

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة من أجل نيل شهادة ماستر أكاديمي
تخصص: كيمياء المواد
من إعداد: بن عيشوش آيه – مهريّة نهاد
بعنوان:

تطوير مركب هجين من الطين المحلي والكيوتوزان المدعم بجسيمات
الفضة النانوية وتطبيقه في إزالة معدن الرصاص من المحاليل المائية.

نوقشت يوم 2026/06/11

أمام اللجنة المكونة من:

المؤطرة	جامعة ورقلة	أستاذة تعليم عال	زنخري لويزة
الرئيسة	جامعة ورقلة	أستاذة تعليم عال	زاوي منال
المناقش	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم عال	دواوي علي
مساعدة المؤطرة	جامعة ورقلة	دكتورة	باباعمي نور الهدى

السنة الجامعية: 2025-2026



الإهداء

(وَأَخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنْ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ)

هذه اللحظة لا تُورث ولا تُشترى، لقد دفعت ثمنها عمري وشبابي، سهري، خوفاً ودموعي، هي لهفة الوصول، ودمعة الحزن، فرحة العمر هذه هي النهايات السعيدة لبدايات أعظم وأصبح حلمي حقيقة .

أهدي تخرجي ...

إلى كل ما أمك، إلى العمود الثابت في عثرات أيامي، إلى من هم لي في الحياة حياة، إلى من بذلوا جهد السنين من أجلي.

إلى من أعطاني دون مقابل، ودعمني بلا حدود، صاحب القلب الحنون "أبي".

وإلى من يسرت لي الشدائد بدعائها الصادق، سر قوتي وداعمتي "أمي".

إلى ضلعي الثابت وملاذي الآمن، من وقفوا بجانبني في السراء والضراء،

قُرة عيني "إخوتي وأخواتي"

إلى أخي الغالي رحمة الله عليه، الغائب عن عيني والحاضر دائماً في قلبي أهديك ثمرة نجاحي.

إلى من جعلن عثرات الدراسة ذكريات ضاحكة، معنن لم يكن الطريق طويلاً، وبكن اكتملت لذة الانجاز، رفيقات الدرب "صديقاتي"

إلى من رافقتني في كل خطوة كل واحد بإسمه، شكرا من القلب لكل من منحني دعماً أو كلمة صادقة، أودعاً كان سبباً في مواصلة الطريق.

نهاد مصرية



الإهداء

الحمد لله الذي يسر البدايات وأكمل النهايات وبلغنا الغايات.

لم تكن الرحلة قصيرة ولا ينبغي لها أن تكون، لم يكن الحلم قريباً ولا الطريق كان محفوفاً
بالتسهيلات لكنني فعلتها ونلتها.

إلى الذي زين اسمي بأجمل الألقاب، من دعمني بلا حدود وأعطاني بلا مقابل.
من علمني أن الدنيا كفاح وسلاحه العلم والمعرفة داعمي الأول في مسيرتي، سندي
وملاذي بعد الله.

إلى فخري واعتزازي "أبي"

إلى من جعل الله الجنة تحت أقدامها واحتضني قلبها قبل يدها وسهلت لي الشدائد بدعائها
إلى القلب الحنون والشمعة التي كانت لي في الليالي المظلمات سر قوتي ونجاحي

"أمي"

إلى ضلعي الثابت وأمان أيامي، إلى من شددت عضدي بهم فكانوا لي ينابيع ارتوي منها
إلى خيرة أيامي وصوفتها

إخوتي "يوسف وأمير" وأخوات "أسيل وسيدرة"

وإلى الركن الشديد الذي أستند عليه، والكتف الذي يستقيم به أمري كلما مالت خطواتي
"شريك حياتي"

ولكل من كان عوناً وسنداً في هذا الطريق، للأصدقاء الأوفياء ورفقاء السنين

لأصحاب الشدائد والأزمات "نهاد ورندا"

آية بن عيشوش

شكر وتقدير

بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله الذي ما سلّكنا درباً وختمناه إلا بفضلِهِ..... الحمد لله حتى يبلغ الحمدُ منتهاه.

نتقدّم بخالص الشكر والامتنان إلى المؤطرة الفاضلة زخري لويّزة، ومساعدة المؤطرة

نور الهدى بابا عمي على توجيهاتهم القيّمة طوال فترة إنجاز هذا البحث.

نتوجه بجزيل الشكر والتقدير إلى أعضاء لجنة المناقشة المحترمين لقبولهم مناقشة هذه

المذكرة وإثرائها بملاحظاتهم العلمية القيّمة.

كما يسرنا أن نعبر عن بالغ عرفاننا إلى جميع أساتذتنا الأفاضل الذين رافقونا طوال

مشوارنا الدراسي، سائلين الله أن يجزي الجميع عنا خير الجزاء.

شكراً لكل من كان عابراً في طريقنا، ومد لنا يد العون والمساعدة خاصة أعضاء مخبر

الكيمياء وسيد مخبر الإشعاع والبلازما وفيزياء السطوح بكلية الرياضيات وعلوم المادة،

والأرضية التقنية للتحاليل الفيزيائية والكيميائية (CRAPC) بجامعة قاصدي مرباح

ورقلة.

قائمة الاختصارات

الاختصار	التسمية
WHO	منظمة الصحة العالمية
DDT	ثنائي كلورو ثنائي ثلاثي فينيل كلورو الإيثان
POPs	الملوثات العضوية الثابتة
THMs	مركبات التري هالو ميثان
HAAs	أحماض الهالو أسيتيك
UV	الاشعة فوق البنفسجية
CEC	سعة التبادل الكاتيوني
pH	درجة الحموضة
Ro	التناضح العكسي
CP	الطين الخام
CC	الطين المعدل بالكيوتوزان
CCA	الطين المعدل بالكيوتوزان والفضة النانوي
FTIR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء
UV-VIS	مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية
SEM	المجهر الإلكتروني الماسح
EDX	مطيافية الأشعة السينية المشتتة
SAA	مطيافية الامتصاص الذري
AgNPs	جسيمات الفضة النانوية

قائمة الأشكال

الصفحة	التسمية	الشكل
14	الوحدة البنائية رباعية السطوح وثمانية السطوح.	الشكل 1.I.
15	بنية بلورية لمعدن طيني من نوع 1:2 (صفحة ثمانية السطوح محصورة بين صفيحتين رباعيتي السطوح).	الشكل 2.I.
27	موقع عينة الطين بواسطة Google Maps.	الشكل 1.II.
35	مرحلة رج الطين مع المحلول الموقفي.	الشكل 1.III.
35	مرحلة غسل عينة الطين.	الشكل 2.III.
36	مرحلة نزع المركبات العضوية.	الشكل 3.III.
36	طيف الأشعة تحت الحمراء للطين الخام.	الشكل 4.III.
38	طيف حيود الأشعة السينية للطين الخام.	الشكل 5.III.
38	الترتيب في الشبكة البلورية لطين الكورينروبين.	الشكل 6.III.
40	مراحل الاستخلاص الكيميائي للكيتين من قشور الجمبري.	الشكل 7.III.
40	طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة الشيتوزان.	الشكل 8.III.
42	صورة SEM لعينة الشيتوزان والطيف المرافق له.	الشكل 9.III.
43	مستخلص النعناع المستخدم في تحضير نانو الفضة	الشكل 10.III.
43	مرحلة تصنيع جزيئات الفضة النانوية.	الشكل 11.III.
44	طيف IR للفضة النانوية المحضرة.	الشكل 12.III.
45	مراحل تحضير الطين المعدل بالكيوتوزان (CC) والمدعم ب (CCA)AgNPs	الشكل 13.III.
46	محلول التلوث (Pb)	الشكل 14.III.
46	مرحلة رج المزيج في كل تجربة من عينات CC، CP، CCA	الشكل 15.III.
47	نتيجة عينة CC، CP بعد فصل الرشاحة.	الشكل 16.III.
47	مرحلة الرج لعينة CP وجمع الرشاحة.	الشكل 17.III.
49	طيف إشارة الامتصاصية لأيونات الرصاص المتبقية باستخدام الطين الخام (CP) عند زمن تلامس قدره 40 دقيقة.	الشكل 18.III.
49	طيف إشارة الامتصاصية لأيونات الرصاص المتبقية باستخدام الطين الخام (CP) عند جرعة مازة قدرها 0.20 غ.	الشكل 19.III.
50	طيف إشارة الامتصاصية لأيونات الرصاص المتبقية باستخدام الطين المعدل بالكيوتوزان (CC) عند جرعة مازة قدرها 0.20 غ.	الشكل 20.III.
50	طيف إشارة الامتصاصية لأيونات الرصاص المتبقية باستخدام الطين المعدل (CCA) عند زمن تلامس قدره 60 دقيقة.	الشكل 21.III.
51	طيف إشارة الامتصاصية لأيونات الرصاص المتبقية يُظهر الكفاءة المثالية للطين المعدل بالكيوتوزان والفضة النانوية (CCA) عند جرعة 0.20 غ.	الشكل 22.III.
51	مقارنة طيف إشارة الامتصاصية لأفضل عينة معالجة بالطين المعدل	الشكل 23.III.

	بالكيتوزان والفضة النانوية (العينة 15) مع محلول التصفير المرجعي الخالي من التلوث.	
53	مجموعة أطياف IR للطين المعدل	الشكل 24.III.

قائمة الجداول

الصفحة	التسمية	الجدول
11	بعض المواد الطبيعية المستخدمة في معالجة المياه	الجدول 1.I.
12	المكونات الأساسية للمادة الطينية	الجدول 2.I.
20	تصنيف أنواع الترشيح وفق حجم المسام	الجدول 3.I.
29	المواد الكيميائية المستخدمة	الجدول 1.II.
37	حزم الامتصاص المميزة والمجموعات الوظيفية لطيف FTIR للطين الخام	الجدول 1.III.
38	مسح قواعد البيانات لمجموعة من الأطوار	الجدول 2.III.
42	نتائج التحليل الطيفي (EDX) لعينة الكيتوزان المحضرة مخبريا	الجدول 3.III.
48	مقارنة تأثير الزمن والجرعة على التركيز المتبقي لأيونات الرصاص باستخدام مواد مازة مختلفة Pb^{2+}	الجدول 4.III.

الفهرس

الإهداء

شكر وتقدير

قائمة الاختصارات

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

1	المقدمة العامة
الفصل الأول: عموميات حول المياه	
4	1.I تعريف
5	2.I أهمية المياه
5	3.I مصادر المياه
6	4.I تلوث المياه
6	1.4.I تعريف
6	2.4.I أنواع تلوث المياه
6	1.2.4.I التلوث الفيزيائي
7	2.2.4.I التلوث الكيميائي
7	3.2.4.I التلوث البيولوجي
8	5.I الملوثات الرئيسية في مياه الشرب
8	1.5.I الملوثات الميكروبيولوجية
8	2.5.I المعادن الثقيلة
9	3.5.I المركبات الكيميائية العضوية واللاعضوية
9	4.5.I الجسيمات البلاستيكية الدقيقة
9	5.5.I المنتجات الثانوية للتطهير
10	6.I طرق معالجة المياه والمواد الطبيعية المستعملة في المعالجة

10	1.6.I طرق معالجة المياه التقليدية والحديثة
10	1.1.6.I المعالجة الأولية (Physical Treatment)
10	2.1.6.I المعالجة الثانوية (Biological Treatment)
10	3.1.6.I المعالجة الثلاثية (أو المتقدمة) (Avanced Treatment)
11	2.6.I المواد الطبيعية المستعملة في معالجة المياه
12	7.I المعادن الطينية
12	1.7.I تعريف
12	2.7.I مكونات الطين
13	3.7.I تعريف المعادن الطينية (Clay Minerals)
13	4.7.I البنية الأساسية للمعادن الطينية (Structure)
13	1.4.7.I الوحدة الرباعية السطوح (Tetrahedral Sheet)
14	2.4.7.I الوحدة الثمانية السطوح (Octahedral Sheet)
14	5.7.I تركيب الطبقات (Layer Structure)
15	1.5.7.I العناصر الكيميائية الرئيسية
15	2.5.7.I الكيمياء البلورية والاستبدال المتماثل (Isomorphous Substitution)
15	3.5.7.I الأيونات البينية (Inter layer Cations)
16	6.7.I تصنيف المعادن الطينية
16	7.7.I خصائص المعادن الطينية
17	1.8.I آلية إزالة الملوثات
18	1.1.8.I الإمتزاز Adsorption
19	2.1.8.I الترشيح الفيزيائي
21	3.1.8.I التبادل الأيوني Ion Exchange
23	المراجع
الفصل الثاني: المواد والطرق المستعملة	
27	1.II. المواد والأدوات المستعملة
27	1.1.II المواد الطبيعية
27	2.1.II المواد الحيوية المستخلصة
28	3.1.II المواد الكيميائية التجارية
30	4.1.II الأدوات والأجهزة المستخدمة

30	2.II طرق التوصيف و التحليل
30	1.2.II مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR
30	2.2.II مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-VIS
30	3.2.II المجهر الإلكتروني الماسح SEM
31	4.2.II مطيافية الامتصاص الذري SAA
32	المراجع
الفصل الثالث: البرتوكول التجريبي والنتائج	
34	1.III تحضير عينة الطين
34	1.1.III التحليل القياسي للحبيبات
34	2.III فصل وتنقية الطين
34	2.1.III مرحلة التصفية الأولية
34	3.1.III مرحلة التصفية الثانوية
36	3.III التحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء للطين
37	4.1.III تحليل حيود الأشعة السينية
38	5.1.III شكل الشبكة البلورية للطين
39	5.III استخلاص الكيتوزان (الشيتوزان) من قشور الجمبري
39	1.5.III تحضير عينة الكيتوزان
39	2.5.III استخلاص الكيتين
40	6.III تحليل الكيتوزان الأشعة تحت الحمراء
41	7.III تحليل المجهر الإلكتروني الماسح (EDX- SEM)
42	8.III التصنيع الأخضر لجسيمات الفضة النانوية (Ag NPs)
43	1.8.III تحضير المستخلص النباتي (العامل الحيوي)
43	1.8.III عملية التصنيع والتحضير النانوي
44	9.III التعديل الفيزيائي للطين بواسطة الكيتوزان
45	10.III التعديل الفيزيائي المدعم بجزيئات الفضة النانوية
45	11.III تحضير محلول الرصاص المائي (ملوث معدني)
46	12.III دراسة كفاءة الإزالة
46	1.12.III دراسة تأثير زمن التلامس
47	2.12.III دراسة تأثير جرعة المادة المازة

47	13.III نتائج تجارب الامتزاز
51	1.13.III نتائج تحليل الاشعة تحت الحمراء للطين المعدل
51	1.13.III مجموعة الطين الخام (Pure Clay - CP)
54	1.13.III الطين المعدل بالكيوتوزان بعد الامتزاز (CC + Pb)
55	1.13.III الطين المعدل بالكيوتوزان والفضة النانوية بعد امتزاز الرصاص (CCA + Pb)
57	المراجع
	الخلاصة العامة

المقدمة العامة

تعتبر المياه أحد أهم الموارد الطبيعية اللازمة لاستمرار الكائنات الحية وتطور الأنشطة البشرية، الصناعية والزراعية. غير أن العالم المعاصر يواجه أزمة بيئية خانقة تتمثل في التدهور المستمر لجودة الموارد المائية نتيجة التلوث المتزايد. وتعد النفايات السائلة للطرح الصناعي، المحملة بالمعادن الثقيلة، كالرصاص (Pb^{2+})، والملوثات العضوية والبيولوجية، من أخطر مصادر التلوث نظراً لسميتها العالية، عدم قابليتها للتحلل الحيوي، وقدرتها على التراكم في السلسلة الغذائية، مما يشكل تهديداً مباشراً على الصحة العمومية والأنظمة البيئية.

من هذا المنطلق، تبرز حاجة ملحة لتطوير تقنيات معالجة وتصفية تكون ذات كفاءة عالية، منخفضة التكلفة، وصديقة للبيئة. ومن بين الطرق الفيزيوكيميائية المختلفة المستعملة في تنقية المياه، تفرض تقنية الامتزاز نفسها كبديل واعد وبسيط التطبيق. وفي سياق البحث عن مواد مازة اقتصادية ومتوفرة، تحظى المعادن الطينية الطبيعية وبالأخص السيليكات الطبقية باهتمام بالغ في مجال الهندسة البيئية، وذلك بفضل بنيتها البلورية الفريدة، ومساحتها السطحية الواسعة، وقدرتها العالية على التبادل الأيوني، مما يجعلها مرشحات طبيعية ممتازة.

ومع ذلك، فإن استخدام الطين الخام قد يواجه بعض القيود في الانتقائية والقدرة الاستيعابية لبعض الملوثات المعقدة؛ لذا اتجهت الأبحاث الحديثة نحو تعديل السطوح الطينية كيميائياً وفيزيائياً باستخدام مركبات حيوية وتدعيمها بالتقنيات النانوية. وفي إطار تثمين الموارد الطبيعية وإعادة تدوير النفايات الحيوية وفق مبادئ الكيمياء الخضراء، يبرز الكيتوزان المستخلص من قشور الجمبري الوردية كبوليمر حيوي واعد يتميز بوفرة المجموعات الوظيفية القادرة على تنسيق وتربيط المعادن. وعلاوة على ذلك، يتيح التصنيع الأخضر لجسيمات الفضة النانوية AgNPs باستخدام المستخلصات النباتية مثل أوراق نعناع البوليو أو الفليو (*Mentha pulegium*) كعامل مختزل ومثبت، إضافة خواص مضادة للميكروبات وتحسين الخصائص السطحية والمورفولوجية للمركب الهجين.

تتمحور إشكالية هذا العمل البحثي حول التساؤل التالي: كيف يمكن تثمين الطين الطبيعي لمنطقة "وادي النساء" بالحجيرة (ولاية ورقلة) وتعديله فيزيائياً بواسطة الكيتوزان المدعم بجزيئات الفضة النانوية المحضرة أخضراً، للرفع من كفاءته في إزالة معدن الرصاص (Pb^{2+}) من المحاليل المائية؟ وما هي الآليات والظروف المثلى التي تحكم عملية الامتزاز هذه؟

يهدف هذا العمل بشكل أساسي إلى تحقيق المحاور التالية:

1. تنقية وتوصيف الطين الطبيعي المستقدم من منطقة وادي النساء (ولاية ورقلة).
 2. استخلاص مادة الكيتوزان حيويًا من النفايات البحرية (قشور الجمبري الوردي) وتحضير جزيئات الفضة النانوية بطريقة خضراء باستخدام مستخلص نبات الفليثو.
 3. تحضير المركب الهجين المتطور (الطين/الكيتوزان/الفضة النانوية) وتوظيفه كمادة مازة نانوية (Nanofilter).
 4. دراسة كفاءة المادة المحضرة في إزالة أيونات الرصاص (Pb^{2+}) وتحديد العوامل المؤثرة عليها مثل زمن التلامس وجرعة المادة المازة للوصول إلى الظروف المثلى.
- ولدراسة جوانب الموضوع، تم تقسيم هذا البحث إلى جزأين أساسيين:
- **الجزء النظري:** ويتناول عموميات حول المياه ومعايير جودتها، وتلوث البيئة المائية بالمعادن الثقيلة، بالإضافة إلى دراسة شاملة حول الطين، الكيتوزان، والتقنية النانوية، مع التركيز على ظاهرة الامتزاز وآلياتها.
 - **الجزء التجريبي:** ويستعرض المواد والأدوات المستعملة، بروتوكولات تنقية الطين واستخلاص الكيتوزان والتصنيع الأخضر لجسيمات الفضة، وصولاً إلى دراسة التطبيق البيئي في معالجة وإزالة معدن الرصاص وتقييم النتائج.

الفصل الأول: عموميات حول المياه



تُعد إشكالية تلوث الموارد المائية من أعقد التحديات البيئية التي تواجه العالم المعاصر، نتيجة تزايد التدفقات الصناعية المحملة بالمعادن الثقيلة والملوثات العضوية. وفي ظل السعي نحو إيجاد حلول تقنية مستدامة ومنخفضة التكلفة، تبرز المعادن الطينية (وبالأخص السيليكات الطبقية) كخيار استراتيجي في هذا المجال، ويرجع ذلك إلى بنيتها البلورية الفريدة المكونة من صفائح رباعية وثمانية السطوح. تمنح هذه البنية الطين خصائص استثنائية تشمل المساحة السطحية الواسعة والقدرة العالية على التبادل الأيوني [1]، مما يجعلها مرشحات طبيعية فعالة قادرة على إزالة الملوثات الدقيقة والمعقدة. يهدف هذا العمل إلى استغلال هذه الخصائص الفيزيوكيميائية لتطوير أنظمة ترشيح متقدمة (Nanofilters)، من خلال دراسة آليات الامتزاز داخل المسامات النانوية للمعدن، لتقييم مدى قدرتها على إزالة الملوثات (سواء كانت معادن ثقيلة أو ملوثات بيولوجية) وفق المعايير الدولية [2]، مع مراعاة إمكانية تطبيق هذه النتائج عملياً في أنظمة التنقية المنزلية.

