

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة ضمن استكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء

التخصص: كيمياء تحليلية

من إعداد الطالبتين: - ريان خلادي

- فيروز ميدون

بعنوان:

دراسة قدرة امتزاز طين الأنالسيم المنشط بالقلويات لإزالة صبغة  
أزرق الميثيلين باستخدام منهجية سطح الاستجابة (RSM)

نوقشت علنا يوم: السبت 2026/06/13

أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	أستاذ تعليم عال	عبد القادر بن منين
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	أستاذ تعليم عال	الدراجي هادف
مؤطراً	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	أستاذ تعليم عال	علي ذوادي
مساعداً للمؤطر	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	دكتورة	هبة الرحمان يازي

السنة الجامعية: 2026/2025

## اهداء

### إلى نفسي...

إلى تلك الروح التي خاضت معاركها بصمت، وبكت دون أن تُسمع أحدًا، ثم نُهضت وكأن شيئًا لم يكن...

إلى قلبي الذي تحمل أكثر مما يُقال، ومع ذلك ما زال ينبض بالأمل...

إليك يا أنا، فخورة بكِ مهما كان الطريق صعبًا، ومهما طال التعب .

### إلى أبي...

ذلك الأمان الذي لا يُشبهه شيء، والقوة التي أستند عليها دون أن أطلب...

إلى عينيه التي كانت تطمئنني دائمًا، حتى في أصعب لحظاتي...

أبي، وجودك يكفيني عن العالم كله.

### إلى أمي...

إلى الحزن الذي لا يخذل، والقلب الذي أحبني دون شرط...

إلى دعائها الذي يسبقني في كل خطوة، ويحفظني من كل سوء...

أمي، أنت الحياة حين تضيق، وأنت النور حين يشتد الظلام

إلى إخوتي وأخواتي وأبنائهم (مهدي، سلمى، ابتهاج، علاء، ريناد، ريتال، جمال، كوكاوة،

نزار، عبد الرحمان، قيس ...

فرحتي التي تكبر بوجودهم، وقلبي الذي يطمئن بينهم.

إلى أخي الوحيد... قوتي وظهري الذي أعتز به.

منة، سلسبيل، هاجر، هجيرة ووصال واشواق ... من شاركني الضحك والتعب، وكانوا دائمًا بقربي.

وإلى زميلتي في العمل فيروز ميدون ... التي كانت رفيقة الطريق، وداعمة في كل خطوة

# ريان



## إهداء:

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، والحمد لله على التوفيق والتمام

أهدي هذا العمل المتواضع

إلى القلوب الطاهرة والأنفس الزكية، إلى والدي الكريمين، أمي الحبيبة وأبي

الغالي، جزاكما الله عني خير ما يجزي به الوالدين عن أبنائهم

إلى عائتي التي كانت نعم العون والسند طيلة مشواري الدراسي

إلى أصدقائي الصدوقين الذين لم يبخلوا علي بنصح أو تشجيع

إلى كل من ترك أثراً طيباً في حياتي وكان سبباً في وصولي إلى هذا اليوم

فيسروز

# شُكْرٌ وَعِرْفَانٌ

الحمد لله العلي القدير الذي أنعم علينا بنعمة العقل والبيان، ووفقنا بفضلته وكرمه لإتمام هذا البحث، فله الحمد والشكر دائماً وأبداً.

نتقدم بخالص الشكر وعظيم الامتنان إلى الأستاذ المشرف الفاضل **ذوادي علي**، وإلى الأستاذة الفاضلة **يازي هبة الرحمان**، لجهودهما الكبيرة وتوجيهاتهما السديدة طيلة فترة إعداد هذا العمل. لقد كان لخبرتهما العلمية وحرصهما الدائم الأثر الأكبر في تذليل الصعاب وإتمام هذا البحث، فجزاهما الله عنا خير الجزاء.

كما نتوجه بجزيل التقدير إلى السادة الأساتذة أعضاء لجنة المناقشة الموقرة، لتفضلهم بقبول تقييم هذه المذكرة ومناقشتها. والشكر موصول إلى كافة أساتذة قسم الكيمياء بجامعة **قاصدي مرباح ورقلة** وكل من ساعدنا من قريب أو بعيد، خاصة الطاقم التقني لمخبر **CRAPC** وخاصة **إيمان ونور الهدى**، لإتمام الجانب التجريبي من هذه الدراسة.

إليكم جميعاً، خالص الشكر والتقدير.

الاختصار أو الرمز	المعنى باللغة الإنجليزية (English Meaning)	المدلول باللغة العربية
Å	Angstrom	أنغستروم (وحدة قياس مجهرية)
ANOVA	Analysis of Variance	تحليل التباين الإحصائي
BBD	Box-Behnken Design	تصميم بوكس-بنكن الإحصائي
BET	Brunauer-Emmett-Teller	طريقة قياس المساحة السطحية والمسامية
$b_T$	Temkin constant related to heat	ثابت تمكين المتعلق بحرارة الامتزاز
$C_0$	Initial Concentration	التركيز الابتدائي للصبغة
$C_e$	Equilibrium Concentration	تركيز الصبغة عند التوازن
CEC	Cation Exchange Capacity	سعة التبادل الكاتيوني
$\Delta G^\circ$	Standard Gibbs free energy	التغير في طاقة جيبس الحرة القياسية
$\Delta H^\circ$	Standard Enthalpy change	التغير في الأنتالبي القياسي
$\Delta S^\circ$	Standard Entropy change	التغير في الأنتروبي القياسي
FTIR	Fourier Transform Infrared	مطيافية الأشعة تحت الحمراء
$K_d$	Distribution coefficient	معامل التوزيع (ثابت التوازن الحراري)
$K_f$	Freundlich constant	ثابت ايزوتارم فراندليش
$K_L$	Langmuir constant	ثابت ايزوتارم لانغمير
$K_T$	Temkin equilibrium constant	ثابت ايزوتارم تمكين
$k_2$	Pseudo-second-order rate constant	ثابت سرعة الرتبة الثانية
$\lambda_{max}$	Maximum wavelength	الطول الموجي الأعظمي للامتصاص
MB	Methylene Blue	صبغة أزرق الميثيلين
MEB / SEM	Scanning Electron Microscopy	المجهر الإلكتروني الماسح
$n$	Freundlich adsorption intensity	معامل شدة امتزاز فراندليش
pH	Potential of Hydrogen	الأس الهيدروجيني (درجة الحموضة)
$p$ -value	Probability value	القيمة الاحتمالية (الدلالة الإحصائية)
$q_e$	Equilibrium Adsorption Capacity	سعة الامتزاز عند التوازن
$q_{max}$	Maximum Adsorption Capacity	سعة الامتزاز القصوى
$q_t$	Adsorption capacity at time t	سعة الامتزاز عند الزمن t
$R$	Universal gas constant	الثابت العام للغازات (8.314)
$R^2$	Coefficient of determination	معامل التحديد (أو الارتباط)

قائمة الرموز والاختصارات

عامل الانفصال (البُعدي)	Separation factor	$R_L$
منهجية سطح الاستجابة	Response Surface Methodology	<b>RSM</b>
درجة الحرارة المطلقة	Temperature	$T$
بنية طبقات الطين (رباعية:ثمانية)	Tetrahedral:Octahedral:Tetrahedral	<b>T:O:T</b>
مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية	Ultraviolet-Visible	<b>UV-Vis</b>
حيود الأشعة السينية	X-ray Diffraction	<b>XRD</b>

قائمة الجداول:

6	الجدول (1.I): التصنيف الكيميائي بناء على المجموعات الحاملة للون
12	جدول (2.I): مقارنة بين خصائص الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي
19	الجدول (1.II): المواد الكيميائية المستعملة والغرض منها
19	الجدول (2.II): الأدوات المخبرية المستخدمة
25	جدول (3.II): مجالات ومستويات المتغيرات المستقلة في تصميم Box- Behnken
25	الجدول (4.II): مصفوفة التجارب 46 تجربة الناتجة عن تصميم (BBD) Box-Behnken Design
35	الجدول (1.III): تحليل تباين (ANOVA) لإزالة صبغة الميثيلين الأزرق
39	الجدول (2.III): نتائج الدراسة الحركية للإمتزاز
41	الجدول (3.III): المعاملات الترموديناميكية لامنتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على الطين المنشط
41	الجدول (4.III): نتائج ايزوتارم الإمتزاز
42	الجدول (5.III): مقارنة ساعات الامتزاز لمواد مازة مختلفة لصبغة أزرق الميثيلين

قائمة الأشكال:

- الشكل (1.I): تصنيف الأصباغ حسب شحنة الأيون ..... 7
- الشكل (2.I) : الصيغة التفصيلية لصبغة الميثيل البرتقالي ..... 7
- الشكل (3.I): الصيغة التفصيلية لصبغة أزرق الميثيلين ..... 8
- الشكل (1.II): الأجهزة المستخدمة وطرازها والغرض منها ..... 20
- الشكل (2.II): موقع أخذ العينة ..... 21
- الشكل (3.II): مخطط توضيحي لمراحل التنشيط الكيميائي-الحراري لطين الأنالسيم بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ..... 23
- الشكل (4.II): محاليل صبغة أزرق الميثيلين ..... 23
- الشكل (5.II): مرحلة التلامس بين طين الأنالسيم المنشط ومحلول صبغة أزرق الميثيلين عند قيم pH مختلفة ..... 23
- الشكل (6.II): التدرج اللوني للمحاليل المتبقية بعد عملية الامتزاز يوضح التباين في كفاءة إزالة الصبغة باختلاف الظروف التجريبية (كتلة الطين، زمن التلامس، ودرجة الحرارة بالإضافة إلى التركيز) ..... 23
- الشكل (7.II): واجهة برنامج (Design-Expert (Ver. 13) ..... 24
- الشكل (8.II): البروتوكول التجريبي المتبع في تجارب الامتزاز (Batch Mode) لصبغة أزرق الميثيلين على الطين المنشط .. 27
- الشكل (3.III): أطيف حيود الأشعة السينية (XRD) لطين الأنالسيم الطبيعي (a) والمنشط بـ NaOH بتركيز 2M (b) ..... 32
- الشكل (4.III): طيف الأشعة تحت الحمراء للطين المنشط بتركيز 2M ..... 33
- الشكل (5.III): طيف الأشعة تحت الحمراء للطين المنشط بتركيز 4M ..... 33
- الشكل (6.III): طيف الأشعة تحت الحمراء للطين بعد عملية الإمتزاز مع صبغة الميثيلين الأزرق ..... 34
- الشكل (7.III): مخطط يوضح العلاقة بين القيم التجريبية والقيم المتوقعة لنسبة إزالة صبغة الميثيلين الأزرق. .... 36
- الشكل (8.III): المخطط ثلاثي الأبعاد (3D) والمخطط ثنائي الأبعاد يوضحان تأثير كتلة الطين (A) ودرجة الحرارة (E) على كفاءة إزالة أزرق الميثيلين ..... 37
- الشكل (9.III) المخطط ثلاثي الأبعاد (3D) والمخطط ثنائي الأبعاد يوضحان تأثير كتلة الطين (A) وتركيز التنشيط القاعدي (B) على كفاءة إزالة أزرق الميثيلين. .... 38
- الشكل (10.III): منحني تغيرات كميات المادة الممتزة بدلالة الزمن ..... 38
- الشكل 11.III: منحني تغيرات  $\ln(Kd)$  بدلالة مقلوب درجة الحرارة ..... 40
- الشكل (12.III): مخطط توضيحي لآليات امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح طين الأنالسيم المنشط قاعدياً ..... 43

i.....	اهداء
iii.....	شكر وعرفان
iv.....	قائمة الرموز والاختصارات:
vi.....	قائمة الجداول:
vii.....	قائمة الأشكال:
viii.....	الفهرس:
1.....	المقدمة العامة:

