

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

في الكيمياء

التخصص: كيمياء المياه

من اعداد: نور الهدى شنوف ونعيمة بوهريرة

تحت عنوان

دراسة امتزاز صبغة الميثيل البرتقالي من محاليلها المائية باستعمال طين الايليت
بطريقتي العمود والدفعات: الوادي

**Study of Adsorption Methyl orange Dey From Aqueous
Solutions By Illiet Clay By The Batch And The Column**

Method : FI-Oued

نوقشت علنا يوم: 30/062019

امام لجنة المناقشة:

رئيسا	أستاذ محاضر-أ-	دوادي علي
مناقشا	أستاذ مساعد-أ-	سراوي مبروك
مؤطر	أستاذ محاضر-ب-	زبيدي عمار
مساعدة	أستاذة مساعدة -أ-	يازي هبة الرحمان

السنة الجامعية: 2019/2018

الإهداء

الحمد لله الذي وفقنا لإتمام مذكرتنا والصلاة والسلام على سيد الخلق وامام المرسلين:

الى من قال فيهما الرحمان "واخفض لهما جناح الذل من الرحمة"

الى من حصد الاشواك من دربي ليمهد لي الطريق الى من احمل اسمه بكل افتخار

ابي العزيز الغالي.

الى من ارضعني العطف والحنان الى من علمتني الصبر على الشدائد

امي الحبيبة.

الى من ترى التفاؤل بأعينهم والسعادة في ضحكتهم اخوتي كلا باسمه.

الى رياحين حياتنا الى ينابيع الفرح والسرور الى الكتاكيت الصغار

أبناء اخوتي احمد باسم لجين عبد القهار.

الى جدتي العزيزة اطال الله عمرها والى اخوالي وخالاتي وعمتي وعمي وابنائهم.

الى من تشاركنا هذا العمل ورافقتني حتى تخطينا الصعاب والعقبات زميلتي في العمل

نور الهدى

الى من تعلمت معهم معنى الحياة ومواجهة المصاعب، الى رفيقاتي دربي واخواتي التي لم تلدهن امي

التي تقاسمت معهم مشوار الدراسة صديقاتي

الى زملائي وزميلاتي الى كل من ساهم في هذا العمل من قريب.

نعمة

شكر و عرفان

قال تعالى "لئن شكرتم لأزيدنكم"

الحمد لله على نعمة القلم ونصيب العلم لوله لما اتممنا هذا العمل المتواضع فله
الحمد حتى يرضى وله الحمد اذا رضى فنحن نتقدم بجزيل الشكر وفائق التقدير
الى كل من ساعدنا ولو بكلمة او دعاء ونخص بالذكر الأستاذ المشرف الدكتور

زبيدي عمار في جامعة قاصدي مرباح لقبوله الاشراف على هذه المذكرة

المتواضعة والاستاذة المساعدة يازي هبة الرحمان في جامعة قاصدي مرباح

على توجيهاتهما ونصائحهما خلال انجاز هذه المذكرة كما يشرفنا ان نشكر

الأستاذ دوادي علي على تراسه لجنة المناقشة والأستاذ سراوي مبروك

لقبوله المشاركة في مناقشة هذه الاطروحة

كما نتقدم بجزيل الشكر والثناء لعمال مخبر الكيمياء

كما نوجه شكر خالص لمخبر الأستاذ حجاج لقبولهم استقبالنا في مخبرهم ومد

يد العون لنا ونخص بالذكر "الأستاذة شيماء بن ساسي على الأخذ من وقتها

الثمين والأستاذ مهدي "ولاننسى جزيل الشكر لمحطة البيئية على حسن

استقبالنا في مخبرهم "جناتي خيرة وسمية".

نعيمه ونور الهدى

الفهرس

الصفحة	العنوان
I.	الاهداء
.II	شكر و عرفان
.III	قائمة الاشكال
.VI	قائمة الجداول
V	قائمة الصور
IV	قائمة الاختصارات
01	مقدمة عامة
الجانب النظري	
الفصل الأول: عموميات حول الاصباغ وازالتها بالمعادن الطينية	
03	1.I. تمهيد:
03	2.I. مفهوم الطين:
03	3.I. مكونات الطين
04	4.I. تعريف المعادن الطينية:
04	5.I. تشكل المعادن لطينية:
05	6.I. بنية المعادن الطينية:
05	1.6.I - طبقة التتراهيدرات (رباعية الوجوه)
06	2. 6.I - طبقة الاوكتاهيدرات ثمانية الوجوه
06	7.I. تصنيف المعادن الطينية
07	1. 7.I - نوع المعدن (1/1) (T-O)
07	2. 7.I - نوع المعدن (1/2) (T-O-T)
08	1- 2. 7.I - عائلة المعادن التسلسلية
08	2- 2. 7.I - عائلة المعادن الثلاثية
08	3. 7.I - نوع المعدن (1/1/2) او (2/2) (T-O-T-O)

09	I. 8. خصائص ودور المعادن الطينية
09	9.I أهمية الطين واستعمالاتها
10	10.I تعريف الامتزاز
10	11.I أنواع الامتزاز
11	11.I أ- الامتزاز الفيزيائي
11	11.I ب - الامتزاز الكيميائي
11	11.I ج- الفرق بين الامتزاز الكيميائي والفيزيائي
11	12. I الامتزاز من المحاليل
12	13.I ايزوتارم الامتزاز
12	14.I معادلة لانغمير
13	15.I معادلة فراندليش
14	16.I مفهوم التلوث
14	17.I تعريف تلوث المياه
15	18.I ملوثات الماء
15	19.I مصادر ملوثات المياه
15	19.I 1 -مصادر طبيعية
15	19.I 2-مصادر الصرف الصحي
15	19.I 3-مصادر الصرف الصناعي
16	19.I 4 -مصادر الصرف الزراعي
16	19.I 5-مصادر من النفط ومشتقاته
16	19.I 6-المركبات والمواد المشعة
16	20.I أنواع الملوثات المائية
16	21.I مفهوم الاصباغ
17	22.I مصادر الاصباغ
17	23.I بعض الاصباغ

17	23.I. 1- صبغة الميثيل البرتقالي
18	23.I. 2- صبغة أزرق الميثيلين
18	23.I. 3- الكريستال البنفسجي
19	24.I. استخدامات الاصبغ
19	25.I. مخاطر الاصبغ
19	26.I. طرق معالجة المياه
الجزء التجريبي	
الفصل الثاني: الأجهزة والطرق	
20	1.II. تمهيد
20	2.II. المواد والتجهيزات والتقنيات المستخدمة
20	1.2.II. المواد المستعملة
20	2.2.II. الأجهزة المستخدمة
20	1.2.2.II. جهاز (pH mètre)
20	2.22.II. جهاز الطرد المركزي (Centrifugeuse)
21	3.2.2.II. جهاز مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (Spectrophotomètre U.v./Visible)
22	3.3. II - تحديد خواص الطين المدروس
23	1. 3.2. II. مرحلة تنقية الطين
23	أ- مرحلة التنقية الأولية
23	ب-مرحلة التنقية الثانوية
25	4.2.II. تحضير المحاليل
25	1.4.2. II. تحضير محلول الصبغة القياسي
26	2.4.2.II. بناء منحى المعايير
	5.II. الامتزاز بطريقة الدفعات
26	1.5.2.II. تعيين النسبة المئوية للمنتج وكمية المادة المازة
26	2.5.2.II. تعيين ايزوترام الامتزاز (Adsorption isotherms)
27	3.5.2.II. تعيين الرتبة الكاذبة

28	II. 4.5.2. دراسة تأثير تركيز الصبغة
28	II. 5.5.2. دراسة تأثير كتلة الطين
28	II. 6.5.2. تأثير زمن الرج (التلامس)
28	II. 7.5.2. تأثير الدالة الحامضية pH
28	II. 8.5.2. تأثير درجة الحرارة
29	II. 6.2. الامتزاز بطريقة عمود الفصل
29	II. 1.6.2. تأثير التدفق
29	II. 2.6.2. تأثير طول عمود الفصل
الفصل الثالث: النتائج والمناقشة	
31	III. 1. تمهيد
31	III. 2. خصائص الطين المستخدمة
31	III. 3. منحنى المعايرة قبل دراسة تأثير المتغيرات
32	III. 4. الامتزاز بطريقة الدفعات
32	III. 1.4. تأثير التركيز
33	III. 2.4. تأثير زمن الرج
33	III. 3.4. تأثير الكتلة
34	III. 4.4. تأثير درجة الحموضة
35	III. 5.4. تأثير درجة الحرارة و التغيرات الترموديناميكية
36	III. 6.4. حساب الدوال الترموديناميكية
37	III. 7.4. ايزوتارم الامتزاز
39	III. 8.4. حركية ايزوتارم الامتزاز
41	III. 9.4. نموذج الانتشار داخل الجسيمات
42	III. 5. الامتزاز باستعمال عمود الفصل
42	III. 1.5. تأثير التدفق
43	III. 2.5. تأثير طول العمود
44	الخلاصة العامة
45	المراجع

قائمة الاشكال

الصفحة	العنوان	الرقم
05	طبقة التتراهيدرات	1.I
05	طبقة السليكا	2. I
06	وحدة الاوكتاهايدرات وطبقاتها	3. I
07	سمك الطبقة وكيفية ارتباط الوحدات البنائية في معدن الكاولينيت	4.I
08	البناء البلوري لطين الايليت	5. I
12	منحنيات الأنواع الرئيسية لايوتارم الامتزاز	6.I
17	الصيغة الكيميائية للميثيل البرتقالي	7. I
18	الصيغة الكيميائية لازرق الميثيلين	8.I
18	الصيغة الكيميائية للكريستال البنفسجي	9.I
24	التصفية الأولية للطين	II.10
24	التصفية الثانوية للطين	II.11
31	منحنى المعايرة قبل دراسة تأثير المتغيرات	III.12
32	منحنى تغيرات مردود صبغة الميثيل البرتقالي بدلالة التركيز	III.13
33	منحنى تغيرات نتائج المردود بدلالة الزمن	III.14
33	منحنى تغيرات نتائج المردود بدلالة الكتلة	III.15
34	منحنى تغيرات نتائج المردود بدلالة درجة الحموضة	III.16
35	منحنى تغيرات نتائج المردود بدلالة درجة الحرارة	III.17
36	تأثير كمية الحرارة ΔH على امتزاز صبغة الميثيل البرتقالي	III.18
37	ايوتارم امتزاز صبغة الميثيل البرتقالي على سطح طين الايليت	III.19
38	منحنى لانغمير لامتزاز صبغة الميثيل البرتقالي على سطح طين الايليت.	III.20
38	منحنى فراندليش لامتزاز صبغة الميثيل البرتقالي على سطح طين الايليت.	III.21
39	منحنى نموذج الرتبة الكاذبة الأولى	III.22
40	منحنى نموذج الرتبة الكاذبة الثانية	III.23
41	منحنى نموذج الانتشار داخل الجسيمات	III.24
42	منحنى مردود امتزاز صبغة الميثيل البرتقالي بدلالة التدفق	III.25
43	منحنى مردود امتزاز صبغة الميثيل البرتقالي بدلالة طول العمود	III.26

قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجداول	الرقم
04	التمييز بين الطين والمعادن الطينية	1.I
09	أصناف بعض المعادن الطينية	2.I
11	خصائص كل من الامتزاز الفيزيائي والكيميائي	3.I
27	الايزوتارم واشكالها	II.4
27	المعادلات الحركية الزائفة من الدرجتين الأولى والثانية واشكالها	II.5
31	الخواص الفيزيائية والكيميائية لطين المستخدمة في الدراسة	III.6
32	الشروط المطبقة لدراسة تأثير التركيز على مردود الامتصاصية	III.7
33	الشروط المطبقة لدراسة تأثير الزمن على مردود الامتصاصية	III.8
33	الشروط المطبقة لدراسة تأثير كتلة الطين على مردود الامتصاصية	III.9
34	الشروط المطبقة لدراسة تأثير الدالة الحامضية على مردود الامتصاصية	III.10
35	الشروط المطبقة لدراسة تأثير درجة الحرارة على مردود الامتصاصية	III.11
36	قيم الدوال الترموديناميكية (ΔS ، ΔG ، ΔH) للمحلول صبغة المثل البرتقالي	III.12
39	ثوابت فراندليش ولانغمير	III.13
40	ثوابت نموذج الرتبة الكاذبة الأولى	III.14
41	ثوابت نموذج الرتبة الكاذبة الثانية	III.15
41	الشروط المثلى للحصول على أفضل استخلاص لصبغة	III.16

قائمة الصور

الصفحة	العنوان	الرقم
05	عملية تشكل الطين	1.I
21	جهاز ال PH متر	II.2
21	جهاز الطرد المركزي	II.3
21	جهاز الأشعة فوق البنفسجية المرئية	II.4
22	موقع أخذ عينة الطين المدروسة	II.5
25	بعض من مراحل تصفية الطين	II.6
25	الشكل النهائي للطين (2 μm)	II.7
25	بذرة صبغة الميثيل البرتقالي	II.8
30	فصل المزيج (الطين + المحلول) بعمود طوله 45 cm	II.9
30	فصل المزيج (الطين + المحلول) بعمود طوله 90 cm	II.10
30	فصل المزيج (الطين + المحلول) بعمود طوله 135 cm	II.11

مقدمة

يعد التلوث من المشاكل الكبيرة التي تواجه البيئة إذ أنه يتطور مع التطور التكنولوجي المرافق للحياة المعاصرة، ويحدث التلوث بأشكاله المختلفة سواءا كان تلوث الهواء أو الماء أو التربة نتيجة وجود بعض المواد العضوية واللاعضوية الضارة أو بسبب الزيادة أو النقصان في نسبة بعض المكونات الأساسية في البيئة عن النسبة الطبيعية لها، ويحصل ذلك من جراء تدخلات الانسان او بفعل بعض الظواهر الطبيعية.

من بين مختلف الملوثات في الأنظمة المائية، تعد الأصباغ واحدة من أكبر واهم المجاميع المستخدمة في الصناعة الكيمائية في العالم حيث وصلت كم الأصباغ المنتجة عام 1996 الى 4,5 مليون طن. ومعظم هذه الكميات من الأصباغ منتجة لغرض استعمالها في الصناعات التكميلية في صبغ الأنسجة. تكون معظم الأصباغ خاملة أو غير سامة على الرغم من وجود بعض الأصباغ التي تتصف بسميتها العالية على الإنسان (مهند حازم ناجي، 2009)، حيث تكون لها تأثيرات ملحوظة على البيئة الحياتية إذ إن معظم الأصباغ تصنع لتكون مقاومة للبيئة مثل ضوء الشمس والدالة الحامضية لذلك فان وجودها في المياه يسبب مشكلة حيث يصبح من الصعب تحللها وإزالتها.

ومن اهم التقنيات التي استخدمت في معالجة هذه المشاكل نذكر التناضح العكسي والامتزاز على الكربون المنشط والرواسب الطينية، فهو من التقنيات التي أظهرت كفاءة عالية في المجال لبساطة التكنولوجيا المستخدمة لهذا الغرض مقارنة مع الطرق الأخرى فضلا عن كلفته الاقتصادية الأقل.

اكتسب الطين الطبيعي مكانة بارزة كمنتز منخفض التكلفة على مدى العقود القليلة الماضية بسبب توفره المحلي والقدرة على الخضوع لتحسين مساحة السطح وقدرة الامتزاز ومدى قابلية التطبيق. حيث عند بحثنا في محرك البحث (Google Scholer) وجدنا تزايد كبير لعدد المنشورات المتعلقة خاصة لعملية ازالة الأصباغ اللونية باستعمال الأطيان، فخلال العشر سنوات الماضية كان عدد المقالات في " Science Direct " 6538 مقالا وعام 2019 فقط 928 مقالا (حتى شهر جوان 2019).

بينت الدراسات أن طين الايليث له قدرة امتزاز جيدة للمواد العضوية والمعدنية على حد سوى حيث استعمل للتخلص من الأصباغ العديدة والمعادن الثقيلة في الماء (حمدي أبو النجا، 2012)،

بالإضافة الي دراسة مقدمة من طرف (مهند حازم ناجي، 2007) لامتزاز ايون الكادميوم من المياه الصناعية الملوثة بطين البنتونايت حيث وجد نسبة الامتزاز %87.2 باستعمال طريقة الدفاعات، ونسبة %89.8 باستعمال طريقة عمود الفصل، ودراسة مقدمة من طرف (م.م. سحر ريحان فاضل، 2013) لإزالة ايون الحديد الثنائي من المحاليل المائية باستخدام طين البنتونايت حيث وجد قابلية امتزاز ايون الحديد الثنائي يزداد بزيادة وزن المادة المازة عند درجة حرارة ثابتة كذلك عند زيادة درجة حموضة المحلول فان النسبة المئوية لإزالته تزداد عند درجة حرارة ثابتة.

وأشار الباحثون (Lund and Nessen, 1986)، ان إضافة طين البنتونايت الى المياه الخام يزيل معظم شوائب ضمن مدى درجة حرارة (20-37) درجة مئوية وان قيمة (pH) >8 هي القيمة المثلى للإزالة. أما (Vimonses et al, 2009) فقد قاموا بدراسة امتزاز صبغة أحمر الكونغو على البنتونايت، الكاولنيت والزيوليت مع التركيز على الدراسة الحركية ليجد أنها من الرتبة شبه الأولى. استخدم الصانع عبد عباوي (2009) نماذج من أطيان طبيعية غنية بالحديد جمعت من مدينة الموصل العراقية لإزالة مركبات الكبريت العضوية من الكيروسين وقد تم نزع أكثر من (60%) من هذه المركبات، وأكدت الدراسة على إمكانية إعادة تنشيط الأطيان بعد استخدامها في المعالجة وذلك بحرق الطين في درجات حرارة عالية (Debasish et al). وفي عام 2007 قام بتعديل الطين المحلي لبلدين مختلفين هما السعودية ولتوانيا لتحسين خصائصه ليزيد بذلك القدرة الامتزازية على المواد العضوية المتواجدة في الماء.