I. عموميات حول المياه

1.I تعريف

الماء هو مركب كيميائي أساسي للحياة، يتكون من ذرتي هيدروجين وذرة أكسجين (H_2O)، وهو سائل شفاف، عديم اللون، والطعم والرائحة في حالته النقية. ويعمل كمذيب الأكثر وفرة وكفاءة لمعظم المواد، مما يجعله وسطاً حيوياً مهماً لحدوث التفاعلات الكيميائية والبيولوجية في الكائنات الحية [3].

توصيف مياه الحنفية (شبكة الإمداد العمومية): تُعرف بأنها المياه المستمدة من مصادر طبيعية (سواء كانت سطحية أو جوفية)، التي تُنقل عبر قنوات خاصة إلى محطات المعالجة المركزية. تخضع هذه المياه لسلسلة من العمليات الفيزيوكيميائية المعقدة (مثل الترسيب، الترشيح والتعقيم بالكلور). بهدف القضاء على الملوثات والميكروبات الدقيقة، وضبط خصائصها (مثل درجة الحموضة).

بعد عملية المعالجة يتم ضخ المياه عبر شبكات توزيع تتألف من أنابيب وصمامات لتصل إلى الوحدات السكنية والمرافق العامة، حيث تُستخدم في الأغراض المنزلية والاستهلاك البشري. وتُعد من أكثر المواد

الاستهلاكية خضوعاً للرقابة الصحية الدقيقة، حيث تخضع لمعايير صارمة تغطي الجوانب الميكروبيولوجية، الفيزيائية، الكيميائية والإشعاعية وذلك لضمان سلامتها للاستخدام البشري المستدام.

2.I أهمية المياه

تُعد المياه كعنصر طبيعي أساسي جوهري، لبقاء الكائنات الحية واستدامة النظم البيئية، يكمن دورها في دعم الأنشطة الاقتصادية كقطاع الزراعة، والصناعة. بحيث تتجلى أهميتها في: [4]

- يمثل الماء المكون الهيكلي لجسم الانسان بنسبة تتراوح بين 60-70%، حيث تعتمد عليه كافة الأجهزة الحيوية الجسم لأداء وظائفها بكفاءة (التخلص من النواتج الأيضية كالسموم، ونقل المغذيات إلى الخلايا، ينظم درجة الحرارة). كما يدخل في تركيب الجزيئي للدم والسوائل البيئية. [5]

- يشكل القطاع الزراعي المستهلك الأكبر للموارد المائية العذبة عالمياً بنسبة 70% نظراً لاستخدامه في الري الحقول وتربية الماشية. أما في الصناعة كمثل يتطلب إنتاج كيلوغرام واحد من الفولاذ استهلاك كميات كبيرة من الماء (تصل إلى 300 لتر) في عمليات التبريد والتصنيع. [4]

- تساهم دورة المياه الطبيعية (التبخر والتكثيف وهطول الأمطار) في التجديد المستمر للمخزون الاستراتيجي للمياه العذبة، بحيث تلعب دوراً مهماً في تنظيم المناخ العالمي، والحفاظ على خصوبة التربة [6].

- تشير الدراسات إلى أن استهلاك مياه الآبار والمياه السطحية لدى كبار السن يرتبط بزيادة خطر الوفاة مقارنة بمياه الحنفية، بينما شرب مياه الينابيع قد يرتبط بانخفاض خطر الإصابة بأمراض القلب والأوعية الدموية. [7]

3.I مصادر المياه

تُعد مياه الأمطار والثلوج المصدر الطبيعي الرئيسي لجميع المياه على سطح الأرض، لأنها تتساقط من الغلاف الجوي، ثم تتوزع إلى جريان سطحي ومياه الجوفية [3].

● **المياه السطحية (Surface Water):** تشمل الأنهار والجدول، البحيرات، السدود والخزانات، وتتكون أساساً من جريان مياه الأمطار وذوبان الثلوج فوق سطح الأرض.

- المياه الجوفية (Groundwater): هي المياه الموجودة في مسام التربة وفراغات الصخور تحت سطح الأرض (الطبقات الجوفية)، ويمكن استخراجها بواسطة الآبار السطحية والعميقة.
- العيون (الينابيع): هي نقاط يتدفق فيها الماء الجوفي إلى سطح الأرض بشكل طبيعي، وتنقسم إلى عيون جاذبية وعيون ارتوازية (ناتجة عن الضغط). تتطلب حماية المنطقة المحيطة بها من التلوث للحفاظ على جودتها.
- مصادر غير تقليدية:

- تشمل آبار الترشيح والمعارض الأفقية التي تستخدم لجمع المياه الجوفية الضحلة، إضافة إلى تجميع مياه الأمطار من الأسطح أو المنحدرات وتجميعها مباشرة.
- تظهر نتيجة الضغط على الموارد المائية التقليدية مثل: تحلية مياه البحر، إعادة استخدام مياه الصرف الصحي المعالجة. [8]

4.I تلوث المياه

1.4.I تعريف

هو أي تغير فيزيائي أو كيميائي في نوعية المياه بطريقة مباشرة أو غير مباشرة (فيزيائي مثل اللون، الرائحة ودرجة الحرارة، كيميائي مثل تركيز الأملاح والمعادن)، يؤثر سلباً على الكائنات الحية ويجعل المياه غير صالحة للاستخدامات البشرية المختلفة. [9]

2.4.I أنواع تلوث المياه

1.2.4.I التلوث الفيزيائي

ينتج هذا النوع من تغير المواصفات القياسية للماء، من خلال تغير درجة حرارته، أو ملوحته، أو زيادة المواد العالقة به (سواء كانت من أصل عضوي أو غير عضوي). [10]

1. التلوث الحراري: ينتج عن وصول الحمم البركانية إلى الماء، أو بسبب استخدام الماء كطريقة للتبريد في محطات توليد الطاقة الكهربائية، المصانع، ومحطات تحلية المياه. حيث يتم طرح هذه المياه الساخنة في البحيرات والأنهار، مما يرفع درجة حرارة المياه ويؤدي إلى خلل في التوازن البيولوجي للنباتات والحيوانات المائية. [11]

2. التلوث الإشعاعي: غالباً ما يكون مصدره التسرب الإشعاعي من المفاعلات النووية، أو التخلص من النفايات المشعة في البحار والمحيطات. هذا النوع خطير لأنه قد لا يغير صفات الماء الطبيعية، لكن الكائنات المائية تمتصه وتتراكم في أجسامها، ثم تنتقل للإنسان عند تناولها، مسببة أضراراً خطيرة مثل الخلل في الجينات الوراثية.

2.2.4.I التلوث الكيميائي

ينتج هذا النوع عن الأنشطة الصناعية أو الزراعية القريبة من المسطحات المائية، مما يؤدي إلى تسرب المواد الكيميائية إليها. ومن أهم هذه الملوثات :

- الأملاح المعدنية، الأحماض، الأسمدة، والمبيدات.
- الغازات السامة الذائبة في الماء.
- العناصر الثقيلة بتركيزات عالية مثل (الباريوم، الكاديوم، الرصاص، والزنك)، والتي تؤدي إلى التسمم.

3.2.4.I التلوث البيولوجي

ينتج هذا التلوث عن زيادة الكائنات الحية الدقيقة المسببة للأمراض، مثل: البكتيريا، الفيروسات، الطفيليات، والطحالب. غالباً ما تنتج هذه الملوثات عند اختلاط فضلات الإنسان والحيوان بالماء، سواء بشكل مباشر عبر صرفها في المسطحات المائية، أو بشكل غير مباشر عبر اختلاطها بماء الصرف الصحي أو الزراعي، مما تسبب في الإصابة بالعديد من الأمراض.

5.I الملوثات الرئيسية في مياه الشرب

تتميز مياه الشرب بخصائص كيميائية وفيزيائية وبيولوجية تجعلها آمنة للاستهلاك البشري على مدى الحياة دون أن تسبب أي مخاطر صحية. وقد حدّدت منظمة الصحة العالمية (WHO) مجموعة من الملوثات الأكثر ضرراً في مياه الشرب، والتي يمكن تصنيفها إلى [12]:

1.5.I الملوثات الميكروبيولوجية

تُصنف هذه الملوثات كواحدة من العوامل الأسرع تأثيراً على صحة الإنسان، وتشمل:

- البكتيريا: تضم أنواعاً ممرضة مثل الإشريكية القولونية (*E. coli*) ، وبكتيريا الكوليرا (*Vibrio cholerae*)، إضافة إلى السالمونيلا (*Salmonella*) ، والشيجلا (*Shigella*) .
- الفيروسات: منها فيروس التهاب الكبد الوبائي، وفيروس الروتا (*Rotavirus*) ، وفيروس نورو (*Norovirus*) .
- الطفيليات: تشمل الأوليات المعوية مثل الجيارديا، والكريبتوسبورديوم.

تتسرب هذه الملوثات بشكل أساسي عبر اختلاطها بمياه الصرف الصحي غير المعالجة، وفضلات الحيوانات، أو من ذوبان الجليد الملوث. تؤدي إلى الالتهابات المعوية الحادة والإسهال الشديد.

2.5.I المعادن الثقيلة

تتوافر المعادن الثقيلة بشكل طبيعي في القشرة الأرضية، إلا أن الأنشطة البشرية تسببت في رفع تراكيزها في المسطحات المائية إلى مستويات سامة. ومن أهم هذه العناصر: [12]

نهتم في بحثنا بدراسة إزالة أيونات الرصاص من المياه باستعمال مادة طبيعية قليلة التكلفة، وعالية الأداء وهي الطين.

- الرصاص (**Pb**) : يعد من أخطر المعادن الثقيلة، يؤدي التعرض المستمر له إلى تلف في الجهاز العصبي، وفقر الدم (الأنيميا)، وارتفاع ضغط الدم.
- الزئبق (**Hg**) : يتسبب في تلف وظائف الكلى والدماغ، وهو المسؤول عن مرض "ميناماتا" الذي تظهر أعراضه على شكل اضطرابات عصبية حادة وضعف في الرؤية والسمع.
- الزرنيخ (**As**) : يعرف تاريخياً بـ "سم الملوك"، يؤدي التسمم المزمن به إلى آفات جلدية خطيرة، إضافة إلى سرطان الجلد، والمثانة والرئة، وأمراض القلب والأوعية الدموية.
- الكاديوم (**Cd**) : يؤدي تراكمه في الجسم إلى فشل وظيفة الكلى، وهشاشة في العظام، كما يرتبط بسرطان الرئة والبروستاتا.

تتسرب هذه المعادن إلى البيئة المائية من خلال المخلفات الصناعية (مثل صناعة البطاريات، الدهانات والأسمدة الكيماوية)، بالإضافة إلى قنوات المياه القديمة الملحومة بالرصاص، وعمليات حرق الفحم الحجري. [13]

3.5.I المركبات الكيميائية العضوية والملاعضوية

- النترات (NO_3^-) والنترت (NO_2^-): تأتي هذه المركبات أساساً من الأسمدة النيتروجينية المستخدمة في الزراعة، وكذلك تسر بمياه الصرف الصحي. ترتبط هذه المواد بظهور "متلازمة الطفل الأزرق"، حيث يفقد دم الرضع كفاءته في نقل الأكسجين.
- المبيدات الحشرية: مثل DDT، والأترازين، والكلوردان، تُستعمل هذه المواد في الزراعة لمكافحة الآفات. وتؤدي إلى اضطرابات هرمونية (اختلال الغدد الصماء)، والإصابة بالسرطانات، وحدوث التشوهات الخلقية.
- الملوثات العضوية الثابتة (POPs): تعرف بأنها مواد كيميائية سامة تبقى في البيئة لفترة زمنية طويلة، وتتراكم في الأنسجة الدهنية للكائنات الحية (التركيز الحيوي). [13]

4.5.I الجسيمات البلاستيكية الدقيقة (Microplastics)

- هي جسيمات بلاستيكية يقل حجمها عن 5 ملم، وهي إما أن تصنع بهذا الحجم الصغير (مثل الحبيبات المستخدمة في مستحضرات التجميل)، أو تنتج عن تقطع البلاستيك الأكبر حجماً (الأكياس، الزجاجات، إطارات السيارات). تتركز المخاوف الصحية المرتبطة بهذه الجسيمات في: [14]
- تحفيز حدوث التهابات في الأمعاء [15].
 - دورها كنواقل للملوثات السامة التي تُمتص على سطحها إلى الجسم ثم تنتقل إلى داخل الجسم.
 - قابليتها للتراكم في الأنسجة البشرية مع وجود مخاوف من آثار بعيدة المدى لا تزال غير معلومة بدقة.

5.5.I المنتجات الثانوية للتطهير (Disinfection By-Products - DBPs)

تتكون هذه المركبات الكيميائية نتيجة تفاعل الكلور (أو وسائط التطهير الأخرى) مع المياه التي تحتوي على مواد عضوية طبيعية. ومن أبرزها: [3]

مركبات التري هالو ميثان (THMs)، وأحماض الهالو أسيتيك (HAAs) وقد أظهرت الدراسات الوبائية وجود صلة بين التعرض المزمن لهذه المركبات وارتفاع خطر الإصابة بسرطان المثانة والقولون، بالإضافة إلى تأثيرات سلبية تشمل الإجهاض وحدوث التشوهات الخلقية [15].

6.I طرق معالجة المياه والمواد الطبيعية المستعملة في المعالجة

1.6.I طرق معالجة المياه التقليدية والحديثة

تعتمد عملية معالجة المياه على سلسلة من العمليات المتتابعة لرفع جودة المياه وجعلها صالحة للاستخدام وتصنف إلى ثلاث مراحل:

1.1.6.I المعالجة الأولية (Physical Treatment)

- الترشيح الأولي (أو الغربلة): إزالة المواد الكبيرة (القطع البلاستيكية، الأوراق، الحصى) باستخدام مصافي ميكانيكية لحماية وحدات المعالجة اللاحقة.[3]
- الترسيب: تعتمد على خاصية الجاذبية، حيث يتم إبقاء الماء في أحواض تهدئة كبيرة لفترة زمنية تسمح بترسب المواد الصلبة الثقيلة في القاع[3].
- التخثير والتلبد: إضافة مواد كيميائية مخثرة (مثل الشبة - كبريتات الألومنيوم) لمعادلة شحنات الجسيمات الدقيقة العالقة مما يحفز تجمعها في كتل أكبر يسهل ترسيبها وإزالتها.[15]

2.1.6.I المعالجة الثانوية (Biological Treatment)

تركز هذه المرحلة على معالجة مياه الصرف الصحي أكثر من مياه الشرب، حيث يتم الاعتماد على النشاط الأيضي للبكتيريا الهوائية لتحلل المواد العضوية الذائبة وتحويلها إلى نواتج بسيطة ومستقرة (ثاني أكسيد الكربون، ماء، وطمى حيوي).

- أبرز تقنياتها: نظام الحمأة المنشطة (Activated sludge)، والمرشحات الحيوية. [3]

3.1.6.I المعالجة الثلاثية (أو المتقدمة) (Advanced Treatment)

- الترشيح الغشائي: تعتمد هذه التقنية على استخدام أغشية مسامية دقيقة جداً وتندرج حسب كفاءتها إلى: (ميكروفيتراشن، ألترافيتراشن، نانوفيلتراشن، وتناضح عكسي) تهدف إلى الاستبعاد التام للجسيمات الدقيقة، البكتيريا، الفيروسات، والمعادن[3].
- الكربون النشط: يستخدم لقدرتها العالية على امتصاص الملوثات العضوية وبقايا الكلور، إضافة على المواد المسببة للطعم أو رائحة غير مرغوبة في الماء.
- التطهير: هي الخطوة النهائية لضمان القضاء على الميكروبات المتبقية، وتتم كيميائياً باستخدام الكلور أو الأوزون، أو فيزيائياً بواسطة الأشعة فوق البنفسجية (UV)، أو بدائل طبيعية مثل بذور المورينجا (الشائعة في المناطق الاستوائية وشبه الاستوائية).[15]

- التبادل الأيوني: تطبق هذه العملية للتخلص من المعادن الثقيلة ومعالجة عسر الماء

(الصلابة) الناتجة عن أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم. [3][15]

2.6.I المواد الطبيعية المستعملة في معالجة المياه

شهدت الآونة الأخيرة توجهاً متزايداً نحو استغلال المواد الطبيعية كبداية مستدامة صديقة للبيئة في عمليات معالجة المياه. كونها منخفضة التكلفة ومتوفرة محلياً، مما يجعلها خياراً مثالياً في الدول النامية التي تجد صعوبة في تحمل التكاليف الباهظة للتقنيات والمواد الكيميائية المتقدمة. [15]

تعتمد هذه المواد في عملها على آليات فيزيائية وكيميائية وحيوية متنوعة، تشمل:

- الامتزاز (Adsorption) ، التخثير (Coagulation) ، التبادل الأيوني (Ion exchange) والترشيح الحيوي (Biofiltration)

وفيما يلي أهم هذه المواد ودورها الوظيفي:

الجدول 1.I. بعض المواد الطبيعية المستخدمة في معالجة المياه [15]

المادة الطبيعية	الوظيفة الرئيسية	آلية العمل باختصار
بذور المورينجا	مخثر طبيعي	بروتينات موجبة الشحنة تعادل الشحنات السالبة للجسيمات - تخثر وترسيب.
الفحم النباتي المنشط (قشور جوز الهند، نوى التمر، الخشب)	مادة مازة	امتزاز على سطح مسامي واسع يزيل المواد العضوية، الروائح والكلور. مسام سطحية تمتص المبيدات والمعادن الثقيلة.
الزيوليت الطبيعي	مبادل أيوني	فعال جدا في إزالة الأمونيوم والمعادن الثقيلة عن طريق تبادل الأيونات.
قشور الفول السوداني	مادة مازة منخفضة التكلفة	امتزاز سطحي للملوثات بفضل ألياف السيليلوز والمجموعات الوظيفية.
صبار الألوفيرا	مخثر مساعد	السكريات المتعددة اللزجة تساعد في تجميع الجسيمات العالقة.

طين البنتونايت	مادة مازة مزيلة للسموم	امتزاز وتبادل أيوني بفضل الشحنة السطحية مع خاصية الانتفاخ التي تساعد على حبس الملوثات والمعادن الثقيلة داخل بنيته.
----------------	------------------------	--

7.I المعادن الطينية

1.7.I تعريف

الطين هو مادة طبيعية ذات حبيبات دقيقة، تتكون أساساً من مجموعة من المعادن الطينية، تكتسب خاصية لدنة (Plasticity) عندما مزجها بنسب محددة من الماء، مما يجعلها قابلة للتشكل وتتحول إلى حلة صلبة عند تجفيفها أو حرقها.

يُصنف الطين في علم الرسوبيات والترربة بأنه الجزء الذي يقل قطر حبيباته عن 2 ميكرومتر (0.002 ملم)، وهو حجم دقيق جداً يجعلها غير مرئية باستخدام المجهر الضوئي التقليدي [16]. يتواجد الطين بوفرة في القشرة الأرضية، حيث يدخل في تركيب معظم أنواع التربة والصخور الرسوبية، خاصة في الأحجار الطينية (shale)، والصخور الزيتية، والتربة الزراعية مختلف أنواعها.

2.7.I مكونات الطين

لا يعتبر الطين الطبيعي معدنًا نقيًا بحد ذاته، بل هو مزيج من عدة مكونات معدنية وغير معدنية، أهمها في الجدول التالي:

الجدول 2.I. المكونات الأساسية للمادة الطينية [16]

المكون	النسبة التقريبية	الوصف
المعادن الطينية	40-100%	تمثل الجزء الأساسي الذي يمنح الطين خصائصه الفيزيائية والكيميائية ومن أمثلتها: الكاولينيت، المونتموريلونيت، الإليت.
المعادن غير الطينية	0-40%	تمثل الشوائب المعدنية المصاحبة للطين، وهي ناتجة عن تفتت الصخور الأم. تشمل هذه المجموعة: الكوارتز (في هيئة رمل ناعم جداً)، الفلسبار، والكالسيت.
المواد العضوية	0-20%	تتمثل في بقايا النباتات والحيوانات المتحللة، لها دور في تحديد لون الطين وتعزيز نشاطه الكيميائي وفاعليته.