### الفصل الأول: عموميات

4.....	1.1.I المياه وتلوث المياه:
4.....	1.1.I.1 تعريف تلوث المياه:
4.....	2.1.I ملوثات المياه ومصادرها:
4.....	1.2.1.I ملوثات المياه:
5.....	2.2.1.I مصادر ملوثات المياه:
5.....	2.I الاصبغ:
5.....	1.2.I تعريف الاصبغ:
5.....	2.2.I مصادر الأصبغ:
5.....	1.2.2.I الاصبغ الطبيعية:
5.....	2.2.2.I الأصبغ الصناعية:
6.....	4.2.2.I الأصبغ المعدنية:
6.....	3.2.I تصنيف الأصبغ:
7.....	2.3.2.I التصنيف بناء على شحنة الأيون:
7.....	4.2.I بعض الاصبغ:
7.....	1.4.2.I صبغة الميثيل البرتقالي:
8.....	2.4.2.I صبغة أزرق الميثيلين (Methylene Blue):
8.....	5.2.I استخدامات الأصبغ:
8.....	6.2.I مخاطر الأصبغ:
8.....	3.I الأطيان والمعادن الطينية:
8.....	1.3.I تعريف الطين:

9	..... 2.3.I البنية البلورية وتصنيف المعادن الطينية:
9	..... 1.2.3.I البنية البلورية:
9	..... 2.2.3.I تصنيف المعادن الطينية:
9	..... أ/ المعادن ذات السمك 7 أنغستروم (7 Å):
9	..... ب/ المعادن ذات السمك 10 أنغستروم (10 Å):
9	..... ج/ المعادن ذات السمك 14 أنغستروم (14 Å):
9	..... د/ المعادن المتداخلة:
10	..... 4.I طرق تعديل وتنشيط المعادن الطينية:
10	..... 1.4.I تعريف تعديل الطين:
10	..... 2.4.I أهم طرق التنشيط:
10	..... 1.2.4.I التنشيط الحراري (التكليس Calcination):
10	..... 2.2.4.I التنشيط الحمضي:
10	..... 3.2.4.I التنشيط القاعدي:
11	..... 5.I الامتزاز:
11	..... 1.5.I تعريف الامتزاز:
11	..... 2.5.I الامتزاز من المحاليل:
11	..... 3.5.I أنواع الامتزاز:
11	..... 1.3.5.I الامتزاز الفيزيائي:
11	..... 2.3.5.I الإمتزاز الكيميائي:
12	..... 4.5.I آلية الإمتزاز:
12	..... 5.5.I نماذج الإمتزاز:
12	..... 1.5.5.I نموذج لانغمير:
13	..... 2.5.5.I نموذج فراندليش:
13	..... 3.5.5.I نموذج تمكين:
14	..... 6.I منهجية سطح الاستجابة: (Response Surface Methodology – RSM)
14	..... 1.6.I التعريف والهدف:
14	..... 2.6.I تصميم بوكس-بينكن Box-Behnken Design:
14	..... 3.6.I النموذج الرياضي:
15	..... 4.6.I التحليل الإحصائي:
16	..... قائمة المراجع:

## الفصل الثاني: المواد والطرق

19	1.II. المواد والأدوات والأجهزة المستعملة:
19	1.1.II. المواد الكيميائية:
19	2.1.II. الأدوات الزجاجية والمخبرية:
20	3.1.II. أجهزة التحليل:
20	2.II. موقع العينة ومعالجتها:
20	1.2.II. موقع العينة:
21	2.2.II. تحضير العينة ومعالجتها:
21	1.2.2.II. الطين الطبيعي
21	أ-التجزئة الفيزيائية الأولية:
21	ب-التنقية الكيميائية وفصل الجزيئات:
21	2.2.2.II. تنشيط الطين:
22	3.II. تحضير محاليل صبغة الميثيلين الأزرق:
24	4.II. دراسة خصائص الطين:
24	1.4.II. حيود الأشعة السينية (X-ray Diffraction – XRD):
24	2.4.II. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (Fourier Transform Infrared – FTIR):
24	3.4.II. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM / EDX):
24	5.II. طرق العمل:
25	1.5.II. التصميم التجريبي:
26	2.5.II. دراسة الامتزاز (حركية الإيزوتارم):
26	1.2.5.II. بروتوكول الإمتزاز:
27	2.2.5.II. الحسابات:
27	3.5.II. تأثير درجة الحرارة:
28	4.5.II. إيزوتارم الامتزاز:

## الفصل الثالث: النتائج ومناقشتها

30	1.III. توصيف الطين:
30	1.1.III. تحليل الطين بالمجهر الإلكتروني الماسح
30	1.1.1.III. عينة الطين المنشطة بـ NaOH بتركيز 2M
31	2.1.1.III. عينة الطين المنشطة بـ NaOH بتركيز 4M
32	2.1.III. تحليل الطين بتقنية حيود الأشعة السينية (XRD):

32	..... مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR):
32	..... 1.3.1.III الطين المنشط بتركيز 2M بمحلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH:
33	..... 2.3.1.III الطين المنشط بتركيز 4M بمحلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH:
33	..... 3.3.1.III الطين بعد الإمتزاز بمحلول صبغة الميثيلين الأزرق:
34	..... 2.III نمذجة وتحسين منهجية سطح الاستجابة (RSM Optimization):
34	..... 1.2.III نمذجة استجابة السطح (RSM):
36	..... 2.2.III دراسة التفاعلات المهمة لإزالة صبغة أزرق الميثيلين
36	..... 1.2.2.III دراسة تأثير التفاعل بين كتلة المادة ودرجة الحرارة على إزالة أزرق الميثيلين:
37	..... 2.2.2.III دراسة تأثير التفاعل بين كتلة المادة وتركيز التنشيط القاعدي على إزالة أزرق الميثيلين
38	..... 3.III الدراسة الميكانيكية لعملية الإمتزاز:
38	..... 1.3.III تأثير التركيز:
39	..... 2.3.III حركية الامتزاز
40	..... 3.3.III تأثير درجة الحرارة الترموديناميك
41	..... 4.3.III ايزوترام الامتزاز
42	..... 4.III مقارنة سعة امتزاز طين الأنالسيم المنشط مع مواد مازة أخرى:
42	..... 5.III آلية الإمتزاز المقترحة:
43	..... 1.5.III التجاذب الكهروستاتيكي
43	..... 2.5.III التبادل الشاردي:
43	..... 3.5.III الروابط الهيدروجينية
43	..... 4.5.III قوى فاندر فالس وتداخلات $\pi-\pi$ :
45	..... الخلاصة العامة:
45	..... التوصيات والآفاق المستقبلية:

ملاحق

ملخص

# المقدمة عامة

## المقدمة العامة:

يعتبر الماء الركيزة الأساسية للحياة والمحرك الأول للتنمية المستدامة على كوكب الأرض، فهو مورد لا غنى عنه للحفاظ على التوازن البيئي، وضمان بقاء الكائنات الحية، واستمرار النشاط البشري في مختلف المجالات الزراعية والصناعية. ورغم أن المياه تغطي جزءاً كبيراً من سطح الكرة الأرضية، إلا أن نسبة المياه العذبة الصالحة للاستخدام محدودة جداً، مما يجعل الحفاظ عليها وحمايتها أولوية قصوى لضمان الأمن المائي للأجيال القادمة.

في العقود الأخيرة، شهد العالم تطوراً صناعياً متسارعاً وغوياً ديموغرافياً كبيراً، مما أدى إلى تزايد الضغوط على الموارد المائية وظهور مشكلة تلوث المياه كواحدة من أخطر التحديات البيئية. تُعد النفايات السائلة الصناعية، وخاصة تلك الناتجة عن صناعات النسيج والصبغة، مصدراً رئيسياً لهذا التلوث، حيث يتم طرح كميات هائلة من المياه المحملة بالأصبغ العضوية المعقدة، مثل صبغة الميثيلين الأزرق (Methylene Blue)، في المسطحات المائية دون معالجة كافية. هذا النوع من الملوثات لا يؤثر فقط على المظهر الجمالي للمياه ويوجب ضوء الشمس عن الكائنات المائية، بل يمتد خطره ليشمل تأثيرات سامة ومسرطنة تهدد الصحة العامة والنظام البيئي.

أمام هذا الواقع، أصبح تحسين جودة المياه ومعالجة مياه الصرف الصناعي ضرورة ملحة وليست مجرد خيار، وذلك لعدة أسباب جوهرية؛ أبرزها ندرة الموارد المائية التقليدية، والحاجة المتزايدة لإعادة استخدام المياه المعالجة في الري أو الصناعة، فضلاً عن الالتزام بالقوانين والتشريعات البيئية الصارمة التي تفرض معايير محددة لجودة المياه المطروحة. ومن هنا، برزت الحاجة إلى تطوير تقنيات معالجة فعالة، اقتصادية، وصديقة للبيئة.

ولتحقيق هذا الغرض، سعى الباحثون إلى تطوير وتطبيق العديد من التقنيات الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية لإزالة الأصبغ من مياه الصرف الصحي. ويعتمد اختيار الطريقة المناسبة للإزالة الفعالة للأصبغ على العديد من العوامل، أهمها التركيب الكيميائي للصبغة، وسلوكها عند قيم الأس الهيدروجيني المختلفة، وتركيزها في المياه. وتشمل العمليات المستخدمة لإزالة الأصبغ: التبخير والتبلد،

الترسيب، التحلل الحيوي، الامتزاز، التبادل الأيوني، العمليات الغشائية، الأكسدة الكيميائية، واستخراج المذيبات. [1]

من بين تقنيات المعالجة المختلفة، أثبتت تقنية الامتزاز (Adsorption) كفاءة عالية وجدوى اقتصادية كبيرة. ويُعتبر الامتزاز باستخدام الكربون المنشط هو العملية الأكثر استخداماً والموصى بها صناعياً. ولكن، على الرغم من فعاليته العالية، يظل الكربون المنشط مادة باهظة الثمن وغالباً ما تكون مستوردة، مما دفع الباحثين للبحث عن بدائل جديدة من مصادر رخيصة ومتوفرة محلياً، مثل الطين. [2]

ورغم الكفاءة الجيدة للطين الطبيعي، إلا أن قدرته الامتزازية قد تكون محدودة، مما استدعى تحسين خصائصه السطحية والبنوية من

خلال طرق تنشيط ومعالجة مختلفة. يمكن تصنيف هذه المعالجات إلى ثلاثة أنواع رئيسية: [3]

1. المعالجات الفيزيائية والحرارية: مثل الطحن لزيادة النعومة، والمعالجة الحرارية التي تهدف إلى إزالة الماء والشوائب العضوية

وتحسين الخصائص الترموديناميكية للسطح.

2. المعالجات الكيميائية: وتعتبر الأكثر تأثيراً في تعديل مسامية الطين، وتنقسم بدورها إلى أقسام أهمها:

- التنشيط الحمضي: ويتم عادة باستخدام أحماض معدنية قوية مثل حمض النيتريك ( $HNO_3$ ) أو الهيدروكلوريك، والهدف منه تنظيف المسام وزيادة المراكز الحامضية على السطح.
- التنشيط القاعدي: ويتم باستخدام قواعد قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم (NaOH). وهو المسار الذي يركز عليه هذا البحث، حيث تعمل القلويات على إحداث تغييرات جوهريّة في الشبكة البلورية للطين وتطوير مسامات جديدة تعزز من قدرته على احتجاز الملوثات.
- إضافة البوليمرات او المواد العضوية ويتم بإدخال مواد مثل الشيتوزان حيث تضاف على سطح الطين لتعديل قدرته على الامتزاز او تحسين التفاعل مع الملوثات العضوية. [4]

### الإشكالية المطروحة:

بناءً على ما سبق، ورغم توفر الطين المحلي، إلا أن استخدامه بشكله الخام قد لا يحقق الكفاءة المطلوبة في معالجة التلوث الصناعي المعقد. ومن هنا تبلور الإشكالية العلمية لهذه الدراسة في التساؤل الرئيسي التالي: "إلى أي مدى يمكن للتنشيط القاعدي أن يحسن من الخصائص البنوية والسطحية لطين الأنالسيم (Analcime) المحلي، وكيف يمكن الاستفادة منه كوسط ماز فعال واقتصادي لإزالة صبغة الميثيلين الأزرق من المياه؟". ويندرج تحت هذا التساؤل الرئيسي الأسئلة الفرعية التالية:

1. ما هي التغييرات الفيزيائية والكيميائية التي تطرأ على طين الأنالسيم بعد معالجته بالقواعد؟.
2. ما هي الظروف التشغيلية المثلى (مثل التركيز، الزمن، الحرارة...) التي تضمن أعلى نسبة إزالة للصبغة؟.
3. كيف يمكن نمذجة هذه العملية إحصائياً لتقليل عدد التجارب والوصول إلى أفضل النتائج بدقة؟.

