل-سائل: هو عملية تسمح بفصل مكون واحد أو أكثر باستخدام توزيعها غير المتكافئ في سائلين غير قابلين للامتزاج عملياً.

#### 2.2.2. مبدأ العمل:

مبدأ هذه التقنية بسيط نسبياً يستند على الاختلاف في قابلية الذوبان للمادة المستخلصة بين مذيبين غير قابلين للامتزاج كلياً أو جزئياً. ويتم اختيار طرق التطبيق وفقاً لعدد كبير من العوامل: درجة الحموضة، المذيبات المختلفة، درجة الحرارة و زمن وسرعة الرج [43].

وفي عملنا هذا، اعتمدنا على الاستخلاص سائل\_سائل أي استخدمنا مذيبات عضوية لاستخراج المواد الفينولية من وسط مائي من بين أكثر المذيبات استخدامًا لهذا الغرض كخلات الإيثيل، إيثر ديسوبروبيليك وخلات البيثيل، ثنائي إيثيل الإيثر، ن\_هكسان، ثنائي كلوريد الميثان، ثلاثي كلوريد الميثان... [45,44].

### 3.2.2. اختيار المتغيرات لعملية الاستخلاص:

يوجد الكثير من العوامل التي تؤثر على مردود الاستخلاص وللحصول على أحسن النتائج لهذه العملية ارتأينا في دراستنا أن نختار الأهم من بينها وندرس تأثير تغييره على قيم المردود وذلك بهدف رسم بروتوكول محدد وناجع لاستخلاص المركبات الفينولية من المياه، نستطيع اعتماده على عينات مياه حقيقية مأخوذة من مصبات المياه الصناعية وتحليلها كفيًا فيما بعد، ومن بين هذه المتغيرات لدينا:

#### أ- المذيب:

تم اختيار (7) مذيبات تختلف قطبيتها وهي: إيثر دي ثيليك، ديكلوروميثان، أسيتات ديثيل، إيثر دو بترول، كلوروفورم، سيكلوهكسان، بيتانول. لقد تم حذف البعض منها وهذا راجع لعدم تشكل طورين مع الخليط في الحجم الصغيرة كالبيتانول وأسيتات الإيثيل وإيثر الإيثيليك. واعتمدنا على (4) مذيبات في عملنا وقد قمنا بترميزها بحروف وذلك لتسهيل عملية الدراسة وهي كالتالي:

الجدول (3): المذيبات المستخدمة في عملية الاستخلاص.

المذيب	الرمز	الكثافة (غ/سم <sup>3</sup> )
كلوروفورم	(A)	1.49
ثنائي كلوريد الميثان	(B)	1.33
إيثر البترول	(D)	0.65
سيكلوهكسان	(E)	0.78

#### ب- النسبة (حجم الطور العضوي/ حجم الطور المائي):

أخذنا قيم مختلفة لحجم المذيب وهي: 6، 15، 30 وذلك بهدف دراسة تأثير قيم هذه النسبة على مردود الاستخلاص المتحصل عليه.

#### ت- الأس الهيدروجيني:

اخترنا 3 درجات حموضة مختلفة: (2، 4، 7، 10) أي وسط قاعدي، معتدل وحامضي وذلك لدراسة تأثير حموضة الوسط على مردود الاستخلاص.

ث - الملوحة:

لدراسة تأثير الملوحة قمنا باستعمال مياه مختلفة الملوحة (الناقلية) لتحضير المياه الملوثة (الفينولية): ماء مقطر، ماء الحنفية، ومياه مضاف لها كمية من ملح كلوريد الصوديوم. والجدول (4) يلخص كل العوامل المدروسة:

الجدول (4): العوامل المؤثرة على عملية الاستخلاص المدروسة.

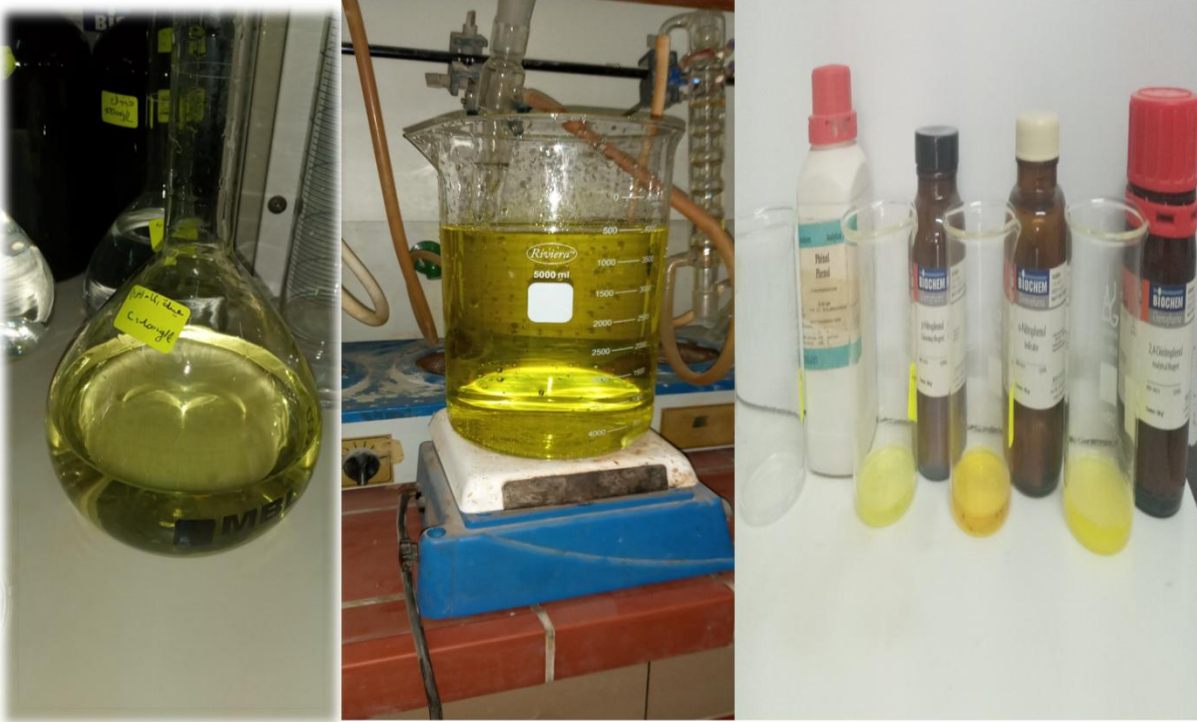
المذيب	حجم الطور العضوي/حجم الطور المائي	pH	الملوحة (الناقلية)
كلوروفورم (A)	30-15-6 مل	10-7-4	ماء (الحنفية، المقطر، المقطر + NaCl)
ثنائي كلوريد الميثان (B)	30-15-6 مل	10-7-4	ماء (الحنفية، المقطر، المقطر + NaCl)
ايثر البترول (D)	30-15-6 مل	10-7-4	ماء (الحنفية، المقطر، المقطر + NaCl)
سيكلوهكسان (E)	30-15-6 مل	10-7-4	ماء (الحنفية، المقطر، المقطر + NaCl)

3.2. الخطوات العملية المتبعة لتحضير المياه الفينولية وعملية الاستخلاص:

أولاً: تحضير المياه الصناعية بالمخبر

قمنا بتحضير مياه صناعية (ملوثة) في المخبر تحتوي على أربع مركبات فينولية (الفينول، أورثو-نيتروفينول، 2,4-ثنائي نيتروفينول، بارانينيتروفينول)، وذلك بإذابة 1 غرام من كل مركب في 500 ملل من الماء (ماء مقطر، ماء الحنفية، ماء مملح) ليصبح كل محلول تركيزه (2 غ/لتر).

بجمع المحاليل الأربعة حصلنا على محلول بتركيز 4 غ/لتر، قمنا بعمليات تمديد متتالية للحصول على العينات ذات التركيز المراد (100 ملغ/لتر).



الشكل (6): خطوات تحضير المياه الفينولية المستعملة

بعد التحضير قيست قيمة الناقلية ودرجة الحرارة وكذا الأس الهيدروجيني pH للمياه الاصطناعية، وحصلنا على النتائج المدونة في الجدول (5).

الجدول (5): خصائص المياه المحضرة الفينولية

المتغير	الأس الهيدروجيني	الناقلية (ماكرو سيمنس)	تركيز العينة (ملغ/لتر)
المياه المحضرة بالماء المقطر	4.75	7.1	100
المياه المحضرة بماء الحنفية	7.36	2660	100

#### ثانياً: الاستخلاص

نأخذ حجماً قدره 150 ملل من المحلول ذو التركيز 100 ملغ/لتر ونسكبه في زجاجة الإبانة ونضيف له الحجم المراد من المذيب في كل تجربة (6، 15، 30 مل)، نقوم بعملية الرج مع السماح لخروج الغازات بين كل حين وآخر ثم نتركه مدة لينفصل. نعيد الاستخلاص مرتين في كل تجربة بنفس الحجم للمذيب، نقوم بفصل الطور العضوي عن الطور المائي، نعيد التجربة ثلاث مرات. بنفس الطريقة استعمال متتابع للمذيبات على نفس العينة. مع تغيير الأس الهيدروجيني في كل مرة للمياه الفينولية (2، 4، 7، 10) وذلك بإضافة قطرات من محلول حمض الكبريت (9 عياري) أو من هيدروكسيد الصوديوم (10 عياري) حسب الحالة.

نتبع نفس الخطوات عند استخلاص العينة المحضرة من المياه المقطرة ومياه الحنفية والمياه المملحة.



الشكل (7): صورة توضح عملية الفصل

#### 4.2. التحليل الكمي للعينات وحساب مردود الاستخلاص:

لدراسة تأثير تغيير قيم العوامل المتعلقة بعملية الاستخلاص على المردود. نقوم بحساب مردود الاستخلاص لكل تجربة وذلك بقياس المؤشر الفينولي للأطوار المائية.

#### 1.4.2. التحليل الكمي باستخدام جهاز المطيافية فوق بنفسجية

تعتبر طرق التحليل الكمي في المجالين المرئي وفوق البنفسجي ذات أهمية كبيرة في تحليل العديد من المواد العضوية وغير العضوية في محاليلها، حيث تقوم هذه الطريقة على تسجيل طيف الامتصاص الجزيئي للمادة الفعالة طيفيا ضمن مجال (UV-vis) وإيجاد العلاقة بين شدته وتركيز المادة الفعالة.

أ. المبدأ:

تتراوح موجات هذا الطيف من (10 إلى 800 نانومتر) حيث يمتد طيف الأشعة ما فوق البنفسجية (10-380 نانومتر) وبدورها تنقسم إلى شقين البعيدة والقريبة وهي على التوالي (10-200 نانومتر)، (200-380 نانومتر)، بينما يقع الطيف المرئي ما بين (380-800 نانومتر)، حيث يؤدي امتصاص الأشعة في هاتين المنطقتين إلى إثارة الإلكترونات في الجزيء الذي يمتص تلك الأشعة.

ب. الإثارة الإلكترونية:

تتكون الجزيئات من ذرات كل منها يتألف من نواة ومن إلكترونات تدور حولها في مستويات طاقة محددة. فإذا امتصت الجزيئات طاقة معينة انتقلت الإلكترونات من مستوى الطاقة الأدنى (ground state) إلى مستوى طاقة أعلى (excited state) وهذا ما يدعى بالإثارة الإلكترونية. ولكي يسبب شعاع ضوئي إثارة إلكترونية ينبغي أن يكون هذا الشعاع في مجال الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية. ويوجد في الجزيئات العضوية ثلاث أنواع من الإلكترونات الأولى إلكترونات مشتركة في رابطة مشبعة كالرابطة بين الهيدروجين والكربون، والكربون في المركبات المشبعة وتسمى هذه الرابطة برابطة  $\sigma$  وكمية الطاقة اللازمة لإثارة الإلكترونات الرابطة  $\sigma$  أكبر بكثير من طاقة الأشعة فوق البنفسجية لذا فإن المركبات المشبعة لا تمتص في هذا المجال لذا تستعمل عادة كمذيبات جيدة. والنوع الثاني من الإلكترونات تلك التي تشترك في رابطة غير مشبعة. وهذه المركبات تحتوي عادة على رابطة  $\sigma$  ورابطة  $\pi$  وكمثال على المركبات التي تحتوي على ثلاث روابط متناوبة (conjugated) البنزين وهيكسانترايين المتناوب والنوع الثالث من الإلكترونات هي التي لا تشترك بروابط بين الذرات وهذه تدعى بالإلكترونات  $n$  الحرة. والمركبات العضوية المشبعة لا تحوي إلكترونات  $n$  لأن كل الإلكترونات في المستويات الخارجية للكربون والهيدروجين تشترك في الروابط الكيميائية. أما المركبات العضوية التي تحوي النيتروجين والأكسجين والكبريت والهالوجينات فإنها تحتوي على إلكترونات  $n$  ويمكنها أن تمتص الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية لأن هذه الأشعة يمكنها إثارة الإلكترونات  $n$ . والخلاصة أن الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية يمكن أن يمتصها مركب يحتوي على ذرة نيتروجين أو أكسجين أو هالوجين أو كبريت أو يحوي على رابطة غير مشبعة وتسمى المجموعة التي تحوي ذلك بالمجموعة الماصة أو الكروموفور (46). [chromophore].

ج. الأطياف الإلكترونية Electronic Spectra:

الطيف الإلكتروني لمركب ما عبارة عن منحنى يوضح تغير شدة الامتصاص (الامتصاصية) مع تغير طول موجة الأشعة المارة في محلول المركب تحت الدراسة. ويهمننا من هذا المنحنى معرفة طول الموجة التي تكون عندها شدة الامتصاص أكبر ما يمكن ويرمز لها بالرمز  $\lambda_{max}$  وكذلك معامل الامتصاص المولي  $\epsilon$  عند هذه الموجة. وترتبط شدة الامتصاص (A) بتركيز المحلول (C) وطول الخلية (L) بالمعادلة التالية:  $A = \epsilon c l$  وتعرف هذه المعادلة أحياناً باسم قانون بير لامبير ومنها يتضح أن شدة الامتصاص للمركب تتناسب تناسباً طردياً مع كل من التركيز المولي (C) وطول الخلية (L)، وأن معامل الامتصاص المولي لمركب ما يساوي شدة الامتصاص لمحلول المركب الذي تركيزه I مول/لتر وموضوع في خلية طولها I سم. ويعتبر كلاً من  $\lambda_{max}$  و  $\epsilon$  من الثوابت الفيزيائية التي تميز المركبات العضوية عن بعضها. ولا تصلح هذه العلاقة في حالة التركيزات المرتفعة جداً. لذا ينصح في التطبيق العملي استعمال المنحنى العياري (Calibration curve) للامتصاص بدلالة التركيز عند قمة الامتصاص الضوئي للمركب. كما يمكن تقدير

الكثير من المواد التي لا تمتص الضوء مباشرة وذلك بإضافة مركبات معينة لتكون متراكبات ماصة للضوء أو تكون مجموعة امتصاص (Chromophore).

وفي هذا السياق سوف نتطرق إلى منحى معايرة الفينول كمحلول قياسي واستعمال طريقة أمينو-4-أنتيبيرين من أجل تشكيل مركب ملون وذلك من أجل زيادة الحساسية والانتقائية [46].