الماء (ماء الامتزاز والماء البيئي)	متغيرة	يشتمل على ماء الامتزاز الملصق بسطح الحبيبات، و"الماء البيئي" يتواجد بين الطبقات وهو المسؤول عن التمدد في معادن مثل المونتموريلونيت.
أكاسيد الحديد	متغيرة	تشمل أكاسيد الحديد مثل الهيماتيت والليمونيت، وهي المسؤولة عن تلون الطين بالألوان الحمراء والصفراء، (البنية)، إضافة إلى أكاسيد الألمنيوم.

3.7.I تعريف المعادن الطينية (Clay Minerals)

تُصنف المعادن الطينية ضمن مجموعة فيلوسيليكات الألمنيوم المميهة، وهي معادن تتميز ببنية طبقية صفائحية، تتشكل أساساً نتيجة عمليات التجوية الكيميائية التي تتعرض لها الصخور السيليكاتية تحت الظروف السطحية للأرض. بحيث تتميز هذه المجموعة بصغر حجم حبيباتها الشديد (التي تقل عن 2 ميكرومتر)، قدرتها العالية على التبادل الأيوني نتيجة شحنة سطوحها، وظهور مرونة ولدونة عالية عند خلطها بالماء [16].

4.7.I البنية الأساسية للمعادن الطينية (Structure)

تتشكل البنية البلورية للمعادن الطينية من تكرار وحدتين بنائيتين أساسيتين تنتظمان في طبقات، وهما:

1.4.7.I الوحدة الرباعية السطوح (Tetrahedral Sheet)

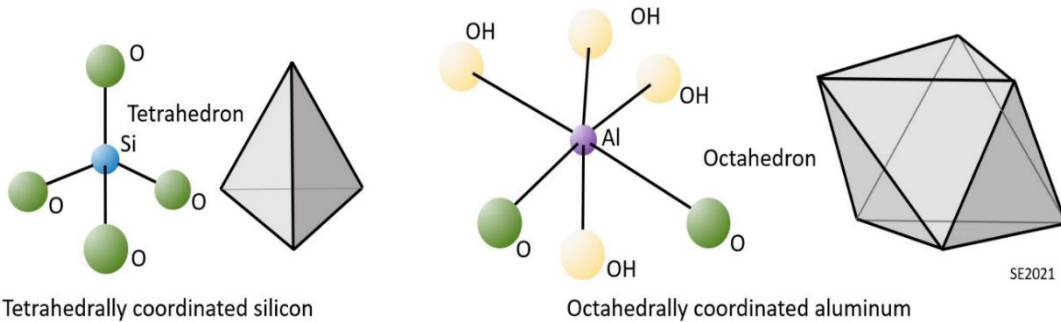
- **تركيبها:** تتكون من طبقة من أيونات السيليكون (Si^{4+}) مرتبطة بأربع ذرات أكسجين (O^{2-}) أو مجموعة الهيدروكسيل (OH^-)، مما يشكل وحدة هندسية تُعرف بـ الرباعي سطوح (Tetrahedron).
- **الصيغة الكيميائية:** SiO_4^{4-}
- **ترتيبها:** ترتبط هذه الوحدات الرباعية مع بعضها البعض لتكوين شبكة سداسية مستوية (Hexagonal Sheet).
- **إمكانية الاستبدال:** يمكن أن يحدث استبدال متماثل، حيث تحل أيونات الألومنيوم (Al^{3+}) أو الحديد (Fe^{3+}) محل السيليكون (Si^{4+}) في بعض المواقع البنائية، مما يؤدي إلى نشوء شحنة سالبة دائمة على الطبقة. [17]

2.4.7.I الوحدة الثمانية السطوح (Octahedral Sheet)

- تركيبها: تتألف من طبقة من أيونات الألمنيوم (Al^{3+}) أو المغنيسيوم (Mg^{2+}) المرتبطة بست ذرات من الأكسجين أو مجموعة الهيدروكسيل لتشكيل وحدة هندسية ثمانية السطوح (Octahedron).
- الصيغة الكيميائية:



- ترتيبها: تتحد وحدات ثماني السطوح جنبًا إلى جنب لتشكيل طبقة مستمرة ومتماسكة.
- إمكانية الاستبدال: يمكن أن يقع استبدال متماثل في هذه الطبقة، حيث تحل أيونات الحديد (Fe^{2+}) (Fe^{3+})، أو الليثيوم (Li^+)، أو الكروم (Cr^{3+}) محل أيونات الألمنيوم أو المغنيسيوم، مما يساهم في تغيير الخصائص الكيميائية للمعدن. [17] (الشكل 1.I).



الشكل 1.I. الوحدة البنائية رباعية السطوح وثمانية السطوح [16]

5.7.I تركيب الطبقات (Layer Structure)

يعتمد التركيب الكيميائي للمعادن الطينية بشكل أساسي على طبيعة الوحدات البنائية المكونة لها، وعلى النسبة التي تترتب بها هذه الوحدات لإنتاج الطبقات. وتفصيل ذلك فيما يلي:

1.5.7.I العناصر الكيميائية الرئيسية

تتشكل معظم المعادن الطينية من أربعة عناصر أساسية هي: السيليكون (Si)، الألومنيوم (Al)، المغنيسيوم (Mg)، والأكسجين (O)، إضافة إلى الهيدروجين (المتواجد في مجموعات الهيدروكسيل

(OH). كما تشتمل التركيبات على عناصر أخرى، بنسب متفاوتة منها: الحديد (Fe) والبوتاسيوم (K)، والكالسيوم (Ca) والصوديوم (Na). [16]

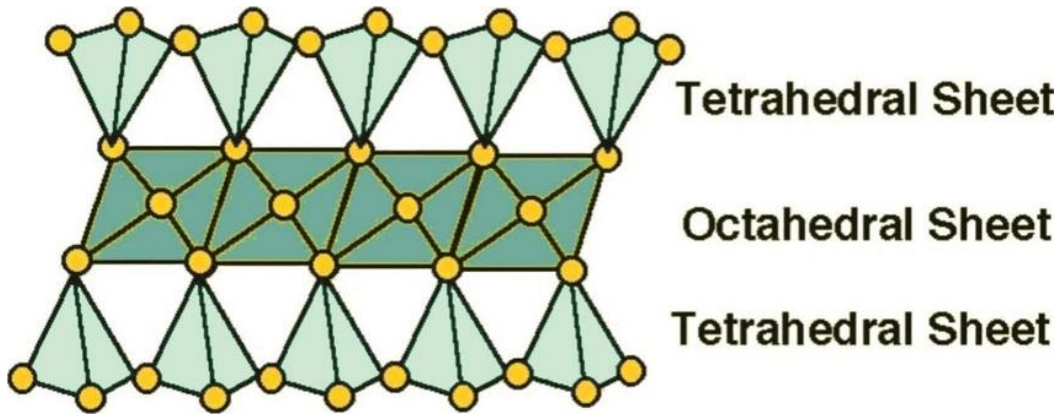
2.5.7.I الكيمياء البلورية والاستبدال المتماثل (Isomorphous Substitution)

يُمثل هذا المفهوم الجوهر الكيميائي للتركيب الكيميائي، حيث يتم استبدال كاتيون محل كاتيون آخر يماثله في الحجم ولكنه يختلف في الشحنة، وذلك دون التغيير في "البنية الهندسية":

- في الطبقة الرباعية: يُستبدل Si^{4+} بـ Al^{3+} .
- في الطبقة الثمانية: يُستبدل Al^{3+} بـ Mg^{2+} أو Fe^{3+} .
- النتيجة الكيميائية: يسبب هذا النقص في الشحنات الموجبة إلى نشوء شحنة سالبة صافية على أسطح الطبقات، وهي التي تحدد "سعة التبادل الكاتيوني" (CEC) للمعدن. [17]

3.5.7.I الأيونات البينية (Inter layer Cations)

تُعد الأيونات البينية جزءاً أساسياً في البناء التركيبي للعديد من المعادن الطينية، خاصة من نوع 2:1. وتتمثل هذه الأيونات في جسيمات موجبة الشحنات (مثل Ca^{2+} ، Na^{+} ، و K^{+}) تستقر داخل الفراغات الموجودة بين الطبقات. [16] (الشكل 2.I).



الشكل 2.I. بنية بلورية لمعدن طيني من نوع 2:1 (صفحة ثمانية السطوح محصورة بين صفيحتين رباعيتي السطوح). [16]

6.7.I تصنيف المعادن الطينية

يتم تصنيف المعادن الطينية اعتماداً على عدد ونوع الصفائح البنائية (الرباعية والثمانية السطوح) المكونة للطبقة الواحدة، وتنقسم إلى مجموعات:

1. مجموعة الكاولينيت (Kaolinite Group 1:1): تتكون من طبقة رباعية واحدة (T) وطبقة ثمانية واحدة (O)، تعرف بأنها غير قابلة للانتفاخ، ويعود ذلك إلى وجود روابط هيدروجينية قوية تربط بين وحداتها. [18]
2. مجموعة السمكتيت (Group Smectite 2:1): مثل المونتموريلونيت، تتكون من طبقة ثمانية (O) محصورة بين طبقتين رباعيتين (T). تتميز فائقة على الانتفاخ وتبادل الأيونات، وهي الأكثر شيوعاً في استخدامات في الفلاتر. [16]
3. مجموعة الإيليت (Illite Group 2:1): تتشابه مع مجموعة السمكتيت في البناء. لكن الروابط بين طبقاتها قوية جداً نتيجة وجود أيونات البوتاسيوم (K^+) في الفراغات البينية، مما يمنع تمددها. [22]
4. مجموعة الكلوريت (Chlorite Group 2:1:1): تتكون من بنية أساسية بنسبة 2:1، مع إضافة طبقة من نوع ثنائي السطوح تشغل الفراغ البيني. [16]

7.7.I خصائص المعادن الطينية

- **حجم الحبيبات:** تتسم حبيبات الطين بحجم متناهي الصغر (يقال عن 2 ميكرومتر)، وهو ما يمنحها سلوكاً غروبياً (Colloidal) يساعدها على انتشارها وتفاعلها داخل الأنظمة المائية. [19]
- **ارتفاع المساحة السطحية النوعية:** تمتلك هذه المعادن مساحة سطحية شاسعة (خارجية وداخلية بين الطبقات)، مما يوفر عدداً كبيراً من "مواقع النشاط" الضرورية لعمليات الامتزاز. [18]
- **الشحنة السطحية السالبة:** تمتلك الأسطح شحنات سالبة دائمة ناتجة عن الاستبدال المتماثل (الأمورفي)، مما يجعلها قادرة على جذب الملوثات الموجبة (مثل الكاتيونات الثقيلة Pb^{2+} , Cu^{2+}). [20]
- **سعة التبادل الكاتيوني (CEC):** تمثل قدرة المعدن على استبدال الأيونات الموجودة في الفراغات البينية بأيونات أخرى من المحلول المائي، تعد هذه الخاصية أساس عملية التنقية. [18]
- **الانتفاخ والتميو:** هي القدرة على امتصاص جزيئات الماء بين الطبقات، مما يؤدي لزيادة المسافات البينية ويُسهل نفاذ الملوثات إلى الداخل لغرض معالجتها. [18]
- **اللدونة والاستقرار الحراري:** تكتسب المعادن مرونة عند خلطها بالماء، وثباتاً هيكلياً عند تعرضها للحرارة، مما يسمح تشكيلها على هيئة "أغشية ترشيح" أو "حبيبات صلبة". [17]

1.8.I آلية إزالة الملوثات

تعتمد على طبيعة المادة الملوثة (صلبة، أو كيميائية، أو بيولوجية) وعلى الطريقة المستعملة بشكل عام ومن هذه الآليات الرئيسية:

1.1.8.I الإمتزاز Adsorption

الإمتزاز هو ظاهرة فيزيائية-كيميائية تحدث على السطح، حيث يتم تثبيت ذرات أو جزيئات من الغازات السوائل على سطح مادة صلبة، نتيجة تفاعلات متفاوتة الشدة مثل قوى فان دير فالس أو تفاعلات ثنائية القطب.

تُسمى المادة التي تتجمع على السطح "المادة الممتزة"، أما الصلب الذي تتم عليه هذه العملية يسمى "المادة المازة". هذه الظاهرة تلقائية، ناتجة عن وجود قوى غير متوازنة على سطح المادة المازة، [23] وتعتبر هذه القوى ذات طبيعة فيزيائية أو كيميائية مما يؤدي إلى نوعين مختلفين من الإمتزاز.

1. الإمتزاز الفيزيائي (Physical Adsorption):

هو نوع من الإمتزاز ذو طبيعة فيزيائية، ينتج عن قوى تجاذب فيزيائية ضعيفة بين ذرات الطبقة السطحية للمادة الصلبة وجزيئات الغاز أو السائل. وتشمل قوى فان دير فالس والروابط الهيدروجينية، كما قد توجد قوى كهربائية عندما تكون المادة صلبة أو الجزيئات الممتزة ذات طبيعة قطبية.

تكون الطاقات المشاركة في هذا النوع من الإمتزاز منخفضة، وغالبًا تقل عن 20 سعرة حرارية/مول. [24] ويتميز بما يلي: [25]

- سرعة الوصول إلى التوازن بين الطور الممتز والطور السائل أو الغازي.
 - حرارة امتزاز قريبة من حرارة تسييل الغاز الممتزة.
 - يحدث عند درجات حرارة منخفضة ويكون امتزازا متعدد الطبقات على سطح المادة. [25]
- ويُعد هذا النوع من الإمتزاز غير نوعي، (لأنه لا يعتمد على تفاعل محدد بين الجزيئات والمواقع السطحية

2. الإمتزاز الكيميائي (أو الإمتزاز المنشط) (Chemical Adsorption):

في هذا النوع تحدث تفاعلات كيميائية بين ذرات سطح المادة الصلبة وجزيئات المادة الممتزة، مما يؤدي إلى انتقال أو تبادل الشحنة بينها، وتكوين روابط تساهمية أو أيونية.

وينتج عن ذلك أن الطاقة المستهلكة كبيرة، والمسافة بين الجزيئات الممتزة وسطح المادة صغيرة مقارنةً بالإمتزاز الفيزيائي. وتتراوح الطاقات المرتبطة به بين 20 و100 كيلو كالوري/مول. [23]

كما يتميز بما يلي: [24]

- الوصول إلى حالة التوازن بطيئة بين المادة الممتزة والوسط السائل.

- زيادة كمية المادة الممتزة مع ارتفاع درجة الحرارة.
 - انطلاق حرارة امتزاز قريبة من حرارة التفاعل (من 40 إلى 100 كيلو جول/مول)، حوالي عشرة أضعاف حرارة الامتزاز الفيزيائي.
 - يحدث على مواقع أو مجموعات وظيفية محددة على سطح المادة.
- ويكتمل هذا النوع من الامتزاز عندما تُشغل جميع المراكز النشطة على سطح المادة وتتشكل روابط مع الجزيئات الممتزة. [26]

3. العوامل المؤثرة على ظاهرة الإمتزاز:

إنّ توازن الامتزاز بين المادة الممتزة والمادة المازة يعتمد على عدة عوامل رئيسية، أهمها: [27]

- **خصائص المادة المازة:** مثل درجة القطبية، حجم المسام، المساحة السطحية النوعية، وطبيعة المجموعات الوظيفية على السطح.
 - **خصائص المادة الممتزة:** تشمل القطبية، قابلية الذوبان، والكتلة الجزيئية.
 - **خصائص الوسط الفيزيائية والكيميائية:** مثل درجة الحرارة ودرجة الحموضة (PH). [28]
- [29]

1. السطح النوعي:

يُعرّف بأنه المساحة السطحية المتاحة لكل وحدة كتلة من المادة المازة، ويُعبّر عنه عادة بـ (م²/غ) حيث كلما زادت المساحة السطحية للمادة المازة، زادت قدرتها على الامتزاز. [27]

2. طبيعة المادة المازة:

يمكن اعتبار أي مادة صلبة مادة مازة محتملة، لكن تختلف قدرتها على الامتزاز من مادة إلى أخرى ويجب أن تتوفر عدة خصائص في المادة المازة المستخدمة في المعالجات أهمها: [26]

- قدرة امتزاز عالية.
- كفاءة عالية عند التراكيز المنخفضة.
- انتقائية جيدة وتكلفة منخفضة.
- القدرة على التجديد وإعادة الاستخدام بسهولة

وترتبط القدرة العالية على الامتزاز بامتلاك المادة لبنية مسامية متطورة ومساحة سطحية كبيرة.

3. درجة الحموضة (PH):

يمكنها أن تؤثر بشكل كبير على سلوك الإمتزاز. وغالبًا ما تحقق أفضل كفاءة عند قيم PH منخفضة، خاصة في حالة الإمتزاز للمواد ذات الطبيعة الحمضية. بالإضافة الى أن قيمة PH تتحكم في درجة تأين المعادن في الماء، مما يؤثر على حركتها في الإمتزاز. [30]

4. القطبية:

تلعب دورًا مهمًا في الإمتزاز، حيث يميل المذاب القطبي إلى الارتباط بوسط أو سطح ذي قطبية مماثلة. [23]

(يعني أن المواد الصلبة القطبية تمتص المواد القطبية، والمواد غير القطبية تمتص غير القطبية). كما تزداد قوة الإمتزاز كلما زاد التقارب بين المذاب و سطح المادة المازة مقارنة بالمذيب. [31] [32]

5. درجة الحرارة:

عند انخفاض درجة الحرارة تزيد كمية الامتزاز، لأن العملية تكون طاردة للحرارة مثل معظم التفاعلات الكيميائية. لذلك من الأفضل العمل في درجات حرارة منخفضة لتحقيق امتزاز أفضل. [33]

6. المسامية:

تؤدي المسامية العالية إلى زيادة كبيرة في سعة الإمتزاز، خاصة في المسام الدقيقة التي تعزز قوى التجاذب داخلها، مما يجعل الإمتزاز فيها أعلى بكثير مقارنة بالمسام الأخرى. [34]

7. طبيعة الممتز:

وفقًا لـ Lundenius: كلما كانت المادة أقل قابلية للذوبان في المذيب، كانت أكثر قابلية للإمتزاز على السطح الماز. لأن الجزيء يحتاج أولاً إلى كسر الروابط التي تربطه بالمذيب قبل الارتباط ب سطح المادة المازة. [35]

يعتبر الطين من أكثر المواد الممتزة المستخدمة في تطبيقات معالجة المياه.

2.1.8.I الترشيح الفيزيائي Physical Filtration

هو عملية فصل فيزيائية تُستخدم لفصل الجزيئات العالقة والغروية من السوائل (أو الغازات) عن طريق تمرير سائل (مثل مياه الحنفية) عبر وسط مسامي، هذا الوسط يسمح بمرور السائل فقط ويحتجز الجسيمات العالقة، البكتيريا، أو الرواسب التي يكون حجمها أكبر من قطر مسام المرشح. [3]

1. أنواع الترشيح: تُقسم حسب طبيعة الوسط الذي تتم فيه عملية الفصل:

1.1. الترشيح بالوسائط الحبيبية (Granular Media Filtration):

يعتمد على طبقات من الرمل أو الحصى، وذلك باحتجاز الملوثات (العكارة) بين الفراغات الموجودة بين الحبيبات (في عمق الوسط).

2.1. الترشيح الغشائي (Membrane Filtration):

يعتمد على استخدام حاجز رقيق (Membrane) يحتوي على ثغوب دقيقة جداً ويتم الفصل بناءً على حجم الجزيئات.

3.1. الترشيح الفيزيائي (Physical Adsorption):

يحدث عندما تلتصق الملوثات بسطح المادة الممتزة (مثل الكيتوزان أو الألياف النانوية) بفعل قوى "فان در فالس" دون تكوين روابط كيميائية قوية.