### أهداف الدراسة:

للإجابة على هذه الإشكالية، تهدف هذه المذكرة بشكل رئيسي إلى تبيين طين الأنالسيم المحلي وتنشيطه كيميائياً لاستخدامه في معالجة المياه الملوثة بالأصباغ. وتمثل الأهداف التفصيلية فيما يلي:

1. تحضير وتوصيف طين الأنالسيم طبيعي والمنشط قاعدياً باستخدام تقنيات التحليل المختلفة مثل XRD, FTIR, SEM، لفهم تأثير التنشيط على بنية الطين.
  2. تطبيق منهجية الاستجابة السطحية (RSM) وتصميم التجارب (Box- Behnken Design) لدراسة تأثير المتغيرات المختلفة وتفاعلاتها، وتحديد الشروط المثلى لعملية الامتزاز بدقة عالية.
  3. دراسة حركية وترموديناميكية امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على الطين المنشط.
- تم تقديم هذا العمل في ثلاثة فصول رئيسية تمثلت في:

- الفصل الأول: يتضمن دراسة نظرية حول المياه وتلوثها، الأصباغ، المعادن الطينية، الامتزاز، ومنهجية سطح الاستجابة.
  - الفصل الثاني: خصص للمواد وطرق العمل بالإضافة إلى الطرق المطبقة لتوصيف الطين.
  - الفصل الثالث: يستعرض النتائج والمناقشة.
- وأخيراً، ينتهي العمل بملخص عامة وتوصيات لآفاق مستقبلية.

## قائمة المراجع:

1. سرحاني مصطفى والشيخ أحمد، دراسة فعالية المركبات النانوية القائمة من المعادن الطينية في إزالة الأصباغ من محاليلها المائية: مراجعة للامتزاز والبياتة (2010-2020). 2021، مذكرة ماستر. جامعة قاصدي مرياح ورقلة.
2. ناصري ابتسام وحمادة إيمان، امتزاز صبغة البلورة البنفسجية من محاليلها المائية بواسطة أطيان الإيليت بطريقة الدفعات والعمود. 2019، مذكرة ماستر. جامعة قاصدي مرياح ورقلة.
3. باباعمي نور الهدى وبن هنية احلام ، تعزيز قدرة الامتزاز للطين المحلي المنشط لإزالة النفايات السائلة العضوية في المياه المستعملة الحضرية: الوادي-الجزائر. 2018، مذكرة ماستر. جامعة قاصدي مرياح ورقلة.
4. Belbachir, I., Modification de la Bentonite de Maghnia et application dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds. 2018, Thèse de doctorat. Université de Tlemcen.

# الفصل الأول:

## عموميات

### ملخص الفصل:

شكّل هذا الفصل الإطار النظري والمرجعي لدراستنا، حيث انطلقنا من تسليط الضوء على إشكالية تلوث المياه بالنفايات الصناعية، وتحديد الأصبغ العضوية مثل صبغة الميثيلين الأزرق (MB)، لما لها من أضرار بيئية وصحية بالغة تعقد من عملية التخلص منها بالطرق التقليدية.

وفي مواجهة هذا التحدي البيئي، برزت تقنية الامتزاز كأحد أنجح الحلول وأكثرها جدوى من الناحية الاقتصادية والبيئية. ولضمان امتزاز فعال، استعرضنا الخصائص البنوية للمعادن الطينية، مع تسليط الضوء على أهمية التنشيط الكيميائي (خاصة التنشيط القاعدي) كخطوة حاسمة لتحويل بنية الطين، فتح مساماته، وزيادة مساحته السطحية الفعالة، مما يجعله مادة مازة ذات كفاءة عالية. كما تطرقنا إلى الأسس الفيزيائية والكيميائية التي تحكم ظاهرة الامتزاز، بدءاً من الحركية ونماذج الإيزوترام وصولاً إلى الديناميكا الحرارية. واختمنا الفصل بشرح منهجية سطح الاستجابة (RSM)، وتحديد تصميم (Box-Behnken)، كأداة إحصائية قوية وموثوقة لهندسة التجارب، تتيح لنا دراسة تأثير المتغيرات المتعددة واستخراج الظروف المثلى بأقل جهد وتكلفة.

بناءً على هذه المكتسبات النظرية، سنتقل في الفصل الثاني (المواد وطرق العمل) إلى الجانب التجريبي، حيث سنقوم بتطبيق هذه المفاهيم فعلياً في المختبر؛ بدءاً من تحضير وتنشيط طين الأنالسيم بالقلويات، وصولاً إلى إجراء تجارب الامتزاز وفق التصميم الإحصائي المعتمد لإزالة صبغة الميثيلين الأزرق.

## الفصل الأول: عموميات

## تمهيد:

يعتبر أي تغير يحدث في الماء يعتبر ملوثاً ويقصد كذلك بتلوث المياه كل التغيرات الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية التي تمكن من تغيير خصائصه بطريقة مباشرة أو غير مباشرة وذلك بسبب نشاط الانسان بحيث تصبح أقل صلاحية للاستعمالات الطبيعية المخصصة لها سواء كانت لشرب أو الاستعمالات الأخرى كالزراعة... إلخ.

في السنوات الأخيرة تم تطوير العديد من التقنيات الفيزيائية والكيميائية لمعالجة مياه وإزالة الملوثات المختلفة، خاصة النفايات السائلة المحتوية على الأصبغة والمواد الكيميائية، لما لها من تأثيرات سلبية على البيئة والأنظمة المائية. من بين هذه التقنيات: التحفيز الضوئي، التخثر الحركي الكهربائي، تبادل الأيونات، الامتزاز، والترشيح الغشائي.

تتميز هذه الطرق بقدرتها على تقليل تركيز الأصبغة والملوثات العضوية وغير العضوية في المياه، إلا أن لكل تقنية حدودها من حيث التكلفة، التصميم، وكفاءة الفصل. وتعدّ طريقة الامتزاز من أكثر الطرق فعالية وانتشاراً في معالجة المياه الملوثة بالأصبغة مقارنة بالطرق الأخرى، لما تتميز به من بساطة التطبيق وارتفاع كفاءة الإزالة.

## 1.1. المياه وتلوث المياه:

يُعد الماء العصب الرئيسي للحياة والحرك الأساسي للتنمية المستدامة، إلا أن محدودية مصادره وتزايد الأنشطة البشرية والصناعية المتسارعة أدى إلى تدهور نوعيته وظهور مشكلة تلوث المياه كواحدة من أبرز التحديات البيئية الراهنة. يتناول هذا المبحث دراسة عامة حول ماهية المياه، مع التركيز على مفهوم التلوث المائي، مصادره، وتصنيفاته المختلفة التي تهدد سلامة النظام البيئي.

## 1.1.1. تعريف تلوث المياه:

جاء تعريف منظمة الصحة العالمية عام 1961م لتلوث المياه على أنه أي تغيير يطرأ على الخصائص الطبيعية والكيميائية والبيولوجية للمياه، مما يؤدي إلى تغيير في حالتها بطريقة مباشرة أو غير مباشرة، بحيث تصبح المياه أقل صلاحية للاستعمالات الطبيعية المخصصة لها سواء للشرب أو الاستهلاك المنزلي أو الزراعي أو غيره. [1]

وحسب قانون البيئة رقم 03-10 لتلوث المياه على انه: " إدخال أية مادة في الوسط المائي، من شأنها أن تغير الخصائص الفيزيائية والكيميائية أو البيولوجية للماء، وتتسبب في مخاطر على صحة الانسان، وتضر بالحيوانات والنباتات البرية والمائية وتمس بجمال المواقع، أو تعرقل أي استعمال طبيعي آخر للمياه. [2]

وكذلك عرف على انه أي تغير فيزيائي أو كيميائي في نوعية المياه بطريقة مباشرة أو غير مباشرة، تؤثر سلباً على الكائنات الحية، أو يجعل المياه غير صالحة للاستخدامات المطلوبة ويؤثر تلوث الماء تأثيراً كبيراً في حياة الفرد والأسرة والمجتمع، فالمياه مطلب حيوي للإنسان وسائر الكائنات الحية فالماء قد يكون سبباً رئيسياً في إنهاء الحياة على الأرض إذا كان ملوثاً. [3]

## 2.1.1. ملوثات المياه ومصادرها:

## 1.2.1.1. ملوثات المياه:

تنقسم المواد التي يمكن لها تلويث المياه إلى فئتين مجموعات، وكل فئة منها تضم عدداً من المكونات لها خصائص أو تأثيرات معينة على نوعية الماء، وتتحصر هذه المجموعات فيما يلي:

- مواد بيولوجية مسببة للأمراض، مثل البكتيريا الممرضة المؤثرة على صحة الإنسان، وتسبب له أمراضاً مثل: حمى التيفوئيد، الكوليرا... إلخ.



كبيرة وبأنواع عديدة تقدر ب 1000 نوع تختلف في تركيبها ومكوناتها، وهي تستخدم بشكل واسع في العمليات الصناعية المختلفة لذلك فان مياه الفضلات الصناعية تحتوي على تراكيز عالية من هذه الأصباغ، وتعد نواتج تحلل هذه الاصباغ خاصة المشتملة على مجموعة الأمين ( $NH_2$ ) أو بشكل معقدات فلزية من الخطورة على الصحة والبيئة ما يجعل عملية إزالتها ومعالجتها من المهام الحيوية.

**3.2.2.I. الأصباغ التركيبية:** كانت بدايات هذه الأصباغ من خلال اكتشاف صبغة تعرف باسم الموف، وأدى تصنيع هذه الصبغة إلى حصول ثورة علمية كبيرة في مختلف بلدان العالم، وتعتبر مادة قطران الفحم من أهم المواد الأولية التي استخدمت لتصنيع الأصباغ التركيبية.

**4.2.2.I. الأصباغ المعدنية:** اكتشف الإنسان هذا النوع من الصبغات من خلال طريقة بسيطة، وهي وضع الملابس في ينابيع من الماء، مما أدى إلى حدوث تغيير في لون الملابس، ويرجع السبب في ذلك لاحتواء الماء على مركبات الحديد التي أدى تفاعلها مع الملابس إلى خلق ألوان وأصباغ مختلفة.