إن الغرض من هذا البحث هو دراسة إمكانية إزالة صبغة المثل من محاليلها المائية عن طريق امتزازها باستعمال طين الإليت المتوفر محليا والمقارنة بين طريقتي الدفاعات وعمود فصل. ولتحقيق الأهداف المذكورة سابقا، اعتمدنا خطة عمل قسمت الى جزئيين نظري وعملي تسبقهما مقدمة وتليهما خاتمة تتضمن بعض التوصيات.

❖ الجزء النظري:

- الفصل الأول تناولنا فيه عموميات حول كل من المعادن الطينية والامتزاز.

❖ الجزء العملي:

- الفصل الثاني قدمنا فيه كل الوسائل والأجهزة والمواد المستخدمة خلال العمل

- الفصل الثالث عرضنا فيه جميع النتائج المتوصل اليها وقمنا بتحليلها ومناقشتها

الحجاب النظري

الفصل الأول

عموميات حول الأصباغ وامتزازها
عموميات حول الأصباغ وامتزازها
بالمعادن الطبيعية

II. 1-تمهيد:

يعد الامتزاز على المواد الصلبة من الطرق القديمة والفعالة لتخلص من الملوثات الكيميائية من الأنظمة المائية، يعد الكربون المنشط من المواد الفعالة في هذا المجال ولكن كلفته الإنتاجية لازالت عالية ولا سيما في بلدان العالم الثالث، لذلك بدأ العلماء المختصين في هذا المجال بالبحث عن بدائل جديدة وجيدة في عملية الامتزاز، معتمدين على مواد طبيعية متوفرة وتعد الاطيان من المواد البديلة الفعالة قليلة التكلفة التي يمكن الاعتماد عليها في هذا المجال (سحر ريحان فاضل، 2013).

كما تلعب طبيعة السطح الماز دورا مهما في امتزاز الايونات من خلال نوع الشحنة والمساحة السطحية للمادة وحجم المسامات وتوزيعها على السطح الماز (فوزي محسن وآخرون).

I. 2- مفهوم الطين:

اختلفت تعريفات الطين باختلاف العصور وتنوع استخداماتها، فالطين مادة عالمية لا يمكن ان تقتصر على تعريف واحد فقط، مصطلح الطين مصدره الكلمة اليونانية ارجيلا (Argilla) أصلها أرجوس (Argos) وتعني اللون الأبيض وهو لون طين الكاولين المستخدم في صناعة السيراميك على الرغم ان معظم الطين ليس له اللون الأبيض (الزهراء إسماعيل حسن، 2017).

لا يملك الطين نفس بنية التربة أو الصخور ميكانيكيا او فزيائيا، فهو يحدد حسب مجموعة الأنواع المعدنية فهو يتكون من جزيئات معدنية يقل قطرها على 2 ميكرو متر، ويتكون الطين الخام عموما من خليط من المعادن (الكاولينيت، مونترو لونيت)) وبعض الشوائب من الصخور الأخرى، وله هياكل وخصائص مختلفة اعتمادا على تكوين وتركيز المعادن التي فيه ويستخدم عادة للإشارة الى الصخور الرسوبية (Bouzza, 2012).

I. 3- مكونات الطين

قبل وجود الطرق التحليلية المتبعة وطرق دراسة الحبيبات المتناهية الصغر كالطين لم يكن هناك اتفاق عام على طبيعة وحدات البناء الأساسية، ومن القدم عرف أن كل المواد الطينية من الكاولينيت ويحتوي على مواد أخرى كانت تعتبر من الشوائب. يتكون الطين من المعادن المتواجدة بالتربة وهذه المكونات هي الألومينا التي تقدر نسبتها ب34%، السليكا التي نسبتها % 50، المواد أخرى واكسيد الحديد بنسبة % 8، الجير والمغنيزيوم بنسبة % 6، ومواد عضوية بنسبة % 2، وكذلك نسبة من الماء (فوزي محسن وآخرون).

I. 4- تعريف المعادن الطينية:

تؤدي تجوية التربة و عدة أنواع مختلفة من الصخور الى تكوين معادن طينية، تعتمد نوعية المعادن الطينية المتكونة على العديد من العوامل هي: نوعية الصخور الاصلية، المناخ، التضاريس، النباتات والزمن.

تشكل المعادن الطينية المكونات الرئيسية للمواد الطينية هي: فيلوسيليكات الالومنيوم المائية، تحتوي احيانا على كميات متفاوتة من الحديد والمغنيسيوم والمعادن القلوية والقلوية الترابية وغيرها من الكاتيونات (عطية ، 2018).

الفرق بين الطين والمعادن الطينية يوضحه الجدول التالي:

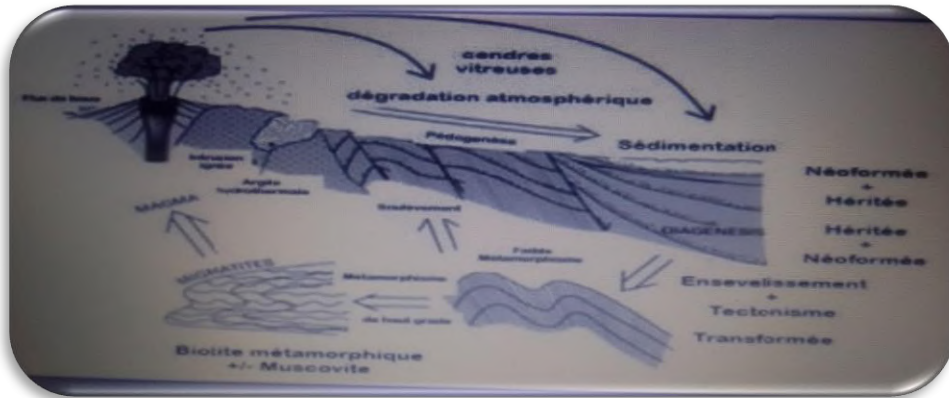
الجدول (I-1): التمييز بين الطين والمعادن الطينية (عطية ، 2018).

المعادن الطينية	الطين
طبيعية وصناعية	طبيعية
لا يوجد معيار لحجمها	حبيبات دقيقة اقل من (2µm او 4µm)
قد تحتوي على غير الفيلوسيليكات	تحتوي على الفيلوسيليكات كمكونات رئيسية
لدنة عند الترطيب	لدنة عند الترطيب (مع بعض الاستثناءات مثل طين الصوان)
تتصلب بالتجفيف أو الحرق	تتصلب بالتجفيف أو الحرق

I. 5- تشكل المعادن لطينية:

تتولد الطين من الرض بحركة ثابتة، تظهر عبر ثلاث عمليات تشكل رئيسية. العملية الأولى تتعلق بالتحليل البسيط لصخور والتعرية وذلك يتم بالظواهر التي تميز تآكل التربة كالرياح والامطار الزلازل وغيرها من الظواهر الطبيعية. تسمى العملية الثانية بالتشكل الجديد ويتم فيه تشكل المعادن من خلا التجميع حيث المواد التي تنقلها مياه التربة بالترتيب لتشكيل هيكل معدني. والعملية الثالثة تتوافق مع عملية تحويل المعادن المتطورة عن طريق التدهور او تراكم المعدنية الطينية (Hernot, 2016). توجد صخور الصلصال في كل مكان تقريبا على سطح الكوكب، ولكن خصائص تكوينها تختلف باختلاف ظروف تشكلها وكذلك تتغير بتغير الزمن المناخ

التضاريس، حيث ان المناخ البارد لا يسبب تغير كبير وبالتالي فان المعادن الطينية يكون لها تكوين مماثل لصخور الاصلية (يسرى و صديق، 2010).



الصورة (I-1): عملية تشكل الطين

I. 6- بنية المعادن الطينية:

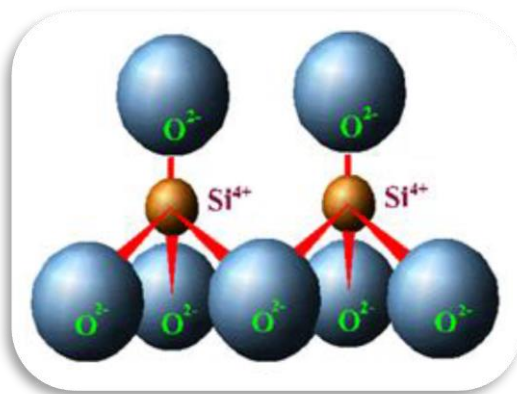
تتشكل الوحدة البنائية للطين من تكديس عدة طبقات حيث نميز ما يلي:

I. 6- 1 - طبقة التتراهيدرات (رباعية الوجوه) :

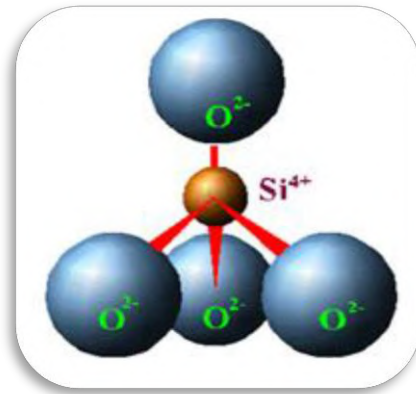
تتكون هذه الوحدة من أربع ذرات أكسجين O_4 تحتل الأركان الأربعة، وايون السليكون Si^{+4} يحتل مركز بين ذرات الاكسجين مشكلة هرم رباعي الوجوه. وترتبط طبقات التتراهيدرات المتتالية عن طريق الاشتراك في ذرات الاكسجين القاعدية مشكلة طبقة من السليكا (Bouzza, 2012).

ويختلف الايون الموجود بين ذرات الاكسجين حسب التجويف ونصف قطر الكاتيونات نجد

(Baize ; al, 2013) ($Si^{+4}, Al^{+2}, Fe^{+3}$). الموضح في الاشكال التالية:



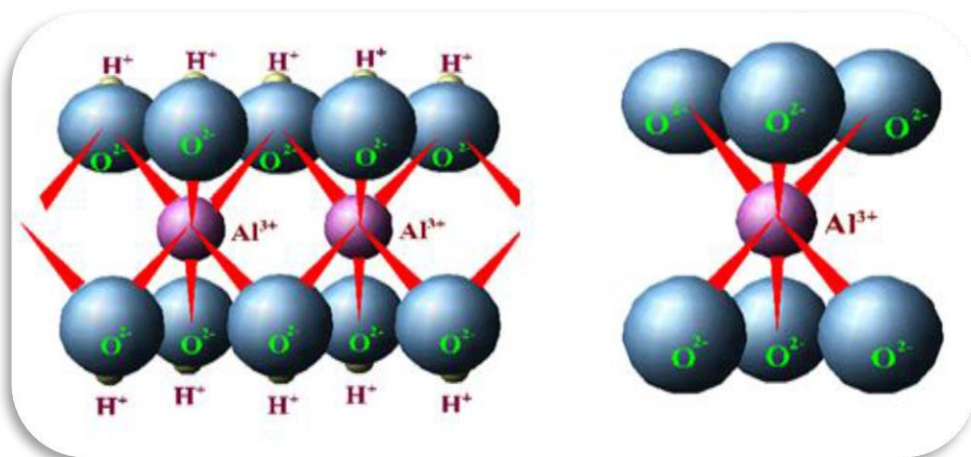
الشكل (I-2): طبقة السليكا



الشكل (I-1): طبقة التتراهيدرات

6.I- 2- طبقة الاوكتايدرات ثمانية الوجوه :

وحدات الاوكتايدرات هي طبقات من هيدروكسيد الالمنيوم، وهي عبارة عن ستة درات من الاوكسجين او الهيدروكسيل، على شكل هرمي مزدوج له قاعدة رباعية وثمانية الأوجه، يشغل الالمنيوم مركز الهرم $(Al_2(OH)_6)$ وتسمى الاوكتايدرات الثنائية (Hernot, 2016). موضحة في الشكل الموالي :



الشكل (I-3): وحدة الاوكتايدرات وطبقاتها (الفرج عبد الله سليمان 2011).

7.I- تصنيف المعادن الطينية

يتم تصنيف المعادن الطينية حسب عدة عوامل متمثلة فيما يلي: نوع تجمع الطبقات (O أو T)، نوع الكاتيونات في رباعي او ثماني الوجوه، شحنة الطبقة ونوع العناصر في الفراغ بين الطبقات (كاتيونات، جزيئات الماء.....) والتصنيف الايسر والأكثر استعمالا هو طريقة ترتيب رباعي وثمانى السطوح.

يتم تعريف فئتين رئيسيتين هما:

- طين الفلتيك: هي الأكثر من حيث الانتشار والدراسة، هذا النوع من المعادن الطينية تشكل من خلال التراص الناتج عن تكس الطبقات، حيث يختلف سمك هذه الطبقة
- $\text{Å} (7, 10, 14)$ (Garmia, 2014).
- طين الليفي: وهي المعادن التي تكون فيها الطبقات متناوبة، اوفي معظم الاحين المساحات بين الشطايا مختلفة (Garmia, 2014).

ويمكن تصنيف الطين حسب معدن الفيليت، وذلك وفق لعجز شحنة الطبقة وطابع ومعدل إشغال طبقة ثماني الوجوه ومن هنا يمكننا تميز ثلاث أنواع من المعادن الطينية

. (Choufa2013, Garmia, 2014)

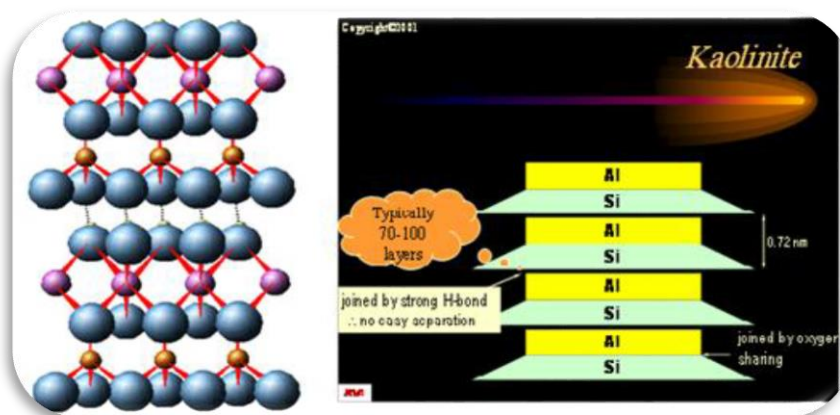
7.I-1- نوع المعدن (1/1) (T-O) :

يتم تشكيل هذه الطبقة من ارتباط طبقة رباعية الوجوه واخرى ثمانية الوجوه وتكون هذه المعادن البلورية مكدسة فوق بعضها البعض، وتتميز ببعد بلوري في حدود 7 Å، وهذا النوع يتوافق مع مجموعة عائلة الكاولين التي تحتوي على كلا من (الكاولينيت، الديكيت، والنافيت)

.(Choufa, 2013 ; Garmia, 2014)

وهي تمتلك اهم الخصائص التالية:

- ✓ لا تتمدد في الماء لوجود روابط هيدروجينية بين الطبقات الداخلية.
- ✓ تمتلك مساحة سطحية نوعية منخفضة لعدم تمد سطوحه الداخلية.
- ✓ لا تتأثر بالحوامض لأنها تنشأ في ظل pH مائل للحموضة ويعد اهم عامل لتشكل هذه المعادن وإنما تتأثر بالتسخين.



الشكل I-4: سمك الطبقة وكيفية ارتباط الوحدات البنائية في معدن الكاولينيت

7.I-2- نوع المعدن (1/2) (T-O-T) :

ينتج هذا النوع من المعادن عن طبقة ثمانية الوجوه محصورة بين طبقتين من رباعي الوجوه، بحيث الطبقة الثانية من رباعي الأوجه تكون عكس الطبقة الأولى، هذه الطبقات الثلاثة مرتبطة بذرات الاكسجين لها بعد بلوري محصور بين (7، 14) Å

.(Choufa,2013 ; Garmia,2014)

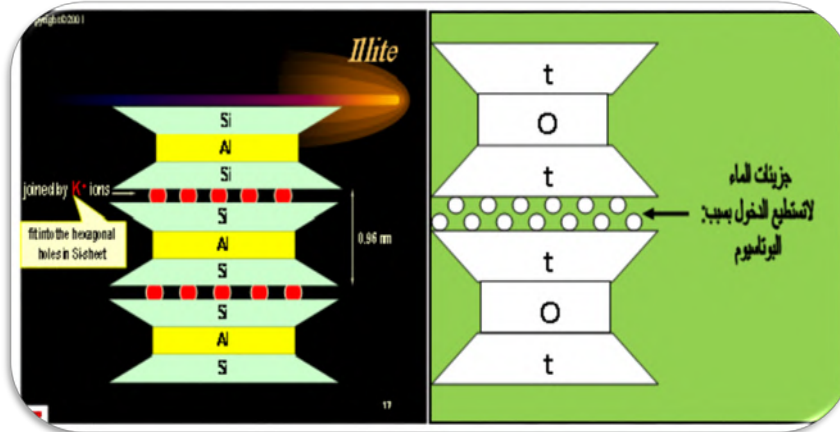
وتنقسم الى نوعين هما:

1.2.7.I – عائلة المعادن التسلسلية:

نتيجة لترتيب وحداتها البنائية على هيئة سلاسل مزدوجة تشمل مجموعة صغيرة من المعادن الطينية أهمها الباليكورسكايت (Palygorskite) والأتابلغيت (Attapulgite) المتماثلان في التركيب البلوري والمختلفان فقط في طول اليافهم (الفرج عبد الله سليمان وآخرون، 2011).