2. تصنيفات الترشيح:

■ حسب المسام ونوع الملوثات: [3]

الجدول 3.1. تصنيف أنواع الترشيح الغشائي وفق حجم المسام

نوع الملوثات	حجم المسام (تقريباً)	نوع الترشيح
الرمال والبكتيريا الكبيرة.	0.1 – 10µm	الترشيح الدقيق (Microfiltration)
الفيروسات والبروتينات الجزيئات العضوية الكبيرة.	0.01 – 0.1µm	الترشيح الفائق (Ultrafiltration)
المعادن الثقيلة والأملاح ثنائية التكافؤ والمبيدات.	1 – 10nm	الترشيح النانوي (Nanofiltration)
الأملاح الذائبة والمعادن الدقيقة جداً.	< 1nm	التناضح العكسي (Reverse Osmosis)

- **التصنيف حسب القوة الدافع:** تتحرك المياه عبر المرشح بفعل قوة معينة وهي:
 - الترشيح بالجاذبية (Gravity Filtration): يعتمد على وزن عمود الماء ليمر عبر الوسط مثل فلاتر الرمل التقليدية.
 - الترشيح بالضغط (Pressure Filtration): يستخدم مضخات لدفع الماء عبر الأغشية مثل أجهزة التصفية المنزلية.
 - الترشيح بالفراغ (Vacuum Filtration): يتم فيه سحب الماء من الجانب الآخر للمرشح باستخدام الشفط، شائع في المختبرات.
- **التصنيف حسب معدل الترشيح:**
 - الترشيح الرملي البطيء (Slow Sand Filtration): سرعته من 0.1 إلى 0.4 متر/ساعة يعتمد على عمليات حيوية وفيزيائية بحيث تتم ببطيء عبر طبقة من الرمل.
 - الترشيح الرملي السريع (Rapid Sand Filtration): سرعته تصل إلى 5 – 15 متر/ساعة يعتمد على الفصل الفيزيائي بعد المعالجة الكيميائية، يُستخدم في محطات معالجة المياه الكبرى بعد عمليات التلييد والتخثير.
- **التصنيف حسب اتجاه الجريان:**
 - الترشيح النازل (Down-flow): الماء يدخل من الأعلى ويخرج من الأسفل (الأكثر شيوعاً).
 - الترشيح الصاعد (Up-flow): الماء يدخل من الأسفل للأعلى.
- **التصنيف حسب الوسط المرشح:**
 - الترشيح السطحي (Surface Filtration): تكون جميع المسام أصغر من الملوثات، مما يجبرها على البقاء فوق السطح مباشرة. مع مرور الوقت، تتراكم الملوثات فوق السطح لتشكل طبقة تسمى "كعكة الترشيح"، وهذه الطبقة نفسها تبدأ بالعمل كمرشح إضافي.
 - الترشيح العميق (Depth Filtration): في هذا النوع، لا تحتجز الملوثات على السطح فقط، بل تخترق المادة وتُحبس داخل المسام.

3.1.8.I التبادل الأيوني Ion Exchange

هو طريقة فعالة لتنقية الأوساط المائية من الملوثات العضوية وغير العضوية، بحيث تقوم على استبدال الأيونات بين طورين منفصلين: طور سائل (المحلول المراد معالجته) وطور صلب (الراتنجات). وتعتمد هذه العملية بشكل أساسي على التفاعلات الكهربائية (قوى الجذب بين الشحنات المتضادة) إضافة إلى قوى فان دير فالس المساهمة في التقارب بين الجزيئات. [35]

ويمكن تطبيق التبادل الأيوني في الحالات التالية:

- تنقية المياه (إزالة الأيونات الضارة من الملوثات مثل المعادن الثقيلة (الرصاص، الزئبق) وتعويضها بأيونات غير ضارة موجودة على سطح المادة مثل الصوديوم أو الهيدروجين.
- تليين الماء (استبدال أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم بأيونات الصوديوم).

المراجع

المراجع باللغة اللاتينية:

[1]	Bergaya, F., & Theng, B. K. G. (2006). Handbook of Clay Science. Elsevier.
[2]	Al-Khafaji, M. S., et al. (2024). Advancements in Nanofiltration Membranes for Water Purification: A Comprehensive Review of Materials and Applications. Journal of Water Process Engineering, 58, 104850.
[3]	Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., & Tchobanoglous, G. (2012). MWH's Water Treatment : Principles and Design. John Wiley & Sons.
[4]	Water, U. N. (2021). Valuing water. The United Nations World Water Development Report.
[5]	Jéquier, E., & Constant, F. (2010). Water as an essential nutrient: the physiological basis of hydration. European Journal of Clinical Nutrition, 64(2), 115-123.
[6]	Al-Gethami, W., Qamar, M. A., Shariq, M., Alaghaz, A. N. M., Farhan, A., Areshi, A. A., & Alnasir, M. H. (2024). Emerging environmentally friendly bio-based nanocomposites for the efficient removal of dyes and micropollutants from wastewater by adsorption: a comprehensive review. RSC advances, 14(4), 2804-2834.
[7]	Shen, S., Ma, N., Wu, T., Xiong, Y., Yang, J., Wu, X., & Xiang, X. (2025). The association between all-cause mortality with drinking habits and water sources: a nationwide longitudinal study on Chinese elderly. Journal of Global Health, 15, 04120.
[8]	Qadir, M., & et al. (2020). Unconventional Water Resources. In: Handbook of Water Resources Management. Springer.
[12]	World Health Organization. (2022). Guidelines for drinking-water quality: Fourth edition incorporating the first and second addenda. World Health Organization.
[13]	Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. Molecular, Clinical and Environmental Toxicology, 133-164.
[14]	World Health Organization. (2019). Information sheet: Microplastics in drinking-water. Geneva: World Health Organization.
[15]	Campanale, C., et al. (2020). A Detailed Review Study on Potential

	Effects of Microplastics and Additives of Concern on Human Health. International Journal of Environmental Research and Public Health, 17(4), 1212.
[16]	Hendricks, D. W. (2010). Fundamentals of Water Treatment Unit Processes: Physical, Chemical, and Biological. CRC Press.
[17]	Saleh, I. A., Zouari, N., & Al-Ghouti, M. A. (2022). Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents: A review. Journal of Environmental Management, 306, 114424.
[18]	Grim, R. E. (1968). Clay Mineralogy. 2 nd Edition, McGraw-Hill Education, New York.
[19]	Earle, S. (2021). Physical Geology (2 nd ed.). Bccampus.
[20]	Damato, A., et al. (2022). Comprehensive review on the interactions of clay minerals. Frontiers in Veterinary Science.
[21]	Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. S. (2008). Adsorption of heavy metals on natural and modified kaolinite. Adv. Colloid Interface Sci.
[22]	Gaudette, H. E., et al. (1964). The nature of illite. Clays and Clay Minerals, 13(1), 33-48.
[23]	A. Boucif, Allam, << Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Durion et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre >>. Mémoire d'ingénieur d'état en chimie industrielle, école nationale supérieure polytechnique, 2008.
[24]	N. Bahloul Naila, Etude de l'adsorption du colorant anionique Rouge 2 sur charbons actifs et argiles modifiées, université des sciences et de la technologie d'Oran « Mohamed Boudiaf », Option : Physico-chimie des matériaux minéraux et développement durable, Mercredi 01 Octobre 2014
[25]	N. Sedira. << Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Option : Environnement et traitement des eaux >>, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2013.
[26]	N. Yahyaoui, << Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif >>, Université mouloud mammeritizziouzou, le 02/ 07/2012
[27]	L. Ming Sun, F. Meunier, Adsorption, aspect théorique, Edition technique de l'ingénieur, J 2730. 2003.
[28]	Reffas.A, << Etude de l'adsorption de colorants organique (Rouge nylosan et bleude méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café, thèse dedoctorat >>, Université de Mentouri Constantine,

	2010, p 48.
[29]	Haddoum. S, Selatnia.S, Biosrption du plomb sur une biomasse (pleuratus Mutilus), mémoire de magistère, école nationale supérieure polytechnique, 2005 ,p 28.
[30]	A. Abid, B. Guirida, << Etude de l'efficacité d'un charbon actif à base de noix dedattes sur l'adsorption des métaux (calcium) >>, Mémoire Master, P 7-9 Université de Ouargla, 2011
[31]	L. Robert, F. Dardel, Adsorption J 2730, Traité Génie des procédés. (1988).
[32]	Degremonts, Memento-Technique de l'eau, Lavoisier et Documentation. (1989)
[33]	N. Khelifaoui et H. Benazza ; << Etude de l'adsorption d'un solvant organique par 35un matériau alumineux silicate de la ville de Sig >>, Université Des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf USTOMB, Faculté de Chimie -Département de Chimie Organique Industrielle, 2013-2014
[34]	S. Moreau « L'adsorption et l'environnement » ENS 2003
[35]	Aliouche Sihem « Etude de l'elimination d'un colorant par differentes methodes photochimiques en milien aqueux » Mémoire magister en chimie page : 14-22 ;(2007)

المراجع باللغة العربية:

[9]	جاسم محمد سلمان، "تلوث المياه : المسببات، التأثيرات، والمعالجة"، دار اليازوري العلمية، عمان، الأردن، 2021.
[10]	عطية جمال، (2018) ، إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي 7 باستخدام المعادن الطينية، جامعة ورقلة ص.38
[11]	محمد عبد القادر الفقي، "البيئة: مشكلاتها وقضاياها وحمايتها من التلوث"، الهيئة المصرية العامة للكتاب، القاهرة، 2006.

الفصل الثاني: المواد والطرق المستعملة

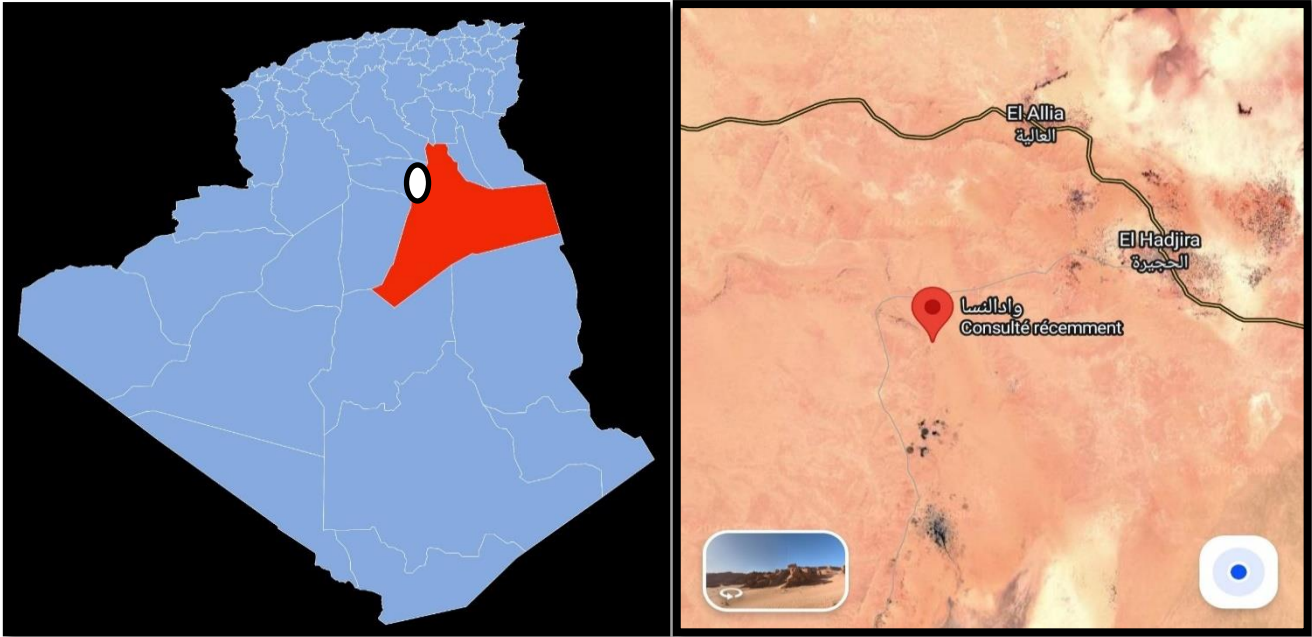


يهدف هذا الفصل إلى استعراض المواد والأدوات المستخدمة، وطرق التوصيف المستعملة في هذه الدراسة.

1.II. المواد والأدوات المستعملة

1.1.II المواد الطبيعية

- مادة نعناع البوليو أو الفليو الطازج (*Mentha pulegium*): تم استخدام مادة النعناع الأخضر في عملية تحضير جسيمات الفضة النانوية والذي تم الحصول عليه من زراعة منزلية في مدينة ورقلة.
- مادة الطين: في هذه الدراسة تم استخدام عينة الطين التي تم الحصول عليها في جانفي عام 2022 من وادي النساء (32°34'20.22 شمالا) (21°5'64.41 شرقا)، ارتفاع 129.49 كلم، ولاية ورقلة (الجزائر).



الشكل 1.II. موقع أخذ عينة الطين بواسطة Google Maps

2.1.II المواد الحيوية المستخلصة

- الكيتوزان (*Chitosan*) هو بوليمر حيوي مشتق من مادة الكيتين، التي تتواجد بكثرة في قشريات البحر ك الجمبري وسرطان البحر، إضافة إلى الجدران الخلوية لبعض الأنواع الفطرية. يمتلك خصائص مميزة وتوافق حيوي عالي، لذلك له مجموعة من التطبيقات الواسعة في مجالات متعددة مثل الانظمة الزراعية والغذائية، التطبيقات الطبية والبيئية [1].

في هذه الدراسة تم تحضير هذه المادة مخبريا انطلاقا من قشور الجمبري الوردية (*parapeneus longirostris*) والتي تم الحصول عليها تجاريا من المسكة كمادة أولية حيوية، وذلك نظراً لخصائصها

الفصل الثاني

المواد والطرق المستعملة

البنوية المتميزة التي تسمح باستخلاص مادة الكيتين (Chitin) بكفاءة عالية، تمهيداً لتحويلها كيميائياً إلى مادة الكيتوزان المستخدمة في الجانب التطبيقي لهذه الدراسة.

3.1.II المواد الكيميائية التجارية

الجدول 1.II. المواد الكيميائية المستخدمة.

المادة	الصيغة الكيميائية	الكتلة المولية	النقاوة	التعريف
Sodium acetate tri hydrate أسيتات الصوديوم				
	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	g/mol 136	%99	هو مركب صلب أبيض، يذوب بسهولة في الماء ويستعمل كمحلول منظم للتحكم في قيمة PH.
Acetic Acid حمض الأسيتيك أو حمض الخليك				
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	g/mol 60.05	%100-99	هو حمض عضوي ضعيف (عديم اللون، سائل، شفاف) قابل للذوبان في الماء، له رائحة قوية، طعم حامض.
Hydrogen Peroxide الماء الأكسجيني				
	H_2O_2	g/mol 34.014	%34.5-36.5	سائل شفاف يستعمل للتعقيم.
Hydrochloric Acid حمض الهيدروكلوريك (أو روح الملح)				
	Hcl	g/mol 36.46	%38-35	هو حمض قوي (محلول مائي شفاف ذو رائحة نفاذة).
Oxalic Acid حمض الأكساليك				

<p>هو حمض عضوي قوي نسبيا، يذوب في الماء يكون على شكل بلورات بيضاء.</p>	<p>%99.5</p>	<p>g/mol 128.04</p>	<p>$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$</p>	
<p>Sodium Hydroxide هيدروكسيد الصوديوم</p>				
<p>هي قاعدة قوية جدا تكون المادة على شكل حبيبات (Pelletes)</p>	<p>g/mol 40</p>	<p>NaOH</p>		
<p>Potassium permanganate برمنغنات البوتاسيوم</p>				
<p>مركب كيميائي غير عضوي، عامل مؤكسد يتميز بلونه البنفسجي الداكن.</p>	<p>g/mol 158.03</p>	<p>KMnO₄</p>		
<p>Silver Nitrate نترات الفضة</p>				
<p>شكله بلورات بيضاء (تشبه السكر في شكلها الخام)، تذوب في الماء بشكل ممتاز.</p>	<p>g/mol 169.87</p>	<p>AgNO₃</p>		
<p>Lead (II) acetate trihydrate ثلاثي هيدرات أسيتات الرصاص</p>				
<p>هو مادة سامة جدا له شكل بلوري أبيض اللون، وقابلية عالية للذوبان في الماء.</p>	<p>379.33g/mol</p>	<p>Pb (CH₃COO) 2.3H₂O</p>		

4.1.II الأدوات والأجهزة المستخدمة

الأجهزة	الأدوات
- جهاز الطرد المركزي: هو تقنية فصل تعتمد على تعريض الخليط لقوة طرد مركزية ناتجة عن الدوران السريع، يؤدي الى ترسيب الجسيمات الأثقل في الأسفل (الراسب) وتبقى الجسيمات الأخف في الأعلى(السائل).	- بيشر 1000مل، 250مل - ارلينة 250مل - قمع الترشيح، ورق الترشيح 125/130MM - ماصة عيارية، حقنة طبية - مخبر مدرج 500مل، 10مل، 25مل - طبق بيترى، ورق PH - هاون للسحق، - أنبوب الطرد المركزي (Falcon) 50مل - غربال مخبري 250، 160، 100، 63، 50، 40 ميكرومتر. - قضيب التحريك المغناطيسي
- جهاز الرج المغناطيسي - ميزان الكتروني - Autoclave جهاز يستخدم للتعقيم بالبخار تحت ضغط ودرجة حرارة مرتفعة. - Broyeur جهاز يستخدم في طحن وسحق المواد الصلبة وتحويلها إلى مسحوق. - فرن التجفيف.	

2.II طرق التوصيف و التحليل

▪ مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR

تم تحليل المواد باستخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (Agilent technologies) لتحديد مجموعاتها الوظيفية الرئيسية. يعمل الجهاز عن طريق اكتشاف ترددات محددة من الضوء تتوافق مع طاقات الرابطة الاهتزازية داخل الجزيئات. عندما تتطابق طاقة الاهتزاز مع ضوء الأشعة تحت الحمراء المتوسطة تمتص الرابطة تلك الطاقة، مما يوفر بصمة جزيئية فريدة.

▪ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-VIS

هي تقنية تحليلية تعتمد على قياس كمية الضوء (في النطاقين المرئي وفوق البنفسجي) التي تمتصها العينة عند أطوال موجية محددة.

▪ المجهر الإلكتروني الماسح SEM

المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) هو تقنية تحليلية بالغة الأهمية تستخدم لالتقاط صور لتضاريس سطح المواد الكيميائية. ويستخدم جهاز طلاء بالترديز Polaron SC 515 لترسيب طبقة من الذهب على العينات. تُحَفَّز هذه العملية التوصيل الكهربائي في العينات عن طريق توزيع حزمة إلكترونية عبرها. وينتج عن هذا التصادم إشارات متعددة تُعالج لاحقًا لتكوين صور مرئية. وقد تم تحليل العينات بالمجهر الإلكتروني الماسح (مجهر Zeiss EVO 15).

▪ مطيافية الامتصاص الذري SAA

هي تقنية تحليلية كمية ونوعية تستخدم إذا ما أردنا قياس التراكيز الصغيرة للعناصر الفلزية، حيث تُحول العينة داخل الجهاز إلى ذرات حرة في حين يرسل هذا الأخير ضوءاً بطول موجي خاص بالعنصر المراد قياسه (الرصاص مثلاً). فتمتص ذرات الرصاص في الموجودة في العينة جزءاً من هذا الضوء بحيث يتناسب مقدار الامتصاص مع تركيز الرصاص. ويعتمد هذا التناسب على قانون بير-لامبيرت

$$A = (I/I_0) = \epsilon \cdot L \cdot C$$

- A : الامتصاصية.

- I : شدة الحزمة الضوئية الصادرة.

- I₀ : شدة الحزمة الضوئية أحادي الطور الموجي الساقط.

- ε : معامل الامتصاصية الجزيئية. (L.mol⁻¹. Cm⁻¹)

- L : سمك الخلية المرجعية.

- C : تركيز المحلول. (mol/l)

ومن خلال قياس الامتصاصية ومقارنتها بمنحنى المعايرة يتم تحديد تركيز الرصاص المتبقي بعد عملية الإمتزاز (C_e). ومن خلالها نتمكن من حساب نسبة إزالة الرصاص بواسطة المادة المازة بمقارنة التركيز الابتدائي (C₀) بالتركيز النهائي (C_e) وفق العلاقة التالية:

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

- R : نسبة الإزالة (%).

- C₀ : التركيز الابتدائي للرصاص قبل المعالجة. (mg/l)

- C_e : التركيز النهائي للرصاص بعد المعالجة. (mg/l)

سعة الإمتزاز: تمثل كمية الملوث (الرصاص) التي استطاع l غ من المادة المازة احتجازها عند الزمن t تحسب بالعلاقة:

$$Qt = \frac{(C_0 - C_e) \times v}{m}$$

- Qt : كمية المادة الممتزة عند الزمن t (mg/l)

- V : حجم المحلول (l)

- m : كتلة المادة الممتزة.

تم تحليل العينات باستعمال جهاز (contrAA 800D)، ومن القيم المتحصل عليها تم حساب نسبة إزالة الرصاص باستعمال العلاقة السابقة.

المراجع

[1]	F. Hong et al., "Chitosan-based hydrogels: From preparation to applications, a review," Food Chem X, vol. 21, p. 101095, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.fochx.2023.101095.
-----	---

الفصل الثالث:

البروتوكول التجريبي والنتائج



يقدم هذا الفصل بروتوكولات التحضير المتبعة. حيث يتناول طرق التنقية الفيزيائية والكيميائية للطين الطبيعي، ثم بروتوكول استخلاص الشيتوزان الحيوي من قشور الجمبري، وآلية التصنيع الأخضر لجسيمات الفضة النانوية بواسطة مستخلص أوراق النعناع. كما يركز على تقنيات التوصيف البنيوي والمرفولوجي للمواد المحضرة. ومن ثم دراسة فعالية إزالة معدن الرصاص من المحاليل المائية بواسطة الطين المعدل فيزيائياً بالكيتوزان والمدعم بجزيئات الفضة النانوية وتسجيل القيم المثلى للعوامل المؤثرة (زمن التلامس، جرعة المادة المازة). البروتوكول التجريبي والنتائج.