#### 2.4.2. الطريقة اللونية amino-4-antipyrine:

##### ا. مقدمة:

قياس الألوان ربما أقدم طريقة للتحليل بدأت تأخذ طابعا علميا عندما أعطى بيبير بوغر في عام 1729 الافتراضات الأولية التي تنص على انه " إذا كان سمك معين من الزجاج الملون يمتص نصف الضوء القادم من المصدر، فإن سمك الزجاج المزدوج يقلل من هذا الضوء إلى ربع من قيمته الأولية" وأخيرا في عام 1850 أسس أوغست بير العلاقة بين التركيز والكثافة البصرية (تم استبدال التعبير الآن بمصطلح الامتصاص)، مما أدى إلى الشكل الحالي لقانون بيرلامبير. أثناء المقاسات اللونية، يتم تحديد كمية العنصر المراد اختباره وفقا لشدة تلوين لإجراء التحليل اللوني، تم استخدام مقياس الطيف الضوئي. يشمل نطاق هذه الطريقة جميع الفينولات التي يمكن أن تتفاعل مع أميني 4-أنتيبيرين وتشكل مركبات ملونة تمتص في الطول الموجي المحدد. لا يمكن التنبؤ بتكوين الفينولات المختلفة الموجودة في العينة، لذلك لا يمكن اختيار مزيج عالمي من المعايير بشكل مسبق. لذلك، يعمل الفينول ( $C_6H_5OH$ ) كمعيار مرجعي. يتم الإبلاغ عن الاستجابة الناتجة عن أي مركب فينولي آخر حساس لهذا الاختبار كمركبات فينولية. لا تتفاعل جميع الفينولات بشكل متساوٍ مع هذا الاختبار اللوني، وحساسيتها دائما ما تكون أقل من المعيار المختار. وبالتالي، فإن تركيز المركبات الفينولية التي تم الحصول عليها يمثل الحد الأدنى من تركيز المركبات الفينولية [47,32].

##### ب. المبدأ والنظرية:

تعطي الفينولات مع أمينو-4-أنتيبيرين amino-4-antipyrin في وسط قلوي وبوجود فيري سيانيد البوتاسيوم لون يتم عرضه للطيف اللوني [47].

في الخطوة الأولى، يتم تقطير أو ترشيح العينة (إذا كانت العينة عكرة وتحوي مواد أخرى). في الخطوة الثانية، يتم خلط العينة مع محلول قلوي (الرقم الهيدروجيني بالقرب من 10.3)، الفري سيانيد البوتاسيوم ومع محلول أمينو-4-أنتيبيرين لتشكيل مركب ملون. يتم قياس الامتصاصية عند 505 نانومتر ومقارنتها بمنحى معايرة، يتم الحصول عليه باستخدام الفينول ( $C_6H_5OH$ ).

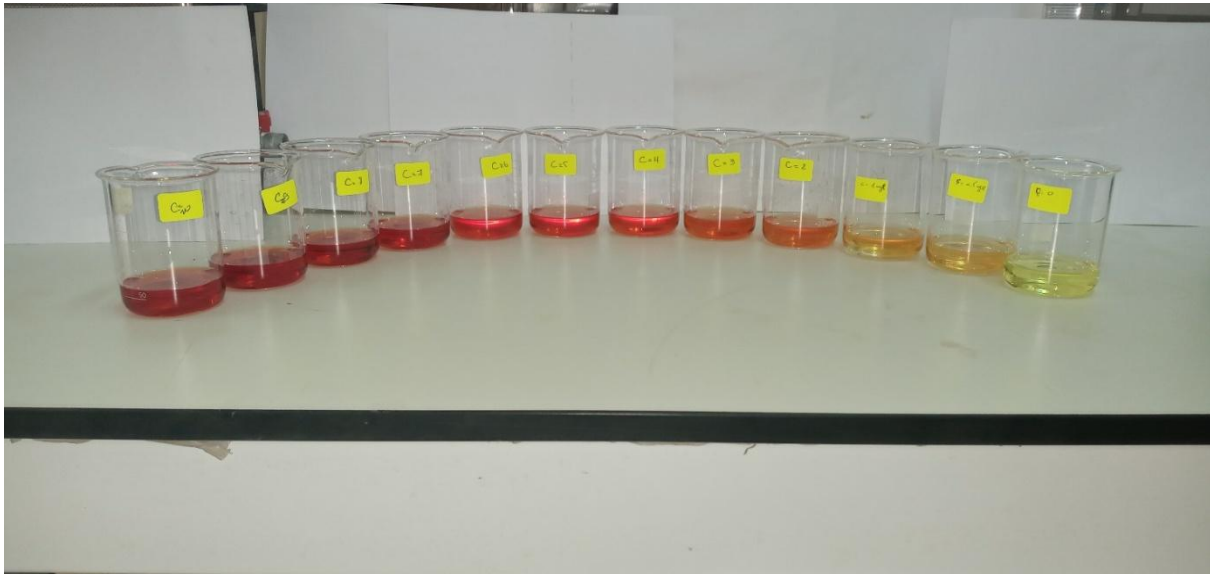


3.4.2. طريقة التحليل:

بعد تحضير محلول الام الفينول ذا التركيز 1غ/لتر قمنا بعملية تمديد متتالية للحصول على المحلول ذا التركيز 10 ملغ/لتر الذي حضرنا بواسطته المحاليل ذات التراكيز المرادة (1-10ملغ/لتر) لرسم منحنى المعايرة حيث نتبعنا الخطوات الموضحة في الجدول (6)

الجدول (6): طريقة تحضير المحاليل المستخدمة لرسم منحنى المعايرة.

رقم البيشر	T	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
محلول الفينول (10 ملغ/ل) (مل)	0	2.5	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
الماء المقطر (مل)	50	47.5	45	40	35	30	25	20	15	10	5	0
محلول موقى pH=9.5 (مل)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
محلول-4-امينو اونتيبيريدين (مل)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
محلول فري سيانير البوتاسيوم (مل)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
تركيز الفينول (ملغ/ل)	0	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10



الشكل (8): صورة توضح المحاليل المستخدمة لرسم منحنى المعايرة لمؤشر الفينول.

تترك المحاليل خمس دقائق حتى يتشكل اللون ثم يوضع الكمية الكافية منها في الزجاجات المخصصة للقراءة عن طريق جهاز المطيافية فوق البنفسجية. وهذا بعد ضبط الطول الموجي عند 505 نانومتر. نسجل قيم الامتصاصية لكل المحاليل في الجداول المبينة في الملحق وهذا لرسم منحنى المعايرة.

نتبع نفس الخطوات لمعايرة عينات الأطوار المائية للحصول على مؤشر الفينول.

## 5.2. التحليل الكيفي:

هو تحليل يجرى من أجل الكشف عن هوية كل مكون من مكونات المواد المدروسة حسب صفاته الكيميائية والفيزيائية، وذلك بعد عمليات الفصل أو الفصل الجزئي كالتقطير أو التبلور أو الاستخلاص الجزئي، لمكونات سائل متجانس أو خليط غازي. لذلك، من المحتمل أن تكون تطبيقات هذه العملية عديدة جداً، خاصة وأن العديد من المخاليط غير المتجانسة أو في شكل صلب يمكن إذابتها باستخدام مذيب، وكما يمكن أن يخبر التحليل الكيميائي الكيفي ما إذا كانت الذرة أو الأيونات أو المجموعة الوظيفية موجودة أو غائبة في العينة، ولكنها لا تقدم معلومات حول الكمية، ومن بين الطرق المستخدمة في التحليل الكيفي في الكيمياء التحليلية هي الكروماتوغرافيا، وهذه الأخيرة هي عملية فصل فيزيائية لمكونات العينة بهدف معرفة نوعها وكميتها وعدد مكوناتها، حيث يعد التحليل الكروماتوغرافي من أهم طرق الفصل الحديثة كطريقة سهلة وسريعة، تحافظ على كيان المركبات المراد فصلها، تتميز أنواعها بتنوع طورها الحامل (phase mobile) والطور الثابت (phase stationary) أصبحت هذه العملية الهيدروديناميكية، التي كانت تتحسن باستمرار منذ اكتشافها، طريقة تحليلية مفيدة لا يمكن تجاهلها في المختبر لتحليل المركبات الجزيئية، حيث يوجد العديد من التطبيقات [48].

وفي عملنا هذا سوف نعتمد على الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء والكروماتوغرافيا الغازية لذلك سنتطرق إلى تعريفها ومبدأ عملها.

### 1.5.2. الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC:

إن الاسم المختصر HPLC تم إيجاده من قبل العالم Casaba Horvath في مؤتمر بيتسبورغ للكيمياء وكان من أهم أحدث تقنيات الكروماتوغرافيا أنا ذاك وهو تطوير كروماتوغرافيا السائل إلى ما يعرف الآن بكروماتوغرافيا السائل ذو الكفاءة العالية، حيث كانت تستغرق عمليات الفصل والجمع والتحليل بواسطة كروماتوغرافيا السائل التقليدي عدة ساعات. لذا فكر الباحثون في تطويره وتوصلوا إلى الطريقة التي تسمى الكروماتوغرافيا السائلة ذو الضغط العالي أو الكفاءة العالية [49,50].

#### 1. تعريفها:

الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) هي تقنية فصل يمكن استخدامها لتحليل الجزيئات والأيونات العضوية. يعتمد HPLC على آليات الامتزاز والتقسيم والتبادل الأيوني، اعتماداً على نوع المرحلة الثابتة المستخدمة. يتضمن HPLC مرحلة ثابتة صلبة، يتم تعبئتها عادةً داخل عمود من الفولاذ المقاوم للصدأ، وطور متحرك سائل.

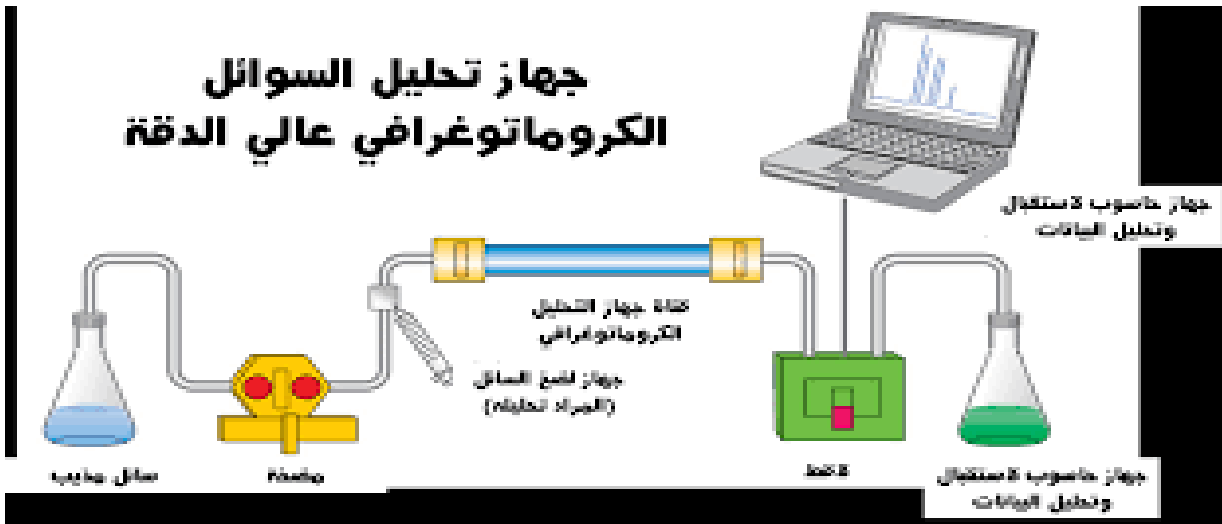
هي طريقة تمزج بين ما هو فيزيائي وما هو كيميائي وتعتمد بالأساس على الاختلاف والتنوع في التفاعلات بين المذاب، الطور الحامل والطور الثابت. نتيجة لهذه التفاعلات يحصل الفصل المطلوب [51].

2. مبدؤها:

تحقق مكونات العينة ثم يتم فصلها عن بعضها بناءً على اختلاف اوزان التوزع لكل مكون بين الطور الساكن السائل والطور المتحرك السائل. التركيز النسبي للمكون في الطور الساكن Cs إلى الطور المتحرك Cm يعبر عنه بمعامل التجزؤ K:

$$K = \frac{Cs}{Cm}$$

هذه المعادلة توضح أن حركة المكون تتناسب عكسياً مع معامل التجزؤ أي أن المكون ذو معامل التجزؤ الأعلى يتحرك ببطء والعكس صحيح. ولا يمكن للفصل أن يتم إلا بوجود اختلاف ملحوظ في معامل التجزؤ لمكونات الخليط ويمكن الوصول إلى هذا بتغيير ظروف التجربة مثل تغيير تركيب الطور المتحرك وتغيير الطور الساكن ودرجة الحرارة [49].



الشكل (9): صورة توضح مكونات جهاز الكروماتوغرافيا ذات الضغط العالي

2.5.2. الكروماتوغرافيا الغازية:

استخدمت هذه الطريقة في حل الكثير من المسائل التحليلية، ونتيجة للعديد من الدراسات فقد تم وضع الظروف الملائمة لفصل معظم المكونات التي يصلح فصلها باستخدام كروماتوغرافيا الغاز ومازال التطوير قائماً ليشمل الحصول على الظروف المثلى للتحليل بهذه التقنية العالية الكفاءة [52].

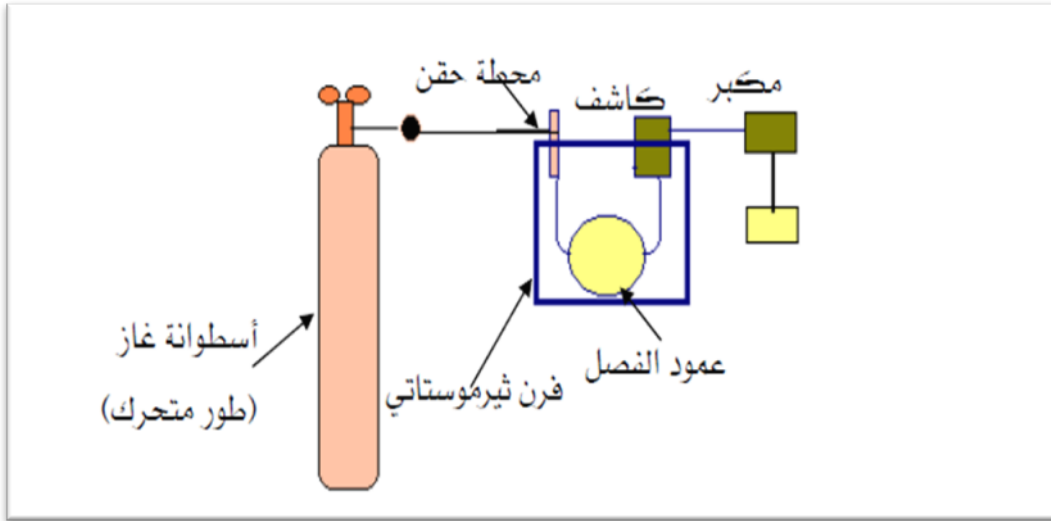
1. تعريفها:

الكروماتوغرافيا الغازية هي تقنية مثالية لفصل وتحديد الغازات أو السوائل المتطايرة ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة. أساس الفصل هو التوزيع الانتقائي للمكونات الموجودة في الطور الغازي على الممتزات الصلبة

داخل العمود أو على طبقة سائلة رقيقة ممتصة على دعامة صلبة خاملة أو على الجدار الداخلي للعمود شعري. يمكن زيادة نطاق الفواصل عن طريق رفع درجة حرارة العمود بطريقة متساوية الحرارة أو مبرمجة [53]. كما تنطبق بشكل أساسي على المركبات المتطايرة أو المركبات التي يمكن تبخيرها بسهولة عن طريق التسخين بدون تحلل. وهو يعتمد على قدرة الأنواع الكيميائية على الامتزاز والامتصاص بمعدلات مختلفة في المرحلة الصلبة، تسمى المرحلة الثابتة. إنها طريقة دقيقة للغاية لتحديد مكونات الغاز، وتستخدم بشكل متزايد في المجالات الرئيسية للكيمياء [54].