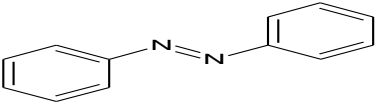
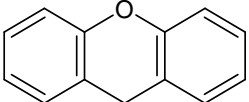
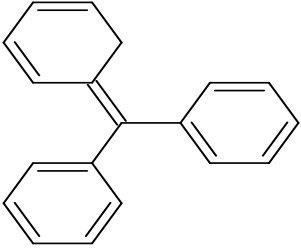
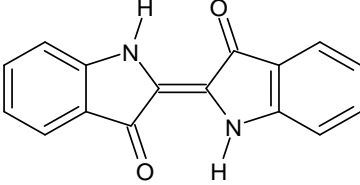
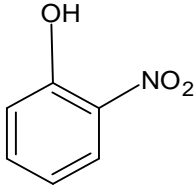
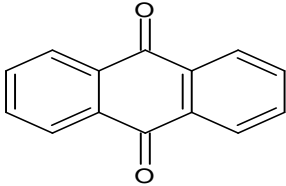
### 3.2.I. تصنيف الأصباغ:

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

**1.3.2.I. التصنيف الكيميائي:** تصنف الأصباغ الكيميائية إلى عدة أصناف وهذا حسب المجموعة الحاملة للون، والجدول

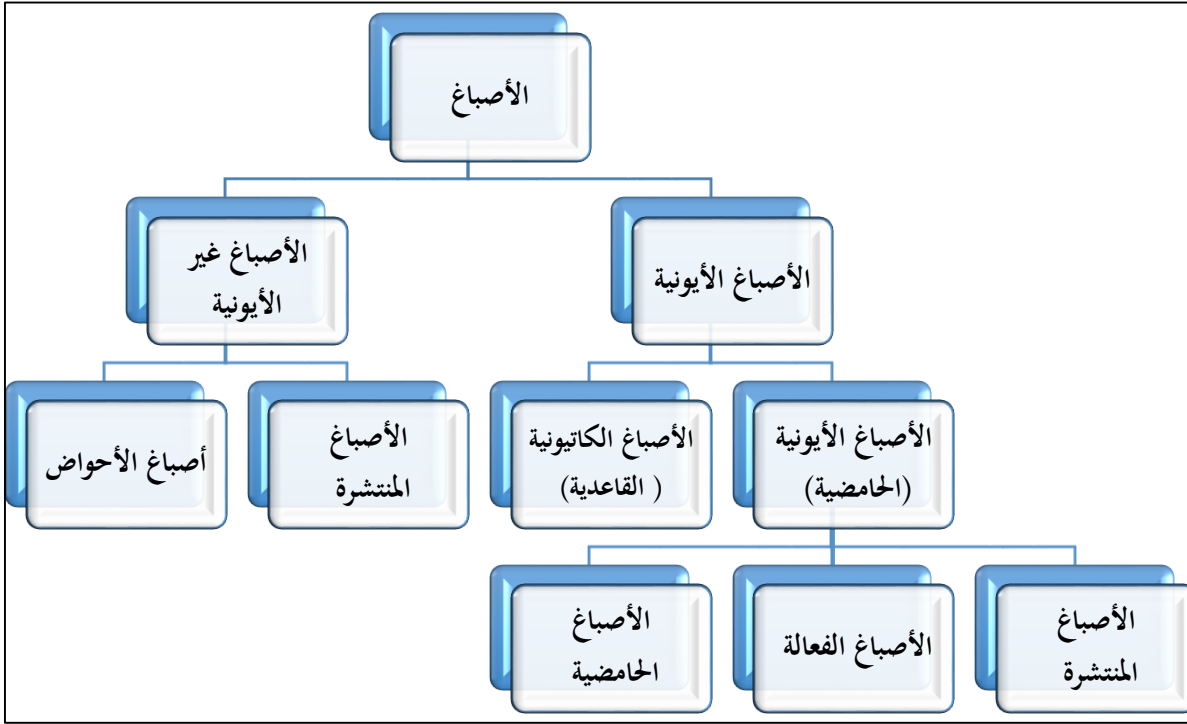
يوضح ذلك. [7]

الجدول (1.I): التصنيف الكيميائي بناء على المجموعات الحاملة للون

المجموعة الحاملة للون	الصبغة	المجموعة الحاملة للون	الصبغة
	أصباغ الأزو		أصباغ الزانثين
	أصباغ ثلاثي فينيل ميثان		أصباغ النيلي
	أصباغ النيتروسيت والنيتروساتيد		أصباغ الأنثراكينون

2.3.2.I. التصنيف بناء على شحنة الأيون: تصنف الأصباغ بناء على شحنة الأيون إلى الأصباغ الأيونية و الأصباغ غير

الأيونية كما هو موضح في الشكل: [8]

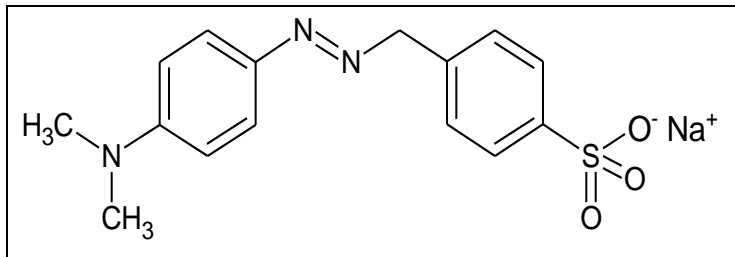


الشكل (1.I): تصنيف الأصباغ حسب شحنة الأيون

4.2.I. بعض الاصباغ:

1.4.2.I. صبغة الميثيل البرتقالي:

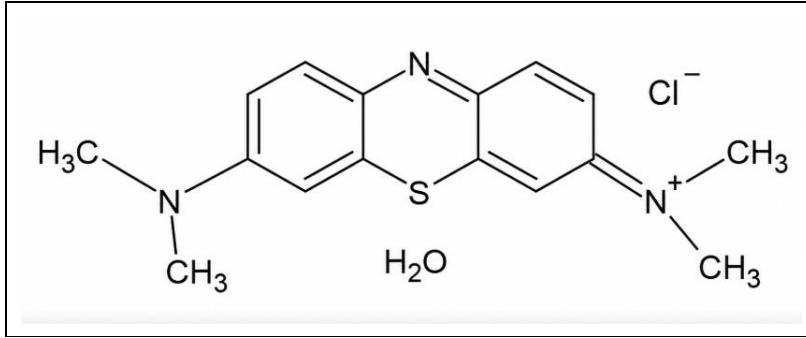
هو مركب عضوي سام يستخدم في عمليات المعايرة، وهو عبارة عن مسحوق برتقالي اللون صيغته الكيميائية هي  $(C_{14}H_{14}N_3NaO_3S)$  ووزنه الجزيئي  $M=327.34 \text{ g/mol}$ ، قابل لذوبان في الماء وغير قابل لذوبان في الكحول، له خواص مندبذة ضعيف القلوية، ويأخذ اللون الوردي عند قيم  $pH$  أقل أو تساوي 3.1 الشكل الحمضي متأين، ويأخذ اللون الأصفر عند قيم  $pH$  أكبر من أو يساوي 4.4 الشكل القلوي غير المتأين، ويأخذ اللون البرتقالي في المجال المحصور بين (3.1 و 4.4). [9]



الشكل (2.I) : الصيغة التفصيلية لصبغة الميثيل البرتقالي

### 2.4.2.I. صبغة أزرق الميثيلين (Methylene Blue):

هو مركب كيميائي عطري غير متجانس، ذو الصيغة الكيميائية  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ، هي من الأصباغ الكاتيونية (القاعدية)، وهي عبارة عن مسحوق اخضر داكن يعطي لون أزرق عندما يذوب في الماء. وتستخدم صبغة أزرق الميثيلين في العديد من التطبيقات وبشكل كبير في مصانع النسيج الصباغة الصوف والقطن. [6]



الشكل (3.I): الصيغة التفصيلية لصبغة أزرق الميثيلين

### 5.2.I. استخدامات الأصباغ:

- يمكن أن تستعمل في الصباغة الألياف البروتينية مثل الصوف والحرير والأميدات العديدة وألياف أكريليك.
- تستخدم الصبغة في تلوين الخيوط والغزل والقماش والنسيج.
- كما تستخدم الصبغة أيضا في صناعة الأغذية والفراء، والحبر والجلد والورق والبلاستيك والخشب.
- تستخدم ككواشف في قياس الشدة الضوئية في عملية التحليل اللاعضوية [10].

### 6.2.I. مخاطر الأصباغ:

تكون سبب في الإصابة بالعديد من مشاكل الصدر مثل الربو، بل أن الأمر يمكن أن يصل إلى الإصابة بسرطان الرئة. فهي تهيج الأغشية المخاطية والجلد والعينين وتسبب الصداع والغثيان، كما تؤثر على البيئة وخاصة الأوساط المائية و ذلك لاحتوائها على مواد كيميائية فتغير من خصائص المياه بشكل عام. [10]

### 3.I. الأطيان والمعادن الطينية:

#### 1.3.I. تعريف الطين:

الأطيان هي مركبات معدنية دقيقة الحبيبات. يُشتق مصطلح "طين" من الكلمة اليونانية التي تعني الأبيض. ووفقاً ل Millot ، فإن الخزفيين يصنفون هذه المواد بناءً على سلوكها أثناء التسخين. [11]

كيميائياً، تُعرف هذه المعادن بأنها سيليكات الألمنيوم، وتتكون من تكديس لصفائح، ومن هنا جاءت تسميتها الصفائحية أو التجمعات الليفية، حيث يبلغ متوسط أبعادها حوالي  $2\mu m$  [12] يُعد وجود الشحنات الكهربائية على السطح وتبادل الكاتيونات بين الطبقات العناصر الرئيسية المسؤولة عن خاصيتي الإماهة والانتفاخ.

## 2.3.I. البنية البلورية وتصنيف المعادن الطينية:

## 1.2.3.I. البنية البلورية:

في الشبكة البلورية الأساسية للطين، يوجد عنصران حاسمان هما السيليكون والألمنيوم، محاطين بمجموعات من الأكسجين والهيدروكسيل، حيث ان:

- السيليكون: يتمركز في وسط شكل "رباعي الوجوه".
- الألمنيوم: يشغل وسط شكل "ثماني الوجوه".

يؤدي تقارب وتراس العديد من الأشكال رباعية الوجوه أو ثمانية الوجوه إلى تشكيل طبقة. تتشكل "الوريقة الأولية من تراكب طبقات رباعية الوجوه وثمانية الوجوه، وغالباً ما يفصل بينها فضاء بيني. يمكن أن يكون هذا الفضاء البيني فارغاً أو محتوياً على كاتيونات قلووية أو قلووية ترابية وجزيئات ماء. وتتميز هذه الكاتيونات بسهولة خروجها من الفضاء البيني واستبدالها بكاتيونات أخرى. [13]

## 2.2.3.I. تصنيف المعادن الطينية:

توجد تصنيفات مختلفة للأطيان، وأكثرها كلاسيكية هو الذي يعتمد على سُمك وبنية الوريقة. وتصنف إلى أربع مجموعات رئيسية: [14]

أ/ المعادن ذات السمك 7 أنغستروم ( $7 \text{ \AA}$ ):

تتكون الوريقة من طبقة رباعية الوجوه وطبقة ثمانية الوجوه، وتصنف من النوع (1:1). يبلغ سمكها حوالي 7 أنغستروم، ينتمي هذا النوع إلى مجموعة الكاولينيت وعائلاتها الكيميائية المجاورة. يتميز الكاولينيت بغياب الفضاءات البينية، حيث ترتبط الصفائح ببعضها البعض مباشرة عبر روابط هيدروكسيل تساهمية.

ب/ المعادن ذات السمك 10 أنغستروم ( $10 \text{ \AA}$ ):

تتكون الوريقة من طبقتين رباعيتي الوجوه وطبقة واحدة ثمانية الوجوه، وتصنف من النوع (1:2) أو (T:O:T). يبلغ سمكها حوالي 10 أنغستروم. تضم هذه المجموعة معادن مثل السميكتيت، بالإضافة إلى مجموعات وثيقة الصلة مثل التالك والميكا.

ج/ المعادن ذات السمك 14 أنغستروم ( $14 \text{ \AA}$ ):

تتكون الفئة الثالثة من بنية ثنائية تضم طبقتين رباعيتي الوجوه وطبقتين ثمانيتي الوجوه. يتكون الهيكل من طبقات (T:O:T) متناوبة مع طبقة ثمانية الوجوه غير مرتبطة) قد تكون من نوع بروسيت Brucite يعمل هذا التركيب على معادلة الشحنات التي تحتفظ بها صفائح (T:O:T). يُعد الكلوريت المعدن المميز لهذه السيليكات الصفائحية.

## د/ المعادن المتداخلة:

يتكون هذا النوع من خلال ترتيب طبقات من نوعين مختلفين، سواء بانتظام أو بشكل غير منتظم. وعندما تكون إحدى الطبقات مكونة من السميكتيت مثلاً، فإن التفاعل المميز الذي يظهر هو الانتفاخ.