III. البروتوكول التجريبي والنتائج

III.1 تحضير عينة الطين

▪ التحليل القياسي للحبيبات

يُعد التحليل الحبيبي للعينة أساسياً في الخطوة الأولى من تحضير عينة الطين لأنه يساعد في تحديد توزيع حجم جزيئات الطين، تم استخدام مادة الطين خُضعت لتحليل قياسي في أعمال بحثية سابقة. تبدأ العملية بأخذ وزن 350 غرام من الطين. ثم تليها عملية الغسل والتنقية، حيث تُغسل العينة لإزالة الشوائب، الأملاح والمواد العالقة. في الأخير يتم التجفيف والوزن النهائي وذلك بوضع العينة في الفرن عند درجة حرارة 65° درجة مئوية، بعد التجفيف تم وزنها حيث بلغت 72.9 غرام. [1]

III.2 فصل وتنقية الطين

▪ مرحلة التصفية الأولية

فصل الحبيبات: تم تنقية الطين باستخدام الطريقة الرطبة أولاً لفصل الشوائب وحبيبات الطين الخشنة عن طريق وضع الطين في الماء حتى يذوب تماماً، ثم يتم غربلته باستعمال جهاز هزاز المناخل. من خلال 5 مناخل ذات مسام مختلفة (125، 100، 63، 50، 40 ميكرومتر) بالترتيب من الأعلى إلى الأسفل، وبعد ذلك يتم تجفيفه تحت أشعة الشمس.

بمجرد ذوبان الطين مرة أخرى، يُمرر الطين في الماء عبر مرشح بفتحة 5 ميكرومتر، ثم يُجفف في الشمس، وبعد ذلك يُجفف الطين بشكل إضافي في الفرن عند درجة حرارة 80° درجة مئوية لإزالة الرطوبة.

▪ مرحلة التصفية الثانوية

1. نزع الكربونات

- يتم خلط 20 غرام من الطين مع 400 مل من الماء المقطر في بيشر سعته 1 لتر، ثم نضيف له 40 مل من المحلول الموقى (منظم) (أسيتات الصوديوم 2M + محلول حمض الأسيتيك 2M (PH=4.8).

- المحلول (a) نذوب 27.2 غ من أسيتات الصوديوم في 100 مل من الماء المقطر.
- المحلول (b) نقوم بإضافة 11.4 مل من حمض الأسيتيك في 100 مل من الماء المقطر.
- المحلول الموقى: نأخذ 47.7 مل من المحلول (b) و52.3 مل من المحلول (a).
- نستخدم جهاز الرج المغناطيسي لرج الخليط لمدة 24 ساعة.



الشكل III.1. عملية رج الطين مع المحلول الموقى

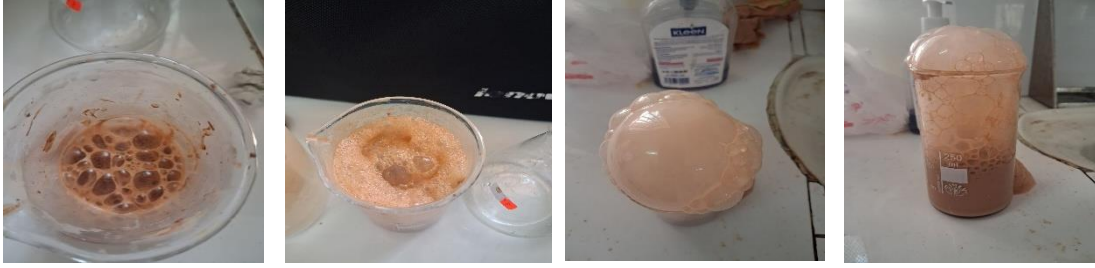
- بعد الانتهاء من الرج تم فصل الطين عن المحلول الموقى باستعمال الطرد المركزي ثم تم غسل التربة الطينية بالماء المقطر مرتين.



الشكل III.2. مرحلة غسل عينة الطين

2. نزع المركبات العضوية

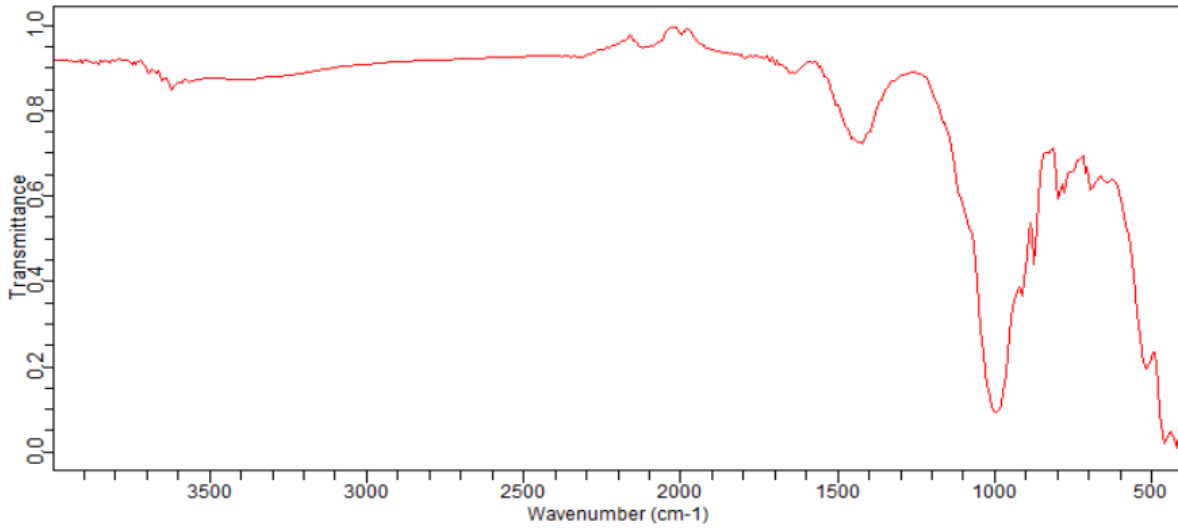
بعد الانتهاء من نزع الكربونات نضع التربة الطينية في بيشر. ونضيف لها 60 مل من الماء الأكسجيني (H₂O₂ 6%) مع الرج جيدا لمدة 10 دقائق. ثم يُسخن عند درجة حرارة 80°C مع مواصلة الرج لمدة 5 دقائق، لوحظ حدوث فوران وانطلاق غاز CO₂ نتيجة أكسدة المواد العضوية التي نستدل على انتهائها بتوقف الفوران. بعدها تغسل التربة الطينية بالماء المقطر مرتين.



الشكل 3.III. مرحلة نزع المركبات العضوية

3.III التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء للطين (العينة 0)

يمثل المنحنى البياني الموضح في (الشكل 4.III) طيف التحليل الخاص بالطين الخام، الذي يبرز الخصائص الفيزيوكيميائية والبنوية للعينة.



الشكل 4.III. طيف الأشعة تحت الحمراء للطين الخام

بناءً على المنحنى البياني الموضح أعلاه، تم تحديد الأطوار الموجية المحددة للمجموعات الوظيفية والمرقطة بتوضيح أهم الروابط بينها في الجدول 1.III.

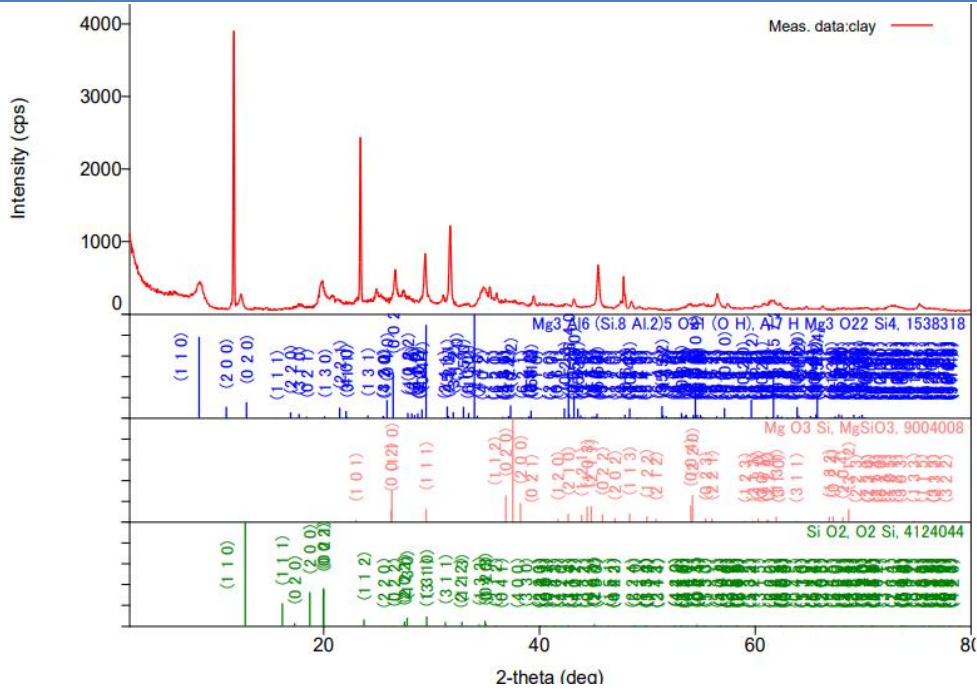
الجدول 1.III. حزم الامتصاص المميزة والمجموعات الوظيفية لطيف FTIR للطين الخام.

المكون المرتبط	المجموعات الوظيفية	الأطوال الموجية (cm ⁻¹)
قمة واضحة وحادة تعود لاهتزاز الاستطالة لـ OH الهيدروكسيل البنيوي المرتبط بالمعادن	Structural Si-OH Al-OH stretching	3620
امتصاص ضعيف إلى متوسط يعود للرطوبة وجزيئات الماء الممتصة بين الطبقات	Interlayer H-O-H stretching	3400 حزمة عريضة
قمة واضحة قد تشير إلى وجود شوائب كربوناتية طبيعية (مثل الكالسيت CaCO ₃) المتواجدة عادة في الطين الخام، أو اهتزازات روابط قريبة	Asymmetric C-O stretching	حوالي 1430 (مكثف)
وهي البصمة الأساسية للطين وتُمثل اهتزاز الاستطالة غير المتناظر لروابط السيليكات	Asymmetric Si-O-Si stretching	1000-1030
قمة حادة تخص اهتزازات الانحناء لروابط	Si-O-Al Si-O-Si bending	460-520
[6][5][4][3][2]		

من خلال النتائج الموضحة في الجدول والمتعلقة بالمجموعات الوظيفية التي تظهر في الطيف نستنتج أن العينة تحتوي على جميع المجموعات الوظيفية الخاصة بمادة الطين ولمعرفة نوع الطين لجأنا لتحليل انعراج الأشعة السينية على المسحوق.

4.III تحليل حيود الأشعة السينية

يمثل (الشكل 5.III) النتائج المسجلة لتحليل الأشعة السينية للعينة.



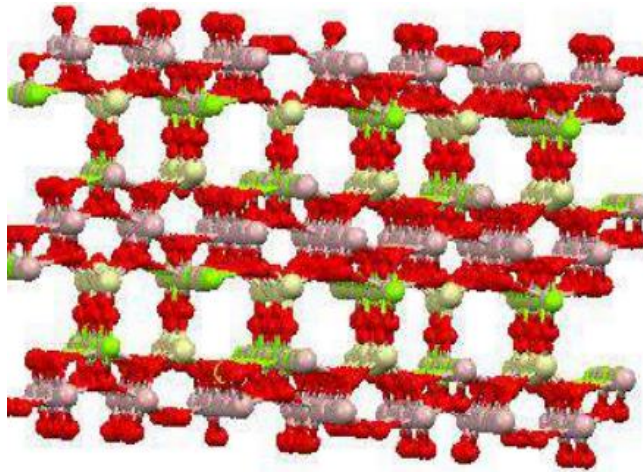
الشكل 5.III. طيف حيود الأشعة السينية للطين الخام.

من خلال مسح قواعد البيانات تم العثور على الطور الغالب في العينة وهو موضح في الجدول التالي:

الجدول 2.III. مسح قواعد البيانات لمجموعة من الأطوار.

اسم الطور	الصيغة الكيميائية	درجة المطابقة	تفاصيل تعريف الطور	رقم بطاقة قاعدة البيانات	المجموعة الفراغية
Mg ₃ H (Si ₈ Al ₂) ₅ O ₂₁ (O H)	Al ₇ H Mg ₃ O ₂₂ Si ₄	3.340	User (COD)	1538318	63 Cm

■ شكل الشبكة البلورية للطين



الشكل 6.III. الترتيب في الشبكة البلورية لطين الكورينزويين.

5.III استخلاص الكيتوزان (Chitosan) من قشور الجمبري

تم استخلاص الكيتوزان من قشور الجمبري وفق بروتوكول لدراسة سابقة أقيمت على قشور جمبري النمر العملاق (*Penaeus mondon*).

1. تحضير عينة الكيتوزان

بعد جمع قشور الجمبري تم غسلها وتجفيفها في الهواء وتبريدها ليلة كاملة، ثم تجفيفها في الفرن عند 65° درجة مئوية لمدة 4 أيام متتالية.

نظرًا لأن الكيتوزان لا يكون متواجد في المدة الأولية بصورة مباشرة فإن استخلاصه يتم عبر مرحلتين أساسيتين: تبدأ العملية باستخلاص الكيتين أولاً والذي يعالج لاحقاً كيميائياً لتحويله إلى كيتوزان.

2. استخلاص الكيتين**1.2 عملية إزالة البروتين من القشور**

تمت عملية الاستخلاص بـ معالجة 5 غرام من مخلفات قشور الجمبري بمحلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 4% عند درجة حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة. ثم يُشطف المحلول القلوي (القاعدي) وتغسل بالماء المقطر بشكل متكرر حتى يتعادل الرقم الهيدروجيني.

2.2 عملية إزالة المعادن والحصول على الكيتين

تتم معالجة القشور بعد نزع البروتين منها بمحلول حمض الهيدروكلوريك بتركيز 4% عند درجة حرارة الغرفة لمدة 12 ساعة. ثم يتم شطف الحمض من الكيتين ويغسل بالماء المقطر، ثم يجفف في درجة حرارة الغرفة.

تكرر العملية باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 2% ومحلول حمض الهيدروكلوريك بتركيز 1% فنحصل على كيتين يحمل لوناً وردياً خفيفاً، تمت إزالته عن طريق نقع الكيتين في محلول برمنجنات البوتاسيوم بتركيز 1% لمدة 30 دقيقة، ثم في محلول حمض الأكساليك بتركيز 1% لمدة تتراوح بين 30 دقيقة و2 ساعة.

3.2 إزالة مجموعة الأسيتيل

يتم إزالة مجموعة الأسيتيل من الكيتين المُزال لونه لتكوين الكيتوزان بمعالجته بمحلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 65% لمدة 3 أيام في درجة حرارة الغرفة. بعدها يشطف المحلول القلوي ويغسل

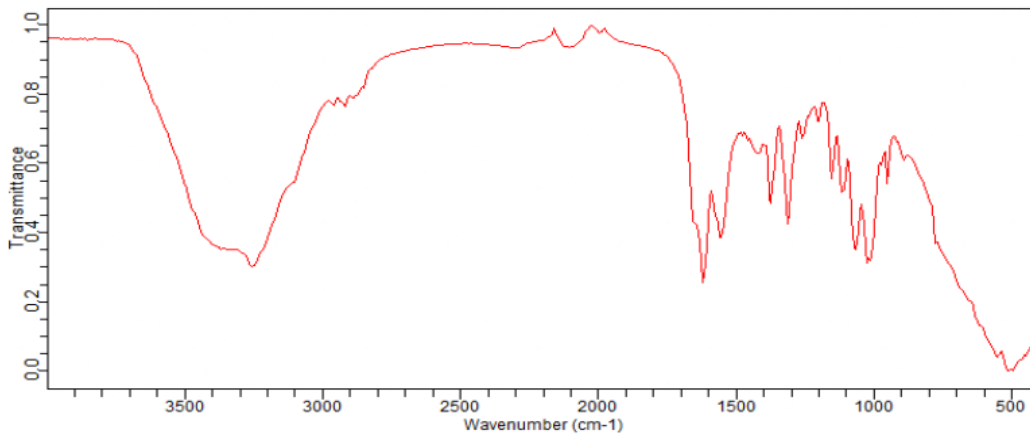
الكيوتوزان عدة مرات بالماء المقطر حتى ينخفض الرقم الهيدروجيني. يُجفف الكيوتوزان في درجة حرارة الغرفة ويخزن [7].



الشكل 7.III. مراحل الاستخلاص الكيميائي للكيوتين من قشور الجمبري.

6.III تحليل الكيوتوزان بالأشعة تحت الحمراء

تم استخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء في هذه الدراسة لتحليل عينة الشيتوزان في حالتها الصلبة التي تم تصنيعها انطلاقاً من قشور الجمبري. يمثل الشكل 8.III طيف الأشعة تحت الحمراء للشيتوزان الذي تم قياسه.



الشكل 8.III. طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة الشيتوزان.

تم مقارنة الطيف الناتج لعينة الشيتوزان المُحضرة مع الطيف المرجعي للشيتوزان الأصلي (التجاري)، [8] أظهرت النتائج تماثل واضح في أغلب القمم المسجلة، مما يدل على نجاح عملية تصنيع مادة الشيتوزان. بحيث تم التأكد من ذلك من خلال تحليل الطيف وتحديد المجموعات الوظيفية للمركب.

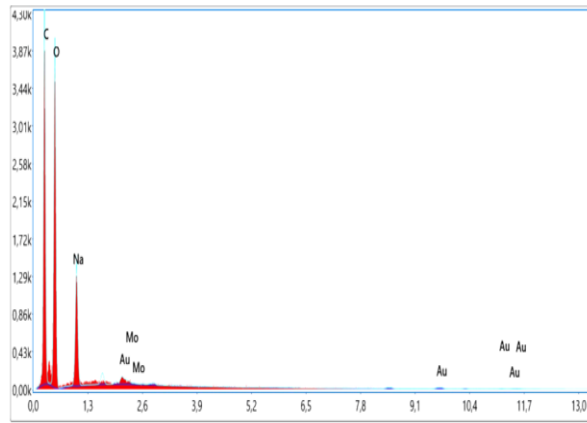
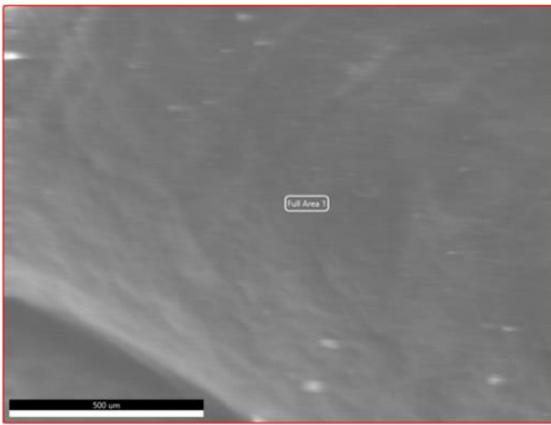
لقد لوحظ وجود نطاق امتصاص قوي في المجال $[3291-361] \text{cm}^{-1}$ يعود لاهتزازات التمدد لمجموعة NH و OH ، إضافة إلى الروابط الهيدروجينية داخل الجزيئات $[2877-2921] \text{cm}^{-1}$. إلى التمدد المتماثل وغير المتماثل لروابط CH ، هذه النطاقات هي من الخصائص المميزة للسكريات

المتعددة، كما توجد في أطيف السكريات المتعددة الأخرى مثل الزيلان[9] والجلوكان [10] والكارجينان [11].