### 1. المبدأ:

عند مرور الطور المتحرك من اسطوانة مضغوطة خلال محطة الحقن، والتي تحقن فيها كمية قليلة من العينة خلال قطعة مطاطية بواسطة إبرة الحقن إذا كانت سائلة أو صمام خاص إذا كانت العينة غازية، تتحرك مكونات المادة عبر العمود حيث يتم الفصل بناءً على اختلاف معامل التوزع بين الطور المتحرك الغاز والطور الساكن السائل. عند خروج العينات من العمود تمر من خلال المقدر والذي يستجيب بدوره لكل مكون على هيئة سن [49].



الشكل (10): صورة توضح مكونات جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC.

## 6.2. المواد والوسائل المستخدمة:

### 1.1.1 المواد الكيميائية:

- 1) الفينول (PROLABO).
- 2) اورثو-نيتروفينول (BIOCHEM, %, CAS n°88\_75\_5).
- 3) 4،2-دينيتروفينول (BIOCHEM, %, CAS n°51\_28\_5).
- 4) بارانيتروفينول (BIOCHEM, %, CAS n°100\_2\_7).
- 5) هيدروكسيد الصوديوم، NaOH (PROLABO, 98%).
- 6) حمض الكبريت، H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (BIOCHEM, 96-98%, CAS n°7664-93-9).
- 7) فري سيانير البوتاسيوم، K<sub>3</sub>Fe (CN)<sub>6</sub> (BIOCHEM, 99.5%, CAS n°13746-66-2).
- 8) محلول 4\_4 اونتيبيرين، C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O (BIOCHEM, CAS n°83-07-8).
- 9) كلوريد الامونيوم NH<sub>4</sub>Cl (BIOCHEM 99.8%).
- 10) كلوريد البوتاسيوم KCl (PROLABO, 99%).
- 11) تريتات دويل الصوديوم والبوتاسيوم (BIOCHEM, CAS n°635).
- 12) هيدروكسيد الامونيوم NH<sub>4</sub>OH (BIOCHEM, 28%).
- 13) حمض البوريك، H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (PROLABO, 99%).
- 14) ايثر دي ثيليك (NORMA PUR™AR).
- 15) ديكلوروميثان (لتحليل BIOCHE).
- 16) اسيتات ديثيليك (لتحليل BIOCHEM).
- 17) ايثر دو بترول (BIOCHEM).
- 18) كلوروفورم (BIOCHEM).
- 19) سيكلوهكسان (لتحليل BIOCHEM).
- 20) البيتانول (PROLABO).

### 1.6.2 الأجهزة والوسائل المستعملة:

1. زجاجيات المخبر (ببائشر، ماصات، أقماع، ملاعق، أرلين، حوجلة عيارية ومخبر مدرج في مختلف الاحجام، قضيب مغناطيسي، ماصة واجاصة الماصة، قارورات زجاجية لحفظ العينات)، قمع الفصل.
2. حامل العينة
3. ميزان العلامة التجارية SARTORIOUS بحساسية 0.0001 جم.
4. جهاز الرج والتسخين
5. جهاز pH metre

6. جهاز قياس الناقلية ودرجة الحرارة
7. جهاز UV visible او مقياس الطيف الضوئي بالأشعة فوق البنفسجية - المرئي الذي تم ضبط طول الموجي على 505 نانومتر
8. خزان الكوارتز من ماركة UNICAM بسمك 10 مم.

## الفصل الثالث:

### تحليل ومناقشة النتائج

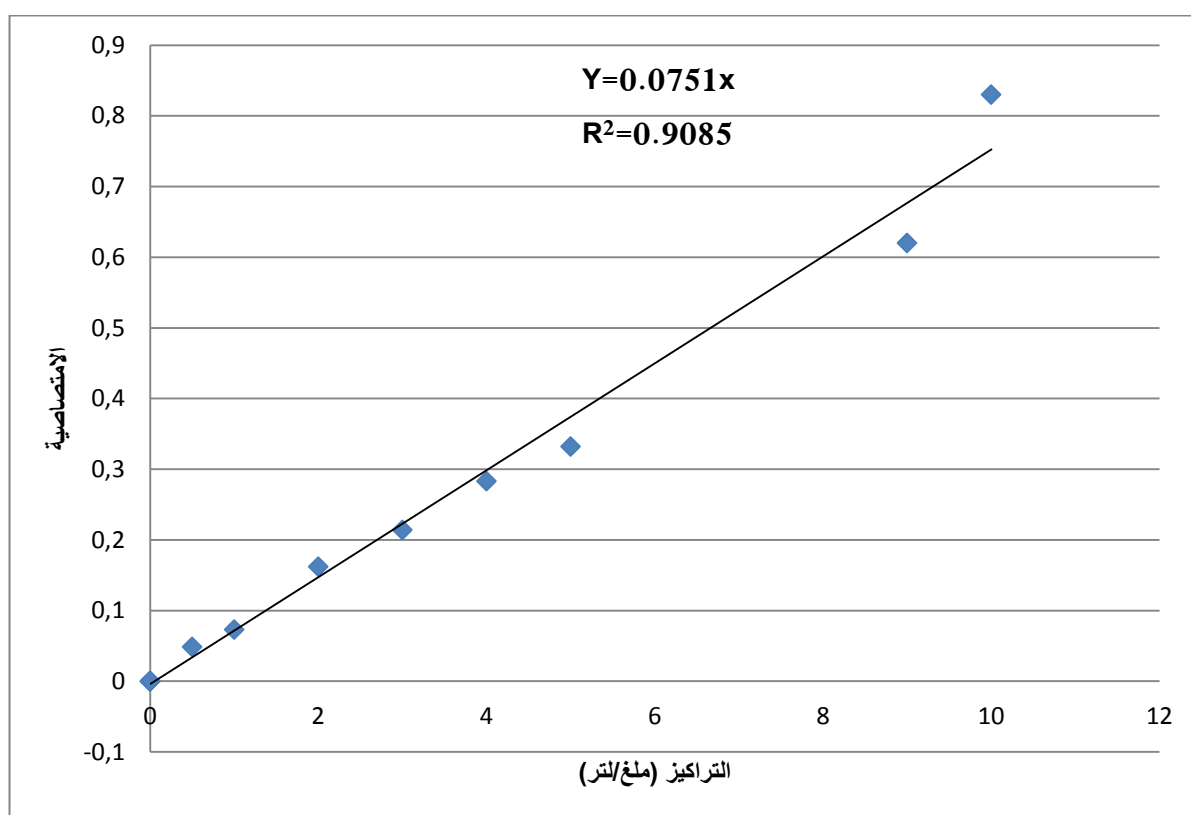
### 1.3 نتائج عملية الاستخلاص:

#### 1.1.3.1. منحنى المعايرة:

بعد استخدامنا لطريقة التحليل اللوني بـ 4-أمينو أنتيبيرين لتحديد مؤشر الفينول الموضحة في الفصل الثاني، حصلنا على قيم الامتصاصية للمحاليل القياسية المحضرة والموضحة في الجدول (07)، وقمنا برسم منحنى المعايرة الموضح في الشكل (11).

الجدول (07): قيم الامتصاصية للمحاليل القياسية المحضرة.

تركيز الفينول (ملغ/لتر)	0	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
الامتصاصية (A)	0.00	0.048	0.073	0.162	0.214	0.283	0.332	0.354	0.479	0.476	0.62	0.83



الشكل (11): منحنى المعايرة.



### 2.1.3. حساب مردود الاستخلاص :

بعد رسم منحنى المعايرة، نقوم باستخراج مختلف معاملات المنحنى الخطي المتحصل عليه (الميل، معامل التصحيح، عبارة المعادلة الخطية)، ونستخدمها لحساب قيم المؤشر الفينولي للأطوار المائية للعينات المدروسة. باستخدام قيم الامتصاصية المتحصل عليها بنفس الخطوات المذكورة سابقا.

المؤشر الفينولي للعينات يحسب بالعبارة التالية:

$$A=Y$$

$$\text{Ind.phénol (mg/l)} =x$$

A : الامتصاصية

$$Y=ax$$

$$;Y=0.075x, a=0.075$$

Ind.phénol : المؤشر الفينولي

$$x=Y/a$$

وبالتالي سيكون المؤشر الفينولي:

$$\text{Ind.phénol (mg/l)} =y/a \quad \text{----- (1)}$$

\_ نحسب مردود الاستخلاص باستخدام العلاقة التالية:  $R=(n_{org}/n_0) * 100$  المختصرة بالعلاقة (2)

$$n_{org}=n_0-n_{aq}=C_0*V_0-C_{aq}*V_{aq}$$

$$V_0=V_{aq}=150 \text{ ml}$$

$$C_0=100\text{mg/L}$$

$$R= ((100*150) - (C_{aq}*150)) * 100 / (100*150)$$

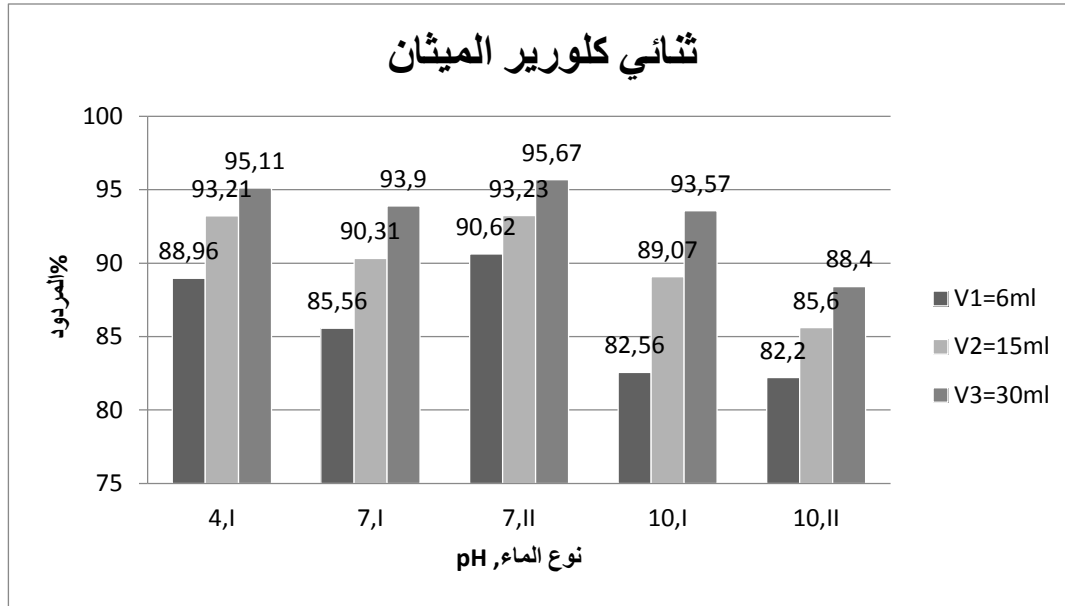
$$R=100-C_{aq} \quad \text{----- (2)}$$

والجداول (11,12,13,14) في الملحق صفحة 09 توضح نتائج الامتصاصية والمردودية.

### 3.1.3 مناقشة النتائج:

الهدف من عملنا هذا هو دراسة تغيرات قيم مردود استخلاص المركبات الفينولية من الماء بتغيير شروط العملية المتمثلة في المذيب (ثنائي كلوريد الميثان، الهكسان الحلقي، إيثر البترول، الكلوروفورم)، حجم المذيب (6، 15، 30 مل)، الأس الهيدروجيني (2، 4، 7، 10) الملوحة (ماء مقطر، ماء الحنفية).

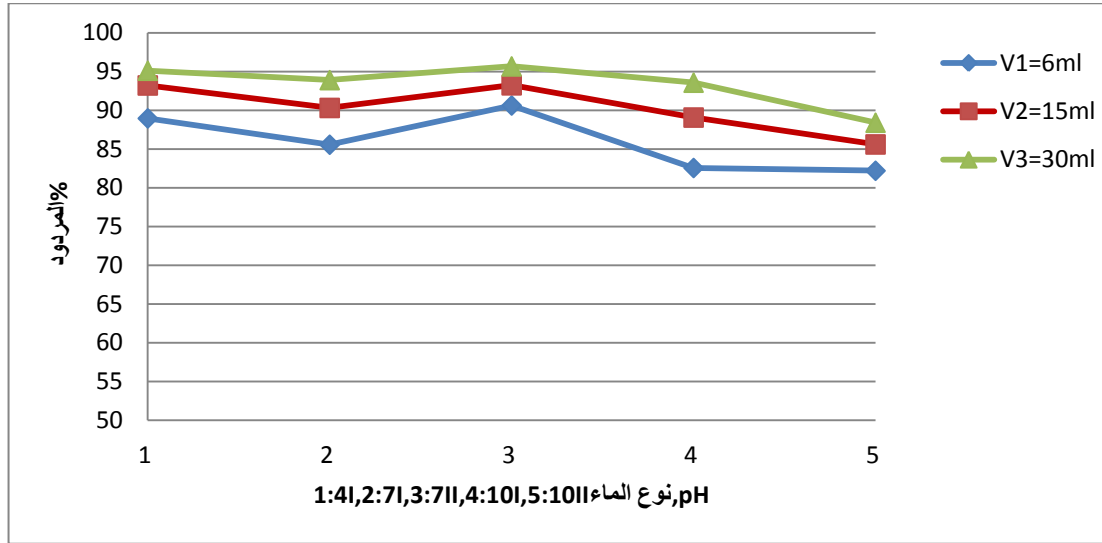
#### أولاً: ثنائي كلوريد الميثان



الشكل (12): تغيرات مردود استخلاص المركبات الفينولية من الماء بتغيير شروط التجربة باستخدام المذيب ثنائي كلوريد الميثان.