2.2.7.I-عائلة المعادن الثلاثية:

والتي من ضمنها معدن الايليت والدي اشتق اسمه من ولاية ايلينوي الامريكية، وهو الميكا المعدنية الطينية كما سماه (غريم وآخرون) عام 1937. تتكون البنية التركيبية لهذا المعدن من اتصال رباعيات الأوجه السليكاتية على هيئة سلاسل مزدوجة وترتبط السلاسل في هذا التركيب بواسطة ذرات الالمنيوم شرط ان كل ذرة تكون محاطة بستة ذرات من الاكسجين. تحتوي الطبقة الثمانية على 5 مواقع 4 منها مشغولة بالأيونات وعلى كل من جانبيها توجد أربعة من رباعيات الأوجه السليكاتية حيث تتجه رؤوسها نحو الصفيحة الثمانية جبسيت والاكسجين، الاستبدال المتشابه للألمنيوم بالسيلكون في الطبقة الرباعية يولد شحنة سالبة على سطح هذه الطبقات (Pinnavaia, 1983).



الشكل I-5: البناء البلوري لطين الايليت

3.7.I- نوع المعدن (1/2) او (2/2) (T-O-T-O)

هذه المعادن مزيج من طبقتين ثماني السطوح وطبقتين من رباعي السطوح. أو يمك القول انها ناتجة عن تناوب الصفائح (T-O-T) وطبقة ثماني السطوح. يتم تعويض شحنة مركب هذه

الطبقة بطبقة تحت طبقة رباعي الأوجه تحتوي على الالمنيوم او درات المغنيسيوم، حيث ان المسافة المميزة لهذه المعادن هي 14\AA وهذا النوع يتوافق مع مجموعة الكلوريت (Richard, *al*, 2013).

8.I- خصائص ودور المعادن الطينية

- ✓ للمعادن الطينية خصائص خاصة جدا ويعود ذلك الى الحجم الصغير الذي تتمتع به، وهيكل الجسيمات المتميز وشحنتها السالبة.
- ✓ اصلاح الماء عن طريق الامتزاز.
- ✓ تبادل الكاتيونات.
- ✓ الشكل والسطح النوعي (Bouzza, 2012).
- ✓ وفرة في الطبيعة (Choufa, 2012).

الجدول 2-I: أصناف بعض المعادن الطينية (حمدي أبو النجا، 2012).

أنواع المعادن الطينية	نوع المعدن	نوع الطبقة التتراهيدرات T الاوكتاهيدرات O
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	T-O-T
Illites	Illite	T-O-T
Chlorites	Chlorites	T-O-T-O
Sepiolite Palygorskites	Sepiolite (écume de mer)	T-O-T

9.I- أهمية الطين واستعمالاتها :

للطين أهمية كبيرة في حياتنا اليومية من عدة نواحي وتكمن هذه الأهمية في استعمالاتها المتعددة والمختلفة منها:

✓ مبيض ومطهر للملابس والاقمشة.

✓ تنقية المياه والزيوت

✓ إزالة المواد العضوية والمعادن الثقيلة من المياه.

✓ تصنيع السراميك والعظام الاصطناعية.

✓ تخزين النفايات المشعة.

✓ له قدرة عالية على الادمصاص.

✓ علاج الامراض الداخلية والخارجية.

10.I- تعريف الامتزاز :

من الطرق الكيميائية التي تستخدم في معالجة المياه عملية الامتزاز (Adsorption) تتم هذه العملية باستعمال مادة مازة (Adsorbent) حيث تقوم هذه الأخيرة بامتزاز بعض المواد المذابة غير المرغوب فيها كالألوان والروائح من المياه، تقوم ظاهرة الامتزاز على ارتباط الذرات او الجزيئات أو الأيونات في حالة سائلة أو غازية على سطح صلب.

يعد الامتزاز من أهم حقول كيمياء السطوح (Surface Chemistry) إذ أضحت الامتزاز والعامل المحدد المساعد علمين بالغى الأهمية لا تكاد تخلو أي صناعة من الصناعات القائمة في عصرنا الحالي من الاستفادة منها، كما ان صناعات البترول والالبان والاصباغ خير مثال على أهمية الامتزاز.

إن الاستفادة من تطبيقات عملية الامتزاز لا تقتصر على الجانب الصناعي فقط وإنما تتعدى الى جوانب أخرى من أهمها محاربة التلوث البيئي والمجالات الطبية كتحضير الادوية والعقاقير وما يتعلق بمعالجة حالات التسمم (زهراء إسماعيل حسن، 2017).

وهو ظاهرة تجمع جزيئات أو درات أو ايونات مادة على سطح مادة أخرى والامثلة على الامتزاز كثيرة نذكر منها امتزاز حامض الخليك على الفحم الحيواني وفيه تتجمع جزيئات الحامض على الفحم، وامتزاز الهيدروجين على سطح بعض الفلزات كالنيكل والحديد (حسن احمد شحاتة، 2004).

11.I-أنواع الامتزاز:

يصنف الامتزاز اعتمادا على نوع وطبيعة القوى التي تربط بين الجزيئات أو ايونات أو درات المادة الممتزة بالسطح الصلب وتتحد هذه القوى حسب طبيعة المادة المازة، فضلا عن طبيعة السطح المازة من حيث النشاط الالكتروني. وعليه يصنف الامتزاز الى نوعين:

11.I. أ- الامتزاز الفيزيائي :

يطلق على حالة الامتزاز التي تكون فيها قوى التجاذب بين الجزيئات الممتزة وجزيئات الجسم الماز ذات طبيعة فزيائية مثل قوى فاندر فالس ويتميز هذا الامتزاز بطاقته الضعيفة والتي لا تتجاوز 10 كيلو حريرة للمول الواحد (نصر الحايك، 1989).

11. I. ب -الامتزاز الكيميائي :

في حالة الامتزاز الكيميائي العملية ناتجة عن تفاعل كيميائي حيث تتشكل روابط كيميائية بين الجزيئات الممتزة وسطح الماز، تحدث تغيرات في البنية الجزيئية وتحرر طاقة تقدر ما بين (40-200kj/mol) (محمد مجدي عبد الله واصل، 2004، عطية، 2018).

11. I. ج- الفرق بين الامتزاز الكيميائي والفيزيائي :

يمكن التمييز بين الامتزاز الفزيائي والكيميائي باستخدام العديد من المعايير المبينة بالجدول التالي:

الجدول (I- 3): خصائص كل من الامتزاز الفيزيائي والكيميائي

(عطية ، 2018)

الامتزاز الكيميائي	الامتزاز الفزيائي	الخصائص
روابط كيميائية	روابط فاندر فالس	أنواع الروابط
مرتفعة جدا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة	ضعيفة نسبيا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة	درجة الحرارة العملية
يحتاج الى تنشيط	لا يحتاج الى تنشيط	طاقة التنشيط
بطء جدا	سريع ومستقل عن درجة الحرارة	الحركية
تكوين احادي الطبقة	تكوين احادي ومتعدد الطبقة	نوع التكوين
تدمير انفرادية الجزيئات	انفرادية الجزيئات محفوظة	انفرادية الجزيئات
مرتفعة جدا	ضعيفة	الطاقة المطبقة

I. 12- الامتزاز من المحاليل :

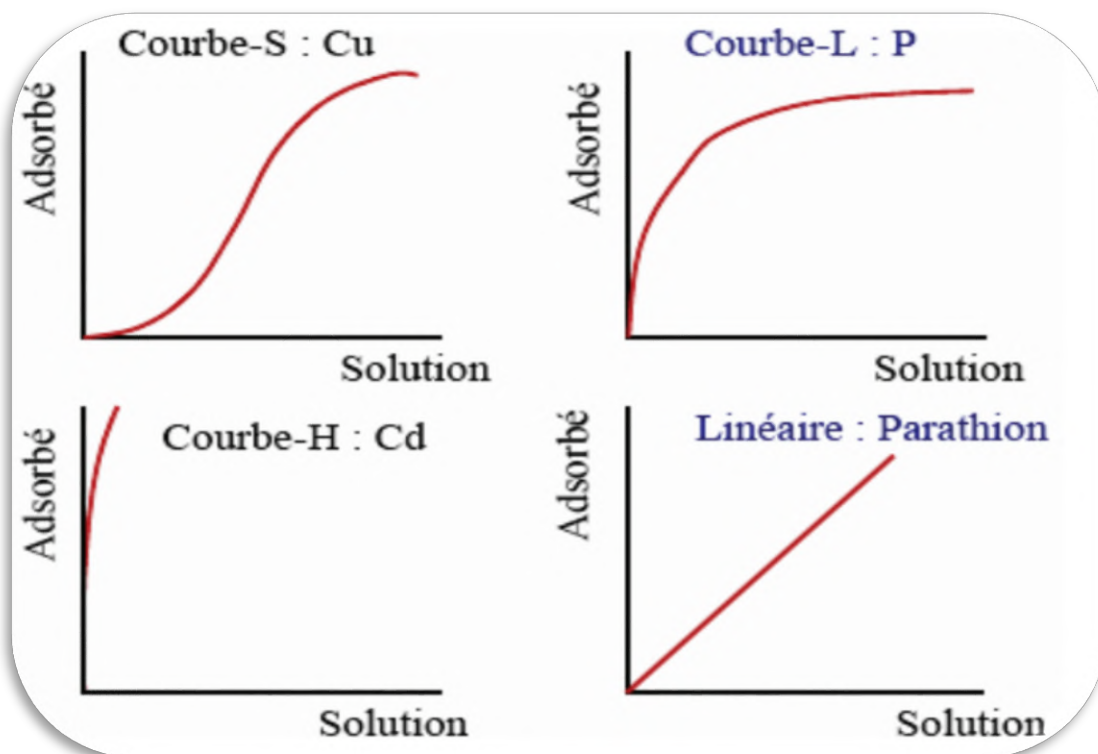
ان ايزوتارم امتزاز المواد المذابة في المحلول وايزوتارم امتزاز الغاز يتشابهان من حيث الشكل، الا ان الامتزاز من المحاليل اعقد بكثير من الامتزاز الغازي، ويعود سبب ذلك الى ان

امتزاز المادة المذابة على السطح الماز قد يرافقه امتزاز ايونات او جزيئات أخرى داخل هذا المحلول او حتى امتزاز المذيب نفسه ولهذا تكثر الانحرافات المختلفة عن الشكل العادي للايزوتارم (DERAFA Garmia, 2014).

I. 13- ايزوتارم الامتزاز

لا تتصرف كل أنظمة ماز/ممتز بنفس الطريقة غالبا ما يتم التعامل مع ظاهرة الامتزاز حسب سلوكها المتساوي درجة الحرارة حيث تصف منحنيات الايزوتارم العلاقة القائمة عند توازن الامتزاز بين كمية المادة الممتزة وتركيز المذاب في مذيب معين عند درجة حرارة ثابتة (العابد براهيم، 2015).

هناك عدة أنواع من ايزوتارم الامتزاز حسب (Sposito, 1984) حيث صنفها الى أربعة مجموعات رئيسية كما هي مبينة في الشكل التالي:



الشكل I-6: الأنواع الرئيسية لايوتارم الامتزاز

14.I - معادلة لانغمير :

وضع العالم لانغمير سنة 1918 معادلة خاصة بالامتزاز اعتمادا على افتراض نظرية، وضعت المعادلة أساسا لتفسير ادمصاص الغازات على المواد الصلبة، وكانت مبنية على الفرضيات التالية:

- الجسم الصلب الماز يملك سعة امتزاز محدودة.
- جميع المواقع متكافئة والسطح موحد.
- لا يوجد تفاعل بين الجزيئات الممتزة (Choufa, 2012).
- يمكن للموقع النشط ان يمتز جزيء واحد فقط من المذاب (امتزاز طبقة واحدة).

يعبر عن ايزوتارم لانغمير بالعلاقة التالية (Bouzza, 2012):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$$

حيث: Q_e : كمية الممتز المدمصة على وحدة الكتلة للماز عند الاتزان (mg/g)

C_e : تركيز الممتز في المحلول عند الاتزان (mg/l)

Q_{max} : الكمية الحدية المدمصة (mg/g)

K_L : ثابت الاتزان للانغمير (L/mg) (Bouzza, 2012) و (عطية، 2018)

15.I - معادلة فراندليش :

عام 1894 وضع العالم الألماني فراندليش معادلة وصفية مهمة للامتزاز، وهي معادلة تجريبية تستخدم لوصف الأنظمة غير المتجانسة والتي تتميز بمعامل عدم التجانس (1/n)، تصف الامتزاز العكوس وكذلك حالة الامتزاز متعدد الطبقات. تبينه العلاقة التالية (Bouzza, 2012):

$$q_e = K_F C_e^{1/2}$$

حيث Q_e : كمية الممتز المدمصة على وحدة الكتلة للماز عند الاتزان (mg/g).

C_e : تركيز الممتز في المحلول عند الاتزان (mg/l).

K_F : ثابت فراندليش (L/mg).

1/n: معامل عدم التجانس.

يمكن الحصول على شكل خطي لعلاقة فراندليش بإدخال اللوغاريتم على المعادلة (2) (العابد ، 2015 و عطية ، 2018).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e.$$

16.I- مفهوم التلوث

يعرف التلوث على أنه كل التغيرات الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية التي تؤثر على البيئة سلبا تعجز معه الأنظمة البيئية عن استيعابها، والانسان هو السبب الرئيسي في إحداث عملية التلوث في البيئة (مشان عبد الكريم، 2013).

وحسب تعريف منظمة التعاون والتنمية الاقتصادية الصادر في 1974/11/14 فهو إدخال مواد أو طاقة بواسطة الانسان سواءا بطريقة مباشرة أو غير مباشر إلى البيئة بحيث يترتب عليها آثار ضارة من شأنها أن تهدد الصحة الإنسانية أو تضر بالموارد الحية وبالنظم البيئية أو تعوق استخدامات الأخرى المشروعة لها (علي عدنان الفيل، 2013).

أما المشروع الجزائري فعرفه على انه كل تغيير مباشر أو غير مباشر للبيئة يتسبب في كل فعل قد يحدث وضعية مضرّة بصحة الانسان، النباتات، الحيوان، الهواء، الماء، التربة، الجو الأرض، والممتلكات الجماعية والفردية (مشان عبد الكريم، 2013).

17.I: تعريف تلوث المياه

جاء تعريف منظمة الصحة العالمية عام 1961م لتلوث المياه على أنه أي تغيير يطرأ على الخصائص الطبيعية والكيميائية والبيولوجية للمياه مما يؤدي الى تغيير في حالتها بطريقة مباشرة أو غير مباشرة، بحيث تصبح المياه أقل صلاحية للاستعمالات الطبيعية المخصصة لها سواءا لشرب أو الاستهلاك المنزلي أو الزراعي أو غيره (العابد، 2015).

عرف هوبكنز وشولز (Hopkins et Schulz) سنة 1954 بأنه الماء الملوث هو الماء الذي تنخفض درجة جودته نتيجة لاختلاطه بمخلفات الصرف أو غيرها من المخلفات فتجعله غير صالح للشرب أو للاستعمال في الأغراض الصناعية (جورجي، 2007).

ويعرف تلوث المياه بأية مخلفات من أي مصدر من المصادر التي يكون من شأنها التأثير في المياه وأوجه استخداماتها المختلفة أو أن تضر بصحة البيئة (غرابية، 2002).

يتم تعريف تلوث المياه بأنها تلك التغيرات السلبية أو الضارة التي تطرأ على الخصائص الكيميائية والفيزيائية والبيولوجية للمياه نتيجة النشاط الإنساني بشكل مباشر أو غير مباشر مما يجعله غير صالح للاستخدام (Metahri, 2012).

I. 18- ملوثات الماء

تنقسم المواد التي يمكن لها تلويث المياه إلى ثمانى مجموعات، وكل منها يضم عدد من المكونات لها خصائص أو تأثيرات معينة على نوعية الماء، وتتنحصر هذه المجموعات فيما يلي (العابد ، 2015):

- ❖ مواد بيولوجية مسببة للأمراض، مثل البكتريا الممرضة المؤثرة على صحة الإنسان وتسبب له أمراض مثل: حمى التيفويد، الكوليرا، حمى الباراف تيفويد والدوسنتاريا.
- ❖ مواد سامة مثل الزرنيخ، الرصاص، الزئبق، الكاديوم... الخ، بالإضافة إلى أنواع مختلفة من المركبات الكيميائية العضوية (مبيدات، مذيبات، منظفات، زيوت ودهون.....).
- ❖ مغذيات عضوية مثل: النيتروجين والفوسفور التي تنتج عن إضافة الأسمدة للأراضي الزراعية.
- ❖ كيميائيات ذائبة في الماء (أملاح، أحماض وأيونات المعادن الثقيلة)
- ❖ مواد صلبة معلقة (أتربة، مواد غير ذائبة).
- ❖ مواد مشعة مثل اليورانيوم والراديوم... الخ.
- ❖ حرارة (ذوبانية الأوكسجين تعتمد على الحرارة).
- ❖ مخلفات تستهلك الأوكسجين الحيوي (مواد عضوية)

I. 19- مصادر ملوثات المياه

تتعدد مصادر تلوث المياه ويمكن تقسيمها إلى ما يلي:

1. **مصادر طبيعية:** متمثلة في الامطار، العواصف، الغبار، الاشعاعات المختلفة، الغازات، والمعادن الذائبة المتساقطة مع الامطار، حبيبات تأكل التربة والصخور.
2. **مصادر الصرف الصحي:** تشتمل على المخلفات الادمية، مخلفات الحيوانات المواد العضوية، المستشفيات، التجمعات البشرية..... الخ.
3. **مصادر الصرف الصناعي:** تشمل مخلفات المصانع، الكيمياءيات بأنواعها، الأصباغ، الأدوية، المعادن والغازات... الخ.