تم تأكيد وجود مجموعات N-acetyl المتبقية من خلال النطاقات المسجلة عند حوالي 1645cm^{-1} العائدة إلى تمدد C = O للأמיד وعند 1325cm^{-1} الخاصة بتمدد CN للأמיד III ، على التوالي. كما لم يلاحظ الشريط الصغير عند 1550cm^{-1} الذي يتوافق مع انحناء NH للأמיד II الذي يعتبر النطاق الثالث المميز لمجموعات N-acetyl النموذجية، وربما يعود إلى تداخله مع نطاقات أخرى. ويتوافق الشريط عند 1589cm^{-1} مع انحناء NH للأمين الأولي [12]. كما تم تأكيد انحناء CH_2 والتشوهات المتماثلة لـ CH_3 من خلال ظهور نطاقات عند حوالي $1375\text{-}1426\text{cm}^{-1}$ ، على التوالي. يمكن إرجاع نطاق الامتصاص عند 1153cm^{-1} إلى التمدد غير المتماثل لجسر COC . وتتوافق الأشرطة عند 1066cm^{-1} و 1028cm^{-1} مع تمدد ثاني أكسيد الكربون. وقد تم العثور على هذه النطاقات في أطيف عينات الكيتوزان التي أبلغ عنها آخرون [13][14] .

7.III تحليل المجهر الإلكتروني الماسح (EDX- SEM)

يمثل (الشكل 9.III) الصورة التي تم التقاطها لعينة الشيتوزان المحضر مخبريا باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح. والطيف المرافق له الذي يحدد التكوين الكمي الكيفي للعناصر المكونة للعينة والمدعمة بالنتائج الرقمية الواردة في الجدول 3.III



الشكل 9.III. صورة SEM لعينة الشيتوزان والطيف المرافق له.

الجدول 3.III. نتائج التحليل الطيفي (EDX) لعينة الكيتوزان المحضرة مخبرياً

Elément	% de masse	% atomique	Kratio	Z	A	F
C K	40.92	51.16	0,1869	1.0496	0.4352	1.0000
O K	43.99	41.29	0,1011	1.0042	0.2288	1.0000
NaK	11.03	7.20	0,0392	0.9119	0.3895	1.0004
MoL	0.34	0.05	0,0026	0.6979	1.0903	0.9995
AuL	3.73	0.28	0,0205	0.5123	1.0482	1.0244

بيّنت النتائج كمية العناصر المكونة لبنية الشيتوزان وهي الكربون بنسبة 40.92% والأكسجين بنسبة 43.99%، وهذا التركيب يتماشى مع الهيكل البوليمري الطبيعي للمادة. كما لوحظ وجود نسبة من الصوديوم 11.03% تُعزى إلى مخلفات الطور القلوي أثناء عملية نزع الأستيل. ومن جهة أخرى، يُعزى ظهور عنصر الذهب (3.73%) إلى عملية المعالجة السطحية التقنية للطلاء النانوي لجعل العينة ناقلة داخل حجرة المجهر الإلكتروني. ويعد الغياب التام لأيونات الكالسيوم مؤشراً قاطعاً على نجاح خطوة إزالة المعادن من القشور الحيوية الأصلية، مما يثبت الحصول على كيتوزان ذو نقاوة هيكلية متميزة وصالحة لتطبيقات الامتزاز اللاحقة.

كما تم ملاحظة غياب تام لعنصر الكالسيوم Ca حيث أن قشور الجمبري الخام تتكون أساساً من كربونات الكالسيوم CaCO₃ بنسب عالية جداً. إن عدم ظهور قمة الكالسيوم في الطيف يؤكد علمياً النجاح التام والمثالي للمرحلة الأولى من التحضير وهي عملية إزالة المعادن باستخدام حمض الهيدروكلوريك، مما يعني أن المنتج تم تنقيته من الشوائب المعدنية للقشور بنجاح [15][16][17].

8.III التصنيع الأخضر لجسيمات الفضة النانوية (Ag NPs)

تم تحضير جسيمات الفضة النانوية باستخدام طريقة المعالجة الحرارية المائية البسيطة وفق بروتوكول دراسة سابقة تمت من قبل (Wisam Jafer Aziz, Haneen Ali Jassim)

1. تحضير المستخلص النباتي (العامل الحيوي)

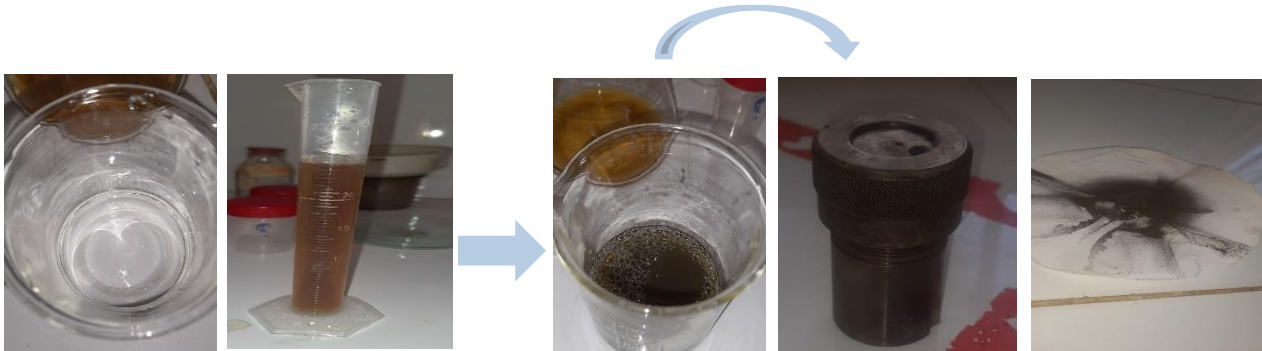
تم أخذ 20 غرام من أوراق النعناع الطازجة، تُغسل الأوراق جيداً باستخدام الماء المقطر لإزالة الشوائب ثم تُقطع إلى أجزاء دقيقة وتُسحق يدوياً باستخدام الهاون والمدقة، نضيف لها 100 مل من الماء المقطر. ثم يُغلى المزيج لمدة 10 دقائق مع التحريك المستمر لضمان استخلاص المركبات الكيميائية النباتية (مثل الفلافونويد والبروتينات)، يُترك المزيج ليبرد ثم يُرشح باستخدام ورق ترشيح، ينتج عنه مستخلص أصفر داكن اللون جاهز للاستخدام.



الشكل 10.III. مستخلص النعناع المستخدم في تحضير نانو الفضة.

2. عملية التصنيع والتحضير النانوي

تمت إذابة 0.85 غرام من نترات الفضة (AgNO_3) في 50 مل من الماء المقطر، ثم نضيف المحلول إلى 25 مل من مستخلص النعناع مع التحريك عند درجة حرارة الغرفة لمدة 30 دقيقة. لوحظ تغير اللون إلى البني بعد 15 دقيقة. وضعت المخاليط في وعاء محكم الإغلاق Autoclave سعته 20ل، ويسخن في الفرن لمدة 3 ساعات عند 190 درجة مئوية. جُمع الراسب الرمادي بالترشيح، وغُسل بالإيثانول والماء المقطر عدة مرات، ثم جُفف في الهواء عند 30 درجة مئوية لمدة 24 ساعة [18]

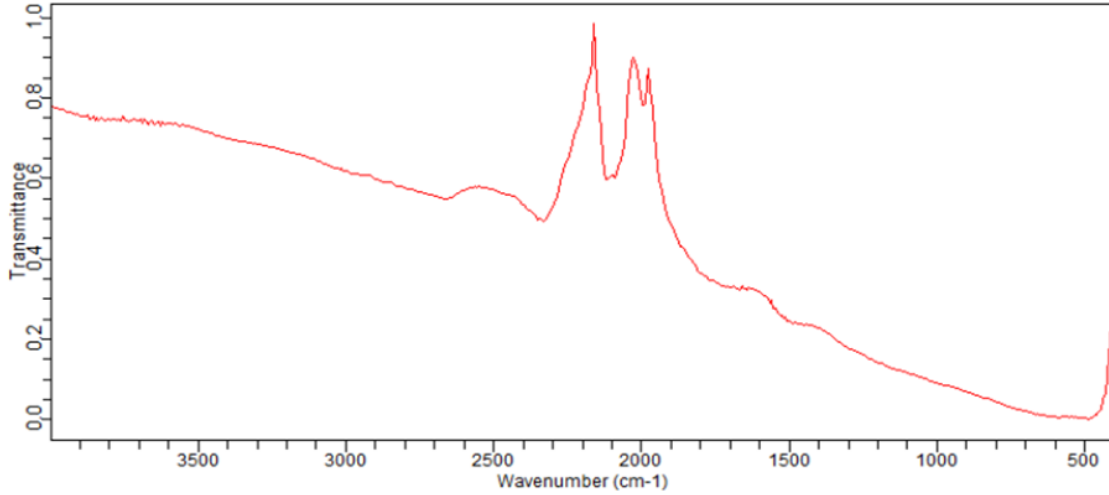


الشكل 11.III. مرحلة تصنيع جزيئات الفضة النانوية.

تمثل المادة الناتجة في الراسب الرمادي جسيمات الفضة النانوية (AgNPs) في حالتها الصفيرية المستقرة Ag^0 . تعمل المركبات حيوية نشطة المحتواة في النعناع يحتوي مثل الفينولات، الفلافونويدات، والتيربينات كمركب المينثول كعوامل مختزلة قوية تقوم بتحويل أيونات الفضة Ag^+ الناتجة من نترات الفضة (AgNO_3) إلى فضة معدنية نانوية Ag^0 . [19][20][21]

9.III تحليل جسيمات الفضة النانوية بالأشعة تحت الحمراء

يمثل (الشكل 13.III) الطيف المسجل لحبيبات الفضة النانوية التي تم تحضيرها للفضة النانوية المحضرة.



الشكل 12.III. طيف IR للفضة النانوية المحضرة.

من المعروف أن الروابط المعدنية للفضة تظهر في مناطق ترددية منخفضة جداً تحت 500cm^{-1} [22]، وأن المجموعات الوظيفية للمركبات الحيوية المستخلصة من النعناع تقوم بتغليف سطح جسيمات الفضة، من أجل حماية الجسيمات النانوية من التكتل وتحليل الطيف ينتج ما يلي:

الحزمة العريضة بين 3200cm^{-1} و 3600cm^{-1} تعود إلى استطالة روابط الهيدروكسيل

(O-H) المتواجدة بكثرة في المركبات الفينولية والكحولية (مثل المينثول) المتواجدة في النعناع، بالإضافة إلى بقايا روابط الـ N-H من البروتينات [23][24].

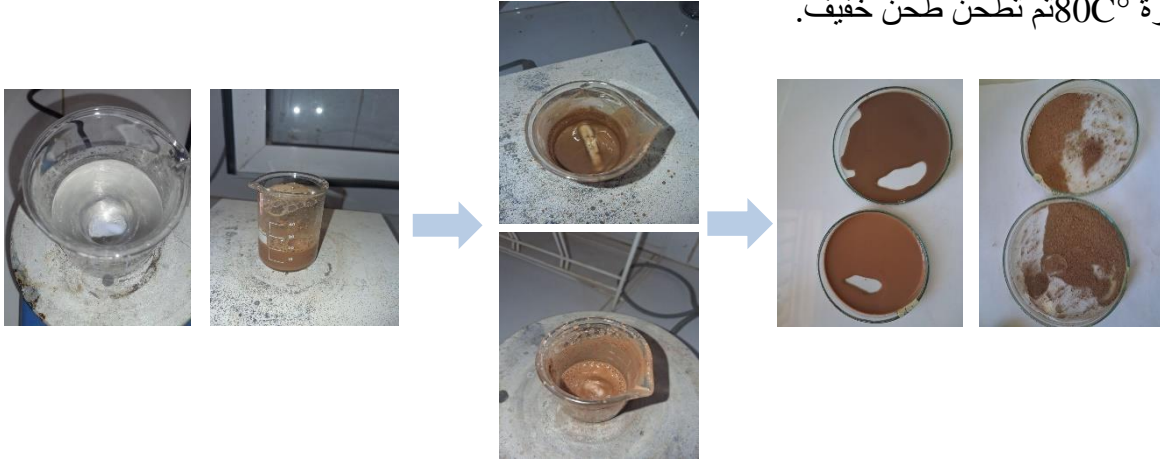
القمم الحادة والبارزة في المنطقة بين 2000cm^{-1} و 2200cm^{-1} وتحديداً القمة الحادة جداً القريبة من 2100cm^{-1} في الأطياف القياسية لمستخلصات النباتات، قد تعود هذه المنطقة إلى روابط الكربون الثلاثية الممتدة ($\text{C}\equiv\text{C}$) أو ($\text{C}\equiv\text{N}$) [25] ولكن بسبب استخدام الأوتوكلاف عند درجة حرارة عالية 190C° ، يرجح جداً أن تكون هذه القمم الحادة ناتجة عن تفحم جزئي أو اختزال شديد للمركبات العضوية تحت الضغط والحرارة العالية، أو تداخل ناتج عن روابط معقدة مع سطح الفضة النانوية المتشكلة حديثاً والتي تؤثر على ترددات الاهتزاز للمجموعات المحيطة بها. [26]

المنطقة حول 1600cm^{-1} إلى 1400cm^{-1} ، تظهر قمم تعود إلى استطالة روابط الكربونيل (C=O) وروابط الـ (C=C) العطرية، مما يشير إلى وجود الفلافونويدات والأحماض الأمينية (البروتينات) التي ساهمت في عملية الاختزال وتثبيت الجسيمات. [27] انخفاض القمة عند النهاية القريبة من 500cm^{-1} ،

وبداية ظهور قمة عند حافة الـ $[500 - 450]\text{Cm}^{-1}$ يعود غالباً إلى اهتزاز الرابطة المعدنية بين الفضة والأكسجين (Ag-O) أو اهتزازات شبكية لجسيمات الفضة النانوية نفسها المرتبطة بالغلاف العضوي [28].

10.III التعديل الفيزيائي للطين بواسطة الكيتوزان

تم إذابة 0.4 غ من الكيتوزان المحضر في 30 مل من حمض الأسيتيك لمدة 24 ساعة، ثم أخذنا 15 مل من المحلول وأضفنا له 2 غ من الطين ونرج لمدة ساعة. بعدها تم تجفيف الخليط في الفرن عند درجة حرارة 80C° ثم تطحن طحن خفيف.



الشكل 13.III. مراحل تحضير الطين المعدل بالكيتوزان (CC) والمدعم بـ (CCA)AgNPs

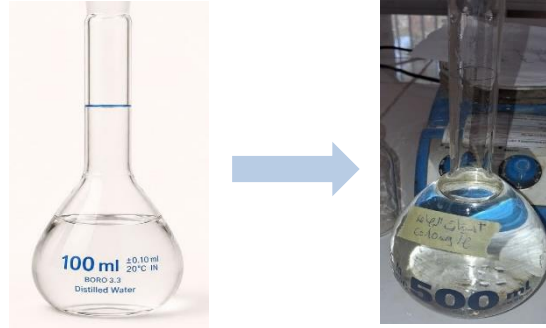
11.III التعديل الفيزيائي المدعم بجزيئات الفضة النانوية

تم اتباع نفس عملية التعديل الفيزيائي إلا أنه بعد مرور 30 دقيقة من الرج تم إضافة 0.1 من AgNPs وواصلنا الرج لمدة 30 دقيقة أخرى. بعدها تم تجفيف الخليط في الفرن عند درجة حرارة 80C° ثم تطحن طحن خفيف كما هو موضح في الشكل السابق (الشكل 14.III)

12.III تحضير محلول الرصاص المائي (ملوث معدني)

تم تحضير محلول الرصاص الأم بتركيز 1000 مغ/ل انطلاقاً من 0.183 غ من ثلاثي هيدرات أسيتات الرصاص $(\text{CH}_3\text{COO})_2.3\text{H}_2\text{O}$ في 100 مل من الماء المقطر.

ثم نأخذ 5 ml من المحلول الأم ونسكبه في حوالة عيارية ذات حجم 500 ml ونكمل بالماء المقطر حتى خط العيار فنحصل على محلول مخفف بتركيز 10 مغ/ل. يستعمل لاحقا في التجارب بعد تعديل pH إلى 5 بإضافة قطرات من حمض الهيدروكلوريك.



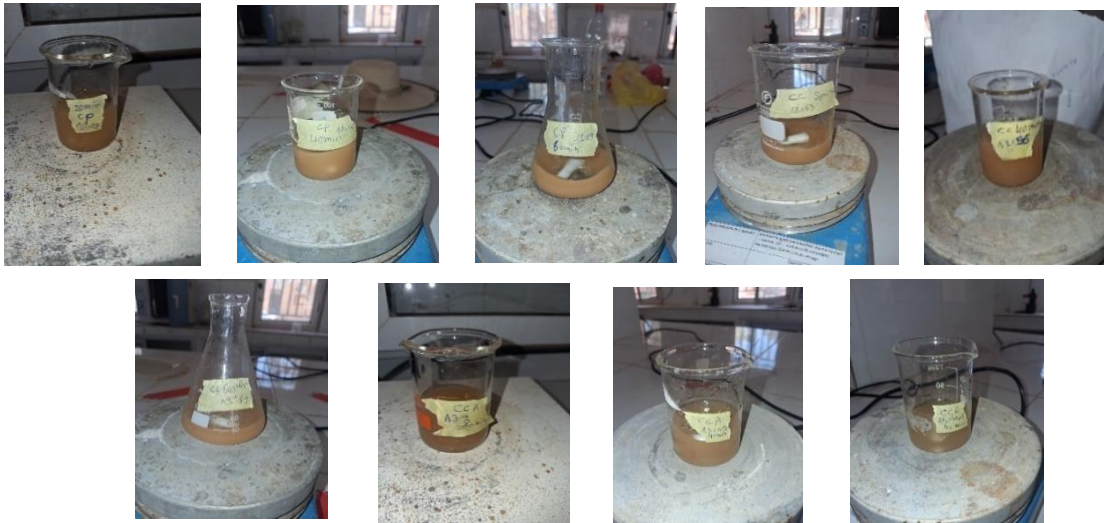
الشكل III.14. محلول التلوث (Pb)

13.III دراسة كفاءة الإزالة

تم دراسة كفاءة إزالة الرصاص بواسطة الطين الخام (CP)، الطين المعدل بالكيتوزان (CC) والطين المعدل بالكيتوزان وجزيئات الفضة النانوية (CCP)، حيث تم خلال جميع عمليات المعالجة استعمال حجم 25 مل من محلول الرصاص كحجم ثابت وتغيير أحد العوامل (زمن التلامس، كمية المادة المازة).

1.13.III دراسة تأثير زمن التلامس

لدراسة تأثير زمن التلامس تم أخذ 25 ml من محلول الرصاص في كل تجربة وأضيف له 0.1 g من المادة المازة (الطين) وتم رجه لأزمنة مختلفة (20، 40، و60 دقيقة) بسرعة 150 دورة /دقيقة.



الشكل III.15. مرحلة رج المزيج في كل تجربة من عينات CCA، CP، CC.

بعد الرج مباشرة نقوم بالطرد المركزي ونفصل الرشاحة وإجراء تحليل الامتصاص الذري (SAA).

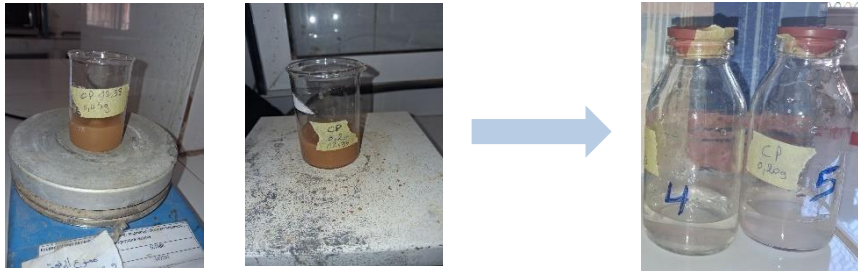


الشكل III.16. نتيجة عينة CC، CP بعد فصل الرشاحة.

III.13.2 دراسة تأثير جرعة المادة المازة

لدراسة تأثير جرعة المادة المازة تم أخذ 25ml من محلول الرصاص في كل تجربة وتم إضافة كميات مختلفة من المادة المازة (الطين) في كل مرة (0.05، 0.10، و0.20g) وتم الرج لمدة 60 دقيقة بسرعة 150 دورة /دقيقة. بعد الرج مباشرة نقوم بالطرد المركزي ونفصل الرشاحة وإجراء تحليل الامتصاص الذري (SAA).

تم تحليل العينات باستعمال جهاز SAA من نوع (contrAA 800D) ومن القيم المتحصل عليها تم حساب نسبة إزالة الرصاص باستعمال العلاقة السابقة.



الشكل III.17. مرحلة الرج لعينة CP وجمع الرشاحة.