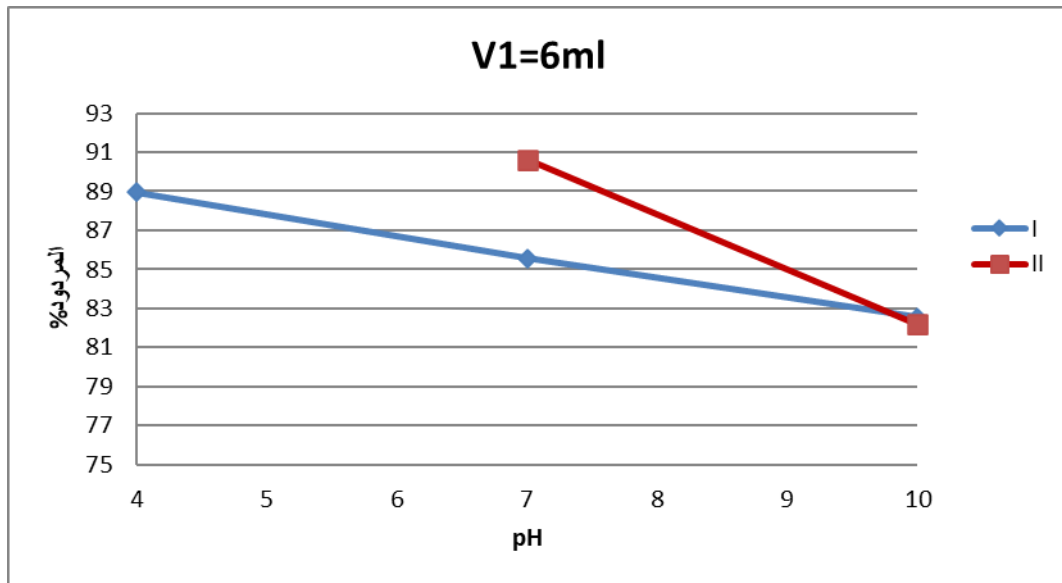
من خلال النتائج الموضحة في الشكل (12) والتي حصلنا عليها باستخدام ثنائي كلوريد الميثان كمذيب لاستخلاص المركبات الفينولية من الماء المحضر لاحظنا التالي:

- مردود الاستخلاص عالي يتراوح من 82.2 إلى 95.67 % . وأعلى قيمة سجلت كانت 95.67 % لعينات ماء الحنفية ذات الأس الهيدروجيني 7 والمستخلصة بحجم مذيب 30 مل. و 95.11% لعينات الماء المقطر ذات الأس الهيدروجيني 4 والمستخلصة بحجم المذيب 30 مل.
- كلما زاد حجم ثنائي كلوريد الميثان المستخدم في عملية الاستخلاص زادت قيمة المردود المتحصل عليه وقد لاحظنا ذلك بالنسبة لكل قيم الأس الهيدروجيني ولكل نوع من أنواع الماء المستخدم (الملوحة) الشكل (13).

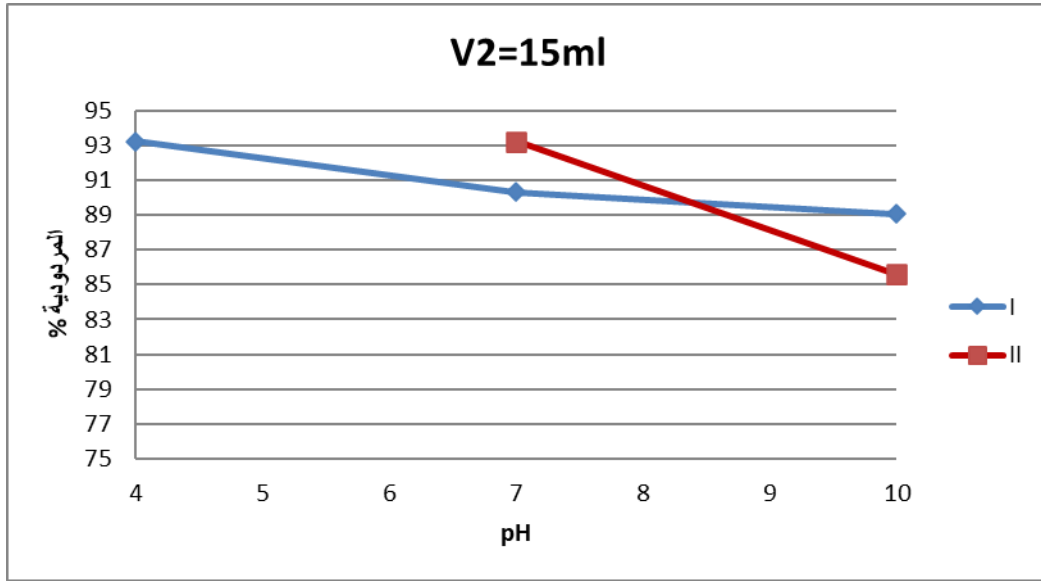


الشكل (13): تغير مردود الاستخلاص بتغير حجم مذيب (ثنائي كلوريد الميثان).

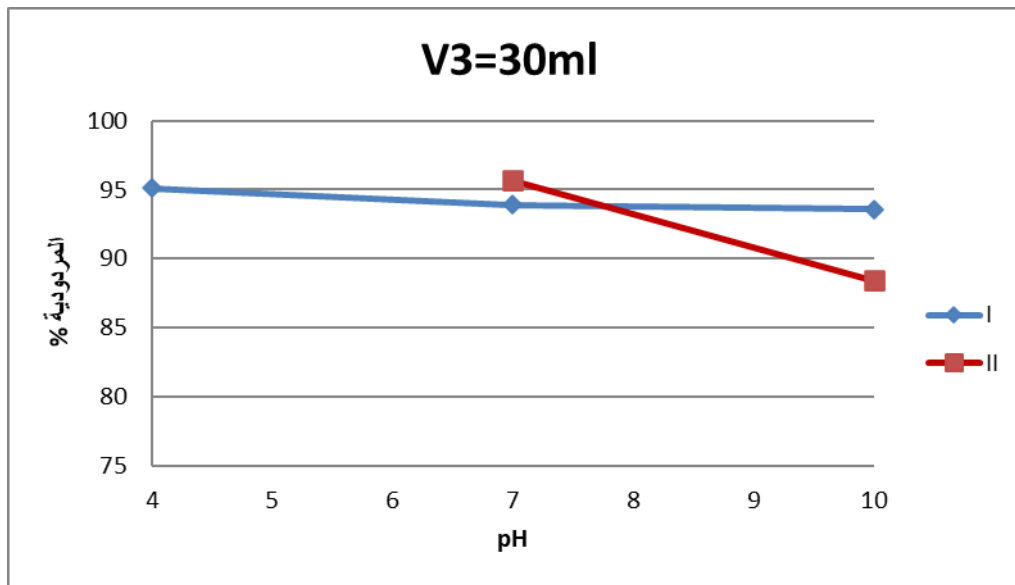
- لاحظنا تناقص قيمة مردود الاستخلاص مع زيادة قيمة الأس الهيدروجيني للوسط والعكس باستخدام نفس الحجم من المذيب ونفس نوعية الماء (الشكل 13)
- بالنسبة لتأثير الملوحة لاحظنا مردود لعينات ماء الحنفية أعلى عند القيمة 7 للأس الهيدروجيني وأقل عند القيمة 10



الشكل (14): تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 6 مل من المذيب.

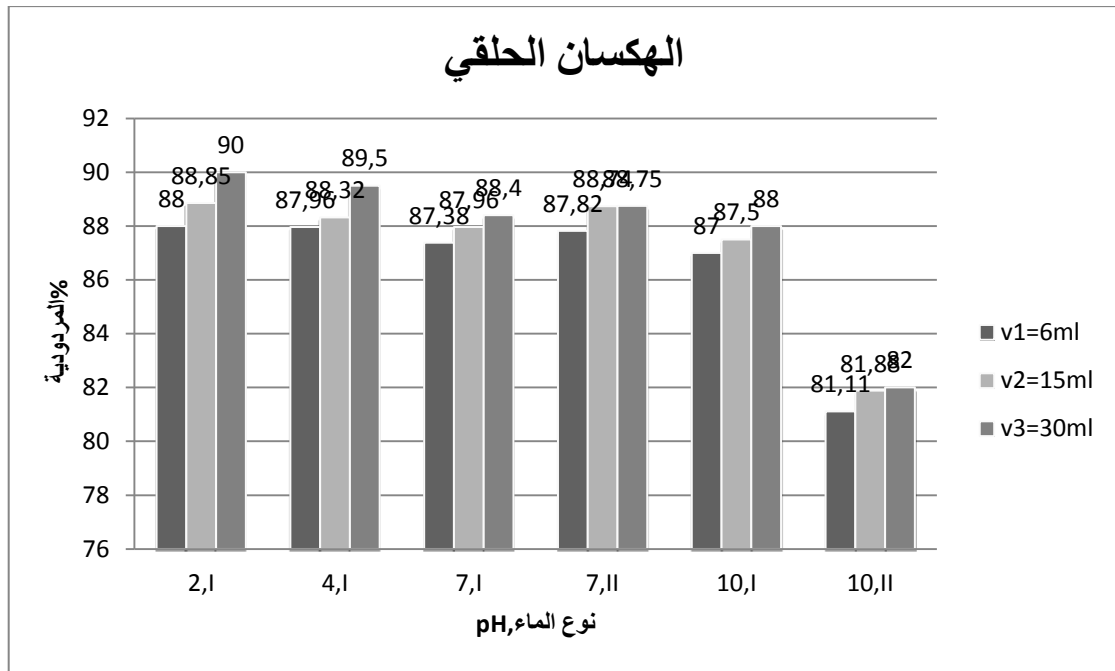


الشكل (15): تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 15 مل من المذيب.



الشكل (16): تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 30 مل من المذيب (ثنائي كلوريد الميثان).

ثانياً: الهكسان الحلقي

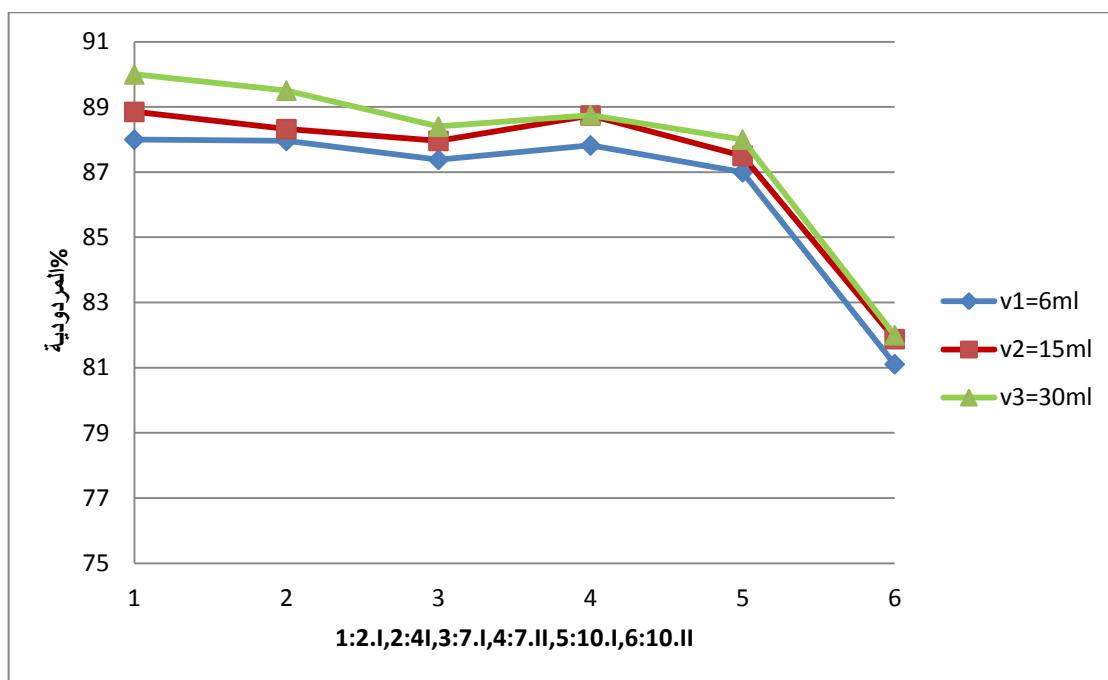


الشكل (17): تغيرات مردود استخلاص المركبات الفينولية من الماء بتغير شروط التجربة باستخدام المذيب الهكسان الحلقي.

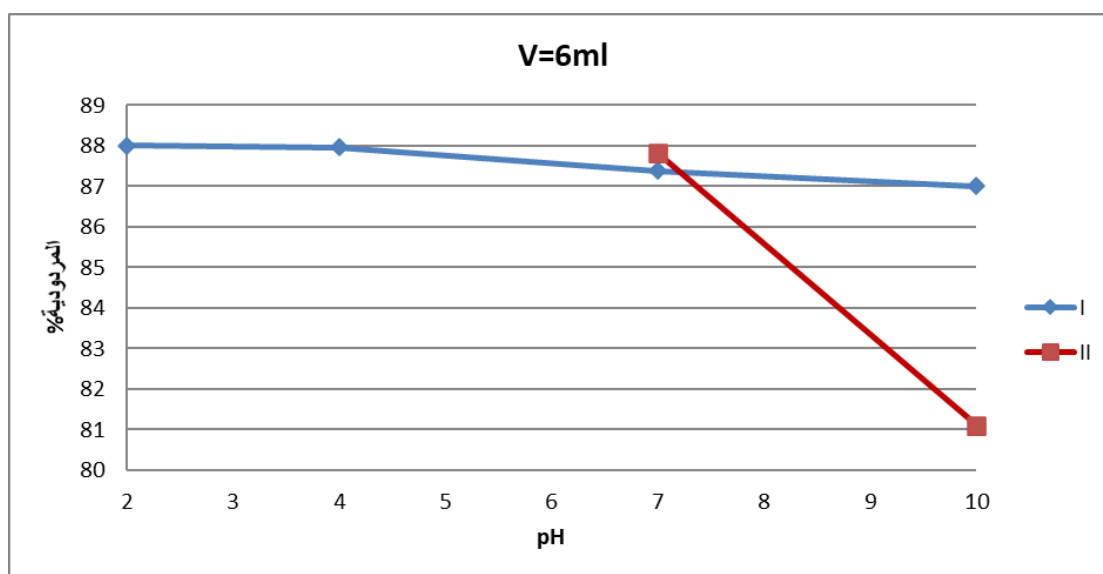
من خلال النتائج الموضحة في الشكل (17) والتي حصلنا عليها باستخدام الهكسان الحلقي كمذيب لاستخلاص المركبات الفينولية من الماء المحضر لاحظنا التالي:

- مردود الاستخلاص عالي يتراوح من 81.11 إلى 90 % . وأعلى قيمة سجلت كانت لعينات الماء المقطر ذات الأس الهيدروجيني 2 والمستخلصة بحجم مذيب 30 ملل و 88.75 بالنسبة لعينات ماء الحنفية ذات الأس الهيدروجيني 7. الملاحظ أن كل قيم المردود كانت متقاربة ولا يوجد إلا تغيرات طفيفة من تجربة إلى أخرى.

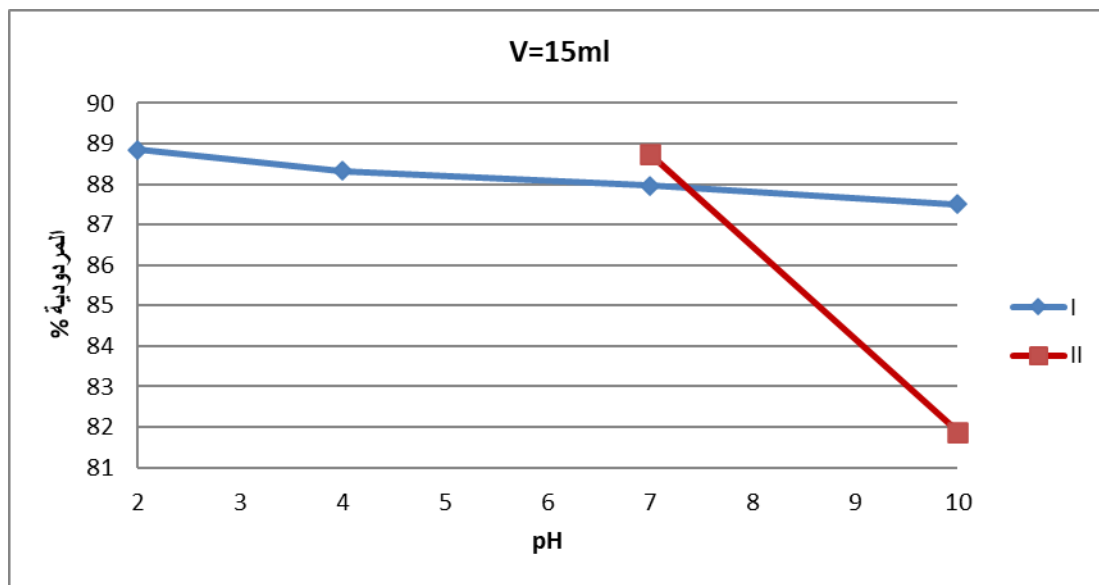
- كلما زاد حجم الهكسان الحلقي المستخدم في عملية الاستخلاص زادت قيمة المردود المتحصل عليه وقد لاحظنا ذلك بالنسبة لكل قيم الأس الهيدروجيني ولكل نوع من أنواع الماء المستخدم (الملوحة) الشكل (18).  
- لاحظنا تناقص قيمة مردود الاستخلاص مع زيادة قيمة الأس الهيدروجيني للوسط والعكس باستخدام نفس الحجم من المذيب ونفس نوعية الماء (الشكل 18).