## 4.I طرق تعديل وتنشيط المعادن الطينية:

## 1.4.I تعريف تعديل الطين:

يؤدي تعديل بنية الطين إلى زيادة مساحة سطحه وقدرته على الامتزاز [15]. لتحسين امتزاز المعادن الطينية للأصبغ، يتطلب الأمر إجراء تعديلات عليه [16]. تؤثر عدة عوامل مثل المنشأ، التركيب الكيميائي، شحنة الطبقة، وسعة التبادل الكاتيونية على خصائص الطين الطبيعي [17]. ونظراً للقدررة الامتزازية المحدودة للأطيان الخام، لجأ الباحثون إلى تحسين مسامية المواد الطينية بعد المعالجات الكيميائية والفيزيائية. يمكن تحويل المعادن الطينية باستخدام عدة طرق، بما في ذلك التنشيط بالأحماض غير العضوية، القواعد، الأملاح، المعالجة الحرارية، والمواد الفعالة سطحياً. [11]

## 2.4.I أهم طرق التنشيط:

## 1.2.4.I التنشيط الحراري (التكليس (Calcination):

يستخدم التكليس (المعالجة الحرارية) عند درجات حرارة مرتفعة لتنشيط الطين. تؤثر الحرارة على بنية الطين وتركيبه بشكل مختلف حسب حجم الحبيبات ونظام التسخين. يتم تكليس المعادن الطينية قبل الاستخدام لإزالة الشوائب والرطوبة. تبدأ العملية بإزالة الماء للتخلص من الماء الممتز والماء الموجود بين الطبقات، مما يؤدي إلى فقدان الوزن وزيادة مساحة السطح، وبالتالي توفير مواقع امتزاز إضافية. يلي ذلك عملية إزالة الهيدروكسيل مع استمرار التسخين، مما يغير من بنية الطين والمجموعات الوظيفية السطحية. إلا أن التسخين المفرط قد يؤدي إلى انهيار بنية الطين وتقليل مساحة السطح. [18]

## 2.2.4.I التنشيط الحمضي:

يُطلق على الطين المعالج بأحماض غير عضوية عند درجات حرارة مرتفعة اسم "الطين المنشط حمضياً" [19]. يتم تنشيط الأطيان عادة باستخدام حمض الهيدروكلوريك  $HCl$  أو حمض الكبريتيك  $H_2SO_4$ ، مما يؤدي إلى زيادة مساحة السطح النوعية ومتوسط حجم المسام [20] كما يمكن لهذا التنشيط أن يغير الخصائص الكيميائية للطين، بما في ذلك سعة التبادل الكاتيوني وحموضة السطح، مما يجعلها مواد مازة مناسبة. [21]

## 3.2.4.I التنشيط القاعدي:

يعتمد التنشيط القاعدي على معالجة الطين بمحاليل قلوية قوية، وأكثرها شيوعاً هيدروكسيد الصوديوم  $NaOH$ . تهدف هذه العملية إلى إحداث تغييرات بنيوية في الشبكة البلورية للمعدن، حيث تعمل أيونات الهيدروكسيد  $OH^-$  على تكسير روابط السيليكا والألومينا، مما يؤدي إلى إعادة تنظيم الهيكل المسامي وزيادة الفعالية السطحية. وقد أكدت الدراسات الحديثة فعالية هذه الطريقة؛ حيث أثبت الباحثون أن المعالجة الحرارية المائية للأنالسيم في وسط قاعدي بتركيز (2 mol/L) من هيدروكسيد الصوديوم تؤدي إلى تحسينات ملحوظة في خصائص الطين، إذ تم الحصول على مساحة سطح نوعية تبلغ  $25.52 m^2/g$  وحجم مسام كلي يقدر بـ  $0.232 cm^3/g$ ، مما يعزز من قدرة الطين على امتزاز الملوثات عبر آليات مشتركة تشمل الامتزاز الفيزيائي والكيميائي. [22]

**5.I. الامتزاز:****1.5.I. تعريف الامتزاز:**

الامتزاز هو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة أخرى. والأمثلة على الامتزاز كثيرة نذكر منها امتزاز حمض الخل على الفحم الحيواني وفيه تتجمع جزيئات الحمض على سطوح دقائق الفحم [22]. أما المفهوم الأساسي للامتزاز هو بوصفه بالامتزاز متساوي الحرارة، وهو علاقة توازن بين كمية المواد الممتزة والضغط إذا كان غاز أو التركيز إذا كان سائلا في درجة حرارة ثابتة. يتعلق الامتزاز بقوى التجاذب والطبيعة والشدة المسؤولة عن تماسك الأطوار المتكاثفة (السائلة أو الصلبة). سطح الطور الذي يجذب مكونات الطور الآخر يسمى بالماز، وتسمى الجزيئات الممتزة بالمتز، وبالتالي يحدث الامتزاز إذا سمحت شروط الطاقوية أو الحركية للجزيء بالثبث على سطح الطور الماز. [23]

**2.5.I. الامتزاز من المحاليل:**

إن ايزوتارم امتزاز المواد المذابة في المحلول وايزوتارم امتزاز الغاز يتشابهان من حيث الشكل، إلا أن الامتزاز من المحاليل اعقد بكثير من الامتزاز الغازي، ويعود سبب ذلك إلى أن امتزاز المادة المذابة على السطح الماز قد يرافقه امتزاز أيونات أو جزيئات أخرى داخل هذا المحلول أو حتى امتزاز المذيب نفسه ولهذا تكثر الانحرافات المختلفة عن الشكل العادي للإيزوتارم. [9]

**3.5.I. أنواع الامتزاز: [5]**

التجاذب بين المادة الممتزة والمادة المازة يسمح بتقديم نوعين للامتزاز: [24]

**1.3.5.I. الامتزاز الفيزيائي:**

في حالة الامتزاز الفيزيائي، تُثبَّت الجزيئات الممتزة على سطح المادة الممتزة أساسًا بواسطة قوى فاندر فالس والقوى الناشئة عن الاستقطاب الكهروستاتيكي، بالإضافة إلى تفاعلات ثنائية القطب وثنائية القطب-رباعية القطب مع الأسطح ذات الطبيعة الأيونية. يحدث الامتزاز الفيزيائي دون إحداث أي تغيير في البنية الجزيئية للمادة الممتزة، ولذلك يكون قابلاً للعكس بصورة شبه تامة. ويمكن إزالة امتزاز الجزيئات الممتزة بسهولة عن طريق خفض الضغط أو رفع درجة حرارة الطور الصلب. [25]

**2.3.5.I. الإمتزاز الكيميائي:**

الامتزاز الكيميائي أو الادمصاص الكيميائي هو في الأساس لا رجعة فيه وبطيء محدد للغاية، يرافقه اختلاف كبير في طاقة التنشيط، ينتج الامتزاز الكيميائي عن تغيير عميق في توزيع الشحنات الإلكترونية في الجزيء الممتز إن قوى الترابط هي من نفس نوع تلك المشاركة في تكوين الروابط. يمكننا التمييز بين الامتزاز الكيميائي والفيزيائي باستخدام العديد من المعايير [26]، وهذا ما يوضحه الجدول التالي: [10، 23]

جدول (2.I): مقارنة بين خصائص الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي

الخصائص	الإمتزاز الفيزيائي	الإمتزاز الكيميائي
أنواع الروابط	رابطة فاندر فالس	روابط كيميائية
درجة الحرارة العملية	ضعيفة نسبياً مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة	مرتفعة جداً مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة
طاقة التنشيط	لا يحتاج إلى تنشيط	يحتاج إلى تنشيط
الحركية	سريع ومستقل عن درجة الحرارة	بطيء جداً
نوع التكوين	تكوين أحادي ومتعدد الطبقة	تكوين أحادي الطبقة
انفرادية الجزيئات	انفرادية الجزيئات المحفوظة	تدمير انفرادية الجزيئات
الطاقة المطبقة	ضعيفة	مرتفعة جداً

#### 4.5.I آلية الإمتزاز:

الامتزاز هو ظاهرة سطحية ناتجة عن تكتف جزيئات أو أيونات على سطح مادة مازة صلبة سببها قوى كهروستاتيكية، فمن المسلم به أن التفاعلات بين العناصر أو الجزيئات تتم في كل الاتجاهات حيث نجد قوى متبقية متجهة إلى الخارج، يتم تحديد هذه القوى عندما تثبت جزيئات المادة المتحركة على سطح المادة المازة، نقول أنها امتزت.

ظاهرة الامتزاز ناتجة عن اختلاف في تركيز المادة المازة بين طورين غير ممتزجين، تبقى هذه الظاهرة مستمرة حتى يحدث اتزان بين الطورين نسبي تركيز المادة الممتزة بتركيز التوازن، والزمن اللازم لهذه العملية يسمى بزمن التلامس الذي يعطي فكرة على نوع الامتزاز وحركيته، من الناحية الطاقوية هذه الطريقة يمكن أن تكون ماصة للحرارة أو ناشرة للحرارة.

إن سعة الامتزاز للمادة المازة مرتبطة بخصائصها التكوينية والهيكلية، كما أن طبيعة الاتصال ماز ممتز مرتبطة بوضع وظروف الاتصال [10].

#### 5.5.I نماذج الإمتزاز:

##### 1.5.5.I نموذج لانغمير [27]:

وضع العالم لانغمير في العام 1932 ميلادي نموذجاً لعملية الامتزاز في حالة الامتزاز الكيميائي، وقد بني هذا النموذج على الفرضيات التالية:

- يحدث الامتزاز على مواقع محددة على سطح الماز.
- جميع مواقع الامتزاز متشابهة.
- يتكون غشاء احادي الطبقة من الجزيئات الممتزة على السطح.
- لا يوجد تفاعل بين الجزيئات الممتزة.

يعبر عن ايزوتارم لا تغمير بالعلاقة التالية:

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

حيث:

$q_m$ : كمية الامتزاز عند التوازن (mg/g).

$C_e$ : تركيز الامتزاز عند التوازن (mg/l).

$q_{max}$ : قدرة الامتزاز القصوى (mg/l).

$K_L$ : ثابت لانغمير الامتزاز (mg/l).

يمكن ايضا قابلية الامتزاز انطلاقا من عامل الفصل اللابعدى  $R_L$ .

$$R_L = \frac{1}{b C_0}$$

- اذا كان  $R_L > 1$  فان شروط الامتزاز منفصلة.
- اذا كان  $R_L > 1$  فان شروط الامتزاز غير منفصلة.
- اذا كان  $R_L = 1$  فان الامتزاز غير عكوس.

### I.2.5.5. نموذج فراندليش [5]:

في عام 1894، نشر فراندليش معادلة الإيزوتارم الذي يحمل اسمه، وهي معادلة تجريبية تستخدم الوصف الأنظمة غير المتجانسة. وتتميز بمعامل  $1/n$  للتغيرية معامل عدم تجانس، وتصف الامتزاز العكوس ولا تقتصر على تكوين الطبقة الأحادية. يمكن وصفه بالمعادلة التالية وهو الشكل الأكثر استخداما.

$$\ln q_e = \ln k + n \ln C_e$$

وذلك بإدخال اللوغاريتم على المعادلة التالية:

$$q_e = k + n C_e$$

حيث:

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

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

$k$ : ثابت فراندليش (L/mg)

$n$ : كثافة الامتزاز، وتكون بشكل عام بين 0 و 1، وإذا كان  $n=1$ ، يكون الإيزوتارم خطيا.

### I.3.5.5. نموذج تمكين: [27]

يمكن استخدام نموذج تمكين 1940 ويأخذ بعين الاعتبار تأثير حرارة الامتزاز التي تنخفض خطيا مع زيادة تغطية السطح:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e)$$

حيث:

$T$ : درجة الحرارة (K).

$R$ : ثابت الغازات (8.314 J/mol.k).

$b_T$ : ثابت تمكين.

$A$ : ثابت الاتزان.

## 6.I منهجية سطح الاستجابة: (Response Surface Methodology – RSM)

### 1.6.I.1. التعريف والهدف:

منهجية سطح الاستجابة (RSM) هي مجموعة من التقنيات الرياضية والإحصائية المفيدة لبناء النماذج وتحليل المشاكل التي تتأثر فيها الاستجابة (النتيجة) بعدة متغيرات، ويكون الهدف هو تحسين هذه الاستجابة [28]، تُستخدم هذه المنهجية لتقييم التأثيرات النسبية لعدة عوامل وتفاعلاتها المتبادلة، وتحديد الظروف التشغيلية المثلى بأقل عدد ممكن من التجارب، مما يوفر الوقت والجهد والتكلفة مقارنة بالطرق التقليدية (تغيير عامل واحد في كل مرة). [29]

### 2.6.I.2. تصميم بوكس-بينكن Box-Behnken Design:

يعتبر تصميم "بوكس-بينكن" أحد أشهر تصاميم سطح الاستجابة، وهو تصميم غير عملي يتطلب عدداً أقل من التجارب مقارنة بالتصاميم الأخرى مثل التصميم المركزي المركب. في هذا التصميم، تكون نقاط المعالجة عند منتصف حواف "المكعب" وفي مركزه، ولا يحتوي على نقاط عند الرؤوس (مما يجعله مناسباً لتجنب الظروف القاسية عند الحدود القصوى للعوامل) [30] يُستخدم هذا التصميم عادة عندما يكون هناك أكثر من عاملين، ويهدف إلى ملاءمة نموذج تربيعي.