✓ نتائج وتحليل تجارب الامتزاز

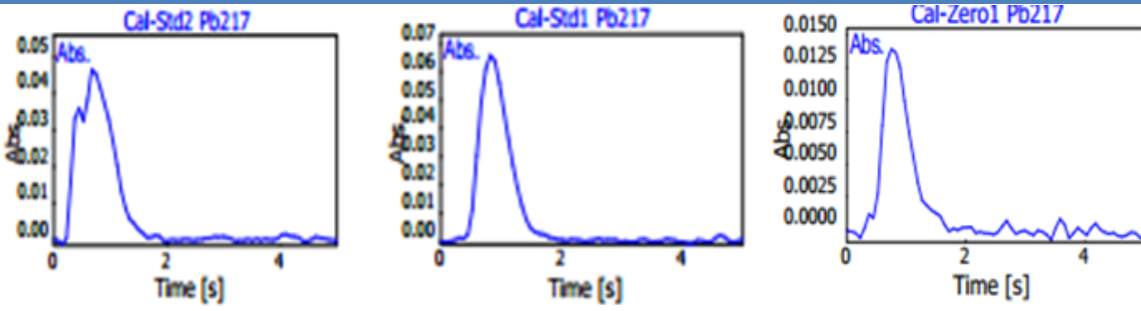
- يمثل (الجدول III.4) تلخيصاً شاملاً لنتائج تجارب الامتزاز التي أُجريت لتقييم كفاءة ثلاثة أنواع من المواد المازة وهي: الطين الخام (CP)، والطين المعدل بالكيوتوزان (CC)، والطين المعدل بالكيوتوزان والفضة النانوي (CCA)، وذلك بدراسة تأثير كل من زمن التلامس (عند كتلة ثابتة) وجرعة المادة المازة (عند زمن ثابت) على التركيز المتبقي للملوث (C_e) المقاس بجهاز الامتصاص الذري.

الجدول 4.III. مقارنة تأثير الزمن والجرعة على التركيز المتبقي لأيونات الرصاص Pb^{2+} باستخدام مواد مازة مختلفة.

رقم العينة	المادة المازة	دراسة التأثير	متغير الدراسة	التركيز المتبقي Ce ($\mu\text{g/L}$)
0	المحلول الأصلي	المرجع	بدون مادة مازة	347.20
1	1 الطين الخام (CP)	تأثير الزمن عند كتلة ثابتة	20 min	88.34
2			40min	42.48
3			60min	56.44
4		تأثير الجرعة/الكتلة عند زمن ثابت	0.05g	104.30
5			0.20g	49.04
6	2 الطين المعدل بالكيتوزان (CC)	تأثير الزمن عند كتلة ثابتة	20min	134.20
7			40min	302.20
8			60min	280.00
9		تأثير الجرعة/الكتلة عند زمن ثابت	0.05g	239.70
10			0.20g	50.53
11	3 الطين المعدل بالكيتوزان والفضة (CCA)	تأثير الزمن عند كتلة ثابتة	20min	136.70
12			40min	156.10
13			60min	110.00
14		تأثير الجرعة/الكتلة عند زمن ثابت	0.05g	205.50
15			0.20g	37.11 الأفضل

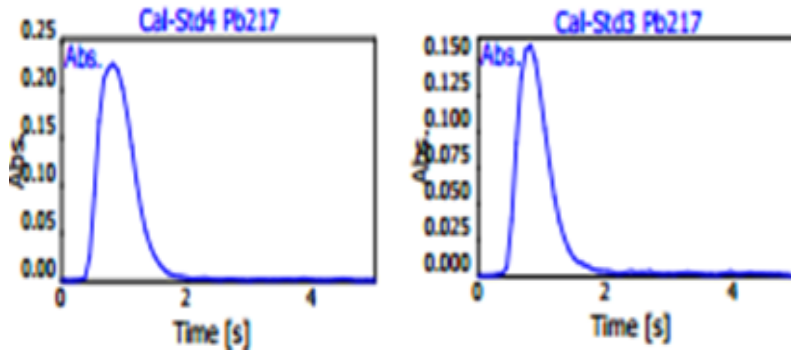
من خلال النتائج الموضحة في الجدول يتضح أن :

- بالنسبة للطين الخام (CP): يظهر كفاءة إزالة أولية جيدة، حيث ينخفض التركيز المتبقي من القيمة المرجعية للمحلول الأصلي تساوي $347.0 \mu\text{g/L}$ إلى $88.34 \mu\text{g/L}$ بعد 20min ، ويسجل أفضل قراءة زمنية عند 40min. حيث يظهر المنحنى البياني الخاص بها انخفاض قمة الامتصاصية إلى 0.25004 مما يترجم انخفاض التركيز لـ $42.46 \mu\text{g/L}$ نستنتج أن أفضل زمن تلامس عند 40min للعينة رقم 2.



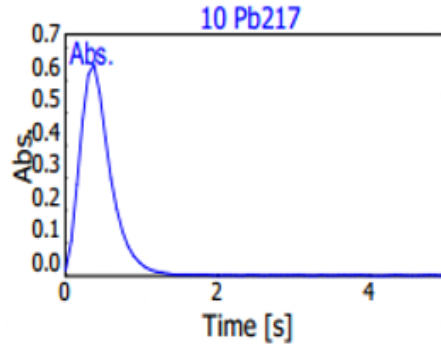
الشكل 18.III. طيف إشارة الامتصاصية لأيونات الرصاص المتبقية باستخدام الطين الخام (CP) عند زمن تلامس قدره 40min.

كما يلاحظ أن زيادة جرعة الطين من 0.05g إلى 0.20g أدت إلى انخفاض ملحوظ في التركيز المتبقي من 104.30 µg/L إلى 49.04µg/L، وهو سلوك كيميائي منطقي يعود إلى زيادة عدد المواقع الفعالة المتاحة لامتزاز أيونات الرصاص على السطح بزيادة الكتلة، وبالتالي نستنتج أن أفضل جرعة عند 0.20g للعينة رقم 5.



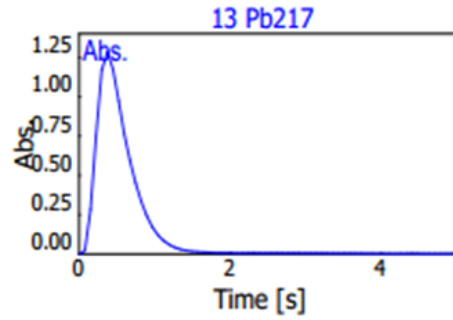
الشكل 19.III. طيف إشارة الامتصاصية لأيونات الرصاص المتبقية باستخدام الطين الخام (CP) عند جرعة مازة قدرها 0.20g.

- بالنسبة للطين المعدل بالكيوتوزان (CC): أظهر التعديل باستخدام الكيوتوزان تبايناً في النتائج عند الأزمان المختلفة مقارنة بالطين الخام. ومع ذلك، فإن زيادة الجرعة إلى 0.20g وهي أفضل جرعة بامتصاصية 0.29711، حققت قفزة نوعية في كفاءة الإزالة حيث انخفض التركيز المتبقي إلى 50.53 µg/L رقم 10، مما يشير إلى أن المادة الجديدة تتطلب جرعة كافية لتغطية السطح وتوفير مجاميع الأمين (-NH₂) والهيدروكسيل (OH) الوظيفية بفعالية.



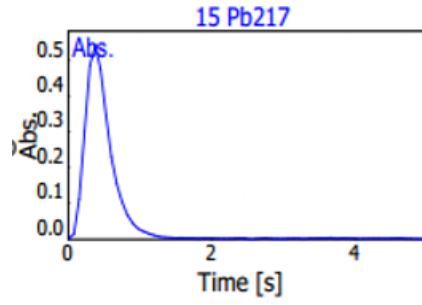
الشكل 20.III. طيف إشارة الامتصاصية لأيونات الرصاص المتبقية باستخدام الطين المعدل بالكيوتوزان (CC) عند جرعة مازة قدرها 0.20g.

- بالنسبة للطين المعدل بالكيوتوزان والفضة النانوية CCA: أظهرت العينة رقم 13 أفضل زمن تلامس عند 60min بتركيز 110.0 µg/L والامتصاصية 0.64462 كما في الشكل الموالي:



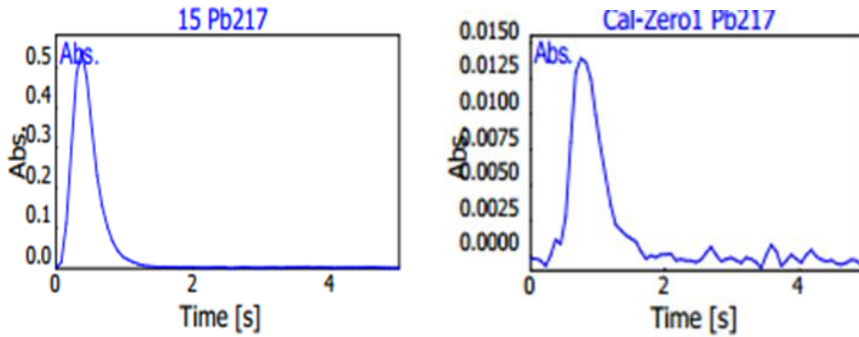
الشكل 21.III. طيف إشارة الامتصاصية لأيونات الرصاص المتبقية باستخدام الطين المعدل (CCA) عند زمن تلامس قدره 60min.

بينما أظهر هذا المركب الهجين استجابة ممتازة ومثالية عند دراسة تأثير الجرعة، فزيادة كمية المادة المازة من 0.05g إلى 0.20g، انخفض التركيز المتبقي لأيونات الرصاص بشكل حاد ليصل إلى أدنى وأفضل قيمة مسجلة في الدراسة بأكملها وهي 37.11 µg/L بامتصاصية ضئيلة جداً 0.21868 هذا التفوق الواضح يعود إلى التأثير التكاملية بين الكيوتوزان والجسيمات النانوية للفضة، والتي تزيد من مساحة السطح النوعية وتوفر مراكز نشطة إضافية ذات ألفة كيميائية عالية لامتراز وتثبيت أيونات الرصاص Pb^{2+} من المحلول المائي.



الشكل III.22. طيف إشارة الامتصاصية لأيونات الرصاص المتبقية، يُظهر الكفاءة المثالية للطين المعدل بالكيوتوزان والفضة النانوية (CCA) عند جرعة 0.20g.

وفي الاخير بمقارنة شكل قمة العينة الشاهدة (0) وقمة أفضل عينة (15) يتضح نجاح الفصل والامتزاز المتميز.



العينة 15

العينة 0

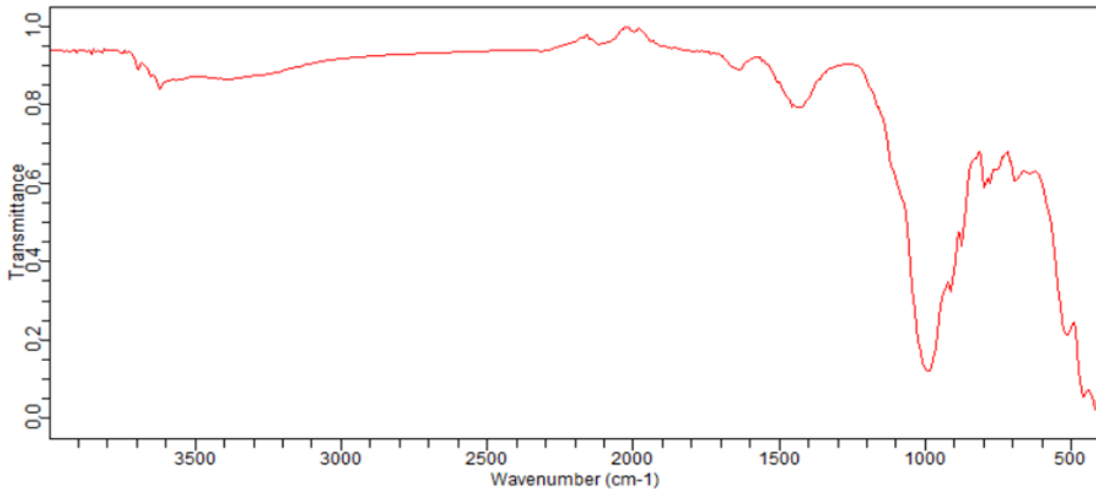
الشكل III.23. مقارنة طيف إشارة الامتصاصية لأفضل عينة معالجة بالطين المعدل بالكيوتوزان والفضة النانوية (العينة 15) مع محلول التصفير المرجعي الخالي من التلوث.

III.14. نتائج تحليل الأشعة تحت الحمراء للطين المعدل

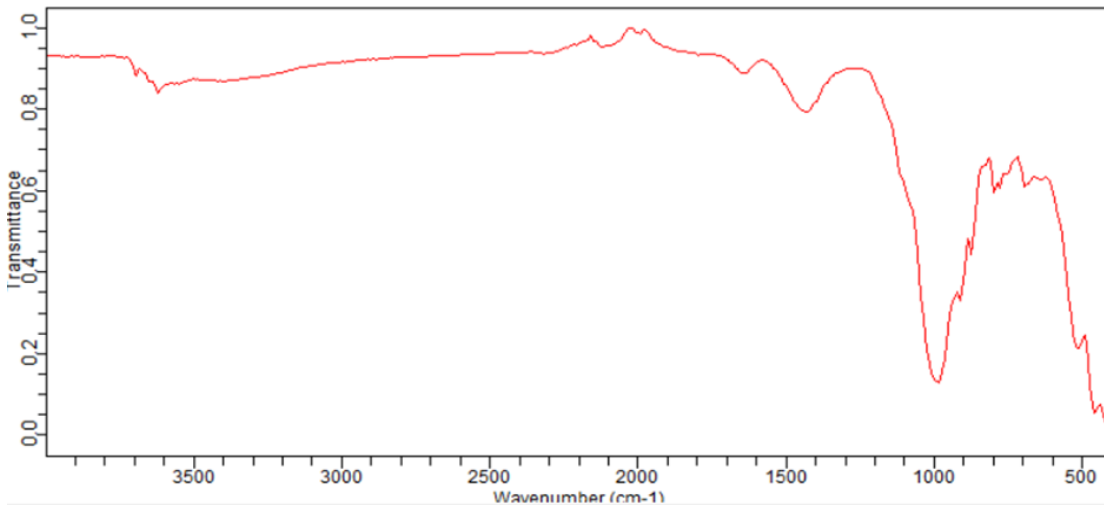
تُظهر دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) حدوث انزياحات وتغيرات طفيفة ولكنها جوهرية في القمم الاهتزازية، مما يقدم دليلاً مباشراً على نجاح عملية امتزاز الرصاص وآلياتها المختلفة حسب نوع المادة الممتزة.

مجموعة الطين الخام (CP) – Pure Clay

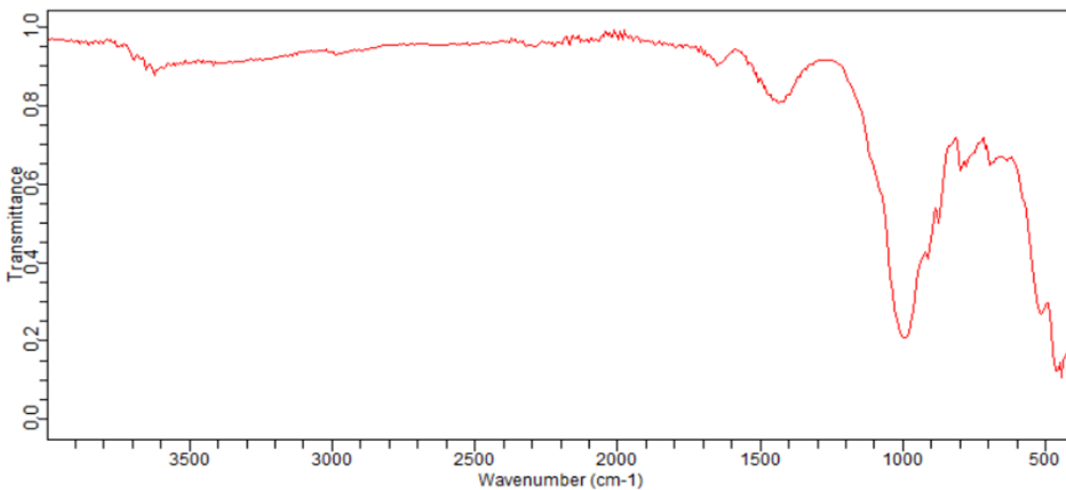
طيف العينة 1

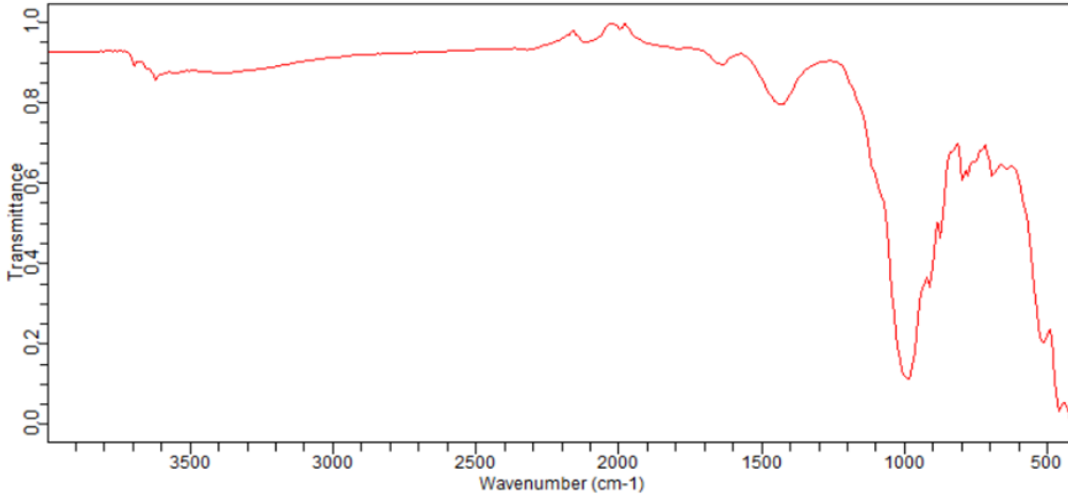


طيف العينة 2

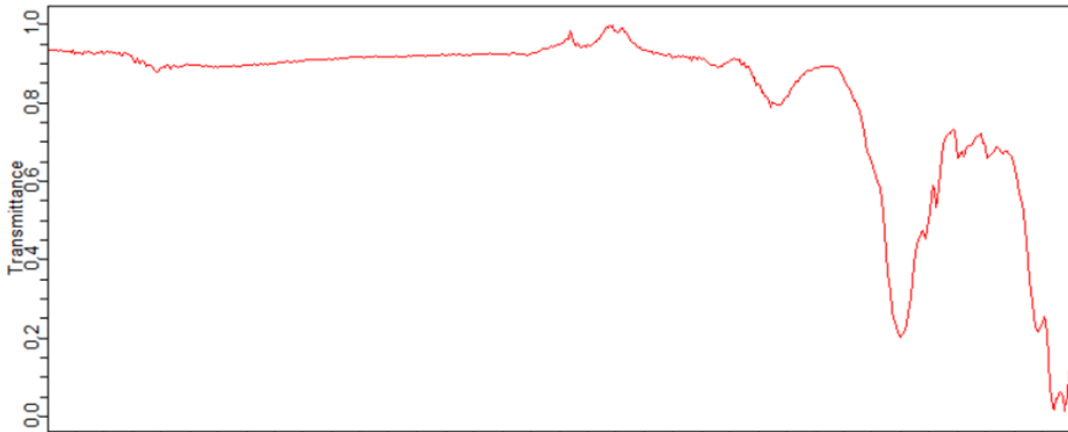


طيف العينة 3





طيف العينة 5



الشكل III.24. مجموعة أطياف IR للطين المعدل.

بالمقارنة بين هذه الأطياف الخمسة والطيف المرجعي النقي (0)، نجد انه قد حدثت تغيرات وانزياحات طفيفة ولكنها ذات دلالة علمية كدليل على آلية امتزاز الرصاص.

1. انزياح وتغير حدة قمة السيليكات الأساسية (Si-O-Si) حول 1000cm^{-1}

بمقارنة عمق وشكل القمة العميقة عند 1000cm^{-1} بين الأطياف، نلاحظ أن القمة لم تعد متطابقة تماماً في حدثها؛ بل تظهر في بعض الأطياف (مثل الطيف 3 و5) أقل عمقاً ونفاذيتها (% Transmittance) ارتفعت قليلاً نحو الأعلى مقارنة بالطيف المرجعي. كما أن هناك انزياحاً طفيفاً في مركز القمة بمقدار بضع درجات موجية.

هذا التغيير دليل مباشر على أن آلية التبادل الأيوني قد حدثت بالفعل. دخول أيونات الرصاص الثقيلة Pb^{2+} ذات النصف القطر الأيوني الكبير والكتلة العالية إلى الفراغات بين الطبقات يؤدي إلى تفكيك طاقة اهتزاز الروابط السيليكاتية المحيطة بها، مما يغير من قطبية الرابطة وينتج عن هذا الانزياح الطفيف وتغير الشدة.