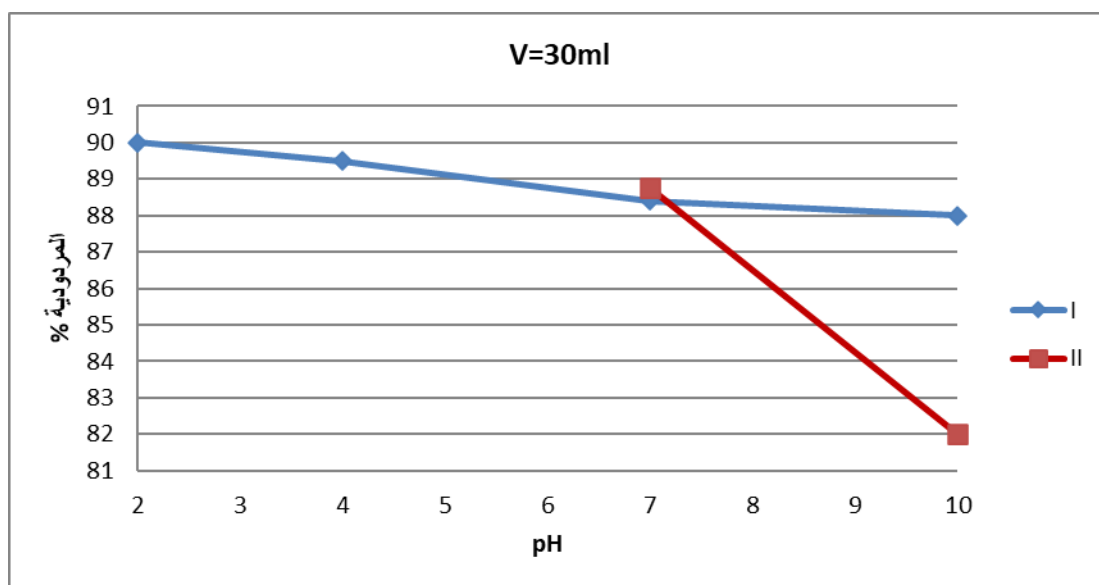
الشكل (18): تغير مردود الاستخلاص بتغير حجم مذيب (الهكسان الحلقي).



الشكل (19): تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 6 مل من المذيب (الهكسان الحلقي).

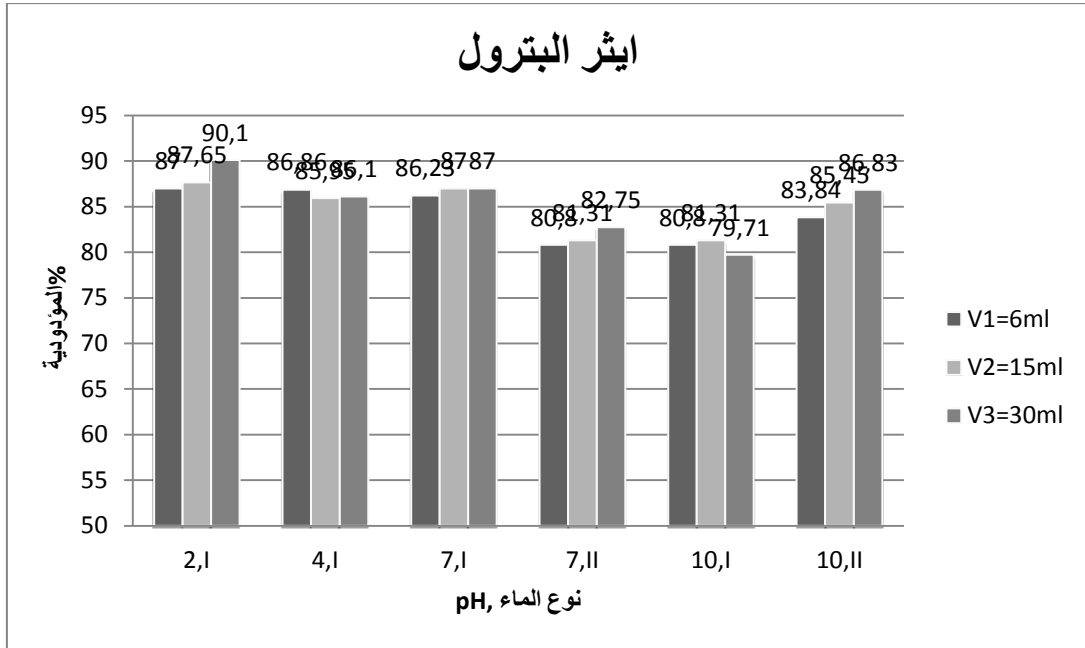


الشكل (20): تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 15 مل من المذيب (الهكسان الحلقي).



الشكل (21): تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 30 مل من المذيب (الهكسان الحلقي).

ثالثاً: أثير البترول



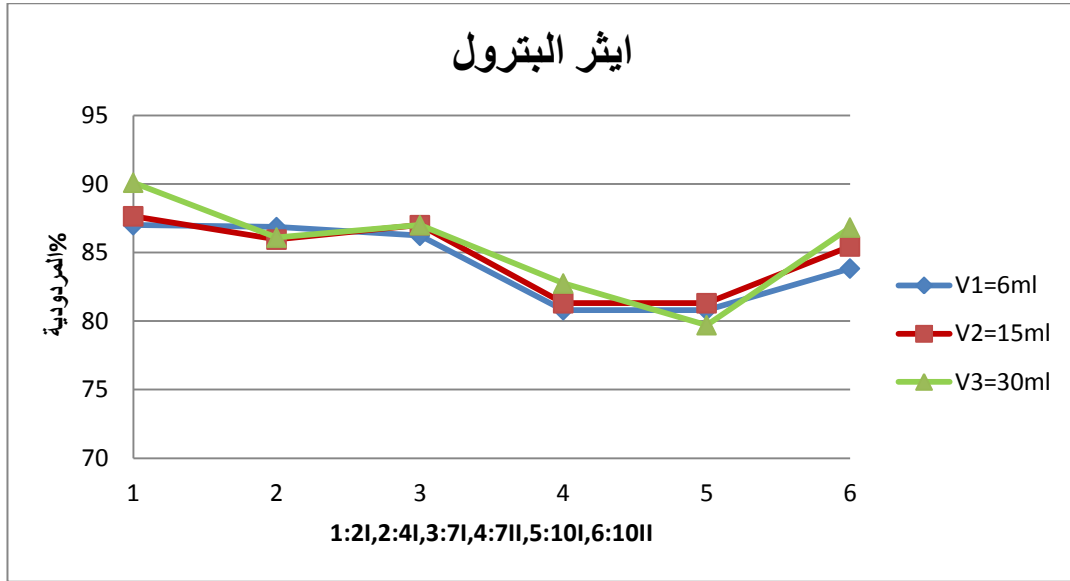
الشكل (22): تغيرات مردود استخلاص المركبات الفينولية من الماء بتغير شروط التجربة باستخدام المذيب أثير البترول.

من خلال النتائج الموضحة في الشكل (22) والتي حصلنا عليها باستخدام أثير البترول كمذيب لاستخلاص

المركبات الفينولية من الماء المحضر لاحظنا التالي:

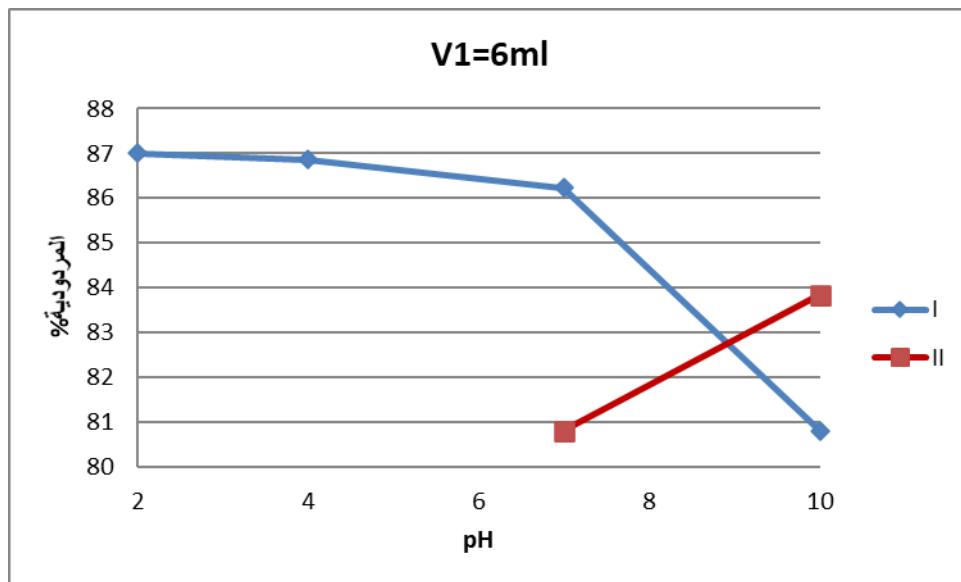
- مردود الاستخلاص عالي يتراوح من 79.71 إلى 90.1%. وأعلى قيمة سجلت كانت للعينات المحضرة بالماء المقطر ذات الأس الهيدروجيني 2 والمستخلصة بحجم مذيب 30 ملل أما بالنسبة لعينات ماء الحنفية فأعلى مردود كان 86.83% سجلت للعينات المستخلصة ب 30 ملل من المذيب للأس الهيدروجيني 10. الملاحظ أن كل قيم المردود كانت متقاربة ولا يوجد إلا تغيرات طفيفة من تجربة إلى أخرى.
- تأثير تغير الحجم لم يكن واضح بالنسبة لهذا المذيب حيث إن قيم المردود كانت متقاربة وقد لاحظنا ذلك بالنسبة لكل قيم الأس الهيدروجيني ولكل نوع من أنواع الماء المستخدم (الملوحة) الشكل (23).



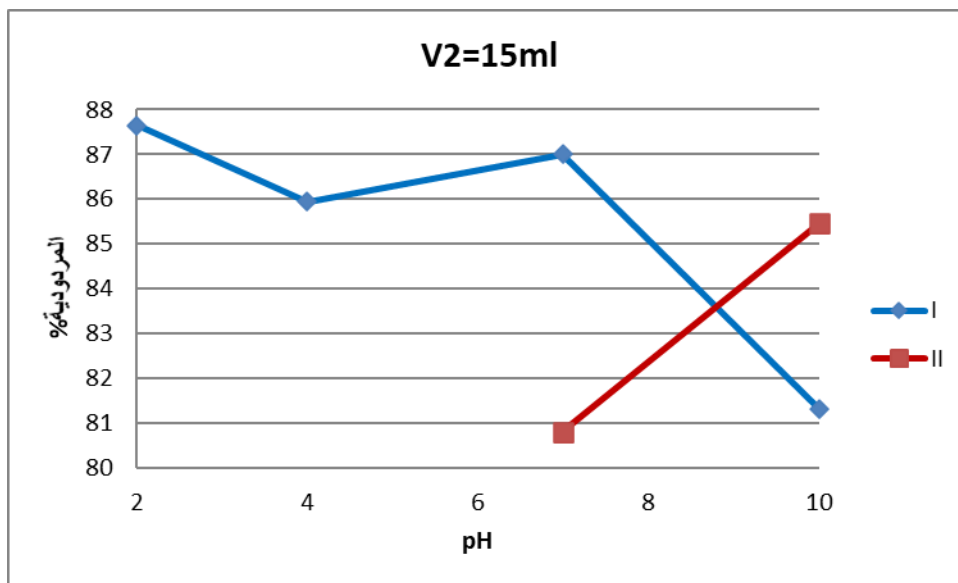


الشكل (23): تغير مردود الاستخلاص بتغير حجم مذيب (اثير البترول).

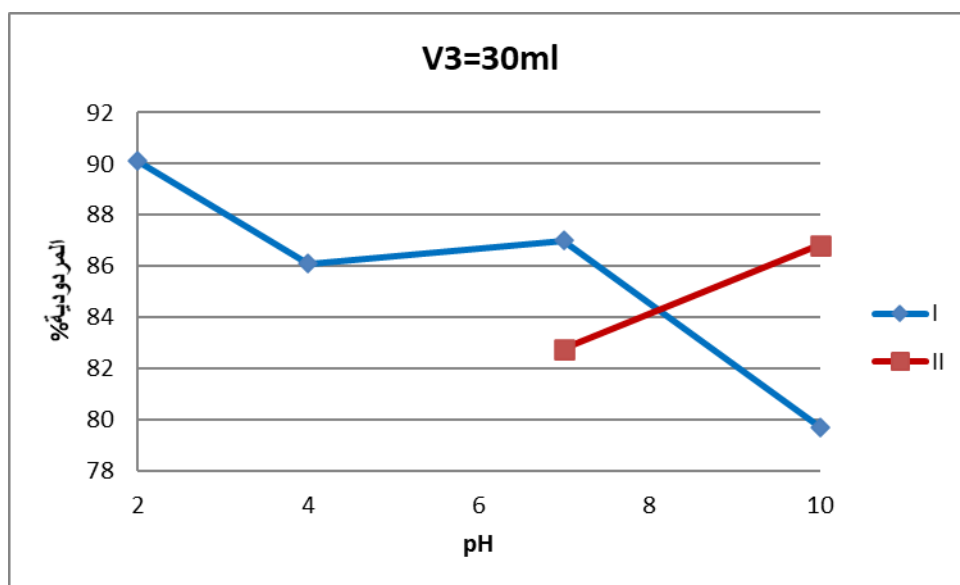
لاحظنا تناقص قيمة مردود الاستخلاص مع زيادة قيمة الأس الهيدروجيني للوسط والعكس باستخدام نفس الحجم من المذيب. أما بالنسبة للعينات المحضرة من ماء الحنفية فلاحظنا عكس ذلك تزايد قيمة المردود بزيادة الأس الهيدروجيني من 7 إلى 10 مع مختلف أحجام المذيب المستخدمة، لكن رغم ذلك فلا يمكننا الحكم لعدم توفر قيم أخرى للمردود مأخوذة لقيم الأس الهيدروجيني الأخرى (الشكل 24).



الشكل (24): تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 6 مل من المذيب (اثير البترول).