4. مصادر الصرف الزراعي: وتشمل مياه الري، الأسمدة، المبيدات، بقايا الأتربة... الخ.
5. مصادر من النفط ومشتقاته: التسرب، الحوادث، الأخطاء في عمليات الاستكشاف والاستخراج والنقل بمختلف صورته... الخ.
6. المركبات والمواد المشعة: التداول، النقل، الأخطاء البشرية..... الخ.

I. 20- أنواع الملوثات المائية

- ✓ الأصباغ.
- ✓ المركبات الأروماتية المتعددة.
- ✓ مركبات الفينول.
- ✓ التلوث بمياه الصرف الصحي.
- ✓ الملوثات النفطية.
- ✓ المخلفات الزراعية.
- ✓ التلوث المائي بالمخلفات الصناعية.

I. 21 - مفهوم الاصباغ

الاصباغ هي عبارة عن مواد ملونة تستطيع أن ترتبط بطريقة ما بالمواد المراد صبغها وتكسيبها الواناً زهية بحيث لا تتأثر بالغسل والضوء والاكسجين والحوامض والقواعد. وتمتاز هذه الاصباغ بإعطائها امتصاصات شديدة في المنطقة المرئية بسبب توفر الانظمة الاقترانية وعدم تمركز الكترونات في تركيبها (الزهراء اسمعيل حسن، 2017).

تعد اصباغ الازو أكبر مجموعة من الاصباغ الصناعية، وتمتاز باحتوائها على المجموعة الكرموفورية -N=N-، وتختلف اصباغ الازو في الوانها باختلاف تراكيبيها من حيث عدد مجاميع الازو وطبيعة المجاميع المعوضة عليها. إذا أن زيادة المجاميع الكرموفورية (الحاملة للون) أو زيادة الوزن الجزيئي تؤدي الى شدة اللون (الزهراء اسمعيل حسن، 2017).

ويطلق عادة كلمة صبغة على مصطلحين هما (Pigment Dyes)، وتعرف كلمة (Pigment) بأنها الصبغات التي تحتفظ بتركيبها البلوري أو الجزيئي خلال عملية استخدامها ويطلق أيضا على الاصباغ المستخدمة في صناعة الحبر والطلاء. أما كلمة (Dyes) فتطلق على الصبغات التي تفقد صفاتها التركيبية خلال استخدامها وتطلق أيضا على المواد المستخدمة لتلوين المواد الغذائية والصناعات النسيجية (الزهراء اسمعيل حسن، 2017).

I. 22- مصادر الاصباغ

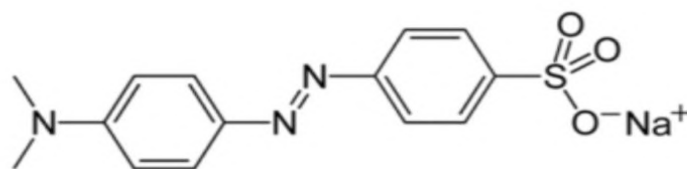
الاصباغ الطبيعية: وتعرف الاصباغ الطبيعية على أنها مواد ملونة يتم الحصول عليها من مصادر طبيعية من أصل نباتي أو حيواني أو بصورة مباشرة وتتميز بضعف ارتباطها بالأنسجة وصعوبة فصلها واستخلاصها من مصادرها (الزهران اسمعيل حسن، 2017).

الاصباغ الصناعية: فتحضر من مصدرين اساسين هما الفحم والبتروول، وتتميز هذه الصبغات بثباتها وسهولة استعمالها وقابليتها الكبيرة على التلوين كما إنها أرخص ثمناً وأكثر تنوعاً وتنتج هذه الاصباغ سنوياً بكميات كبيرة وبأنواع عديدة تقدر ب (10000 نوع) تختلف في تركيبها ومكوناتها، وهي تستخدم بشكل واسع في العمليات الصناعية المختلفة لذلك فان مياه الفضلات الصناعية تحتوي على تراكيز عالية من هذه الاصباغ، وتعد نواتج تحلل هذه الاصباغ خاصة المشتملة على مجموعة الأمين أو بشكل معقدات فلزية من الخطورة على الصحة والبيئة ما يجعل عملية إزالتها ومعالجتها من المهام الحيوية (الزهران اسمعيل حسن، 2017).

I. 23- بعض الاصباغ

I. 23-1- صبغة الميثيل البرتقالي

هو مركب عضوي سام يستخدم في عمليات المعايرة، وهو عبارة عن مسحوق برتقالي اللون صيغته الكيميائية هي $(C_{14}H_{14}N_3NaO_3S)$ ووزنه الجزيئي $M=327.34$ ، قابل لذوبان في الماء وغير قابل لذوبان في الكحول، له خواص مذذبة ضعيف القلوية، ويأخذ اللون الوردى عند قيم pH أقل أو تساوي 3.1 الشكل الحمضي متأين، ويأخذ اللون الأصفر عند قيم pH أكبر من أو يساوي 4.4 الشكل القلوي غير متأين، ويأخذ اللون البرتقالي في المجال المحصور بين (3.1، 4.4).

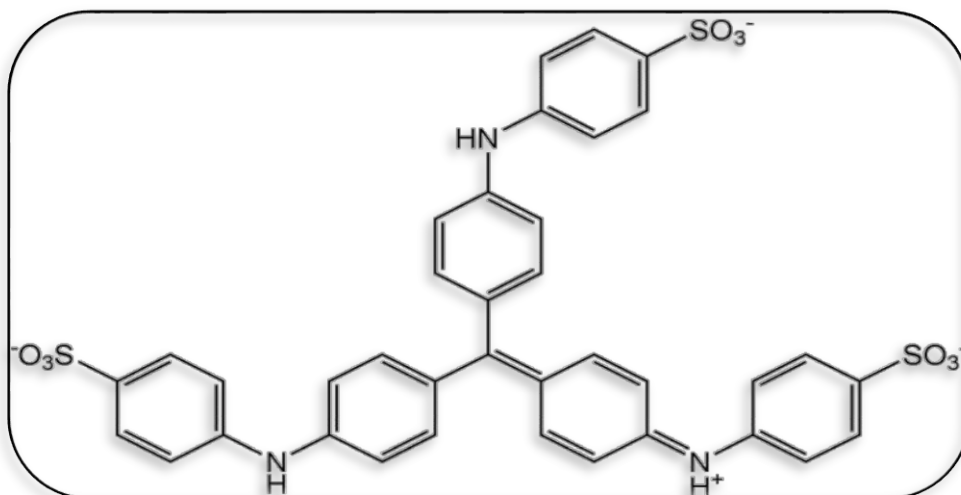


Methyl Orange

الشكل I-7: الصيغة الكيميائية للميثيل البرتقالي

23.I. 2- صبغة أزرق الميثيلين

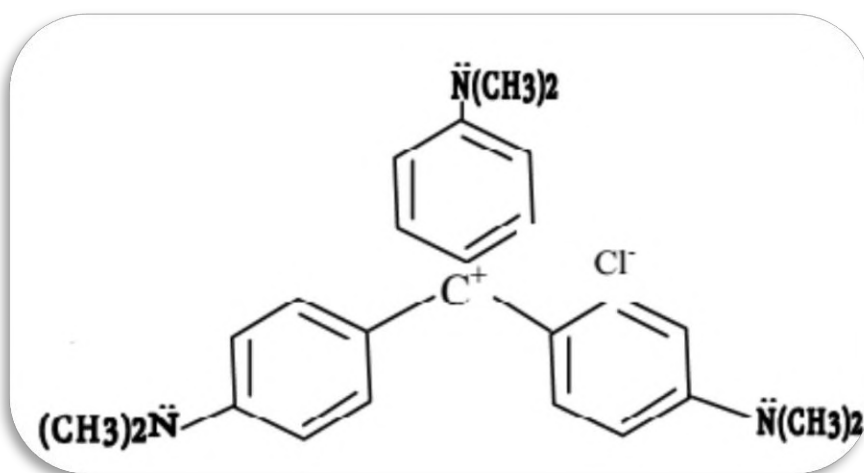
هو عبارة عن مادة بلورية تنتج اللون الأزرق عندما تذوب في الماء، ولكنها تتحول الى المحلول الشفاف عند إضافة الغلوكوز، وعند تحريك المحلول يعود ازرق الميثيلين ليتفاعل مع الأكسجين، ويستعيد لونه الأزرق واستخدمت هذه الخاصية في العديد من المجالات العلمية.



الشكل I-8: الصيغة الكيميائية لازرق الميثيلين

23. I 3-الكريستال البنفسجي

هي عبارة عن صبغة في شكل مسحوق تكتسب لونها من ذوبانها في الماء، تستخدم في عدة مجالات كصباغة الانسجة، وصيغته العامة $C_{25}H_{30}ClN_3$ وكتلته المولية $M=407.9g/mol$.



الشكل I-9: الصيغة الكيميائية للكريستال البنفسجي

I. 24-استخدامات الاصباغ

- تستخدم ككواشف في قياس الشدة الضوئية في عملية التحليل اللاعضوي.
- صباغة الصوف والحريير والخشب والقطن إما بطريقة مباشرة أو باستعمال مثبتات
- لها دور مهم في تكنولوجيا صناعة اصباغ الطلاء.
- استخدمت بعض الاصباغ في الصناعات الغذائية، إلا أن استخدامها توقف بسبب مضارها الصحية.

I. 25- مخاطر الاصباغ على المياه والانسان

- تسبب الروائح الكريهة للمياه.
- تسبب امراض الجهاز التنفسي كالربو.
- تسبب عكارة المياه من قلة ذوبانها في الماء.

I. 26- طرق معالجة المياه

تم تطوير العديد من التقنيات الكيميائية والمختلفة لمعالجة النفايات ولإزالة الملوثات السائلة المحملة بأصباغ المواد الكيميائية في السنوات الأخيرة. هناك بعض الطرق الكيميائية التي تشمل على التحليل والتحفيز الضوئي، في حين أن الطرق البيولوجية تتبع التحلل اللاهوائي والهوائي، والطرق الكيميائية الفيزيائية تشمل التخثر الحركي الكهربائي وتبادل الايونات الامتزاز والترشيح الغشائي.

جميع الطرق لها حدودها الخاصة على أساس التكلفة التصميم وكفاءة الأفضل. لكن الامتزاز هو افضل حل بالمقارنة مع الطرق الأخرى.

الحبيب النظيفي

الفصل الثاني

الأجهزة والطرق

II. 1- تمهيد

في هذا الجزء نبدأ كمرحلة أولى بالتعرف على الخصائص الفيزيائية والكيميائية لطين الواد لننتقل لتقليص من الملوثات العضوية في المحاليل المائية مع دراسة العوامل المؤثرة: (الكتلة، الـpH، درجة الحرارة، سرعة الرج وزمن التلامس) على مردود إزالة الملوثات العضوية من المحاليل المائية وصولاً إلى الشروط المثلى.

II. 2- المواد والتجهيزات والتقنيات المستخدمة:**II. 2.1- المواد المستعملة :**

المركبات والمواد المستخدمة خلال جميع مراحل العمل ذات مواصفات وخواص تحليلية مبينة فيما يلي:

- صبغة الميثيل البرتقالي (P= 98%)
- نترات الفضة ($AgNO_3$) مسحوق (P= 98%)
- حمض كلور الماء (HCl) (P= 98%)
- محلول الكالسيوم (NaO_3P) بتركيز 5%
- الماء الأكسجين (H_2O_2) بتركيز 6%

II. 2.2- الأجهزة المستخدمة

خلال العمل الذي أجريناه استخدمنا العديد من الأجهزة منها أجهزة تحليل وقياس ومنها أجهزة الفصل وهي:

II. 2.2.1- جهاز (pH mètre): من نوع Hanna الذي يتضمن قطب من أجل قياس الأس

الهيدروجيني «pH» وشاشة لعرض القياسات، قبل الاستعمال قمنا بمعايرة الجهاز بمحاليل منظمة

pH=4، pH=7، pH=10

II. 2.2.2- جهاز الطرد المركزي (Centrifugeuse): من نوع AREX heating

و هو جهاز يتم فيه فصل مكونات الخليط الموجودة في أنبوب اختبار حيث يتركز الجزء الصلب (الطين) في الأسفل والجزء السائل في الأعلى، ويكون هذا الفصل بفضل توليد قوى الطرد المركزي الناتجة عن سرعة دورانية كبيرة تصل إلى 2500 دورة في الدقيقة.

3.2.2.II-جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية

(Spectrophotomètre U.v./Visible): من نوع Optizen (2120UV)

وهو ذو نظام ثنائي حيث استعمل الماء كمرجع، والخلية ذات عرض (1cm) من نوع

زجاجي، حيث استخدمنا هذا الجهاز للحصول

على طيف الامتصاص للملوثات وقياس الامتصاصية



الصورة 3.II: جهاز الطرد المركزي



الصورة 2.II: جهاز الـpH متر



الصورة 4.II: جهاز الاشعة فوق البنفسجية المرئية

II. 3.2 - تحديد خواص الطين المدروس :

الطين المستعملة في الدراسة الحالية مأخوذة من دائرة المغير ولاية الوادي
 (33° ' 46.73 شمالا و 6° ' 42.31 شرقا) والموضحة في الصورة الموائية:



الصورة II.5: موقع أخذ عينة الطين المدروسة

حيث أظهر الكشف التحليل الحبيبي أن التربة الخام تحتوي على 42% من الطين (عطية
 2018،) الباقي يحتوي على الطمي والرمل. تم إجراء تنقية أولية من المركبات العضوية والكلسيت
 من أجل الحصول على حبيبات قطرها أقل من 2µm. تم إجراء التوصيف الفيزيائي الكيميائي
 للطين وفقا لطريقة متفق عليها والتي اقرها المؤتمر الدولي للزراعة حيث تعتمد في أساسها النظري
 على قانون ستوكس (stockes) (Mohamed et Abdel-Fattah, 2013).

يعتمد مبدأ هذه الطريقة على تقدير التغير في تركيز المزيج عند عمق ثابت مع الزمن اللازم t

$$t \cong \left(\frac{L}{3500 r^2} \right).$$

لسقوط حبيبة ما (s) على عمق L باستخدام قانون ستوكس:

حيث t : الزمن اللازم لسقوط الحبيبة بوحدة (sec).

L : عمق سقوط الحبيبة من السطح بوحدة (cm).

r : نصف قطر الحبيبة بوحدة (cm).

بعد الحساب وجد إن الزمن اللازم لسقوط آخر حبيبة قطرها $2\mu\text{m}$ على عمق 10cm هو 7 ساعات و43 دقيقة ومنه فان الحبيبات ذات ال قطر $2\mu\text{m}$ فما اقل تبقى عالقة في 10cm من الأعلى وذلك عند درجة حرارة 30°C .

II. 3.2. 1. مرحلة تنقية الطين

تمت في مرحلتين أساسيتين:

ب- مرحلة التصفية الاولية

هذه المرحلة هدفها فقط التخلص من جميع المركبات الأكبر من $5\mu\text{m}$.

- تم إذابة 10g من الطين الخام في الماء ثم يمرر على خرطوشة قطرها $5\mu\text{m}$ نترك الطين المتحصل عليه يركد بعد ملاحظة الفصل التام للماء عن الطين بالعين المجردة يسحب الماء الشفاف ويجفف الطين عند 105°C . كما هو موضح في الشكل (9.II).

ت- مرحلة التصفية الثانوية

يوجد عدة طرق من أجل تصفية الطين الخام، وفي دراستنا اعتمدنا الطريقة المسردة من طرف (Chakroun et al, 2018) وهي كالآتي:

- نأخذ 20g من الطين المجفف في بيشر ويضاف له 60ml من الماء الأوكسجيني ويرج لمدة 10 دقائق، وذلك قصد التخلص من المواد العضوية.

- يوضع البشر على جهاز الرج (AREX-2001) عند درجة حرارة 80°C لمدة 5 دقائق، ونوقف العملية فور انتهاء الفوران.

- يضاف 25ml من حمض كلور الماء من أجل التخلص من كربونات الكالسيوم، ويخفف المزيج بالماء المقطر عند حجم 250ml ويرج لأزيد من ساعة.