2. سلوك قمم الهيدروكسيل البنيوية (OH) في النطاق $[3600 - 3625]cm^{-1}$

في الأطياف من 1 إلى 5، تظهر القمة الحادة الصغيرة التابعة لـ (Al-OH) أو (Si-OH) البنيوية متأثرة نسبياً. في بعض الأزمان تظهر أقل حدة وأكثر تفلطحاً.

يشير هذا التغيير إلى حدوث امتزاز كيميائي سطحي وتكوين معقدات سطحية أيونات الرصاص ترتبط بروابط تنسيقية مباشرة مع الأكسجين التابع لمجموعات الهيدروكسيل السطحية للطين (S-O-Pb)، مما يضعف اهتزاز الاستطالة الأصلي للرابطة O-H.

3. التغيير في نطاق مياه الطبقات البينية ونطاق الكربونات $[1430 - 1630]cm^{-1}$

في الأطياف (3 و 5) يظهر تغيير في شكل القمة المتواجدة حول $1430cm^{-1}$ والقمة القريبة من $1630cm^{-1}$ مقارنة بالطيف النقي.

القمة عند $1630cm^{-1}$ تخص انحناء جزيئات الماء الممتصة. تغييرها يعكس إزاحة جزيئات الماء وحلول كاتيونات الرصاص محلها أثناء عملية الامتزاز. أما تغيير القمة عند $1430cm^{-1}$ التي قد تعود لشوائب كربوناتية طبيعية في الطين، فيدل على أن هذه المواقع شاركت أيضاً في تثبيت الرصاص إما عن طريق الترسيب المجهري السطحي أو التبادل مع الكالسيوم.

■ الطين المعدل بالكيوتوزان بعد الامتزاز (CC + Pb)

في هذا المركب الهجين، تم دمج الكيوتوزان مع الطين، ثم نُقعت في الماء الملوث بالرصاص. هذا يعني أن المجموعات الوظيفية العضوية للكيوتوزان ليست حرة، بل هي في حالة ارتباط وتناسق فعلي مع أيونات الرصاص.

1. انزياح وتغيير شدة قمة الأمين الحرة (NH₂) حول $[1590 - 1595]cm^{-1}$

في أطياف الطين المعدل بالكيوتوزان والممتز للرصاص، نلاحظ انزياحاً واضحاً في قمة اهتزاز الانحناء لمجموعة الأمين الحرة (من تردد القياسي حول $1595cm^{-1}$ إلى ترددات أدنى $[1575 - 1560]cm^{-1}$)، مع انخفاض ملحوظ في حدتها وتغيير شكلها تصبح أكثر تفلطحاً.

إن مجموعات الأمين (NH_2) هي المواقع النشطة الأساسية في الكيتوزان لتثبيت المعادن. ذرة النيتروجين تمتلك مزدوجاً إلكترونياً حراً تقوم بمنحه لأيون الرصاص (Pb^{2+}) لتشكيل رابطة) تناسقية/مخلبية). هذا الانتقال في الكثافة الإلكترونية يسبب إجهاداً في الرابطة ويقلل من ثابت القوة لاهتزاز النيتروجين، مما يؤدي إلى هذا الانزياح نحو ترددات أدنى.

2. تداخل وتقاطع نطاق الاستطالة OH وNH₂ في المجال [3200 - 3500]cm⁻¹

يظهر النطاق العريض في هذه المنطقة أكثر اتساعاً وتقاطعاً مقارنة بالطين الخام، ونلاحظ تغير معالم القمم الدقيقة بداخلها مع تغير زمن الامتزاز.

يعود ذلك إلى التداخل القوي بين اهتزازات استطالة روابط (O-H) للطين والكيتوزان وروابط (N-H) للأمين. عند ارتباط الرصاص بهذه المواقع، تتأثر شبكة الروابط الهيدروجينية الداخلية، ويؤدي الارتباط المشترك لأيونات الرصاص مع أكسجين الهيدروكسيل ونيتروجين الأمين إلى إضعاف طاقة استطالة هذه الروابط بشكل جماعي، مما يجعل الحزمة تظهر بشكل عريض ومفطح.

3. استقرار واهتزاز هيكل السيليكات (Si-O-Si) حول 1000cm⁻¹

تظل قمة السيليكات العميقة واضحة، ولكن يلاحظ تغير طفيف في نفاذيتها مقارنة بالطين الخام. وجود الكيتوزان مغلفاً أو متدخلاً بين طبقات الطين يعمل كدرع حماية نسبي للهيكل السيليكاتي، وفي نفس الوقت، فإن التبادل الأيوني لا يزال يحدث في المواقع غير المغطاة بالبوليمر، مما يفسر التأثير المشترك للآليتين (الامتزاز الكيميائي العضوي على الكيتوزان + التبادل الأيوني المعدني داخل الطين).

■ الطين المعدل بالكيتوزان والفضة النانوية بعد امتزاز الرصاص (CCA + Pb)

في الحالة الهجينة، لدينا بنيتان معدنيتان (الطين وجسيمات الفضة النانوية AgNPs) مدمجتان داخل مصفوفة بوليمرية حيوية (الكيتوزان). عند نقع هذا المركب في الماء الملوث بالرصاص، يحدث تفاعل تنافسي وتكاملي فريد جداً بين الفضة المستقرة أصلاً وأيونات الرصاص الوافدة على المواقع النشطة.

1. التغيرات الحركية وإعادة الاستقطاب في نطاق [1650 - 1380]cm⁻¹

في الأطياف من 11 إلى 15، نلاحظ أن الحزم الاهتزازية الممتدة بين 1380cm⁻¹ و1650cm⁻¹ والتي تشمل قمم الأמיד ومجموعات الأمين تظهر بتغيرات واضحة في الحدة بالمقارنة مع مركب الكيتوزان والطين النقي.

يعود ذلك إلى وجود الفضة النانوية، حيث إن ذرات الفضة مرتبطة بالفعل بمجموعات الأمين والهيدروكسيل الحرة في الكيتوزان لمنع تكثفها. عند دخول أيونات الرصاص، لا تجد مواقع أمين حرة بالكامل، بل يحدث نوع من التبادل التنافسي أو الارتباط المشترك. الرصاص بجرعاته وأزمنته المختلفة يقوم بإحداث استقطاب شديد للمحيط الإلكتروني لروابط النيتروجين والأكسجين القريبة من جزيئات الفضة، مما يؤدي إلى إعادة توزيع طاقة الاهتزاز وظهور القمم بشكل مفلطح وتغير نفاذيتها التجريبية تعبيراً عن الامتزاز الكيميائي التكاملية.

2. تفلطح واختلاف شدة قمة السيليكات العميقة Si-O-Si حول 1000cm^{-1}

تظهر قمة السيليكات الأساسية للطين حول 1000cm^{-1} في الأطياف من 11 إلى 15 بشكل أكثر تفلطحاً أو تتغير جِدّة نفاذيتها بشكل تدريجي مع زيادة زمن التلامس الوصول إلى التوازن الحركي في الطيف 15.

هذا يشير إلى أن البنية الهجينة بالكامل (CCA) تشارك بكافة طاقتها السطحية والداخلية. وجود الفضة والروابط الناشئة مع الكيتوزان يمتد تأثيره الكهرو ستاتيكي إلى الطبقات البينية للطين، مما يجعل اهتزاز روابط Si-O-Si يتأثر كيميائياً ليس فقط بالتبادل الأيوني المباشر مع الرصاص، بل بالتغير الإجمالي لشحنة المصفوفة بعد تشبعها بـ Pb^{2+} .

3. نشوء روابط اهتزازية منخفضة التردد تحت 1500cm^{-1}

تُظهر الأطياف (من 11 إلى 15) تغيراً بلورياً واضحاً مقارنة بالطين الخام، وذلك عند الاقتراب من نهاية النطاق القياسي للجهاز في النطاق الممتد بين $[500-400]\text{cm}^{-1}$. يعود ذلك لظهور الاهتزازات غير المباشرة للروابط المعدنية الناشئة المتأثرة بالرصاص (الروابط الاهتزازية المجهرية للمعادن المتناسقة).

[1]	Babaami, N. E. (2024). Synthetic and natural particles for the treatment of polluted water: Synthesis, identification and application (Unpublished doctoral dissertation). Kasdi Merbah University of Ouargla, Algeria.
[2]	Russell, J. D., & Fraser, A. R. (1994). Infrared methods. Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods, 11-67.
[3]	Madejová, J., Gates, W. P., & Petit, S. (2017). Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals. In Developments in Clay Science (Vol. 8, pp. 107-149). Elsevier.
[4]	Nakamoto, K. (2009). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and .Coordination Compounds. John Wiley & Sons
[5]	Ji, M. X., & Zhang, L. (2009). FTIR spectroscopic study of carbonate minerals. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy
[6]	Farmer, V. C. (1974). The Infrared Spectra of Minerals. Mineralogical Society, London
[7]	Divya, K., Rebello, S., & Jisha, M. S. (2014). A simple and effective method for extraction of high purity chitosan from shrimp shell waste. In Proceedings of the international conference on advances in .applied science and environmental engineering-ASEE (pp. 141-145)
[8]	Queiroz, M. F., Melo, K. R. T., Sabry, D. A., Sasaki, G. L., & Rocha, H. A. O. (2015). Does the Use of Chitosan Contribute to Oxalate Kidney Stone Formation? Marine Drugs, 13(1), 141-158. https://doi.org/10.3390/md13010141
[9]	Melo-Silveira, R.F. ; Fidelis, G.P. ; Costa, M.S.S.P. ; Telles, C.B.S. ; Dantas-Santos, N. ; Elias, S.O. ; Ribeiro, V.B. ; Barth, A.L. ; Macedo, A.J. ; Leite, E.L. ; et al. In Vitro Antioxidant, Anticoagulant and

	Antimicrobial Activity and in Inhibition of Cancer Cell Proliferation by Xylan Extracted from Corn Cobs. <i>Int. J. Mol. Sci.</i> 2012, 13, 409–426
[10]	Wolkers, W.F.; Oliver, A.E.; Tablina, F.; Crowea, J.H. A Fourier-transform infrared spectroscopy study of sugar glasses. <i>Carbohydr. Res.</i> 2004, 339, 1077–1085
[11]	Silva, F.R.F. ; Dore, C.M.P.G. ; Marques, C.T. ; Nascimento, M.S. ; Benevides, N.M.B. ; Rocha, H.A.O. ; Chavante, S.F. ; Leite, E.L. Anticoagulant activity, paw edema and pleurisy induced carrageenan : Action of major types of commercial carrageenans. <i>Carbohydr. Polym.</i> 2010, 79, 26–33
[12]	Lim, S.H.; Hudson, S.M. Synthesis and antimicrobial activity of a - water-soluble chitosan derivative with a fiber-reactive group. <i>Carbohydr. Res.</i> 2004, 339, 313–319
[13]	Vino, A.B.; Ramasamy, P.; Shanmugam, V.; Shanmugam, A. Extraction, characterization and in vitro antioxidative potential of chitosan and sulfated chitosan from Cuttlebone of <i>Sepia aculeata</i> .Orbigny, 1848. <i>Asian. Pac. J. Trop. Biomed.</i> 2012, 2, S334–S341
[14]	Song, C.; Yu, H.; Zhang, M.; Yang, Y.; Zhang, G. Physicochemical properties and antioxidant activity of chitosan from the blowfly <i>Chrysomya megacephala</i> larvae. <i>Int. J. Biol. Macromol.</i> 2013, 60, 347–354.
[17]	Hossain, M. S., & Iqbal, A. (2014). Production and characterization of chitosan from shrimp waste. <i>Journal of Bangladesh Agricultural University</i> , 12(1), 153-160.
[18]	Aziz, W. J., & Jassim, H. A. (2018). Green synthesis, characterization and antimicrobial activity of Ag nanoparticles using mint extract. <i>American Journal of Nanosciences</i> , 4(2), 21-25.
[20]	Al-Yousef, H. M., & Amina, M. (2018). Green chemistry for the

	preparation of silver nanoparticles using mint leaf extracts and evaluation of their antimicrobial activity. <i>World News of Natural Sciences</i> , 18(2), 163-170.
[21]	Marslin, G., Siram, K., Qourzal, S., & Silva, T. (2015). Secondary metabolites of <i>Mentha arvensis</i> as reducing and capping agents for silver nanoparticles synthesis. <i>Materials Letters</i> , 161, 620-623
[22]	Al-Khafaji, M. A., & Al-Amiri, O. H. (2017). Structural and Optical Properties of Ag Nanoparticles Synthesized by Thermal Treatment Method. <i>Journal of Materials Science: Materials in Electronics</i> , 28(14), 10325-10332.
[23]	Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. A. (2015). <i>Introduction to Spectroscopy</i> (5th ed.). Cengage Learning
[24]	Parashar, U. K., Kumar, V., Bera, T., & Saxena, P. S. (2011). Study of mechanism of cellular uptake and antibacterial activity of <i>Mentha piperita</i> mediated silver nanoparticles. <i>Colloids and Surfaces B: Biointerfaces</i> , 86(2), 336-341.
[25]	Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., & Bryce, D. L. (2014). <i>Spectrometric Identification of Organic Compounds</i> (8th ed.). John Wiley & Sons.
[26]	Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2009). Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. <i>Chemistry–A European Journal</i> , 15(16), 4195-4203
[27]	Jain, N., Bhargava, A., Majumdar, S., Tarafdar, J. C., & Panwar, J. (2011). Extracellular biosynthesis and characterization of silver nanoparticles using <i>Aspergillus flavus</i> . <i>Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine</i> , 7(3), 335-341.
[28]	Sankar, R., Manikandan, R., Malarvizhi, V., Fathima, T., Shivashangari, K. S., & Ravikumar, V. (2013). Green synthesis of

	silver nanoparticles using Solanum nigrum leaf extract and evaluation of their antimicrobial activity. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 116, 221-225.
--	---

المراجع باللغة العربية:

	البوزيدي، خديجة. (2018). استخلاص وتوصيف بوليمر الكيتوزان من مخلفات قشور الجمبري واستخدامه في معالجة المياه. المجلة العراقية للعلوم، المجلد 59، العدد 2، ص 251-240.	[15]
	منصور، أحمد، والعبدي، صفا. (2021). دراسة التحليل العنصري والبنوي للكيتوزان المستخلص حيويًا من القشريات البحرية. مجلة البصرة للعلوم الحياتية، المجلد 39، العدد 1، ص 58-45.	[16]
	عبد الله، أحمد، ومحمود، زينب. (2018). التخليق الأخضر لجسيمات الفضة النانوية باستخدام المستخلصات النباتية كعوامل مختزلة ومثبتة. المجلة العربية للكيمياء التطبيقية، (2)، 12155-145.	[19]

الخلاصة العامة

تمثل إشكالية تلوث الموارد المائية بالمعادن الثقيلة والملوثات العضوية الناتجة عن التدفقات الصناعية أحد أعقد التحديات البيئية المعاصرة التي تستدعي تطوير حلول تقنية مستدامة، منخفضة التكلفة، وصديقة للبيئة. وفي هذا السياق، ركز هذا العمل البحثي على استغلال الخصائص الفيزيوكيميائية الاستثنائية للمعادن الطينية الطبيعية، وبالأخص السيليكات الطبقية، لتطوير أنظمة ترشيح متقدمة قادرة على إزالة الملوثات الدقيقة والمعقدة بفعالية .

وقد شمل الشق التجريبي من هذه الدراسة محاور أساسية متكاملة تتدرج ضمن مبادئ الكيمياء الخضراء والاستدامة؛ حيث تم أولاً استخدام عينة من الطين الطبيعي المتقدم من منطقة "وادي النساء" بالحجيرة (ولاية ورقلة)، وتنقيتها فيزيائياً وكيميائياً لتكون مادة مازة أساسية. وتثميناً للنفايات الحيوية البحرية، تم استخلاص مادة الكيتوزان (Chitosan) مخبرياً بكفاءة عالية انطلاقاً من قشور الجمبري الوردية (*Parapenaeus longirostris*) عبر عمليات كيميائية متتالية. وعلاوة على ذلك، تم تبني منهج التصنيع الأخضر لجسيمات الفضة النانوية (AgNPs) كعامل مدعم، وذلك بالاعتماد على مستخلص أوراق نعناع البوليو أو الفليو (*Mentha pulegium*) كعامل مختزل ومثبت طبيعي .

أتاحت هذه الخطوات المتكاملة تحضير مادة هجينة متطورة متمثلة في الطين المعدل فيزيائياً بالكيتوزان والمدعم بجزيئات الفضة النانوية. ومن خلال دراسة كفاءة هذا المركب المبتكر في إزالة معدن الرصاص (Pb^{2+}) من المحاليل المائية، أظهرت النتائج التطبيقية فعالية ممتازة للمادة المازة المطورة في تنقية المياه. كما تم تحديد وفهم آليات الامتزاز داخل المسامات النانوية للمعدن من خلال ضبط وتحديد القيم المثلى للعوامل المؤثرة على العملية، لاسيما زمن التلامس وجرعة المادة المازة .

تفتح نتائج هذا البحث أفقاً واعدة لتطبيق هذا النظام الترشيحي النانوي عملياً في أنظمة التصفية المنزلية وفي محطات المعالجة، مما يساهم في تقديم بدائل بيئية واقتصادية فعالة تضمن جودة المياه وسلامتها للاستهلاك البشري وفق المعايير الدولية .

الملاحق



جهاز الامتصاص الذري



جهاز Broyeur



جهاز الرج المغناطيسي



جهاز الطرد المركزي



Autoclave

ملخص البحث:

تتمحور هذه الدراسة حول تطوير مادة هجينة متطورة وتثمينها كمصيدة نانوية لترشيح ومعالجة المياه الملوثة بالمعادن الثقيلة، وذلك في إطار الكيمياء المستدامة والتوجه نحو الحلول البيئية منخفضة التكلفة. ارتكز العمل التجريبي على تعديل وتحسين الخصائص السطحية للطين الطبيعي لمنطقة "وادي النساء" بـ(ولاية ورقلة) عبر تنقيته فيزيائياً وكيميائياً، ثم دمج مادة الكيتوزان (*Chitosan*) المستخلصة حيويًا من نفايات قشور الجمبري الوردية (*Parapenaeus longirostris*) لتعزيز كفاءة المركب الهجين، تم تدعيمه بجسيمات الفضة النانوية (*AgNPs*) المصنعة بطريقة خضراء صديقة للبيئة باستخدام المستخلص المائي لأوراق نبات الفليثو (*Mentha pulegium*) كعامل مختزل ومثبت طبيعي. وُظف المركب المبتكر الناتج (طين/كيتوزان/فضة نانوية) كمادة مازة لإزالة أيونات معدن الرصاص (Pb^{2+}) السامة من المحاليل المائية. أظهرت النتائج التطبيقية كفاءة امتزاز ممتازة للمركب المطور، كما جرى تحديد ودراسة الظروف التجريبية المثلى المؤثرة على عملية الإزالة مثل زمن التلامس وجرعة المادة المازة. تفتح هذه الدراسة آفاقاً واعدة لاستخدام هذا النظام الترشيحي النانوي كبديل اقتصادي وبيئي فعال في محطات معالجة المياه وأنظمة التنقية.

الكلمات المفتاحية: طين وادي النساء، كيتوزان، جسيمات الفضة النانوية، التصنيع الأخضر، امتزاز، إزالة الرصاص (Pb^{2+}).

Abstract:

This study focuses on the development and evaluation of an advanced hybrid composite as a Nano filter for the treatment of wastewater contaminated with heavy metals, aligning with the principles of sustainable green chemistry and low-cost environmental solutions. The experimental work involved modifying and enhancing the surface properties of natural clay sourced from the "Oued N'sa" region in (Ouargla Province) through physical and chemical purification. This purified clay was then composited with chitosan, bio-extracted from pink shrimp (*Parapenaeus longirostris*) shell waste. To boost the efficiency of the hybrid material, it was impregnated with silver nanoparticles (Ag-NPs) synthesized via an eco-friendly green route using the aqueous extract of pennyroyal mint (*Mentha pulegium*) leaves as a natural reducing and stabilizing agent. The resulting novel composite (Clay/Chitosan/Ag-NPs) was employed as an adsorbent for the removal of toxic lead ions (Pb^{2+}) from aqueous solutions. The application results demonstrated excellent adsorption efficiency of the developed composite. Furthermore, the optimum experimental parameters influencing the removal process, such as contact time and adsorbent dosage, were evaluated and established. This study opens promising horizons for utilizing this innovative nanomaterial as an efficient, economic, and eco-friendly alternative in water treatment plants and filtration systems.

Keywords: Oued N'sa Clay, Chitosan, Silver Nanoparticles, Green Synthesis, Adsorption, Lead (Pb^{2+}) Removal.