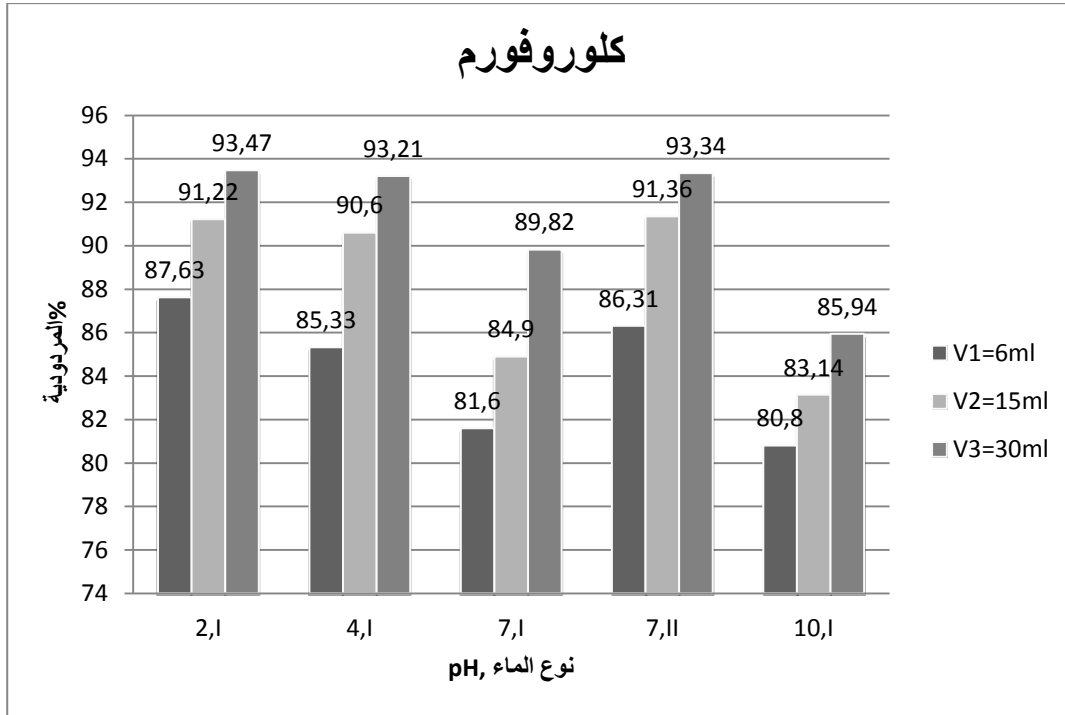


الشكل (25): تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 15 مل من المذيب (أثير البترول).



الشكل (26): تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 30 مل من المذيب (أثير البترول).

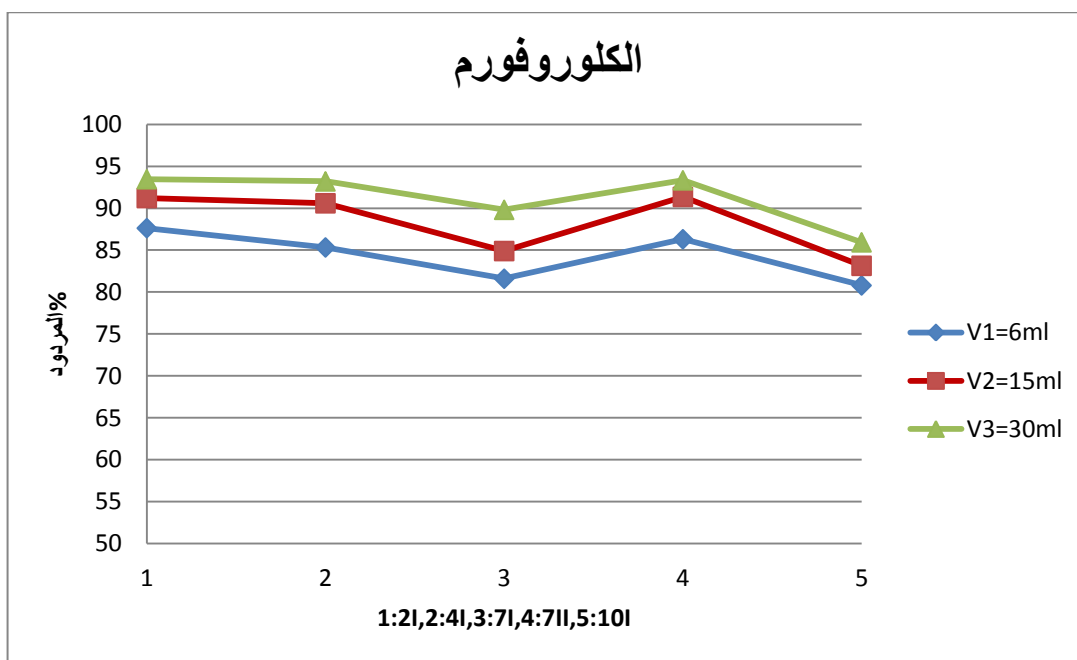
رابعاً: الكلوروفورم



الشكل (27): تغيرات مردود استخلاص المركبات الفينولية من الماء بتغير شروط التجربة باستخدام المذيب الكلوروفورم.

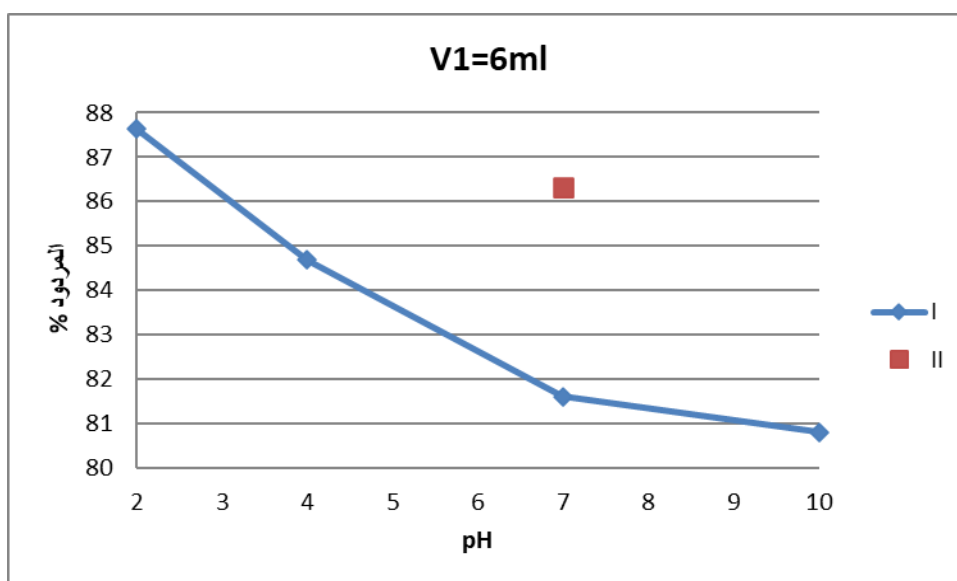
من خلال النتائج الموضحة في الشكل (27) والتي حصلنا عليها باستخدام الكلوروفورم كمذيب لاستخلاص المركبات الفينولية من الماء المحضر لاحظنا التالي:

- مردود الاستخلاص عالي يتراوح من 80.8 إلى 93.47 % وأعلى قيمة سجلت كانت لعينات الماء المقطر ذات الأس الهيدروجيني 2 والمستخلصة بحجم مذيب 30 ملل. و 93.34% سجلت للعينة المحضرة من ماء الحنفية ذات الأس الهيدروجيني 7.
- كلما زاد حجم الكلوروفورم المستخدم في عملية الاستخلاص زادت قيمة المردود المتحصل عليه وقد لاحظنا ذلك بالنسبة لكل قيم الأس الهيدروجيني ولكل نوع من أنواع الماء المستخدم (الملوحة) الشكل (28).

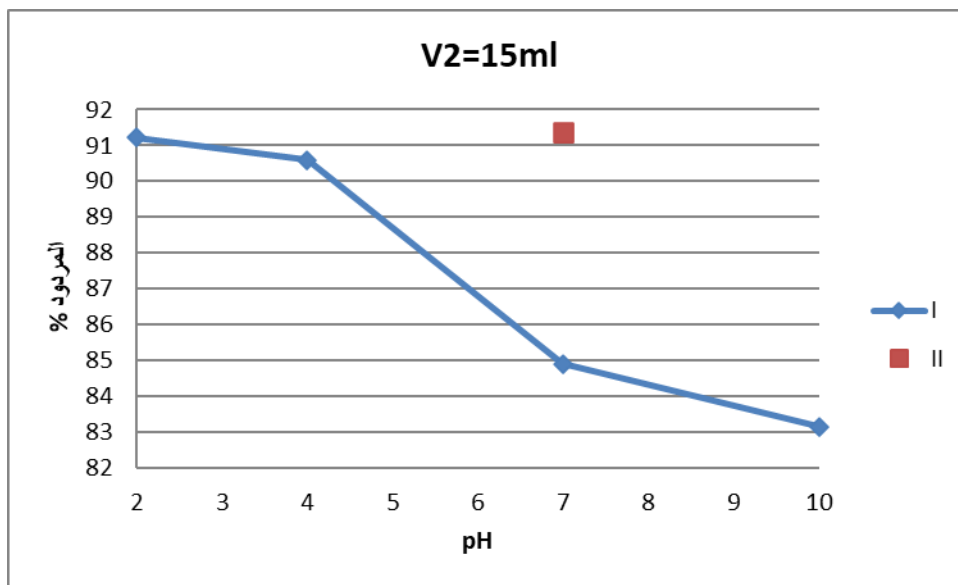


الشكل (28): تغير مردود الاستخلاص بتغير حجم مذيب (الكلوروفورم).

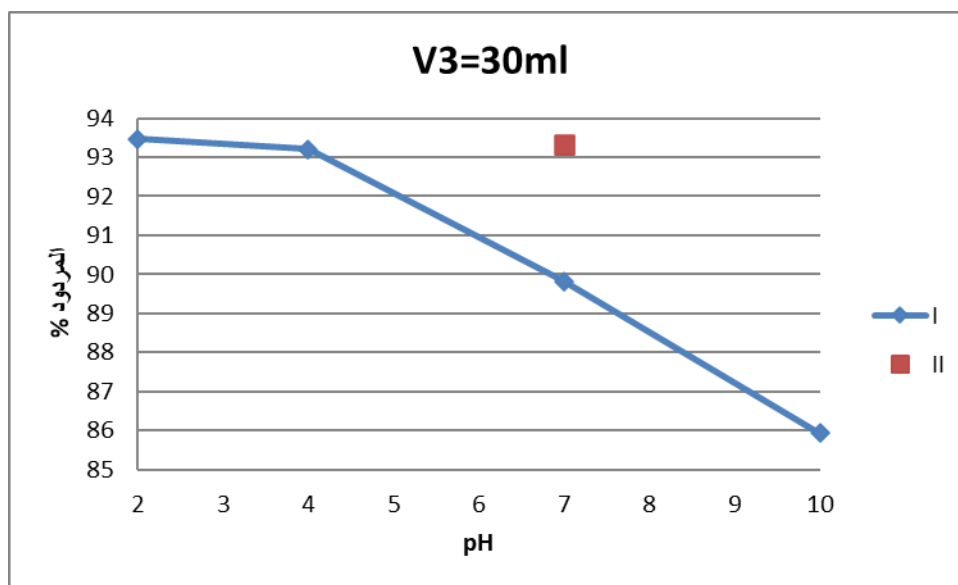
- لاحظنا تناقص قيمة مردود الاستخلاص مع زيادة قيمة الأس الهيدروجيني للوسط والعكس باستخدام نفس الحجم من المذيب ونفس نوعية الماء، بالنسبة للأس الهيدروجيني 2 و 4 لاحظنا تقارب كبير بين قيم المردود بالنسبة لكل حجم مستخدم من المذيب. (الشكل 28)
- بالنسبة لتأثير الملوحة لاحظنا زيادة قيم المردود مع ماء الحنفية للعينات ذات الأس الهيدروجيني 7 ولكن لا يمكننا تعميم ذلك بسبب نقص النتائج بالنسبة لأسس الهيدروجين الأخرى.



الشكل (29): تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 6 مل من المذيب (كلوروفورم).



الشكل (30): تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 15 مل من المذيب (كلوروفورم).



الشكل (31): تغير مردود الاستخلاص بدلالة تغيرات الأس الهيدروجيني عند حجم 30 مل من المذيب (كلوروفورم).

### الاستنتاج العام:

يمكننا تلخيص كل النتائج المتحصل عليها في الجدول التالي:

الجدول (08): نتائج دراسة تأثير تغيرات قيم بعض العوامل المؤثرة على الاستخلاص على قيم المردود.

النتائج المذيب	اعلي مردود	مجال تغير المردود	تأثير الحجم	تأثير pH	تأثير الملوحة	عامة
ثنائي كلوريد الميثان	I304-95.11 II307-95.67	95.67-82.2	V ↙ R ↙	I : pH↑ ↘ II : pH↑ ↘	pH=7 I>II pH=10 I<II	-
الهكسان الحلقي	I302-90 II307-88.75	90-81.11	V ↙ R ↗	I : pH↑ ↘ II : pH↑ ↘	pH=7 I<II pH=10 I>II	تقارب القيم
أيثر البترول	I302-90.12 II3010-86.83	90.1-79.71	غير واضح	I : pH↑ ↘ II : pH↑ ↘	pH=7 I>II pH=10 I<II	-
الكلوروفورم	I302-90 II307-93.34	93.47-80.8	V ↙ R ↙	I : pH↑ ↘	pH=7 I<II	تقارب القيم بين الأس الهيدروجيني 2 و 4

أظهرت النتائج المتوصل إليها وهذا من خلال تحليلنا لها أن:

- ✓ أفضل وأحسن مردود بلغ 95.67% مسجلة للعينات المحضرة بماء الحنفية ذات الأس الهيدروجيني pH=7 المستخلصة بحجم من المذيب ثنائي كلوريد الميثان يساوي 30 ملل وبلية 95.11% مسجلة لعينات الماء

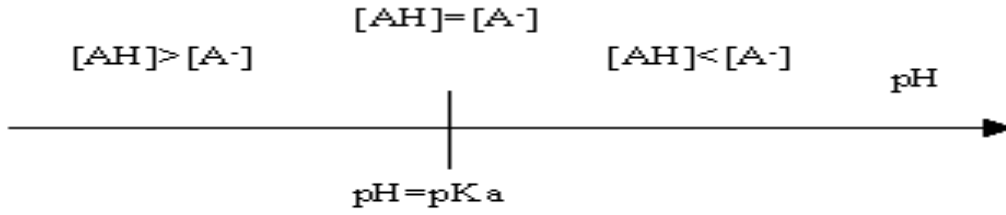
- المقطر ذات الأس الهيدروجيني 4 = pH والمستخلصة بنفس الحجم من المذيب). مع العلم أن بالنسبة لهذا المذيب كانت هذه اقل قيم للأس الهيدروجيني المستخدمة)
- ✓ أعلى قيم المردود بالنسبة لكل مذيب سجلناها لعينات الماء المقطر ذات الأس الهيدروجيني 2 = pH (أو لأقل قيمة للأس الهيدروجيني المستخدمة) والمستخلصة بحجم من المذيب يقدر ب 30 مل لان المركبات الفينولية في هذا الوسط تأخذ الشكل الجزئي. ولا يمكننا المقارنة بنتائج ماء الحنفية لنقصها.
- ✓ ترتيب المذيبات حسب قيم مردود الاستخلاص:

ثنائي كلوريد الميثان < كلوروفورم < الهكسان الحلقي < إيثر البترول.

$$R_{\text{Ether Petroleum}} < R_{\text{n-hexane}} < R_{\text{TCM}} < R_{\text{DCM}}$$

ويظهر لنا بوضوح أن هذا الترتيب هو نفسه ترتيب القطبية لهذه المذيبات، نستطيع من هذا أن نستنتج انه كلما زادت قطبية المذيب زاد مردود الاستخلاص يعود هذا إلى أن المركبات الفينولية قطبية واعتمادا على خاصية الشبيه يذيب الشبيه فإن جزيئاتها تميل إلى الذوبان في المركبات القطبية.