### 3.6.I.3. النموذج الرياضي:

للتنبؤ بالاستجابة المثلى وتحليل النتائج، يتم عادة استخدام معادلة متعددة الحدود من الدرجة الثانية لربط العلاقة بين المتغيرات المستقلة والاستجابة، وتأخذ الشكل العام التالي: [28]

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1, j \neq i}^k \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon$$

حيث:

- $y$ : الإستجابة المتوقعة (مثلاً: نسبة إزالة الصبغة).
- $\beta_i$ : المعاملات الخطية (تأثير العامل لوحده).
- $\beta_{ii}$ : المعاملات التربيعية (تأثير العامل المربع).
- $\beta_{ij}$ : معاملات التفاعل (تأثير تفاعل عاملين معاً).
- $\epsilon$ : الخطأ العشوائي.

#### 4.6.I التحليل الإحصائي:

للتأكد من دقة النموذج وموثوقيته، يتم استخدام تحليل التباين (Analysis of Variance – ANOVA). يتم الحكم على جودة النموذج من خلال عدة مؤشرات إحصائية أهمها: [31]

- قيمة **P-value**: يجب أن تكون أقل من 0.05 ليكون النموذج ذا دلالة إحصائية.
- معامل التحديد ( $R_2$ ): كلما اقترب من 1، دَل ذلك على تطابق قوي بين النتائج العملية والنظرية.
- عدم التوافق: يجب أن يكون غير دال إحصائياً لضمان أن النموذج يمثل البيانات بشكل جيد.

## قائمة المراجع:

1. بالحسن ازدهار وكاكي سعيدة، مردود تنقية مياه ملوثة لمحطتين بمنطقة تقرت. 2016، مذكرة ماستر. جامعة قاصدي مرباح ورقلة.
2. قانون رقم 10-03 مؤرخ في 19 يوليو 2003. يتعلق بحماية البيئة في إطار التنمية المستدامة، الجريدة الرسمية. 2003.
3. سيد عبد النبي محمد التلوث البيئي وباء العصر. 2019، وكالة الصحافة العربية الجيزة جمهورية العربية مصر.
4. العابد ابراهيم، معالجة مياه الصرف الصحي لمنطقة تقرت بواسطة نباتات منقية محلية ص 3-4 2015 دكتوراه. جامعة قاصدي مرباح ورقلة.
5. سرحاني مصطفى والشيخ أحمد، دراسة فعالية المركبات النانوية القائمة من المعادن الطينية في إزالة الأصباغ من محاليلها المائية: مراجعة للامتزاز والبيات (2010-2020). 2021، مذكرة ماستر. جامعة قاصدي مرباح ورقلة.
6. بوحداء صفاء وبن دادي عفاف، امتزاز صبغة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية: مقارنة بين فعالية طين الإليت-كاولنيت والسيليلوز البلوري متناهي الصغر كمواد مازة. 2020، مذكرة ماستر. جامعة قاصدي مرباح ورقلة.
8. ناصري ابتسام وحماة إيمان، امتزاز صبغة البلورة البنفسجية من محاليلها المائية بواسطة أطيان الإليت بطريقة الدفعات والعمود. 2019، مذكرة ماستر. جامعة قاصدي مرباح ورقلة.
9. شنوف نور الهدى وبوهريرة نعيمة، دراسة امتزاز صبغة الميثيل البرتقالي من محاليلها المائية باستعمال طين الإليت بطريقة العمود والدفعات. 2019، مذكرة ماستر. جامعة قاصدي مرباح ورقلة.
10. رحومه إسماعيل وتامة خليفة، امتزاز صبغة النسيج (البيزايرين الزرقاء) من محاليلها المائية بواسطة طين الإليت - كاولين الطبيعي. 2020، مذكرة ماستر. جامعة قاصدي مرباح ورقلة.
24. محمد بن علي العتيبي، تحديد الجرعات الفعلية من الفحم النشط في معالجة حالات التسمم الدوائي الحاد (رسالة ماجستير)، جامعة نايف العربية للعلوم الأمنية الرياض 2013، ص 13-15.
7. Cherrak, H. and e.I. Chikhmour, Elimination d'un colorant d'un rejets industriel par un compositionné" Argile modifiée/Polymère". 2019, université ibn khaldoun-tiaret.
11. Cecilia, J., et al., *Synthesis, characterization, uses and applications of porous clays heterostructures: a review*. The Chemical Record, 2018. **18**(7-8): p. 1085-1104.
12. Konan, K.L., *Interaction entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium*. 203-226 2006, Limoges.
13. Lian Lili, L.L., G.L. (2009). Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. Journal of hazardous materials, 161(1), 126-131.

14. Belbachir, I., *Modification de la Bentonite de Maghnia et application dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds*. ppge 772-797 2018, Université de Tlemcen–Abou Bekr Belkaid.
15. Dai, J.C. and J.T. Huang, *Surface modification of clays and clay–rubber composite*. Applied clay science, 1999. **15**(1-2): p. 51-65.
16. An, J. H., & Dultz, S. (2007). Adsorption of tannic acid on chitosan–montmorillonite as a function of pH and surface charge properties. Applied Clay Science, 36(4), 256-264.
17. Steudel, A., et al., *Alteration of swelling clay minerals by acid activation*. Applied Clay Science, 2009. **44**(1-2): p. 105-115.
18. Bergaya, F. and G. Lagaly, *Handbook of clay science*. Vol. 5. 2013: Newnes.
19. Sennour, R., et al., *Removal of the persistent pollutant chlorobenzene by adsorption onto activated montmorillonite*. Applied Clay Science, 2009. **43**(3-4): p. 503-506.
20. Koyuncu, H., *Adsorption kinetics of 3-hydroxybenzaldehyde on native and activated bentonite*. Applied Clay Science, 2008. **38**(3-4): p. 279-287.
21. Doulia, D., et al., *Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **340**(2): p. 131-141.
22. Zhou, J., et al., *Hydrothermal synthesis of analcime from construction waste bricks and its adsorption mechanism for Pb<sup>2+</sup>*. Water, Air, & Soil Pollution, 2024. **235**(3): p. 186.
23. Atya, J., *elimination de la pollution orgnique des eaux usees de la region d'el oued a l'aide de materiaux a base d'argile* diplom de Doctorat. Universite Kasdi Merbah Ouargla 2018 ppge -19) (28-24 ,21.
25. Mebarki, B., *Etude des transferts de chaleur et de masse dans une machine frigorifique à adsorption solaire*. Doctorat en Sciences en Génie Climatique, Option: Génie Climatique, Université des Frères Mentouri Constantine, 2017. **1**: p. 51.
26. Chouchane, Toufik, *Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques*. Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2009, p24.
27. Yazı, H., *Study and improvement of the adsorbent capacity of a natural and activated local clay for the removal of methylene blue dye: influential parameters and choice of optimal conditions*. ppge 18 , 2025, Université Kasdi Merbah Ouargla.
28. Montgomery, D.C., *Design and analysis of experiments*. 2017: John wiley & sons.
29. Bezerra, M.A., et al., *Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry*. Talanta, 2008. **76**(5): p. 965-977.

30. Ferreira, S.C., et al., *Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods*. Analytica chimica acta, 2007. **597**(2): p. 179-186.
31. Myers, R.H., D.C. Montgomery, and C.M. Anderson-Cook, *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments* 14. 2016: John Wiley & Sons.

# الفصل الثاني:

## المواد والطرق

### ملخص الفصل:

تم في هذا الفصل تقديم وصف دقيق وشامل لكافة المراحل التجريبية والمنهجية المتبعة في الدراسة. فمن خلال ضبط خطوات التنشيط الكيميائي-الحراري للطين، وتحديد معايير تجارب الامتزاز بنظام الدفعات (Batch mode)، تم وضع أرضية صلبة للانتقال إلى مرحلة القياس والتحليل. إن الدقة في اختيار المتغيرات وتصميم مصفوفة التجارب وفق منهجية سطح الاستجابة (RSM) ستسمح لنا في الفصل الموالي بعرض النتائج المحصل عليها ومناقشتها علمياً، للوقوف على مدى كفاءة طين الأنالسيم المنشط في معالجة المياه الملوثة.

تمهيد:

يعتبر الجانب التجريبي الركيزة الأساسية التي يقوم عليها هذا البحث، حيث يمثل الجسر الرابط بين المفاهيم النظرية والنتائج التطبيقية. يهدف هذا الفصل إلى تقديم وصف شامل للمواد الكيميائية والوسائل التقنية والمنهجيات المتبعة في إنجاز مختلف مراحل الدراسة. سنقوم من خلاله بتوضيح مراحل تحضير المادة المازة وبروتوكول عملية الامتزاز، بالإضافة إلى استعراض الأدوات الإحصائية والتقنيات التحليلية المستخدمة، لضمان دقة ومصداقية النتائج المحصل عليها.

1.II. المواد والأدوات والأجهزة المستعملة:

1.1.II. المواد الكيميائية: تم استعمال مجموعة من المواد الكيميائية خلال هذه الدراسة لأغراض مختلفة، شملت تحضير المادة المازة، وضبط قيمة الأس الهيدروجيني (pH)، وتحضير المحاليل اللازمة لإجراء تجارب الامتزاز. يوضح الجدول التالي، المواد الكيميائية المستعملة، بالإضافة إلى الدور الذي تؤديه في التجربة.

الجدول (1.II): المواد الكيميائية المستعملة والغرض منها

المادة الكيميائية	الصيغة	الدور في التجربة
الطين الطبيعي	-	المادة الأولية
هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	يستخدم للتنشيط + لرفع pH
حمض الهيدروكلوريك	HCl	يستخدم لخفض pH
صبغة الميثيلين الأزرق	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S	الملوث المستهدف
الماء المقطر	H <sub>2</sub> O	لتحضير المحاليل وغسل الطين

2.1.II. الأدوات الزجاجية والمخبرية: استُخدمت مجموعة من الأدوات الزجاجية والمخبرية لإجراء مختلف مراحل العمل التجريبي، بدءاً من تحضير المحاليل وضبط قيم الأس الهيدروجيني (pH)، وصولاً إلى خلط العينات وإجراء عمليات الامتزاز والطررد المركزي. يبين الجدول (II.2) الأدوات المخبرية المستعملة وأسمائها العلمية واستخداماتها في التجربة.

الجدول (2.II): الأدوات المخبرية المستخدمة

الأداة	الاسم العلمي	الاستخدام في التجربة
بيشر	Beaker	تستخدم في خلط الطين مع NaOH، وإجراء تجارب الامتزاز مختلفة السعة
حوجلة معيارية	Volumetric Flask	لتحضير المحلول الأم للصبغة بدقة.
مخبار مدرج	Graduated Cylinder	لقياس حجوم الماء المقطر والمحاليل بدقة متوسطة.
ماصة	Pipette	لسحب كميات دقيقة جداً من الحمض أو القاعدة لضبط الـ pH
زجاجية ساعة	Watch Glass	أطباق زجاجية صغيرة توضع فيها المادة عند الوزن فوق الميزان.
أنبوب الطرد المركزي	Centrifuge Tube	أنابيب بلاستيكية توضع فيها العينة لتدخل جهاز الطرد المركزي.
قضيب مغناطيسي	Magnetic Stir Bar	يستخدم لخلط السوائل والمحاليل بشكل متجانس ومستمر

**II.1.3. أجهزة التحليل:** تم الاعتماد على مجموعة من الأجهزة المخبرية وأجهزة التحليل لإنجاز مختلف مراحل الدراسة، وذلك من أجل تحضير العينات، وضبط شروط التجربة، وقياس الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد المدروسة. فيما يلي عرض للأجهزة المستخدمة، وطرازها أو الشركة المصنعة لها، بالإضافة إلى الغرض من استعمال كل جهاز.