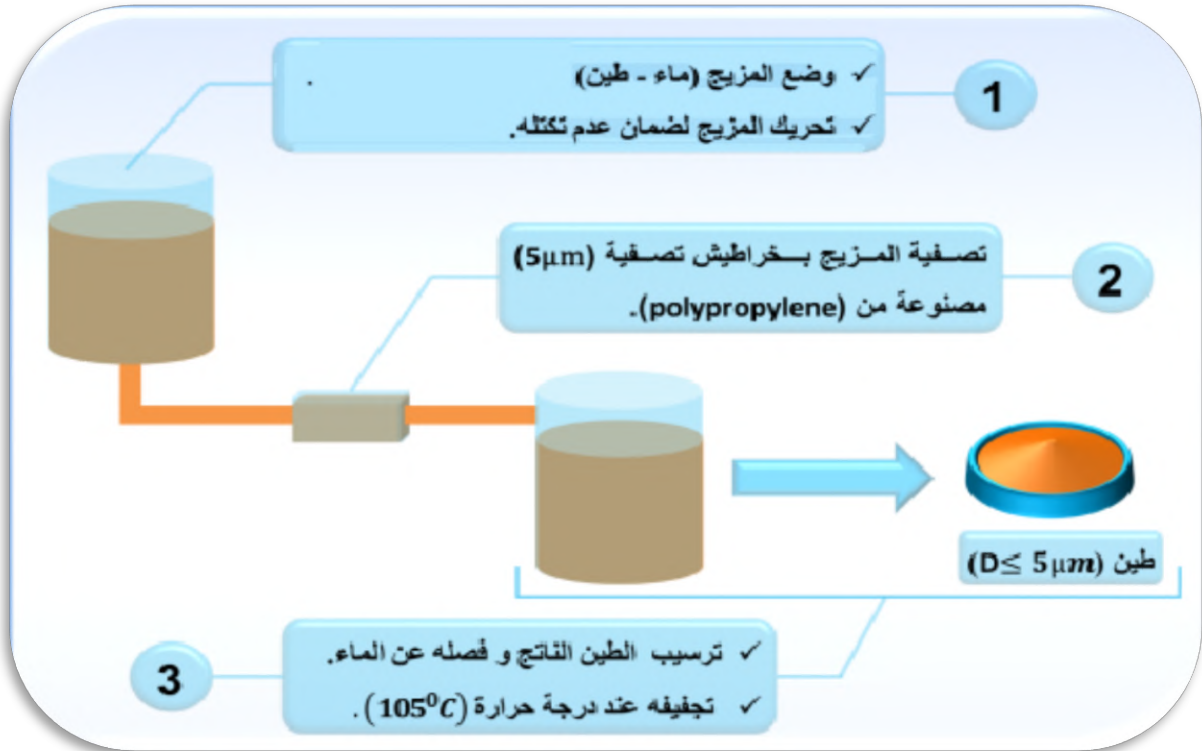
- تغسل التربة الطينية بالماء المقطر عدة مرات حتى تخلو من الكلوريدات ونتأكد من ذلك من خلال اختبار الرشاحة بواسطة محلول نترات الفضة.

- يؤخذ الطين المتحصل عليه ويضاف لها 50ml من الماء المقطر و 8ml من المادة المشتتة (هيكسا ميتا فوسفات الصوديوم) والرج لمدة 10 دقائق.

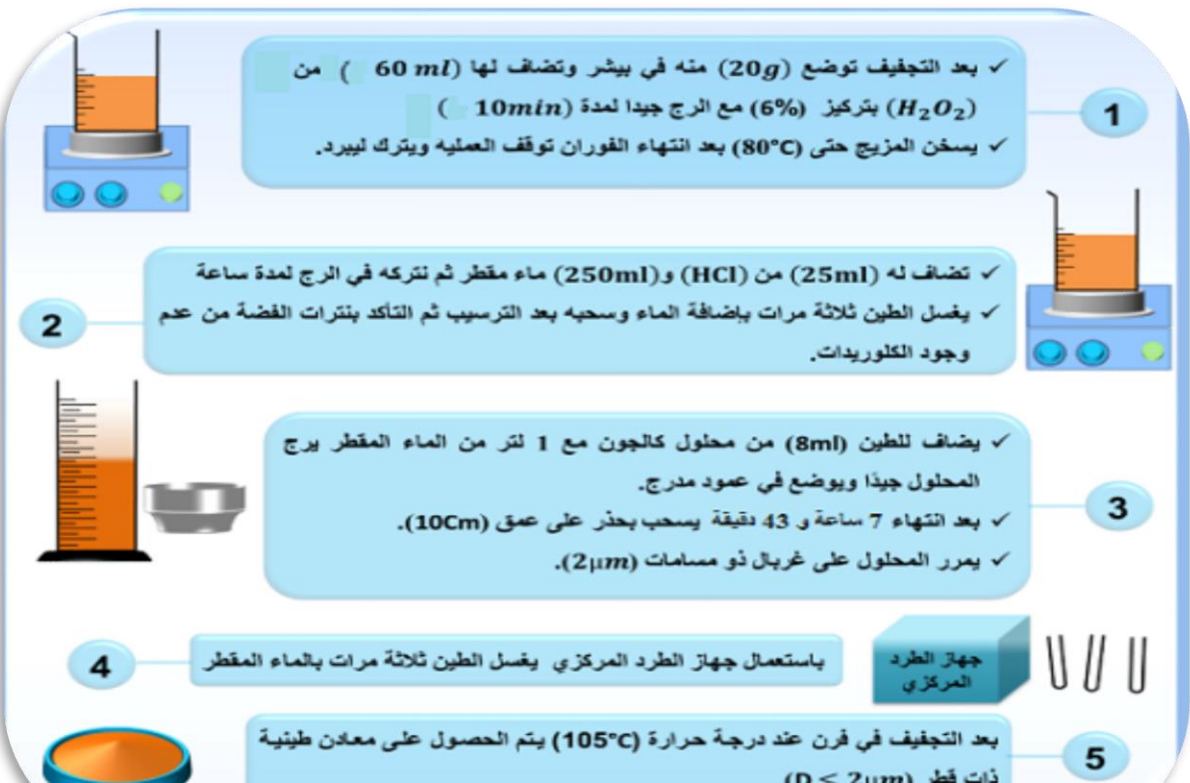
- يضاف 1l من الماء المقطر للمزيج وتوضع فوق جهاز الرج حتى نتحصل على مزيج متجانس تماما.

- يسكب المزيج في مخبار مدرج سعته 1l ويترك يركد لمدة $7\text{h } 43\text{min}$ ، بعدها يسحب المزيج بواسطة ماصة على عمق 10cm . فنحصل على طين قطرها $2\mu\text{m}$.

- تغسل رشاحة الطين عدة مرات بالماء المقطر باستعمال جهاز الطرد المركزي ثم تجفف عند 105°C .



الشكل H.10: التصفية الأولية





الشكل II.11. التصفية الثانية

الصورة II.6: بعض مراحل تصفية الطين



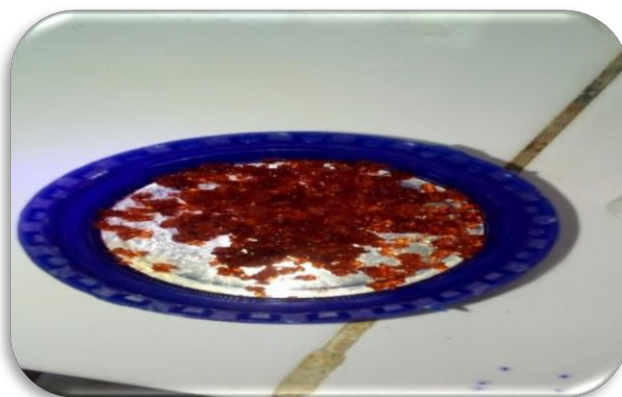
الصورة II.7: الشكل النهائي للطين ($2 \mu\text{m}$)

تحضير المحاليل
II تحضير محلول
القياسي



.4.2.II
. 1.4.2.
الصبغة

تم تحضير محلول الصبغة القياسي بتركيز (1000mg/L) وذلك بإذابة (100 mg) من الصبغة في (1L) من الماء المقطر، ومنه حضرت بقية التراكيز المختلفة بطريقة التخفيف والتي تراوحت ما بين- (10mg/L).



II.2.4.2. بناء منحنى المعاير

تم قياس امتصاصية محلول الصبغة القياسي باستعمال مطياف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية احادي الشعاع من النوع بعد تثبيت الطول الموجي الأعظمي $\lambda_{max}=468 \text{ nm}$ وتغيير التركيز الابتدائي نقرأ الامتصاصية (A) للحصول على منحنى المعايرة.

II.5.2. الامتزاز بطريقة الدفعات

تم امتزاز صبغة الميثيل البرتقالي من محاليلها المائية بطريقة الدفعات حيث اخدنا 50 mg من الطين ككتلة أولية لكل 100ml من الصبغة، بعد رج المزيج لفترات زمنية، فصل المزيج باستعمال جهاز الطرد المركزي بسرعة (2500 دورة /الدقيقة) لمدة 5 دقائق بعدها نقيس امتصاصية الراشح باستعمال مطياف الاشعة فوق البنفسجية -المرئية عند الطول الموجي الاعظم λ_{max} ومنه حساب تركيز الصبغة المتبقية بالرجوع إلى منحنى المعايرة.

II.1.5.2. تعيين النسبة المئوية للامتزاز وكمية المادة المازة

لإيجاد قيم نسبة الامتزاز وكمية المادة المازة بمعرفة تركيز الصبغة المتبقي بعد المعالجة بالرجوع إلى منحنى المعايرة حسب المعادلات الآتية:

$$Adsorption = \left(\frac{C_i - C_l}{C_i} \right) * 100\%$$

$$Q_e = \frac{V_{sol} * (C_i - C_e)}{m}$$

الصورة II-8: بذرة صبغة الميثيل البرتقالي

حيث: Q_e السعة الوزنية للمادة الممتزة (mg/g)
 C_i : التركيز الابتدائي للصبغة بوحدات (mg/L)

إيزوتارم	غير خطية	خطية	قطعة
فراندليش	$q_e = \frac{KFC_e}{nF}$	$\ln(q_e) = \ln(KF) + \frac{1}{nF} \ln(C_e)$	$\ln(q_e) vs \ln(C_e)$
لانغمير 1	$q_e = \frac{q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_a q_m}$	$\frac{1}{q_e} vs C_e$
لانغمير 2		$q_e = \left(\frac{1}{K_a q_m}\right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_e}$	$\frac{1}{q_e} vs \frac{1}{C_e}$
لانغمير 3		$q_e = q_m - \left(\frac{1}{k_a}\right) \frac{q_e}{C_e}$	$q_e vs q_e$
لانغمير 4		$q_e = K_a q_m - K_a q_e$	$\frac{q_e}{C_e} vs q_e$

C_e : التركيز النهائي للصبغة بوحدات (mg/L)

V : حجم محلول الصبغة (ml)

m : وزن الطين. (mg)

2.5.2.II. تعيين ايزوتارم الامتزاز (Adsorption isotherms)

رسمت العلاقة بين C_e و Q_e وكذلك العلاقة بين $\ln C_e$ و $\ln Q_e$ للتطبيق في المعادلة الخطية لفراندليش (Freundlich) (A Kausar et al, 2018)، كما رسمت العلاقة الخطية للانغمير (Langmuir) (B. Damardji, et al, 2009)، وهي موضحة بالتفصيل بالجدول.

(4.II)

الجدول II.4: الايزوتارم واشكالها

(E. I. Unuabonah et al, 2008 ; F. Kooli, et al, 2015)

3.5.2.II تعيين الرتبة الكاذبة

من أجل التحقيق في آلية الامتزاز، تم استخدام النماذج الحركية من الدرجة الأولى والدرجة الثانية لاختبار البيانات التجريبية الديناميكية)، يتم التعبير عن النموذج الحركي للرتبة الكاذبة كما هو موضح بالجدول (5.II).

الجدول (5.II): المعادلات الحركية الزائفة من الدرجتين الأولى والثانية وأشكالها
(A. Galtieri 1998 ; B. Damardji, et al, 2009)

نوع	غير خطي	خطي	قطعة
الكاذبة من الدرجة الأولى	$q = q_e(1 - e^{-K_1 t})$	$\ln(q_e - q) = \ln q_e - K_1 t$	$\ln(q_e - q) \text{ vs } * t$
الكاذبة من الدرجة الثانية	$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right) t + \ln q_e$	$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q} \text{ vs } * t$

II.4.5.2. دراسة تأثير تركيز الصبغة:

تم دراسة تأثير تركيز الصبغة على نسبة الامتزاز حيث استعملت تراكيز مختلفة من صبغة المثيل البرتقالي والتي تراوحت ما بين $(10-50) \text{ mg/L}$ ، وثبتت كمرحلة أولى كل من زمن التلامس 30 min ، الكتلة 50 mg ، pH المحلول، ودرجة حرارة المحلول، ثم نقرا الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم λ_{max} ومنه حساب تركيز الصبغة المتبقية بالرجوع إلى منحنى المعايرة، للحصول على أفضل تركيز للصبغة والذي يحقق أفضل امتزاز للصبغة.

II.5.2. دراسة تأثير كتلة الطين

تم دراسة تأثير تغيير كتلة الطين على نسبة الامتزاز للمحلول والتي تراوحت ما بين $(10-120) \text{ mg}$ وإبقاء كلا من زمن التلامس، pH ودرجة حرارة على حالها أما التركيز نثبتته عند القيمة المتحصل عليها سابقا، وبعد الترشيح تام قياس الامتصاص بجهاز مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، ثم حساب التركيز المتبقي بعد الامتزاز ومنها تم حساب كمية المادة الممتزة لكل وحدة وزن من المادة المازة.

II.6.5.2. تأثير زمن الرج (التلامس)

تم دراسة تأثير فترة الرج على عملية الامتزاز لصبغة المثيل البرتقالي، وتم رجه لفترات زمنية مختلفة تراوحت ما بين $(15-105) \text{ min}$ بعد تثبيت كل من كتلة المادة المازة (الطين) وتركيز الصبغة الابتدائي، وإبقاء الدالة الحامضية pH ودرجة حرارة على حالها.

II.7.5.2. تأثير الدالة الحامضية pH

تمت دراسة تأثير الاس الهيدروجيني (pH) على محلول صبغة المثيل البرتقالي بعد تثبيت كلا من التركيز، الكتلة والزمن المثلى وذلك ضمن مدى pH تتراوح بين $(4-12)$ حيث تم تغيير pH الصبغة باستعمال محلول HCl المخفف ذي تركيز (0.01 M) . أو محلول NaOH (0.01 M)

II.8.5.2. تأثير درجة الحرارة

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على امتزاز محلول صبغة المثيل البرتقالي، وأجريت الدراسة في درجات الحرارة تراوحت ما بين $(13.2-49.2) ^\circ \text{C}$ باستعمال محرار إلكتروني، ثم حسب التركيز المتبقي وكمية المادة الممتزة.

استخدمت هذه النتائج استنادا للتطبيق معادلة «Vant Hoff equation»، حيث سيتم

تعيين قيمة كمية الحرارة (الانثالبي) المصاحبة للامتزاز (ΔH°) برسم $(LnK_d)=f \frac{1}{T}$

$$K_d = \left(\frac{C_i - C_l}{C_l} \right) * \frac{V}{W} \left[\frac{gm}{ml} \right].$$

حيث: K_d ثابت الاتزان T درجة

الحرارة ، R: ثابت الغازات J/mol. 8.314 R=

اما التغير في قيمة الطاقة الحرة (ΔG) فتم حسابها من المعادلة الاتية:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d.$$

وبذلك يمكن الحصول على قيم التغير في الانتروبي (ΔS) من خلال تطبيق المعادلة الاتية

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

6.2.II. الامتزاز بطريقة عمود الفصل

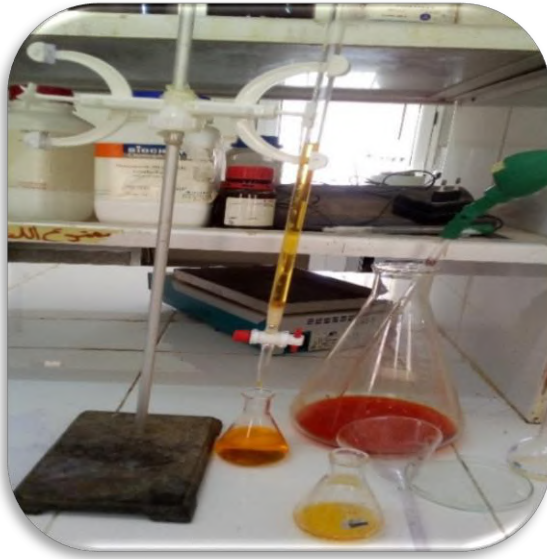
1.6.2.II. تأثير التدفق

تم استعمال عمود فصل لغرض الامتزاز، حيث وضع في سحاحة حجمها 25ml كمية من القطن ، بعدها تم إضافة محلول صبغة المثل البرتقالي بحجم 100 ml بعد تثبيت أفضل شروط الامتزاز المتحصل عليها في طريقة الدفعات، لكل من التركيز الابتدائي، الدالة الحامضية و كتلة المادة المازة (الطين) بثلاثة تدفقات مختلفة (2.6ml/min ، 5ml/min ، 10 ml/min) ، وكان ارتفاع العمود كمرحلة أولى (45cm) تم جمع الراشح النازل من العمود في كل مرة وتم معرفة تركيز الصبغة المتبقي من خلال قياس امتصاصية المحلول النازل باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية.

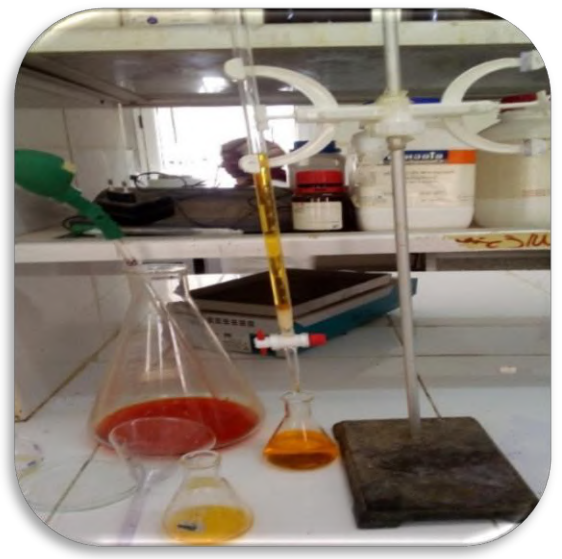
2.6.2.II. تأثير طول عمود الفصل

تم فحص تأثير ارتفاع العمود على عملية امتزاز الصبغة من خلال تكرار التجربة عند ارتفاع العمود من (45 cm) ، (90cm) إلى (135 cm)، حيث تم الحصول على هاته الأطوال من خلال جمع الرشاحة النازلة من العمود مع إعادة تمريرها مرتين وثلاث مرات حسب الطول المناسب (Mohamed hassan, 2016). حيث تم تثبيت جميع الشروط السابقة من التركيز الابتدائي، الدالة الحامضية وكتلة المادة المازة وكذا قيمة التدفق، ثم فصلت المكونات وقيست امتصاصية كل محلول لتحديد طول العمود الذي يعطى أحسن إزالة، وتقييم فعالية الطريقة مع طريقة الإزالة بواسطة الدفعات.