- ✓ نتائج تغيير حجم المذيب والتي تم استخدام ثلاث أحجام 6- 15- 30 مل أظهرت بوضوح أن مردود الاستخلاص يزداد بزيادة حجم المذيب ووصل ذروته عند 30 مل، ويعود هذا لزيادة النفاذ لجزيئات المذيب حول الفينولات، مما يجعلنا نتوقع انه ربما لو أخذنا حجم أكبر لحصلنا على قيم للمردود أعلى قد تصل إلى 100 % بالنسبة لبعض المذيبات (وهذا قد تعذر علينا عدم إكمال العمل بسبب الظروف الراهنة). استثناءا بالنسبة للمذيب إيثر البترول لم يظهر لنا تأثير تغيير الحجم بوضوح نفس ذلك أنه قد يكون هذا المردود هو أقصى ما يمكننا الحصول عليه حتى مع تغيير وزيادة الحجم.
- ✓ أظهرت نتائج تغيير درجة الحموضة التي أجريت الدراسة عند الوسط القاعدي (10 = pH) والمعتدل (7 = pH) والوسط الحمضي (4 = pH) وشديد الحموضة (2 = pH) تأثيرا واضحا خاصة بالنسبة لعينات الماء المقطر حيث أن المردود كان يتناقص بزيادة قيم الأس الهيدروجيني، لان الفينول يأخذ الشكل الأيوني. وأحسن قيم المردود تحصلنا عليها لقيم الأس الهيدروجيني 2 و 4 (حيث كانت القيمة الأقل المستخدمة لنفس التجربة). ونعلل ذلك بالمخطط التالي الذي يوضح كيف أن الجزيئة في الوسط الذي اسه الهيدروجيني اقل من أس ثابت حموضته يكون شكله الجزئي غالب على شكله الأيوني وبالتالي يسهل استخلاصه بمذيب عضوي والعكس في حالة الأس الهيدروجيني الأكبر من أس حموضته حيث يكون شكله الغالب هو الشكل الأيوني [40]:



الشكل (32): الأشكال التي تأخذها الجزيئة حسب تغيرات الأس الهيدروجيني.

✓ نتائج الملوحة (الناقلية) والتي حددها ب 3 درجات، ولكن لم يتسنى لنا إلا استعمال درجتين فقط والتي مثلناها بالماء المقطر، وماء الحنفية لم تكن واضحة لدرجة الحكم عليها وذلك بسبب عدم كفايتها. لكنها أظهرت قيم للمردود أعلى من العينات المحضرة بالماء المقطر يمكننا إرجاع ذلك إلى أن وجود الأملاح في الوسط قد يساعد على الفصل الجيد للطورين المائي والعضوي مما يزيد من مردود الاستخلاص.

### 2.3 نتائج التحليل الكيفي

نظراً للظروف الحالية التي تمر بها البلاد والعالم بأكمله والتي كانت بمثابة عائق أمام بحثنا واستكمالنا، وبالتالي نحن لم يتسنى لنا إكمال هذا الجزء. وأيضاً إكمال مايلي:

- ❖ عامل الملوحة: عينة مياه الحنفية وعينة ماء المقطر + ملح.
- ❖ تطبيق النتائج على العينة الحقيقية (مياه صناعية).



خلاصة عامة

## خلاصة عامة:

من المشاكل البيئية المطروحة في مدينة ورقلة، هي تلوث المياه بمواد كيميائية مختلفة، نتيجة زيادة للنشاط الصناعي، و رمي المخلفات مباشرة في قنوات الصرف الصحي بدون معالجة. و نظرا لاحتواء هذه المدينة لمحطات تصفية عادية فقط، فلا يمكنها التعامل مع هذا النوع من المواد.

أكدت دراسات سابقة في هذا المجال، احتواء مياه عدة مصبات لنقاط نشاطات صناعية، في مدينة ورقلة، على تراكيز عالية تجاوزت قيم المعايير الدولية والوطنية للمركبات الفينولية.

مساهمة منا في هذا المجال، تمكنا في هذا العمل من إعداد بروتوكول تقريبي وغير نهائي، يمكن الاعتماد عليه في عملية استخلاص المركبات الفينولية من المياه الصناعية، حيث اقتصرت الدراسة على العمل المخبري ولم نستطيع التطبيق ميدانيا على عينات مياه صناعية حقيقية.

أجريت الدراسة على عينة مياه محضرة مخبريا وهي عبارة عن خليط مكون من أربع مركبات فينولية (الفينول، اورثو-نيتروفينول، 2,4-ثنائي نيتروفينول، بارانيتروفينول). اختبرنا مجموعة من العوامل المؤثرة على عملية الاستخلاص (المذيب، حجم المذيب، الأس الهيدروجيني والملوحة)، فتحصلنا على أفضل مردود يساوي 95.67% لعينة ماء الحنفية عند  $pH=7$  ، ومردود يساوي 95.11% لعينة ماء المقطر عند  $pH=4$ .

دراسة واختبار أحسن الظروف للعوامل المذكورة لعملية استخلاص سائل\_سائل أعطت النتائج التالية:

- ✓ ثنائي كلوريد ميثان هو أفضل مذيب لاستخلاص المركبات الفينولية من الماء (حسب قيم المردود).
- ✓ كلما زاد حجم المذيب الاستخلاص، زادت قيم المردود إلى غاية الحجم 30 ملل.
- ✓ كلما زادت الحموضة، زادت قيم المردود باتجاه قيم للأس الهيدروجيني اقل من أس ثابت التآين.
- ✓ أعطت مياه الحنفية نتائج لمردود الاستخلاص أحسن من الماء المقطر (يجب استكمال هذا الجانب من العمل للتأكد من تأثير الملوحة على مردود الاستخلاص)

حسب النتائج المتوصل لها، يمكن لنا أن نتخذ المذيب ديكلوروميثان كأحسن مذيب واستعماله في التطبيق على العينة الحقيقية، أي عينة المياه الصناعية (استخلاص سائل-سائل).

نظراً للظروف التي كانت عائق أمام عملنا وبحثنا، نأمل ونطمح ان يتم إكمال هذه الدراسة مستقبلا للوصول إلى نتائج استخلاص أفضل، وهذه بعض من توصياتنا:

1/ إجراء تجارب مع مذيبات أخرى.

2/ استخدام حجم للمذيبات أكبر من 30 ملل حتى الحصول على القيمة الاعظمية للمردود.

3/ استكمال دراسة تأثير الملوحة على قيم المردود مع مياه الحنفية والمياه المملحة.

4/ القيام بالتحليل الكيفي لمعرفة أنواع الفينولات المستخلصة.

5/ الخروج ببروتوكول نهائي وتطبيقه على عينات حقيقية.

6/ انجاز بروتوكولات أخرى على مجموعة أخرى من المركبات العضوية (العطرية).

#### **ملاحظة:**

تبقى هذه النتائج تقريبية وهذا نتيجة تعذر القيام بتجارب أخرى بسبب الظروف الصحية الراهنة (وباء كوفيد 19).

# المراجع

## قائمة المراجع

1. المراجع العربية:
  - [10]ع،كمرشوي، استعمال كربون نشط محضر من مشتقات نخيل التمر (نواة ثمرة دقلة نور) في معالجة المياه المستعملة الحضرية، دراسة مقارنة، مذكرة دكتوراة، جامعة ورقلة، ص7، 2017.
  - [16] جورجى نسيم ماهر، تحليل و تقويم جودة المياه ، دار نشأة المعارف جلال حزي و شركاءه ص 120، 2007.
  - [17] الشرابي نجم الدين، هابيل منير، أبوليدة زياد، أساسيات الأحياء الدقيقة الجزء العملي المطبعة الجديدة بدمشق، سوريا، ص 71\_72، 1987.
  - [18] نصر الحايك، تلوث المياه و تنقيتها، الطبعة الثالثة ، ديوان المطبوعات الجامعية، ص 126-31-1989،6.
  - [24] أبو سعد م.نجيب ابراهيم ، التلوث البيئي و دور الكائنات الدقيقة ايجابيا و سلبيا دار الفكر العربي\_القاهرة ، ص03، 2011.
  - [25] السعدي حسين علي، علم البيئة، دار اليازوري العلمية عمان الأردن، ص311، 2002.
  - [46] الكيماوي بلال عبد الوهاب الرفاعي، الاشعة فوق البنفسجية، دمشق، سوريا.
  - [48] فانتن شومان، طرق الفصل الجزء النظري، جامعة الشام الخاصة، 2020.
  - [49] مبادئ الكروماتوغرافيا، pdf، 2020/05/11، 14:16.
  - [50] طرق الفصل الكيمائي الكروماتوغرافيا ، طرق التحليل الطيفي pdf، 2020/04/29، 01:25.
  - [52] دكتور عبد الله محمود أبو الكباش، الكيمياء التحليلية المفاهيم الأساسية في التحليل التقليدي والآلي، ط1، العبيكان الرياض، السعودية، 289ص، 2012.

- [1] H. MESSROUK, M. HADJ MAHAMMED, Y. TOUIL A. AMRANE, **Physico-chemical Characterization of Industrial Effluents from The Town of Ouargla (South East Algeria), France, 9p, 2014.**
- [2] H. MESSROUK, Y. TOUIL et M. HADJ MAHAMMED, **Analyse quantitative des composés phénoliques dans les effluents industriels de la ville de Ouargla, Algérie, Vol. 4, N° 2, Novembre 2012.**
- [3] BLIEFERT C et PERRAUD R, **Chimie de l'environnement Air, Eau, Sols, Déchets. Edition De Boeck université Bruxelles, Belgique, 2001.**
- [4] BAUMONT S., CAMARD J.P., LEFRANC A et FRANCONI A., **Réutilisation des eaux usées épurées : risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. Rapport ORS (Observatoire régional de santé d'Ile-de-France), France, 2004.**
- [5] TARDAT, M.H., **Chimie des eaux. Première, le griffon d'argile inc, canada, 537p, 1992.**
- [6] THOMAS, **Météorologie des eaux résiduaires, Tec et Doc, Ed Lavoisier, Cedeboc, 135-1 p, 1955.**
- [7] SATIN, M. ; SELMI, B., **Guide technique de l'assainissement, Evacuation des eaux usées et pluviales conception et composant des réseaux, épuration des eaux et protection de l'environnement, exploitation et gestion des systèmes d'assainissement, ISBN 2-281-1152-0, Edition le moniteur, Paris, p75-86, 1995.**
- [8] GOMELLA C et GUERREE H, **Le traitement des eaux publiques, industrielles et privées. Edition 2, Eyrolles, Paris, France, 262p, 1978.**
- [9] RODRIGUEZ-GARCIA A. **Etude de la congélation comme technique de traitement des eaux, applications spécifiques, Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Toulouse, Université de Toulouse, France, 2004.**
- [11] F. TARMOUL **Determination de la pollution résiduelle d'une station d'épuration par lagunage naturel "cas de la lagune de béni-messous" Institut des Sciences de la Mer et de l'Amenagement du Littoral – DEUA, 2007.**
- [12] BOUAZIZ .KARIME, I. **Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse, 2014.**
- [13] C. AYRAL, **Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, Thèse de doctorat, L'Institut National Polytechnique de Toulouse, L'université de Toulouse, France, 2009.**
- [14] ANTOINE MONTIEL, **Contrôle de la pollution de l'eau, Paris. (SAGEP)**
- [15] LANGEVIN, J ; Lefèvre, R ; Toutant, C., **Histoires d'eaux tout ce qu'il faut savoir sur l'eau et l'hygiène publique. Editions berger, Montréal. ISBN 2-9214116-13-1, pp157-159, 1997.**
- [19] Göksel Akcin et all, **CHARACTERISTIC, ANALYTIC AND SAMPLING OF WASTEWATER, 02/02/2013.**
- [20] REJSEK FRANCK, **Analyse des eaux aspects réglementaires et techniques, CRDP d'Aquitaine pp 125-255, 2002.**
- [21] RAMADE FRANÇOIS, **éléments d'écologie (écologie appliquée) Mcgraw- Hill, Paris, p372, 1982.**

- [22] RODIER JEAN, L'analyse De L'eau (chimie, physico-chimie, microbiologie, biologie, interprétation des résultats) DUNOD paris, 8e édition, pp36-63-745-809, 1996.
- [23] PENG, X. LUO, and al, Rapid detection of shigella species in environnemental sewage by in immuncapture PCR with universal primers. Journal of applied microbiology 68 : pp2580-2583, 2000.
- [26] RAMADE FRANÇOIS, éléments d'écologie (écologie appliquée) Mcgraw- Hill , Paris, France, p372, 1982.
- [27] M. BOUZIANI, l'eau de la pénurie aux maladies, Edition IBN Khaldoun, Telmcen, Algérie, P 247-249, 2000.
- [28] ] THEVENOT, Master SGE Module Eau (34U3), Centre d'Enseignement et de la recherche Eau Ville Environnement, Université de paris, France, 2005.
- [29] J. LESAVRE, Rapport, Agence de l'eau Seine-Normandie
- [30] JEAN \_CLAUDE Amirad Les risques chimiques environnementaux Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes, édition2, Tac&doc Paris, France, 2011.
- [31] EMILIAN.K., Traitement de pollution industrielle (Eau, Air, déchets, sol, boues), édition2, ed. Dunod, 576p, 2009.
- [32] A. DOUADI, Contribution à l'analyse qualitative et quantitative de quelques polluants organiques dans les eaux usées de la région de Ouargla, Mémoire de magister, Université de Ouargla, 2002.
- [33] J. F. BIERNAT, B. MAKUCH, Polish Journal of Environmental Studies Vol 9, No 2, p71-75, 2000.
- [34] ZAWLOTZK, E., Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, thèse de doctorat, Université de Marne- La- Vallée 2004.
- [35] C. MAHUGO-SANTANA, Z. SOSA-FERRERA, E. TORRES-PADRON, J. JUAN, S. RODRIGUEZ, Molécules, 14, doi :10.3390/molecules14010298, 2009.
- [36] M. BISSON, R. DIDERICH, G. LACROIX, J. LEFEVRE, S. LEVEQUE, H. MAGAUD, C. VILLEY, Phenol, INERIS– Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques-DRC-01-25590-01DR021.docVersion N°2-1, 2005.
- [37] M. BISSON, S. JOACHIM, G. LACROIX, S. LEVEQUE, J. LEFEVRE, L. MALLERET, D. OBERSON, M-P. Strub, 2,4,6-Trichlorophénol, INERIS– Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques -DRC-01-25590 01DR034.docVersion1, 02/06/2005.
- [38] J-M. BRIGNON, Pentachlorophenol, I N E R I S - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France- INERIS –DRC-MECO Version N°1 ,10/05/2005.
- [39] 2,4-Dichlorophénol Safe handling guide, Dow AgroSciences,2000.
- [40] H.MESSROUK, Contribution à l'évaluation et au traitement des eaux usées dans la region de Ouargla, cas des compose phénoliques,Mémoire de magister, Université de Ouargla,2011.
- [41] Leybros, J., Extraction solide-liquide, Aspets théorique, technique de l'ingénieur (traité génie de procédé), J2780, 10/12/1984.
- [42] OUTIL, N., Etude Expérimentale et modélisation d'une colonne d'extraction, thèse de doctorat en science en génie des procédés, Université de Saïda, 2008.
- [43] MESSIKH, N., Application des réseaux de neurones pour prédire le rendement de l'extraction liquide-liquide du phénol, thèse de doctorat en génie des procédés, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2008.