الجهاز: مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجي (UV-Vis Spectrophotometer)

الطراز/ الشركة: Agilent Technologies

الغرض منه: قياس تركيز الصبغة المتبقي (الإمتصاصية)



الجهاز: مطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

الطراز/ الشركة: Agilent

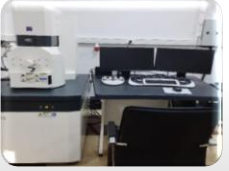
الغرض منه: تحديد المجموعات الوظيفية والروابط الكيميائية



الجهاز: المجهر الإلكتروني الماسح (SEM/EDX)

الطراز/ الشركة: Zeiss Smart EDX

الغرض منه: تصوير سطح الطين ومعرفة تركيبه العنصري



الجهاز: هزاز حراري (Thermal Shaker)

الطراز/ الشركة: IKA KS 1000

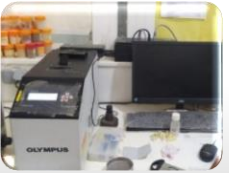
الغرض منه: خلط العينات وضبط الحرارة أثناء الإمتزاز



الجهاز: محلل حيود الأشعة السينية (XRD) المكتبي.

الطراز/ الشركة: BTX III/Olympus

الغرض منه: تحليل البنية البورية وتحديد هوية المادة.



الشكل (II.1): الأجهزة المستخدمة وطرازها والغرض منها

**II.2. موقع العينة ومعالجتها:**

**II.2.1. موقع العينة:**

تم جمع طين الأنالسيم من منطقة حاسي القارة التابعة لولاية المنيعنة جنوب الجزائر، والواقعة تقريبًا بين دائرتي عرض 30° و 31° شمالًا وخطي طول 2° و 3° شرقًا. تحد ولاية المنيعنة ولاية غرداية شمالًا، وولاية عين صالح جنوبًا، وولاية ورقلة شرقًا، وولايتي البيض وتيميمون غربًا.



الشكل (2. II): موقع أخذ العينة

## 2.2. II. تحضير العينة ومعالجتها :

### 1.2.2. II. الطين الطبيعي: للحصول على الطين الطبيعي النقي والجهاز لعملية التنشيط والامتزاز، خضعت عينات الصخور

الطينية لسلسلة من المعالجات الفيزيائية والكيميائية الدقيقة وفقاً للبروتوكول التالي:  
أ-التجزئة الفيزيائية الأولية:

تم غمر صخور الطين الطبيعي في الماء وتركها لتتحلل كلياً لمدة  $h$  . بعد ذلك، تم تدوير المادة عبر خراطيش ترشيح من البولي بروبيلين لاحتجاز الجزيئات التي يقل حجمها عن  $5 \mu m$ . تم تجفيف المادة المتحصلة عليها في الفرن عند درجة حرارة  $105^\circ C$  لمدة  $24 h$ ، ثم غربلتها للحصول على مسحوق ناعم.

### ب-التنقية الكيميائية وفصل الجزيئات:

لإزالة الشوائب المرافقة للطين الطبيعي وعزله بدقة، تم اتباع الخطوات التالية:

1. إزالة المواد العضوية: تم غسل الطين باستخدام  $ml$  من محلول بيروكسيد الهيدروجين  $H_2O_2$  بتركيز % عند درجة حرارة  $^\circ C$  .

2. تفكيك الكربونات: أُضيف محلول منظم بحجم  $80 ml$  ودرجة حموضة  $pH=$  يتكون من  $g$  من خلاصات الصوديوم  $CH_3COONa$  و  $ml$  من حمض الخل  $CH_3COOH$  .

3. الفصل الحبيبي الدقيق: للحصول على الجزيئات التي يقل قطرها عن  $\mu m$  تم استخدام أنبوب مدرج وإضافة  $ml$  من هيكساميتافوسفات الصوديوم  $(NaPO_3)_6$  كعامل مشتت.

4. الترسيب: تُرك الخليط ليستقر لمدة  $h$  و  $min$  ، وبعدها تم جمع الطبقة العائمة عند عمق  $cm$  .

5. الغسل النهائي: خضعت العينات المجمعة لعدة عمليات غسل بالماء المقطر للتخلص من الكواشف، ثم فصلت باستخدام جهاز الطرد المركزي وجُففت لثُحفظ كـ "طين طبيعي" جاهز لعمليات التنشيط. [1]

## 2.2.2. II. تنشيط الطين:

تم تنشيط الطين قاعدياً عند تراكيز مختلفة  $M$  و  $M$  .

- أ- تحضير محاليل التنشيط والخلط: تم تحضير محاليل NaOH بتركيزي M و M عن طريق إذابة g و g من هيدروكسيد الصوديوم الصلب (على التوالي) في حوجلات عيارية سعة ml من الماء المقطر، تم بعدها تم أخذ g من مسحوق الطين الخام ومزجها مع ml من محلول التنشيط في بيشر.
- ب- المعالجة الحرارية: وُضعت الخلائط فوق سخان مسطح مزود بمحرك مغناطيسي عند درجة حرارة °C لمدة h مع الرج المستمر لضمان التفاعل التام بين الطين والقاعدة.
- ت- الغسل والترسيب: بعد انقضاء مدة التنشيط، عُمرت العينات بالماء المقطر وأُخضعت لعملية غسل متكررة باستخدام جهاز الطرد المركزي. استمرت عملية الغسل حتى إزالة بقايا NaOH وبلوغ الرقم الهيدروجيني لماء الغسيل درجة التعادل (pH≈7) وثابتة.
- ث- التجفيف والسحق: نُقلت العينات إلى زجاجات ساعة ووُضعت في فرن التجفيف عند درجة حرارة °C لمدة 24h للحصول على كتلة جافة بعيداً عن الرطوبة في الأخير، يطحن الطين المنشط باستخدام هاون للحصول على مسحوق ناعم، ويحفظ في علب محكمة الإغلاق. [3,2]
- اعتمدت طريقة التنشيط القاعدي في هذه الدراسة على المنهجية الموصوفة في اعمال علمية سابقة مع بعض التعديلات لتناسب طبيعة الطين المحلي. حيث تم خلط الطين مع محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز محددة، وتوفير التسخين والتحريك اللازمين. تلي ذلك عملية فصل وغسل متكرر بالماء المقطر حتى تعديل الرقم الهيدروجيني pH≈ ثم التجفيف والسحق. [1]



الشكل (3.II): مخطط توضيحي لمراحل التنشيط الكيميائي-الحراري لطين الأنالسيم بواسطة هيدروكسيد الصوديوم

(NaOH)

### 3.II. تحضير محاليل صبغة الميثيلين الأزرق:

حموضته بإضافة لإجراء تجارب الامتزاز، تم تحضير محاليل العمل لصبغة الميثيلين الأزرق (MB) بتركيز أولي ثابت mg/L لتغطية متطلبات التصميم التجريبي الذي يشمل قيماً مختلفة للرقم الهيدروجيني، تم تحضير 3 لترات من المحلول مقسمة كالتالي:

• اللتر الأول (وسط حامضي pH=): تم ضبط درجة حموضته بإضافة قطرات من محلول حمض الهيدروكلوريك HCl

- اللتر الثاني (وسط متعادل pH=): تُرك على حالته الطبيعية دون إضافات.
- اللتر الثالث (وسط قاعدي pH=): تم ضبط درجة حموضته قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH.



الشكل (4.II): محاليل صبغة أزرق الميثيلين



الشكل (5.II): مرحلة التلامس بين طين الأنالسيم المنشط ومحلول صبغة أزرق الميثيلين عند قيم pH مختلفة



الشكل (6.II): التدرج اللوني للمحاليل المتبقية بعد عملية الامتزاز يوضح التباين في كفاءة إزالة الصبغة باختلاف الظروف

التجريبية (كتلة الطين، زمن التلامس، ودرجة الحرارة بالإضافة إلى التركيز).

**II.4. دراسة خصائص الطين:**

معرفة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لطين الأنالسيم، ومراقبة التغيرات البنيوية والسطحية الناتجة عن التنشيط القاعدي بـ NaOH وعملية امتزاز الصبغة، تم الاعتماد على التقنيات التحليلية التالية:

**II.4.1. حيود الأشعة السينية (X-ray Diffraction – XRD):**

استُخدمت هذه التقنية لتحديد الطبيعة المعدنية للطين ومعرفة بنيته البلورية، ورصد أي تغير في الشبكة البلورية بعد التنشيط. أُجري التحليل باستخدام جهاز (BTX III Benchtop XRD Analyzer) مزود بمصدر أشعة من النحاس (Cu)، حيث تم مسح العينات في مجال زاوي يتراوح بين  $0^\circ$  و  $30^\circ$ .

**II.4.2. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (Fourier Transform Infrared – FTIR):**

تسمح هذه التقنية بتحديد المجموعات الوظيفية والروابط الكيميائية المتواجدة على سطح الطين، مما يساعد في تفسير آلية ارتباط الصبغة بالسطح. تم القياس باستخدام جهاز (FT-IR spectrophotometer) بالاعتماد على تقنية تشكيل أقراص بروميد البوتاسيوم.

**II.4.3. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM / EDX):**

لدراسة التغيرات في مورفولوجيا السطح (Surface Morphology) ومسامية الطين قبل وبعد التنشيط الكيميائي، تم استخدام المجهر الإلكتروني الماسح (Zeiss EVO 15)، الجهاز مزود بوحدة تشتت الطاقة للأشعة السينية (EDX) للقيام بالتحليل العنصري وتحديد نسب العناصر المكونة للطين مثل (Si, Al, Na.).

**II.5. طرق العمل:**

لتحقيق أقصى كفاءة في إزالة الصبغة وتحديد الظروف التشغيلية المثلى، تم تطبيق منهجية سطح الاستجابة (RSM) باستخدام تصميم (BBD) Box-Behnken Design عبر برنامج (Design-Expert (Ver. 13):



الشكل (II.7): واجهة برنامج (Design-Expert (Ver. 13)







الشكل (8.II): البروتوكول التجريبي المتبع في تجارب الامتزاز (Batch Mode) لصبغة أزرق الميثيلين على الطين المنشط

### II.2.2.5. الحسابات:

تم تحويل قيم الامتصاصية إلى تراكيز  $C_e$  بالاعتماد على معادلة منحنى المعايرة (Calibration Curve) الذي تم رسمه مسبقاً. ولتقييم كفاءة العملية، تم حساب نسبة إزالة الصبغة  $R\%$  وسعة الامتزاز عند التوازن  $Q_e$  باستخدام المعادلات التالية:

[5]

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \bullet \quad \text{نسبة الإزالة:}$$

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad \bullet \quad \text{سعة الامتزاز [6]:}$$

### II.3.5. تأثير درجة الحرارة: [7]

شملت هذه الدراسة أيضاً تحديد المعاملات الترموديناميكية متمثلة في  $\Delta S$ ،  $\Delta G$ ،  $\Delta H$  عند الاتزان، حيث يتم حساب

قيمة باستخدام المنحنى الترموديناميكي: [8]

$$\Delta H^\circ = -(a \times R)$$

حيث ان:

$a$  : الميل المستقيم

$R$  : ثابت الغازات  $(\frac{J}{mol.k})$  8.314

$$\Delta S^\circ = b \times R$$

حيث ان:

$b$  : نقطة تقاطع مع محور الترتيب .

$R$  : ثابت الغازات  $(\frac{J}{mol.k})$  8.314 .

$$\Delta G^\circ = -R \times T \times \ln(K_d)$$

$R$  : ثابت الغازات  $(J/(mol.k))$  8.314 .

$T$  : درجة حرارة  $K$  .

$K_d$  : ثابت التوزيع  $(L/g)$  .

#### 4.5.II. ايزوتارم الامتزاز:

تضمنت هذه الدراسة تطبيق كل من الخواص الحركية من شبه الرتبة الأولى وشبه الرتبة الثانية على بيانات الامتزاز، كما تمت مقارنة ثلاثة نماذج الإيزوتارم الامتزاز وهي Freundlich، Langmuir و Temkin [9].