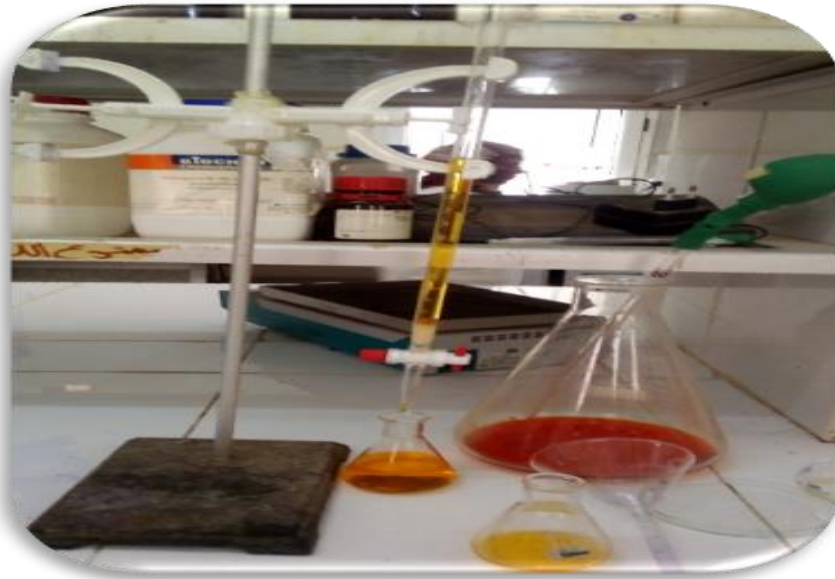
$$\ln K_d = - \left(\frac{\Delta H^\circ}{RT} \right) + Con.$$



الصورة II.10: فصل المزيج (الطين + المحلول) بعمود طوله 90cm



الصورة II.9: فصل المزيج (الطين + المحلول) بعمود طوله 45 cm



الصورة 11.II: فصل المزيج (الطين + المحلول) بعمود طوله 135 cm

الفصل الثالث

مناقشة النتائج

1.I. تمهيد: في هذا الفصل الأخير سيتم فيه عرض النتائج المتحصل عليها مع مناقشة كل عامل من العوامل على حد من خلال المخططات المنجزة مع مقارنة نسبة الامتزاز في الشروط المطبقة لدراسة بدراسات سابقة للتأكد من كفاءة الطين الايليت لامتزاز الملوثات مما يمكننا من تلخيص العوامل المثلى للامتزاز في اخر الفصل.

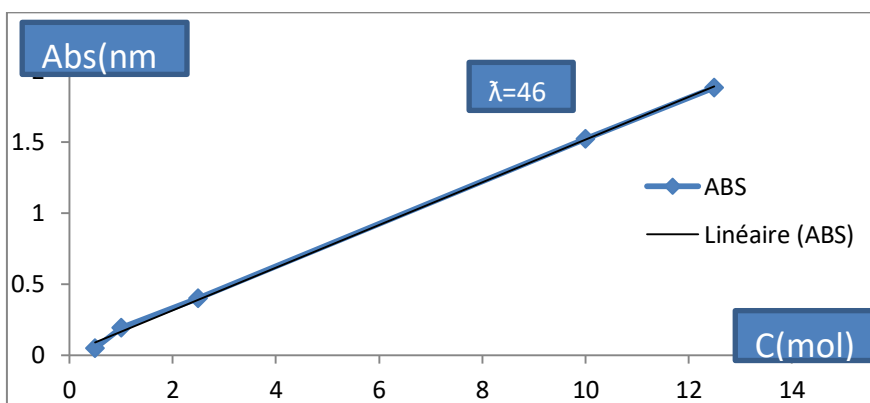
2.III. خصائص الطين المستخدمة

تم تلخيص الخواص الفيزيائية والكيميائية لطين المدروسة في الجول الموالي:

الجدول III -6- الخواص الفيزيائية والكيميائية لطين المستخدمة في الدراسة (عطية، 2018)

62.0	الايليت	المكونات
27.0	الكاولنيت	
11.1	الكوارتز	
541.974	متوسط قطر الجسيمات النانوية (A°)	
110.786	مساحة السطح النوعي (m ² /g)	
72.061	حجم المسام (cm/g)	
79.355	قطر المسام (A°)	
20.416	سعة التبادل الكاتيوني (mmol/100g)	

3.III. منحنى المعايرة قبل دراسة تأثير المتغيرات



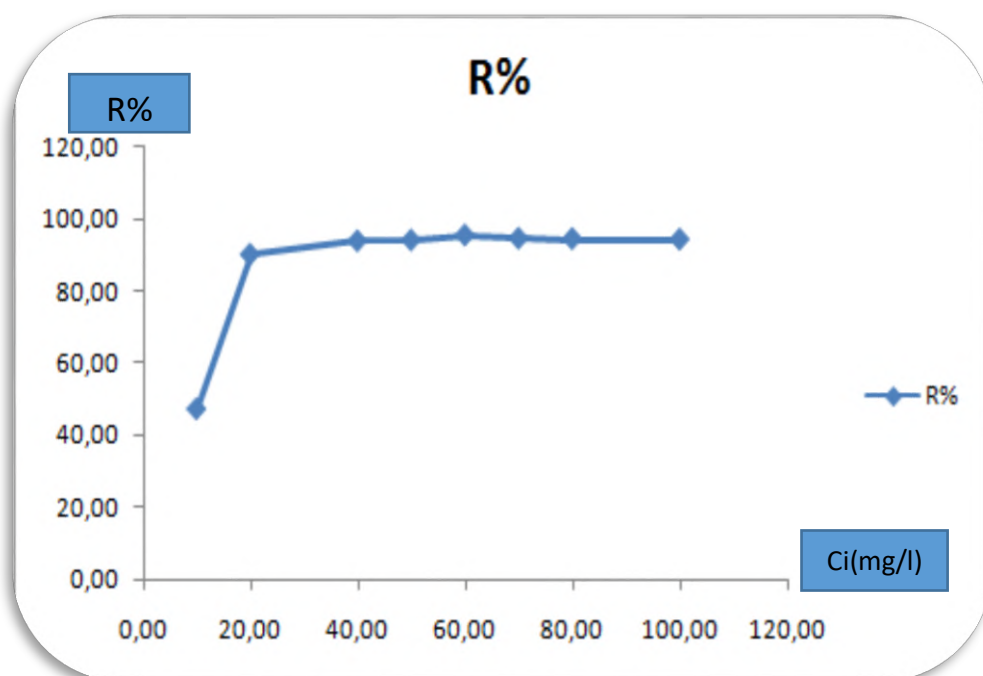
III -12: منحنى المعايرة قبل دراسة تأثير المتغيرات

4.III. الامتزاز بطريقة الدفعات

1.4.III. تأثير التركيز

الجدول 7.III: الشروط المطبقة لدراسة تأثير التركيز على مردود الامتصاصية

$v(r/min)$	$T (^{\circ}C)$	pH	$m (mg)$	$t (min)$	$c (mg/l)$
350	درجة حرارة المحلول	pH المحلول	50	30	متغير



الشكل 13.III: تغيرات مردود صبغة الميثيل البرتقالي بدلالة التركيز

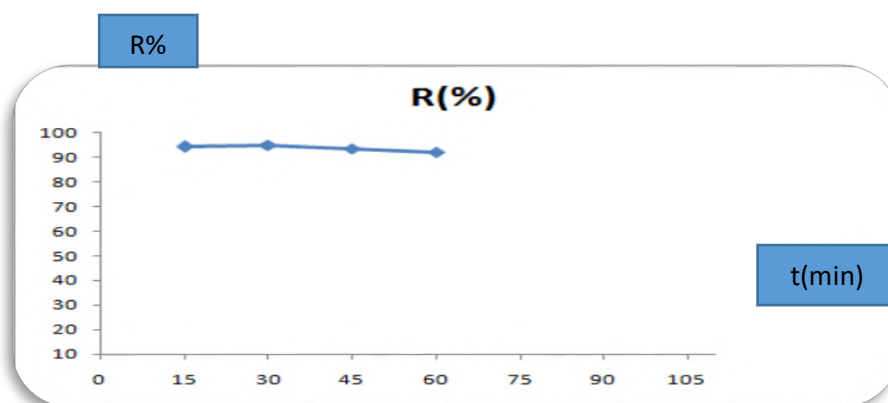
من خلال المنحنى نلاحظ ان مردود الامتزاز يزداد بتزايد التركيز الى غاية ثبوته تقريبا عند قيمة تركيز 60mg/l بنسبة 94.07% مهما تزايد التركيز وقد يرجع هذا لاستغلال جميع المواقع النشطة من طرف الممتز وبالتالي يمكننا أخذ هذه القيمة كتركيز أمثل لعملية الامتزاز.

في حين سجل نفس الطين قيمة أكبر للتركيز (90 mg/l) مع صبغة الكريستال البنفسجي في دراسة أخرى قام بها فريق بحث اخر خلال هذا العام (ناصرى ابتسام وحمادة ايمان، 2019).

2.4.III-تأثير زمن الرج

الجدول III-8: الشروط المطبقة لدراسة تأثير الزمن على المردود الامتصاصية

$V(r/min)$	$T(^{\circ}c)$	pH	$m (mg)$	$t (min)$	$C (mg/l)$
350	T المحلول	pH المحلول	50	متغير	60



من خلال المنحنى يتضح لنا ان الزمن يتزايد الى غاية بلوغ الذروة عند $t = 30\text{ min}$ اما

النسبة %

الشكل 14.III: منحنى تغيرات نتائج المردود بدلالة الزمن

94.77

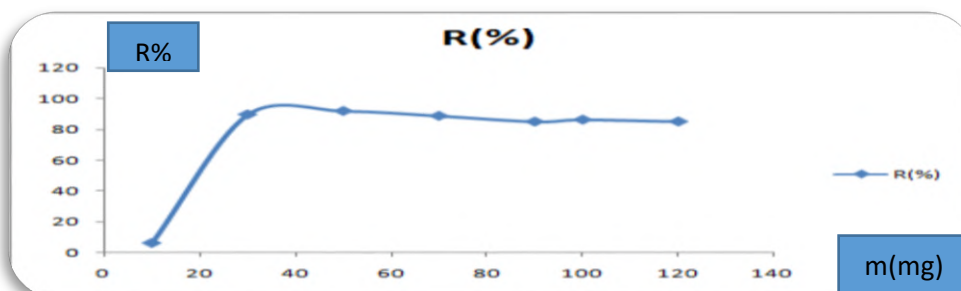
ويتناقص من جديد مما يعني ان الزمن الأمثل للرج هو **30 دقيقة**، في حين وجد نفس الزمن باستخدام نفس الطين لصبغة الكريستال البنفسجي مع فريق البحث الأخر (ناصرى ابتسام وحمادة ايمان، 2019) عند النسبة 100% .

3.4.III: تأثير الكتلة

الجدول III 9: الشروط المطبقة لدراسة تأثير كتلة الطين على مردود الامتصاصية

الشكل 15.III: منحنى تغيرات نتائج المردود بدلالة الكتلة

$v(r/min)$	$T (^{\circ}C)$	pH	$m (mg)$	$t (min)$	$C (mg/l)$
350	T المحلول	pH المحلول	متغيرة	30	60

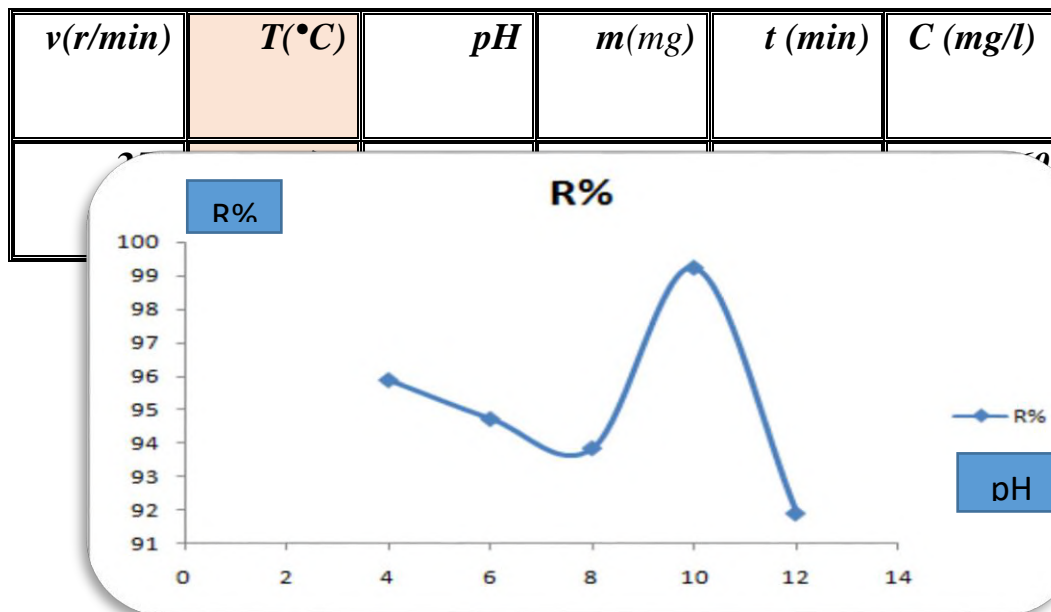


من خلال المنحنى نلاحظ ان قيم الكتلة تتزايد الى غاية $m = 50mg$ عند النسبة % 91.73 ثم تتناقص من جديد وهي القيمة التي تم تثبيتها ككتلة مثلى للامتزاز، ويفسر زيادة الكتلة بتزايد مساحة السطح النوعي المخصص للامتزاز قبل بلوغ القيمة المثلى، اما الثبات فيفسر بتكتل الطين ومنه تقل مساحة السطح النوعي للامتزاز. في حين وجد مع فريق البحث الاخر (ناصرى ابتسام وحمامة ايمان، 2019) باستخدام نفس الطين لصبغة الكريستال البنفسجي $m = 90mg$ عند النسبة % 98.57.

4.4.III: تأثير درجة الحموضة

الجدول III. 10: الشروط المطبقة لدراسة تأثير الدالة الحامضية على مردود

$v (r/min)$	$T (^{\circ}C)$	pH	$m(mg)$	$t (min)$	$C (mg/l)$
350	درجة المحلول T	متغير	50	30	60



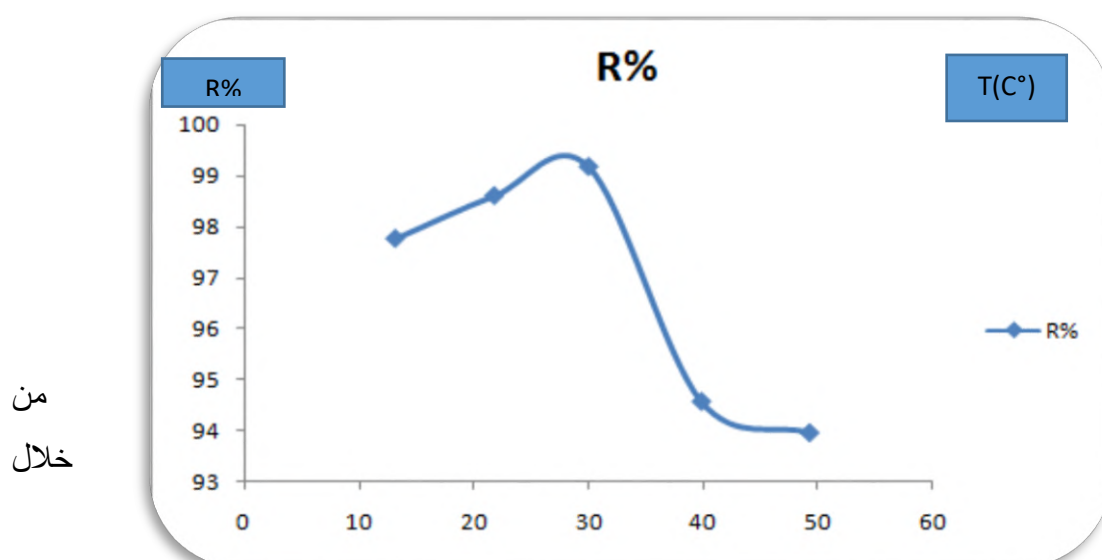
يتبين من خلال منحنى الامتصاصية انه نسبة الاستخلاص تتغير بتغير درجة الحموضة حيث كانت اعلى نسبة الامتزاز 99.5% عند الـ $pH=10.40$ وتقل هذه النسبة كلما ابتعدت قيمة الـ pH على 10.40 بالزيادة وبالنقصان وكانت اقل نسبة 91.8% عند الـ $pH=12$. في حين اظهر فريق البحث الاخر (ناصرى ابنتسام وحمادة ايمان، 2019). اعلى نسبة 97.02% عند $pH=6.40$.