- [44] A. ZAFRA, M.J.B. JUAREZ, R. BLANC, A. NAVALON, J. GONZALEZ, J.L. VILCHEZV, Determination of polyphenolic compounds in wastewater olive oil by gas chromatography-mass spectrometry, *Talanta* 213-218, 6p, 07/02/2005.
- [45] ELBOUGHDIRI NOUREDDINE, HANNACHI AHMED, JAMOUSI BASSEM, ROMDHANE Mehrez, ABDERRABA Abdelmanaf, WALTER Furst, Optimisation des conditions d'extraction du résorcinol, d'hydroquinone et de pyrocathécol, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, N98, Paris, France, 6p, 2009.
- [47] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Détermination des composés phénoliques (indice phénol), méthode colorimétrique automatisée avec l' amino-4-antipyrine. MA. 404 – I. Phé. 2.2, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition, -02-03, p12, 2009.
- [51] <https://apps.who.int/iphint/pdf/b/7.1.14.4.1.14.4-High-performance-liquid-chromatography.pdf> , 11/05/2020, 13 :55.
- [53] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1297957006800324/first-page-pdf>, 11/05/2020, 10 :28.
- [54] HERIZO SAMBEMANA SAMBEMANA, Adaptation d'un nez électronique pour le contrôle de la concentration et de l'humidité d'une atmosphère chargée en huile essentielle destinée à un effet thérapeutique médical, thèse de doctorat, l'Université de Lorraine, France, 204p, 2012



الملاحق

أ. تحضير المحاليل

1. بالنسبة لحمض الكبريت  $H_2SO_4$ :

التركيز = 9 عياري

الحجم = 500 مل

- اخذنا حجما قدره 125 مل من حمض الكبريت المركز ووضعناه في حوجلة عيارية ذات 500 مل
- أكملنا بالماء المقطر الى خط العيار



الشكل (33): صورة توضح محلول حمض الكبريت  $H_2SO_4$  9 عياري

2. بالنسبة لمحلول هيدروكسيد الصوديوم:

التركيز = 10 عياري

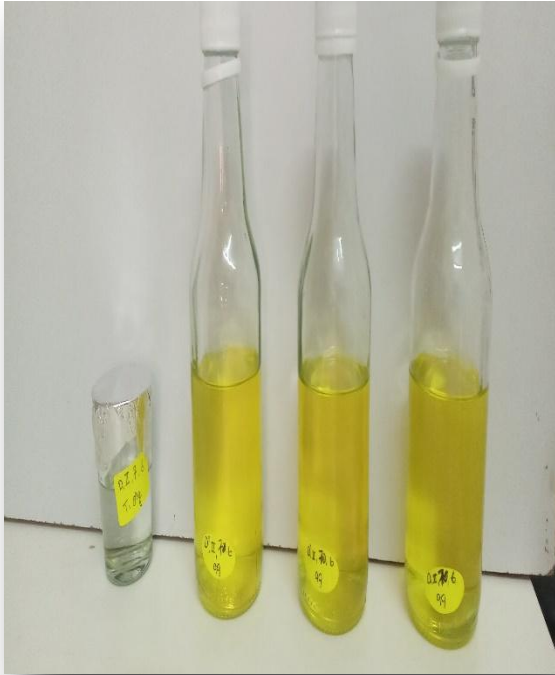
الحجم = 100 مل

- وزنا كتلة من NaOH قدرها 40 غ
  - تمت اذابتها في قليل من الماء المقطر
- سكبنا المحلول في حوجلة ذات 100 مل وأكملنا بالماء المقطر الى خط العيار



الشكل (34): صورة توضح محلول هيدروكسيد الصوديوم 10 عياري

3. الصور ادناه توضح اجراء الاستخلاص (عملية الفصل) وطريقة حفظ الاطوار:



الشكل (36): صورة توضح حفظ الطورين المائي

والعضوي المفصولين



الشكل (35): صورة توضح عملية الفصل

ب. عملية المعايرة

(1) المحاليل والمواد المحضرة لاستعمالها في المعايرة:

يبين الجدول (09) الموالى المحاليل المستخدمة في المعايرة لتحديد مؤشر الفينول:

المواد والمحاليل المستخدمة	طريقة التحضير
محلول موقى pH=9.5	كلوريد الامونيوم مضاعف تترات الصوديوم والبوتاسيوم هيدروكسيد الامونيوم (d=0.92) ماء المقطر
محلول امينو_4_ اونتبييرين	امينو_4_ اونتبييرين ماء مقطر
محلول الفري سيانير البوتاسيوم 80 غ/ل	فري سيانير البوتاسيوم ماء المقطر
محلول مركب الفينول 1 غ/ل	الفينول الماء المقطر



الشكل (37): صورة توضح المحاليل المحضرة لعملية منحنى معايرة المحلول القياسي الفينول

(1) طريقة التحليل:

أولاً: تحضير المحلول القياسي (منحنى معايرة الفينول):

✓ نأخذ كتلة  $m=1g$  من الفينول نذوبها في  $V=1L$  من الماء المقطر.

✓ نحضر محلول ذو تركيز  $100mg/L$  من المحلول الأم ( $g/L1$ )

$$C_1V_1=C_2V_2$$

$$C_1=1g/L =1000mg/L$$

$$V_1=C_2V_2/C_1$$

$$C_2=100mg/L$$

$$V_1=100*500/1000$$

$$V_2=500ml$$

$$V_1=50ml$$

✓ نأخذ حجماً قدره  $50ml$  من المحلول الأم  $1g/L$  ونضعه في حوضلة عيارية ذات  $500ml$  ونكمل بالماء المقطر الى خط العيار

✓ نحضر محلول ذو تركيز  $10mg/L$  من محلول السابق ذو التركيز  $100mg/L$

$$C_1V_1=C_2V_2$$

$$C_1=100mg/L$$

$$V_1=C_2V_2/C_1$$

$$C_2=10mg/L$$

$$V_1=10*500/100$$

$$V_2=500ml$$

✓ نأخذ حجماً قدره  $50ml$  من المحلول ذو التركيز ( $100mg/L$ ) ونضعه في حوضلة عيارية ذات  $500ml$  ونكمل بالماء المقطر الى خط العيار.



الشكل (38): صورة توضح المحلول القياسي من الفينول والمحالييل

ثانيا: عملية المعايرة:

✓ بعد تحضير محلول 10 ملغ/لتر سوف نأخذ الحجم الآتية ثم نضيف الماء المقطر ومحلول pH=9.5 ومحلول الامينو-4-اونتبيرين ومحلول فري سيانير البوتاسيوم

(2) كيفية حساب المردود:

بعد رسم المنحنى نتبع العلاقة التالية لحساب مردود عملية فصل الفينولات:

$$R (\%) = (n_{org}/n_0) \times 100$$

$$R (\%) = (n_0 - n_{aq}) \times 100 / n_0$$

$$R (\%) = (C_0 \times V_0 - C_{aq} \times V_{aq}) \times 100 / C_0 \times V_0, \quad V_{aq} = V_0 = 150 \text{ ml},$$

$$C_0 = 100 \text{ mg/l}$$

$$R (\%) = ((100 \times 150 - C_{aq} \times 150)) \times 100 / (100 \times 150)$$

$$R (\%) = (100 - C_{aq}) \times 100 / 100$$

$$R (\%) = (1 - C_{aq}/100)$$

الجدول (10): يمثل نتائج المردودية للمذيب ثنائي كلوريد الميثان

ثنائي كلوريد الميثان					
المردود (%)	التركيز (ملغ/ل)	الامتصاصية	Vs (مل)	pH	نوع الماء المستخدم
88.96	11.04	0.8280	6	4	ماء مقطر (I)
93.21	6.79	0.5092	15		
95.11	4.89	0.3668	30		
85.56	14.44	1.0830	6	7	
90.31	9.69	0.7268	15		
93.90	6.10	0.4575	30		
82.56	17.44	1.3080	6	10	
89.07	10.93	0.8198	15		
93.57	6.43	0.4823	30		
90.62	9.38	0.7035	6	7	
93.23	6.77	0.5078	15		
95.67	4.33	0.3248	30		
82.20	17.8	1.3350	6	10	
85.60	6.77	1.0800	15		
88.40	11.6	0.8700	30		

الجدول (11): يمثل نتائج المردودية لمذيب الهكسان الحلقي

الهكسان الحلقي					
المردود (%)	التركيز (ملغ/ل)	الامتصاصية	Vs (مل)	PH	نوع الماء المستخدم
88	12	0.9	6	2	ماء مقطر (I)
88.85	11,15	0.8363	15		
90	10	0.75	30		
87.96	12.04	0.9030	6	4	
88.32	11.68	0.8760	15		
89.4	10.5	0.7875	30		
87.38	12.62	0.9465	6	7	
87.96	12.04	0.9030	15		
88.4	11.6	0.8700	30		
87	13	0.9750	6	10	
87.5	12.5	0.9375	15		
88	12	0.9000	30		
87.82	12.18	0.9135	6	7	ماء الحنفية (II)
88.74	11.26	0.8445	15		
88.75	11.25	0.8438	30		
81.11	18.89	1.4168	6	10	
81.88	18.12	1.3590	15		
82	18	1.3500	30		



الجدول (12): يمثل نتائج المردودية لمذيب ايثر البترول

ايثر البترول					
المردود (%)	التركيز (ملغ/ل)	الامتصاصية	Vs (مل)	PH	نوع الماء المستخدم
87	13	0.9750	6	2	ماء مقطر (I)
87.65	12.35	0.9263	15		
90.1	9.9	0.7425	30		
86.86	13.14	0.9855	6	4	
87	13	0.9750	15		
86.1	13.9	1.0425	30		
86.23	13.14	1.0328	6	7	
85.95	14.05	1.0538	15		
80.64	19.36	1.4520	30		
80.8	19.2	1.4400	6	10	
81.31	18.69	1.4018	15		
79.71	20.29	1.5218	30		
80.8	19.2	1.4400	6	7	ماء الحنفية (II)
81.31	18.69	1.4018	15		
82.75	17.25	1.2938	30		
83.84	16.16	1.2120	6	10	
85.45	14.55	1.0913	15		
86.83	13.17	0.9878	30		

الجدول (13): يمثل نتائج المردودية للمذيب الكلوروفورم

الكلوروفورم					
المردود (%)	التركيز (ملغ/ل)	الامتصاصية	Vs (مل)	PH	نوع الماء المستخدم
87.63	12.37	0.9278	6	2	ماء مقطر (I)
91.22	8.78	0.6585	15		
93.47	6.53	0.4898	30		
85.33	14.67	1.1003	6	4	
90.6	9.4	0.7050	15		
93.21	6.79	0.5093	30		
81.6	18.4	1.3800	6	7	
84.9	15.1	1.1325	15		
89.82	10.18	0.7635	30		
80.80	19.2	1.4400	6	10	
83.14	16.86	1.2645	15		
85.94	14.06	1.0545	30		
86.32	13.68	1.0260	6	7	ماء الحنفية (II)
91.36	8.64	0.6480	15		
93.34	6.66	0.4995	30		

ت. لتحضير مياه اصطناعية للعينة الثالثة وهي ماء مقطر + ملح (NaCl) تطرقنا الى حساب الناقلية وهي كالاتي:

لحساب التمعدن من الناقلية المقاسة عند 20 درجة مئوية:

الجدول (14): يمثل مجال الناقلية ودرجة التمعدن

الناقلية ( $\mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$ )	درجة التمعدن (mg/l)
>50	1.365079 x الناقلية (*) عند 20°C ( $\mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$ )
ما بين 50 و 166	0.947658 x الناقلية (*) عند 20°C ( $\mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$ )
ما بين 166 و 333	0.769574 x الناقلية (*) عند 20°C ( $\mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$ )
ما بين 333 و 833	0.715920 x الناقلية (*) عند 20°C ( $\mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$ )
ما بين 833 و 10000	0.758544 x الناقلية (*) عند 20°C ( $\mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$ )
>10000	0.850432 x الناقلية (*) عند 20°C ( $\mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$ )
(*) x 1.116	

الطريقة:

لدينا الناقلية الماء المالح (ماء+ملح تساوي 10 ميلي سيمنس/سم) ( $10 \text{ ms}.\text{cm}^{-1}$ ) أي ناقليته أكبر من ناقلية مياه الصرف.

ومن الجدول أعلاه نجد ان ناقلية أكبر من 10000 ميكرو سيمنس/سم ( $10000 \mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$ ):

درجة التمعدن x S= 0.850432؛ الناقلية (ميكرو سيمنس/سم) إذ:

$$S=0.850432 \times 10000$$

$$S=8504.32 \text{ mg/}$$

$$S=8.5 \text{ g/l}$$

$$10 \text{ ms}.\text{cm}^{-1} = 10000 \mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$$

$$10 \text{ ميلي سيمنس/سم} = 1000 \text{ ميكرو سيمنس/سم}$$

✓ لتحضير لتر من المياه الاصطناعية (العينة الثالثة) نحتاج الى إضافة 8.5 غرام من الملح (NaCl)

ث. الصور الموائية توضح جهاز المطيافية:



الشكل (40): صورة توضح خلية جهاز المطيافية.



الشكل (39): صورة مقياس الطيف الضوئي المرئي للأشعة فوق البنفسجية.

ج.

الجدول (15) الموالي يوضح المعايير الجزائرية لتصريف المياه ومعايير تحليل التلوث (الجريدة الرسمية للجمهورية الجزائرية، 10 جويلية 1993):

المعيار	القيمة المسموح بها
درجة الحرارة T (°C)	30
الاس الهيدروجيني pH	8.5_5.5
الناقلية CE (us/cm)	2500
الطلب الكيميائي للأوكسجين DCO (mg/l)	120
الطلب البيولوجي للأوكسجين DBO5 (mg/l)	40
المواد العالقة MES (mg/l)	30
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	200
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg/l)	2
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (mg/l)	250
NO <sup>-3</sup> (mg/l)	80
NO <sup>-2</sup> (mg/l)	0.1
مؤشر الفينول (mg/l)	0.5

الجدول(16) الموالي يوضح المعايير الجزائرية لتصريف المياه ومعايير تحليل التلوث (الجريدة الرسمية 23 أبريل 2006)

الملاحق

القيمة المسموح بها	المعيار
30	درجة الحرارة T (°C)
8.5_6.5	الاس الهيدروجيني pH
35	المواد العالقة MES (mg/l)
30	أزوت كاجدال (mg/l)
10	الفوسفور (mg/l)
120	الطلب الكيميائي للأكسجين DCO (mg/l)
35	الطلب البيولوجي للأكسجين DBO5 (mg/l)
3	الالمنيوم (mg/l)
0.005	المواد السامة المتراكمة بيولوجيا (mg/l)
0.1	سيانيد (mg/l)
15	فلور ومركبات (mg/l)
0.3	مؤشر الفينول (mg/l)
10	هيدروكربونات الكلية (mg/l)
20	الزيوت والدهون (mg/l)
0.2	كادميوم (mg/l)
0.5	النحاس الكلي (mg/l)
0.01	الزرنخ الكلي (mg/l)
0.5	الرصاص الكلي (mg/l)
0.5	كروم الكلي (mg/l)
2	القصدير الكلي (mg/l)
1	المنغنيز (mg/l)
0.5	النيكل الكلي (mg/l)
3	الزنك الكلي (mg/l)
3	الحديد (mg/l)
5	المركبات العضوية (mg/l)