الشكل 16.III: منحنى تغيرات نتائج المردود بدلالة درجة الحموضة.

5.4.III:

الجدول 11.II: الشروط المطبقة لدراسة تأثير درجة الحرارة على مردود الامتصاصية.

تأثير درجة الحرارة و التغيرات الترموديناميكية



المنحنى نلاحظ ان المردود يزداد بزيادة درجة الحرارة وصولا الى اعلى نسبة 98% عند 30°C

ثم ينخفض

المردود

الشكل III.17: منحنى تغيرات نتائج المردود بدلالة درجة الحرارة.

مسجلا اقل

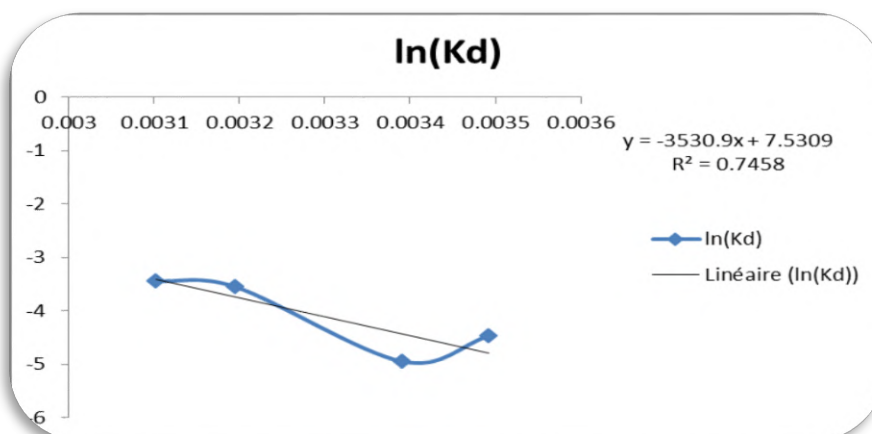
نسبة 94% عند 50°C ونفس الزيادة في الامتزاز الى زيادة حركة الجزيئات في المادة المازة عند ارتفاع درجة الحرارة مما يزيد من حركاتها ويرجع السبب الى زيادة حجم المسام على السطح الماز (عبد الفتاح محمد الخراز وآخرون، 2017) وتدل هذه الزيادة على ان هذه العملية ماصة للحرارة. وقد اظهر فريق البحث الاخر اعلى نسبة (ناصرى ابتسام وحمادة ايمان، 2019) 99.67% عند 13.28°C.

III.4.6- حساب الدوال الترموديناميكية إذ قمنا بحساب كمية الحرارة ΔH° الناتجة عن عملية الامتزاز وذلك من خلال رسم منحنى $\ln K_d$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $1/T$ الموضح في الشكل الموالي

1/T

$\ln K_d$

الشكل III.18: تأثير كمية الحرارة ΔH° على امتزاز صبغة الميثيل البرتقال،



من خلال المنحنى وجد ان الميل (Slope) قيمته تساوي (-3530.9) ثم حساب ΔH باستخدام العلاقة التالية:

$$slope = \frac{\Delta H^\circ}{R}$$

ثم قمنا بحساب كلا من ΔG° و ΔS° :

$$\Delta G^\circ = RT \ln K_d$$

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

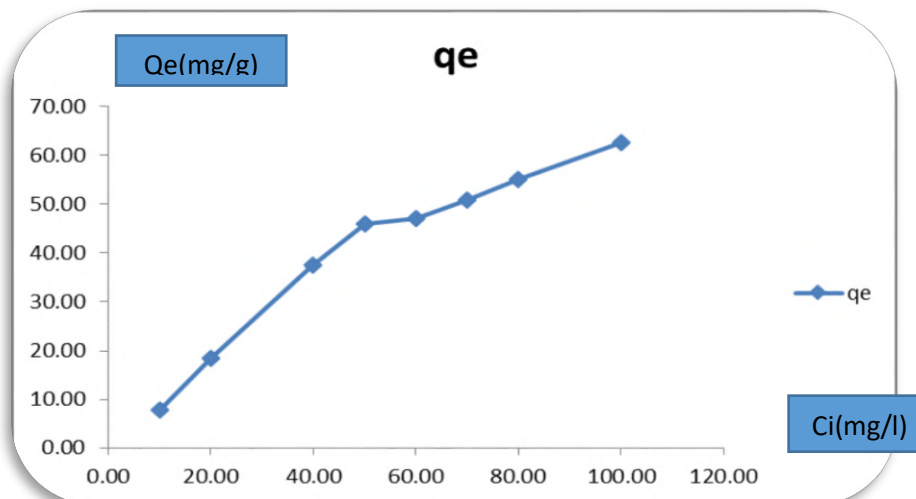
الجدول-III-12. قيم الدوال الترموديناميكية (ΔH° ، ΔG° ، ΔS°) لمحلول صبغة الميثيل البرتقالي

T(K)	Ce	K_d	$\ln(K_d)$	ΔH° (Kj/mol)	ΔG° (Kj/mol)	ΔS° (Kj/mol)
286	1.34	0.11	- 4.472236	29.33	-10.642	0.140
295	0.84	0.007	-4.947746		-12.127	0.141
313	3.25	0.029	-3554233		-9.2432	0.123
322	0.61	0.032	-3.440749		-9.2168	0.120

نلاحظ أن قيمة ΔH° موجبة أي أن الامتزاز ماصة للحرارة، إذا كانت العملية ماصة للحرارة وذلك لوجود عملية امتصاص بالإضافة إلى عملية الامتزاز إذ أن الجزيئات الممتزة على السطح تنتشر داخل المسام وتزداد سرعة انتشارها، ويتبين أن جميع قيم ΔG° كانت سالبة أي أن إمتزاز الأصباغ تلقائي ضمن هذه الظروف، كما تبين أن قيمة ΔS° الموجبة تدل على أن الجزيئات الممتزة لا تزال في حركة مستمرة على السطح.

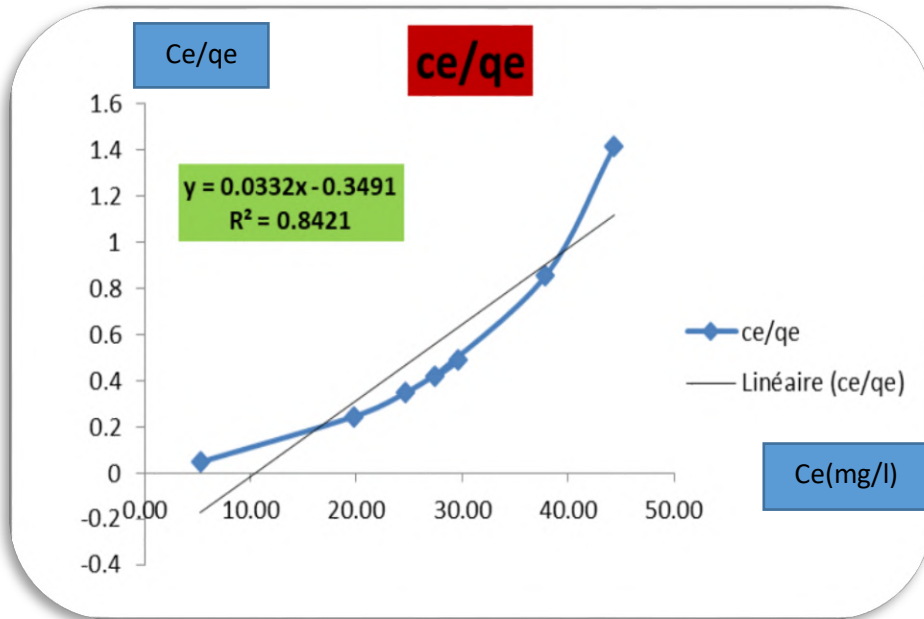
7.4.III: ايزوتارم الامتزاز

الايوتارم هو عامل مهم لتفسير عملية الامتزاز لوصف الطريقة التي يمكن ان تتوزع بها الجزيئات الممتزة بين الطورين الصلب والسائل عندما تصل عملية الامتزاز الى التوازن. لتحديد القيمة القصوى لإزالة الملوثات وتحديد نوع الامتزاز، والتي يتم التعبير عنها بمعادلات فراندليش ولانغمير.

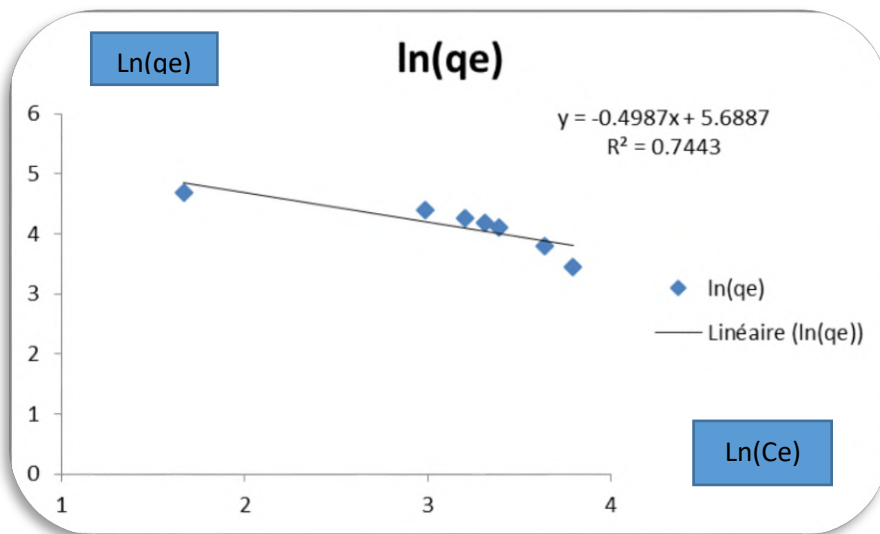


الشكل III.19: ايزوتارم امتزاز صبغة الميثيل البرتقالي على سطح طين الايليت

من خلال الشكل أعلاه وبحسب تصنيف Giles ومقارنته بالشكل العام للإيزوثيرمات الامتزاز وجد أنها من الصنف S و هذا يطابق أساسيات Langmuir و Freundlich، كما تمكن الاستدلال من هذه الإيزوثيرمات إلى تداخل المادة الممتزة بالسطح الماز عبر أنواع من القوى، فالصبغات بطبيعتها مركبات عضوية تحتوي على مجاميع ساحبة ودافعة للالكترونات التي لها تأثير في كمية الامتزاز والسطح المستخدم يحتوي على طين مشحون بشحنة سطحية سالبة و أخرى موجبة، إذ تنشأ عن هذا السطح قوى فيزيائية مختلفة منها التآصر الهيدروجيني و التجاذب الإلكتروني لتعيين ثوابت معادلة لانغمير وفرانديش نرسم المنحنيين $\ln q_e$ و C_e/q_e على التوالي:



الشكل 20.III: منحنى لانغمير لامتزاز صبغة الميثيل البرتقالي على سطح طين الايليت.



الشكل 21.III: منحنى فراندليش لامتزاز صبغة الميثيل البرتقالي على سطح طين الايليت.

حساب قيم ثوابت فراندليش ولانغمير

الجدول III -13: يبين ثوابت لانغمير وفراندليش

لانغمير			فراندليش			الصيغة
R ₂	K _L	Q _{max}	R ²	K _f	n	الميثيل البرتقالي
0.8421	0.095	30.12	0.7443	15.463	2.005	

8-IV- حركية ايزوتارم الامتزاز

من النتائج المتحصل عليها من تأثير زمن التلامس على عملية الامتزاز تم دراسة حركية الامتزاز وقد تم تطبيق نموذج الرتبة الأولى الكاذبة ونموذج الرتبة الثانية الكاذبة، ويمكن التعبير عنهما بالمعادلات على التوالي:

$$\ln(q_e - q_t) = -K_1 t + \ln q_e.$$

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right)t + \frac{1}{K_2 q_e^2}$$

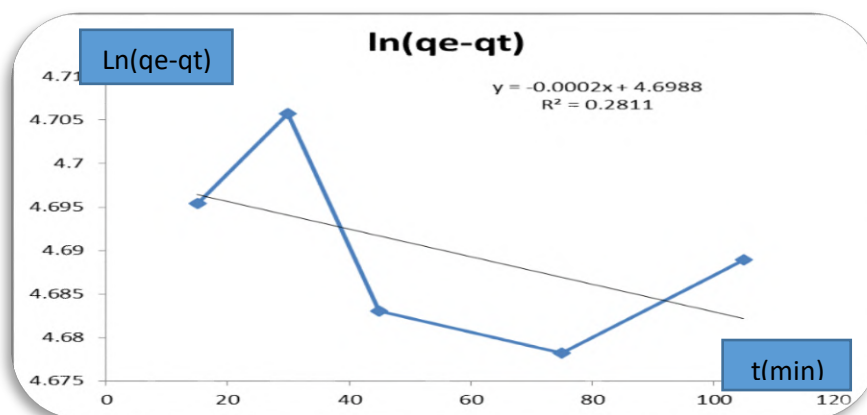
حيث تمثل K₁: ثابت نموذج الرتبة الكاذبة الأولى.

K₂ : تمثل ثابت نموذج الرتبة الكاذبة الثانية.

t: الزمن.

q_t و q_e تمثلان كمية المادة الممتزة عند الاتزان و عند الزمن t على التوالي

ثم قمنا برسم منحنى العلاقة بين t و $\ln(q_e - q_t)$ ثم حساب K_1 و q_e :



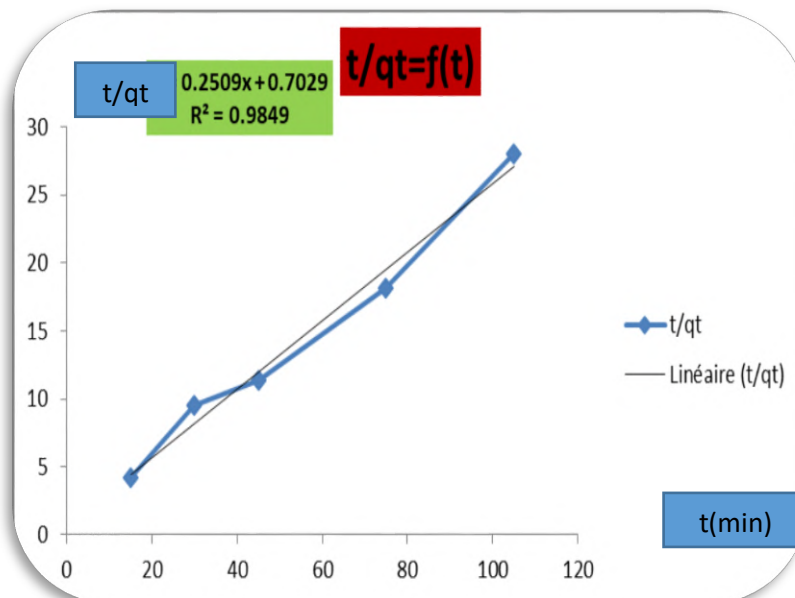
الشكل III.22: منحنى نموذج الرتبة الكاذبة الاولى

حساب ثوابت نموذج الرتبة الكاذبة الاولى

الجدول III-14: ثوابت نموذج الرتبة الكاذبة الاولى

ثوابت نموذج الرتبة الكاذبة الأولى		
R^2	$K_1(\text{min}^{-1})$	q_e
0.2811	0.0002	12.772

قمنا برسم المنحنى العلاقة بين t و t/q_t ثم حساب K_2 و q_e :



الشكل III 23: منحنى نموذج الرتبة الكاذبة الثانية

حساب يبين ثوابت نموذج الرتبة الكاذبة

الجدول III 15: ثوابت نموذج الرتبة الكاذبة الثانية

ثوابت نموذج الرتبة الكاذبة الثانية		
R^2	$K_2(\text{min}^{-1})$	q_e
0.9848	0.369	3.985

نلاحظ أن معامل الارتباط لنموذج الرتبة الكاذبة الأولى ($R^2= 0.2811$) اقل من معامل الارتباط لنموذج الرتبة الكاذبة الثانية ($R^2= 0.9848$) وهذا يدل على أن نموذج الرتبة الثانية أكثر ملائمة لوصف حركية إمتزاز صبغة الميثيل البرتقالي على سطح طين الايليت.

بناء على نتائج هذا البحث تبين ان الطين يمكن استخدامه كمادة رخيصة الثمن لتخلص بفعالية من صبغة الميثيل البرتقالي من محاليلها المائية، ونسبة الاستخلاص تعتمد على كلا من

التركيز، والوقت، الكتلة الدالة الحامضية ودرجة الحرارة المذكورة في الجدول التالي وقد لوحظ أيضا ان

ايزوتارم الامتزاز يتبع معادلة فراندليش وان امتزاز الصبغة على السطح ماص للحرارة:

الجدول 16.III: الشروط المثلى للحصول على أفضل استخلاص لصبغة

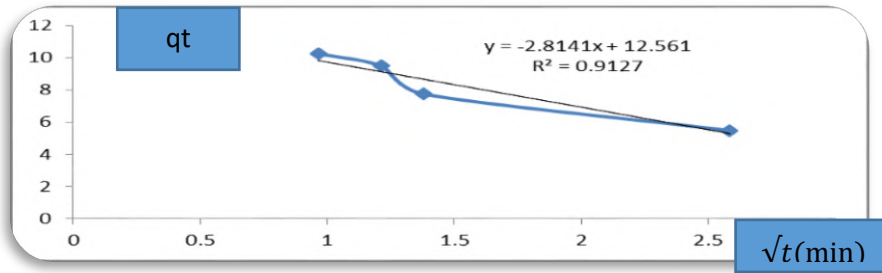
v (r/min)	T (°C)	pH	m (mg)	t (min)	C (mg/l)
350	30	10.40	50	30	60

9.4.III- نموذج الانتشار داخل الجسيمات

يبين هذا النموذج تطور نقل المادة الممتزة من السائل على سطح المادة المازة، حيث تستند المقالات العديدة التي تشير الى هذا النهج الحركي بشكل عام على عمل ويبر وموريس (1963) (Khalfaoue,2012)

$$q_t = K_{int} t^{1/2} + C_i$$

K_{int} ثابت الانتشار داخل الجسيمات ($\text{mg/g min}^{1/2}$)



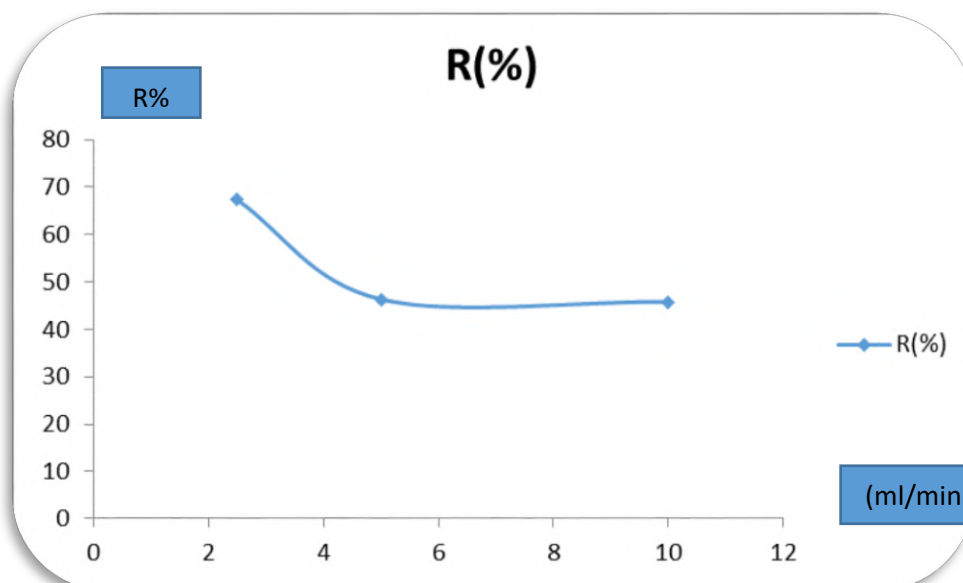
الشكل III. 24 : منحنى نموذج الانتشار داخل الجسيمات

من خلال المنحنى نلاحظ انه غير خطي وقيمة C_i معتبرة مما يدل على أن انتشار الجزيئات داخلي خارجي.

5.III. الامتزاز باستعمال عمود الفصل

III. 5-1- تأثير التدفق

بعد تحليل نتائج أعمدة الامتزاز بدلالة تدفقات مختلفة ورسم منحنى انتشار الصبغة على السطح الماز، تحصلنا على المنحنيات التالية:

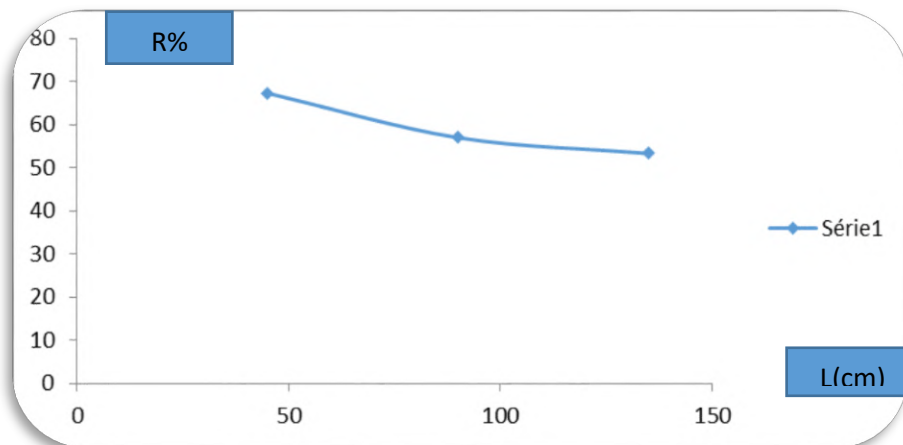


الشكل II-25 : منحنى يمثل مردود امتزاز صبغة الميثيل البرتقالي بدلالة التدفق

يتبين من خلال المنحنى ان أفضل نسبة لإزالة صبغة الميثيل البرتقالي عند التدفق 2,5 ml/min تقدر ب 67,3% ثم تنخفض النسبة بسرعة عند زيادة سرعة التدفق، في حين فريق العمل الاخر (ناصرى ابتسام وحمادة ايمان، 2019). وجد أفضل نسبة لإزالة صبغة البلورة البنفسجية 98.15 عند التدفق 6ml/min.

III.5-2- تأثير طول عمود الفصل

تعتمد كفاءة العمود عادة على الممتز في العمود والمماسية (A. B. Ayu Haslija et al, 2019). حيث تم دراسة تأثير ارتفاعه على احتباس الصبغة على الطين بمعدل تدفق 2,5 ml/min كما هو موضح في الشكل



الشكل III-26: منحنى مردود امتزاز صبغة الميثيل البرتقالي بدلالة طول العمود

يتبين من خلال المنحنى ان نسبة الازالة العظمى لصبغة الميثيل البرتقالي كانت عند الطول الامثل (45 cm) تقدر بالقيمة 67,3%، ثم تنخفض النسبة بسرعة عند زيادة الطول، اذ يفسر هذا الانخفاض بكون الجزيئات لا تمتلك وقتا كافيا للانتشار على سطح الطين وهذا عكس ما كان متوقع.

(S. Vahidhabanu, 2017). في حين وجد فريق العمل الاخر (ناصرى ابنتسام وحمادة ايمان، 2019). أفضل إزالة لصبغة البلورة البنفسجية عند نفس الطول تقدر بنسبة 99.4% عند الطول 90Cm.

خلاصة عامة

خلاصة عامة

ان غايتنا من هذا العمل هي إزالة صبغة الميثيل البرتقالي من محاليل مائية باستخدام أحد الموارد الصحراوية المهمة المتمثل في الطين المعدني.

حيث أخذت عينة الطين من منطقة الوادي، والتي اثبتت الدراسات ان تربتها تحتوي على 42% معادن طينية وهاته الأخيرة يغلب عليها طين الايليت وبعض الكاولنيت وقليلًا من الكوارتز.

تم بتصفية الطين للحصول على معادن طينية بقطر $5\mu\text{m}$ لنقوم بغسلها بـ H_2O_2 (6%) و HCl (1 M) للتخلص من الكربونات والمواد العضوية لنحصل في الأخير على حبيبات بقطر $2\mu\text{m}$. ثم تطرقنا لامتزاز صبغة الميثيل البرتقالي على الطين وفق تأثير العوامل المتمثلة في سرعة الرج، الكتلة، التركيز وزمن التلامس تزامنا مع قياس الامتصاصية بجهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، ومن خلال نتائج الامتصاص والمردود لهذه التأثيرات توصلنا الى القيم المثلى التي أعطت أكبر قيمة للامتزاز كالتالي: سرعة الرج $350\text{r}/\text{min}$ ، زمن التلامس 30min ، الكتلة $m=50\text{mg}$ ، الاس الهيدروجيني $\text{pH}=10.24$ ، درجة الحرارة 30°C والتركيز $60\text{mg}/\text{l}$.

كما أعطت طريقة الامتزاز بعمود الفصل نتائج مقبولة عند التدفق الأمثل والمقدر بالقيمة $2.6\text{ml}/\text{min}$ وكذا الطول الأمثل عند 45cm .

توصيات وفاق مستقبلية:

- تحسين خصائص الطين وذلك من خلال دراسة تغيير خصائصه الفيزيوكيميائية بواسطة تعديله باستعمال معادن أخرى كالحديد مما يزيد في سطحه النوعي وبالتالي الزيادة في مردود الامتزاز.
- تثمين الموارد الصحراوية واستغلالها من خلال توسيع الدراسة لتشمل مختلف مناطق الجنوب الكبير.

قائمة المراجع

المراجع

- الحايك نصر، تلوث المياه وتنقيتها، الطبعة الثالثة، ديوان المطبوعات الجامعية، 1989.
- الزهراء إسماعيل حسن، التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الامتزاز، بحث مقدم الى مجلس كلية العلوم – قسم الكيمياء، العراق، 2017.
- العابد إبراهيم، معالجة مياه الصرف الصحي لمنطقة تقرت بواسطة نباتات منقية محلية، أطروحة محضرة لنيل شهادة دكتوراه، كلية الرياضيات وعلوم المادة، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2015.
- الفراج عبد الله سليمان وآخرون، كيمياء التربة، معادن الطين، جامعة الملك سعود المملكة العربية السعودية، الموقع الإلكتروني sfarraj@ksu.edu.sa، 2011.
- د حسن احمد شحاتة، كيمياء السطوح والحفز، الطبعة الأولى، دار الفجر للنشر والتوزيع، القاهرة، 2004.
- حمدي أبو النجا، مخاطر التلوث البيئي، الطبعة الأولى، 2012.
- جورجى نسيم ماهر، تحليل وتقويم جودة المياه، دار مشاة المعارف جلال حزى وشركاه مصر 2017
- عطية جمال، إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي باستخدام المعادن الطينية، أطروحة محضرة لنيل شهادة دكتوراه، كلية الرياضيات وعلوم المادة، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2018.
- علي عدنان فيل، شرح التلوث البيئي في قوانين حماية البيئة العربية، دراسة مقارنة جامعة الموصل (كلية الحقوق)، الطبعة الأولى، 2013.
- غرابية سماح وفرحان يحيى، مدخل الى علوم البيئة، الطبعة الثانية، دار الشروق لنشر والتوزيع، عمان، 2002.
- فوزي محسن وأكرم عبد اللطيف الحديثي واحمد مرزوق الزاوي، تقييم بعض الصخور ومعدن طيني في امتزاز الكاديوم من المياه العادمة للمجمع الكيميائي للفوسفات في العراق، كلية الزراعة، جامعة الانبار.
- محمد مجدي عبد الله واصل، كيمياء الحفز والسطوح، الطبعة الأولى، القاهرة، 2004.
- مشان عبد الكريم، دور نظام الإدارة البيئية في تحقيق الميزة التنافسية للمؤسسة الاقتصادية دراسة حالة مصنع الإسمنت عين الكبيرة SCAEK، مذكرة ماجستير، جامعة سطيف، 2013.
- يسرى نائل وصديق حسان، كيمياء البيئة، مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية، 2010.
- عبد الفتاح محمد الخراز، المهدي محمد عامر، رجاء علي أبو شيبية، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة مصراته، 2 قسم الكيمياء، كلية التربية، جامعة مصراته، 20017.

المراجع الأجنبية

- Abida Kausar, Munawar Iqbal, Anum Javed, Kiran Aftab, Zill-i-Huma Nazli, Haq Nawaz Bhatti, Shazia Nouren, Dyes adsorption using clay and modified clay, Journal of Molecular Liquids, 2018.
- Baize, O. Duval, G. Richard, Les sols et leurs structures observations à différentes échelles, coordinateurs Achevé d'imprimerie le 30 -10,2013.

- Bergaya, Theng, B.K.G., Lagaly, G., Clays and clayminerals for pollution control, Handbook of Clay Science, First Edition, Elsevier Ltd., 2006. Bouzza, Elimination des polluants organiques par des argile naturelles et modifiées, Diplôme de Magister, Université de Tlemcen, .2012
- .Choufa, Epuration des eaux usées : l'élimination des micropolluants, mémoire de Magister. Université de Souk Ahras, 2012.
- Chakroun, Chaari, I., Fakhfakh, S. Bouzid, J. Boujelben, N., Feki, M., Rocha, F. Jamoussi, F. Lead removal from aqueous solution by Tunisian smectitic Clay J. Haz. Mat. 156, 545-551, 2008. Hernot, L'argile Son Utilisation A L'officine, These de Doctorat, Université Angers, 2016.
- Debasish, [R. P. Das](#) , M. Debaraj. Arsenic adsorption mechanism on clay minerals and its dependence on temperature, Korean J. of Ch. Eng., 2007, 24(3), pp. 426-430.
- Damardji, H. Khalaf, L. Duclaux, B. David, Prepration of TiO₂-pillard montmorillonite as photocatalyst Part II. Photocatalytic degradation of a textile azo dye, Appl. Clay Sci., 2009. doi:10.1016/j.clay.2009.
- Forgacs, T. Cserhati and G. Oros, *Environ. Int.*, **30**, (2004), P.953.
- Galtieri, M. Belloto, Modelling the structure of the metastable phases in the reaction sequence kaolinite-mullite by X-ray scattering experiments, Phys.Chem. Minerals, 25, 1998,
- Kooli, Y. Liu, R. Al-Faze, A. Al Suhaimi, Effect of acid activation of Saudi local clay mineral on removal properties of basic blue 41 from an aqueous solution, Applied Clay Science, 2015,
- Lund, and B. Nissen. Low Technology Water Purification By Bentonite Clay Flocculation as Performed in Saoanese Villages Verological Examination“, Water Reasearch, 1986, vol.20, NO.1.
- Mavros, M. Daniilidou, A.C., Lazaridis, N.K., and Stergiou, L.,. Colour removal from aqueous solutions. Part I, Flotation. Environ. Technol. 1994.
- Mohamed hassan, Ahmetsabry afify, Mohamed attalla, Amer Mohamed, preparation and characterization of a zinc oxide nanopowder supported onto inorganic clay,2016.
- Morel, Observations sur la capacité d'échange et les phénomènes d'échange dans les argiles. Bull. Gr. Fr. Argiles, 1958,

قائمة المراجع

- Pinnavaia, T.J., Intercalated Clay catalysts, Science, 220, 365-371, 2016
- Unuabonah, K. O. Adebawale, F. A. Dawodu, Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of Aniline blue dye by sodium tetraborate modified Kaolinite clay adsorbent, J. Hazard. Mater., 2008,
- Vimonses, S. Lei, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint, Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo red adsorption by clay materials, Chem. Eng. J., 2009, 148, pp. 354-364.

الملخص

تهدف هذه الدراسة لإزالة صبغة الميثيل البرتقالي كأحد الملوثات الكيميائية من المحلول المائي بواسطة الطين المحلي لمنطقة الواد بطريقتي الدفعات والعمود. حيث تعتمد الطريقتين على امتزاز الصبغة على الطين، ومن المعروف ان كفاءة عملية الامتزاز تعتمد على خواص كلا من السطح الماز والمادة الممتزة. اد اننا قمنا أولاً بتحضير عينة الطين للحصول على معادن طينية قطر حبيباتها $2\mu\text{m}$ ، وصولاً الى تحديد الظروف المثلى لحدوث عملية الامتزاز من خلال تغيير العوامل المؤثرة (سرعة الرج، زمن الاتصال، كتلة الطين، pH ودرجة الحرارة) في كل مرة لتنقية المحلول المائي من الصبغة الملوثة. وقد أظهرت النتائج ان القيم المثلى كانت كالتالي سرعة الرج تقدر بـ 350r/min ، تركيز 60mg/l بنسبة 95.43% ، درجة حرارة 30°C بنسبة 99.17% ، $\text{pH}=10$ بنسبة 99.22% ، كتلة تقدر بـ 50mg بنسبة 91.73% و زمن اتصال يقدر بـ 30min بنسبة 94.77% .

الكلمات الدالة: المعادن الطينية، الميثيل البرتقالي، الامتزاز.

Résumé

L'objectif de cette étude est d'éliminer le colorant de méthyle orange comme un polluant chimique dans une solution aqueuse par l'utilisation d'argile locale de la région de El-ouade En mode batch et colonne. Les deux méthodes dépendent de l'adsorption du colorant sur l'argile, et il est connu que l'efficacité du processus d'adsorption dépend des propriétés de la surface du minéral et de la substance absorbée. Nous avons d'abord préparé l'échantillon d'argile pour obtenir des minéraux argileux d'un diamètre de $2\mu\text{m}$, après Nous avons identifié les conditions optimales pour le processus d'adsorption en modifiant les facteurs d'influence (vitesse d'agitation, temps de contact, masse d'argile, pH et température) chaque fois pour purifier la solution aqueuse. Les résultats ont montré que les valeurs optimales étaient les suivantes: la vitesse d'agitation est estimée à 350 tr / min , une concentration 60 mg / l à $95,43\%$, la température 30°C à $99,17\%$, le pH 10 à $99,22\%$, la masse 50 mg à $91,73\%$ et un temps de contact 30 minutes est estimé à $94,77\%$.

Mots clés: adsorption, minéraux argileux, méthyle orange.

Abstract

The objective of this study is to remove the orange methyl dye as a chemical pollutant in an aqueous solution by using local clay from the El-ouade région in batch and column mode. Both methods depend on the adsorption of the dye on the clay, and it is known that the effectiveness of the adsorption process depends on the properties of the surface of the mineral and the substance absorbed. We first prepared the clay sample to obtain clay minerals with a diameter of $2\mu\text{m}$, after We identified the optimal conditions for the adsorption process by modifying the influencing factors (mixing speed, contact time, clay mass, pH and temperature) each time to purify the aqueous solution. The results tr / min showed that the optimum values were as follows : the mixing speed is estimated at 350 tr / min , a concentration 60 mg / l at 95.43% , the temperature 30°C at 99.17% , the pH 10 to 99.22% , the mass 50 mg to 91.73% and a contact time 30 minutes is estimated at 94.77% .

Key words: adsorption, clay minerals, orange methyl.