## قائمة المراجع:

1. yazi, H., *Study and improvement of the adsorbent capacity of a natural and activated local clay for the removal of methylene blue dye: influential parameters and choice of optimal conditions*. 2025, Doctoral Thesis. Université Kasdi Merbah Ouargla.
2. Bianchi, G., et al ., *Design and analysis of a sliding vane pump for waste heat to power conversion systems using organic fluids*. Applied Thermal Engineering, 2017. **124**: p. 1038-1048.
3. Shwan, D.M. and B.K. Aziz, *Enhancing zinc (II) removal from Sulaymaniyah industrial zone sewage using novel adsorbents: a comprehensive study of natural clay, acid/base activated clay, and titanium pillared clay: insights into kinetics and thermodynamics*. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2023. **136**(4): p. 2223-2242.
4. Shafique, M .,et al., *Formulation development of lipid polymer hybrid nanoparticles of doxorubicin and its in-vitro, in-vivo and computational evaluation*. Frontiers in Pharmacology, 2023. **14**: p. 1025013.
2. Crini, G. and H.N. Peindy, *Adsorption of CI Basic Blue 9 on cyclodextrin-based material containing carboxylic groups*. Dyes and Pigments, 2006. **70**(3): p. 204-211.
4. Ho, Y.-S. and G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process biochemistry, 1999. **34**(5): p. 451-465.
7. Smith, J.M., *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 1950, ACS Publications.
8. Langmuir, I., *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. Journal of the American Chemical society, 1918. **40**(9): p. 1361-1403.
9. بالحبيب فراح و قمو رويده، دراسة حركية وإيزوترام امتزاز الملوثات العضوية باستعمال الشيتوزان المعدل. 2025، مذكرة ماستر. جامعة قاصدي مرباح ورقلة.

# الفصل الثالث:

## النتائج ومناقشتها

### ملخص الفصل:

أثبتت النتائج المعروضة في هذا الفصل نجاح عملية التنشيط القاعدي لطين الأنالسيم، حيث أكدت تقنيات التوصيف، FTIR, SEM XRD، حدوث تغيرات هيكلية وزيادة في المجموعات الوظيفية السطحية الفعالة. من خلال تطبيق منهجية سطح الاستجابة (RSM)، تم تحديد الظروف التشغيلية المثلى التي ضمنت تحقيق كفاءة إزالة ممتازة لصبغة الميثيلين الأزرق فاقت %.

أظهرت الدراسات الميكانيكية أن عملية الامتزاز فيزيائية وتتبع نموذج الرتبة الثانية وتتوافق بشكل مثالي مع ايزوترام بسعة قصوى قدرت بـ mg/g. كما أكدت المعاملات الترموديناميكية أن العملية و . وفي الختام، بين تحليل آلية الامتزاز المقترحة أن كفاءة الطين تعتمد على تكامل قوى التجاذب الكهروستاتيكي، التبادل الشاردي، والروابط الهيدروجينية، مما يؤكد فعالية الطين المنشط قاعدياً كمادة مازة منخفضة التكلفة وعالية الكفاءة لمعالجة مياه الصرف الصناعي.

### الفصل الثالث: النتائج ومناقشتها

تمهيد:

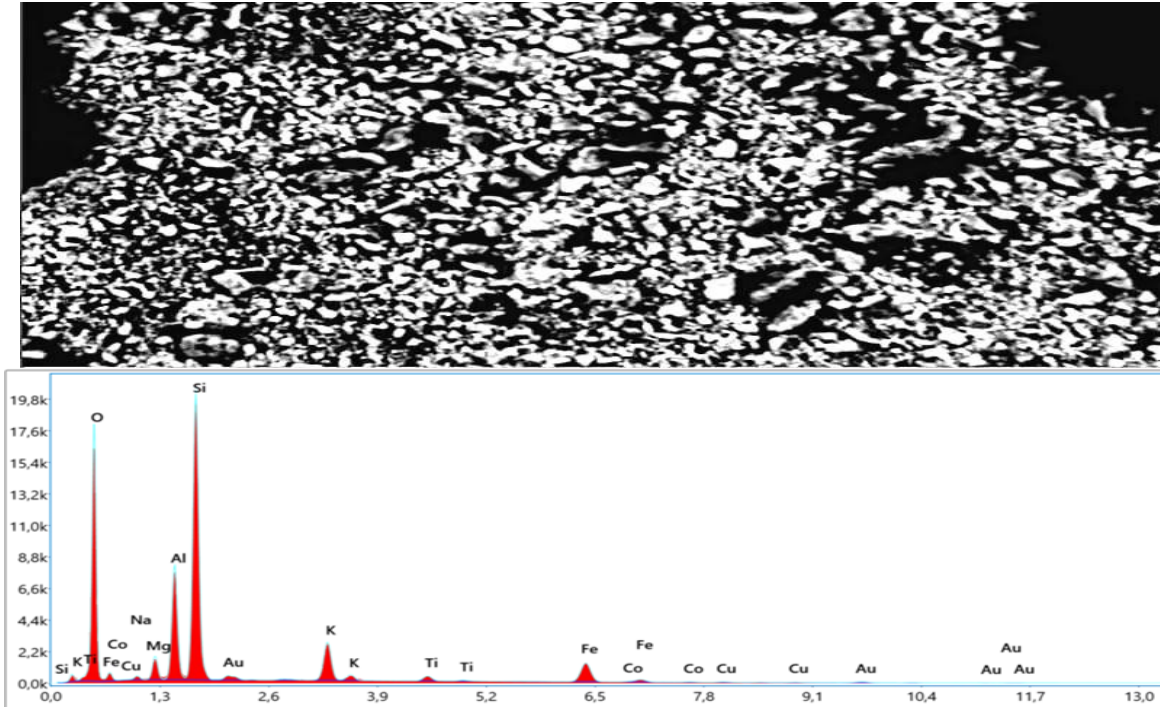
يُخصّص هذا الفصل لعرض وتحليل النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها خلال مختلف مراحل هذه الدراسة، ومناقشتها بالاستناد إلى المفاهيم العلمية والدراسات السابقة. ينقسم هذا الفصل إلى ثلاثة محاور رئيسية؛ يركز المحور الأول على توصيف المادة المازة (طين الأنالسيم) قبل وبعد التنشيط القاعدي بواسطة (NaOH) لتأكيد التغيرات البنيوية والمورفولوجية. بينما يتناول المحور الثاني دراسة كفاءة إزالة صبغة الميثيلين الأزرق (MB) وتحسين شروط التشغيل باستخدام منهجية سطح الاستجابة (RSM) وفق تصميم (Box-Behnken) وأخيراً، يُعنى المحور الثالث بالدراسة الميكانيكية للتفاعل من خلال تطبيق نماذج حركية الامتزاز، ايزوتارم التفاعل، والديناميكا الحرارية لفهم طبيعة ارتباط الصبغة بسطح الطين.

### 1.III. توصيف الطين:

#### 1.1.III. تحليل الطين بالمجهر الإلكتروني الماسح SEM/EDX [1]:

##### 1.1.1.III. عينة الطين المنشطة ب NaOH بتركيز M :

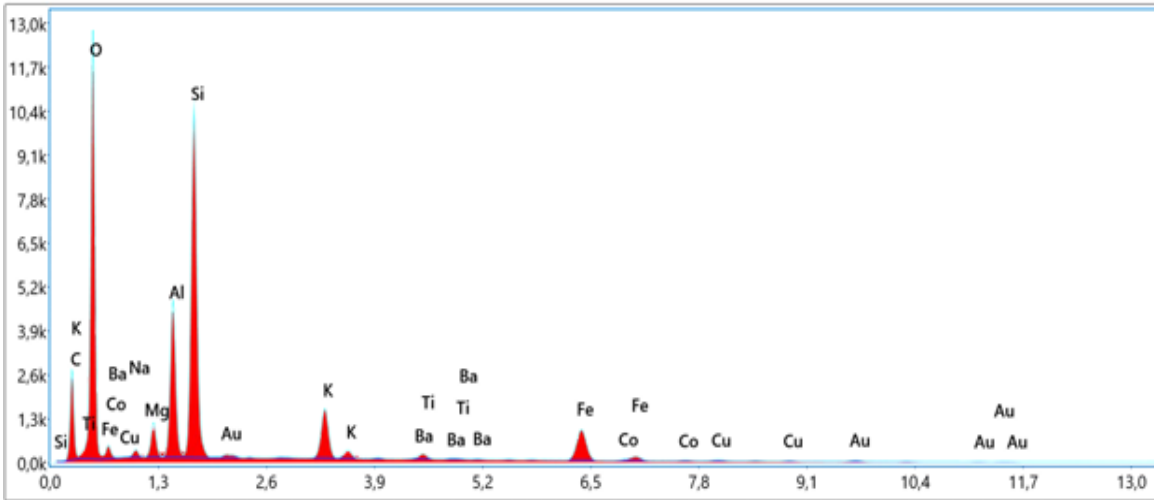
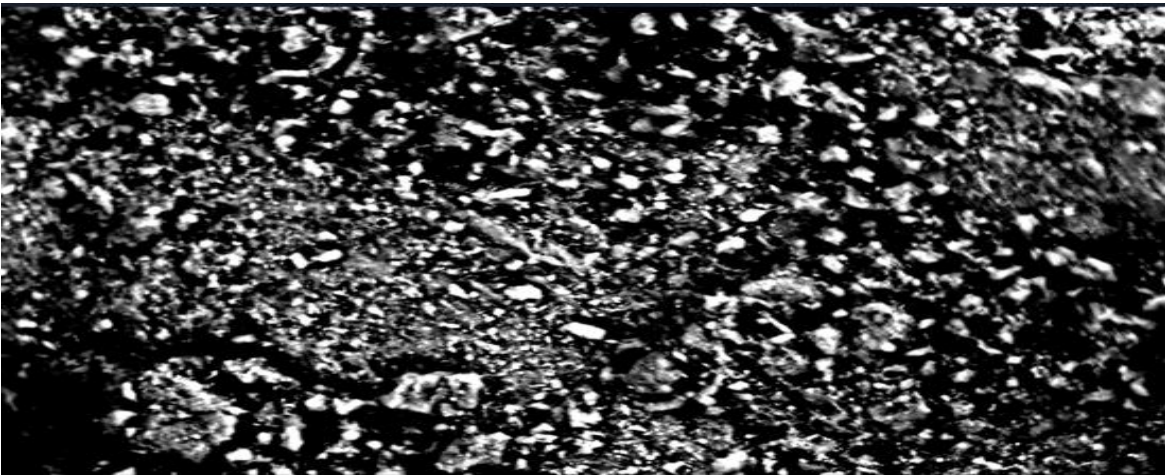
يوضح الشكل (1.III) شكل سطح الطين المنشط، ويمكن وصفه بأنه سطح خشن وغير مستوٍ مع وجود تشققات ومسامات واضحة على طول السطح. يشير طيف EDX إلى وجود العناصر O، Si، Al، Na، K، Fe، Ti. ظهور قمة الصوديوم (Na) يعد دليلاً على نجاح عملية التنشيط بالقاعدة وتثبيت أيونات الصوديوم على سطح الطين.



الشكل (1.III): صورة الطين الطبيعي المنشط بـ: NaOH بتركيز M بالمجهر الإلكتروني الماسح (MEB) متنوعة بأطياف الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX).

### 2.1.1.III. عينة الطين المنشطة بـ NaOH بتركيز M :

يوضح الشكل (2.III) تضاريس سطح الطين عند زيادة التركيز التنشيط، حيث نلاحظ وجود فجوات ومسامات أكثر عمقاً ووضوحاً مقارنة بالتركيز السابق. يؤكد طيف EDX استمرارية وجود العناصر الهيكلية (O, Si, Al) مع ظهور قمم لعنصر الباريوم (Ba) وتثبيت نسبة أكبر من أيونات الصوديوم (Na)، مما يساهم في زيادة خشونة السطح وتحسين كفاءة الامتزاز. وما يظهر من خلال التفاصيل السالفة الذكر فانه من الطبيعي ان يتوقع مرود إزالة جيد باستخدام تركيز M مقارنة بـ M وهذا من خلال قيم قمم العناصر الهيكلية المرتفعة في تركيز القاعدة الأصغر (M).



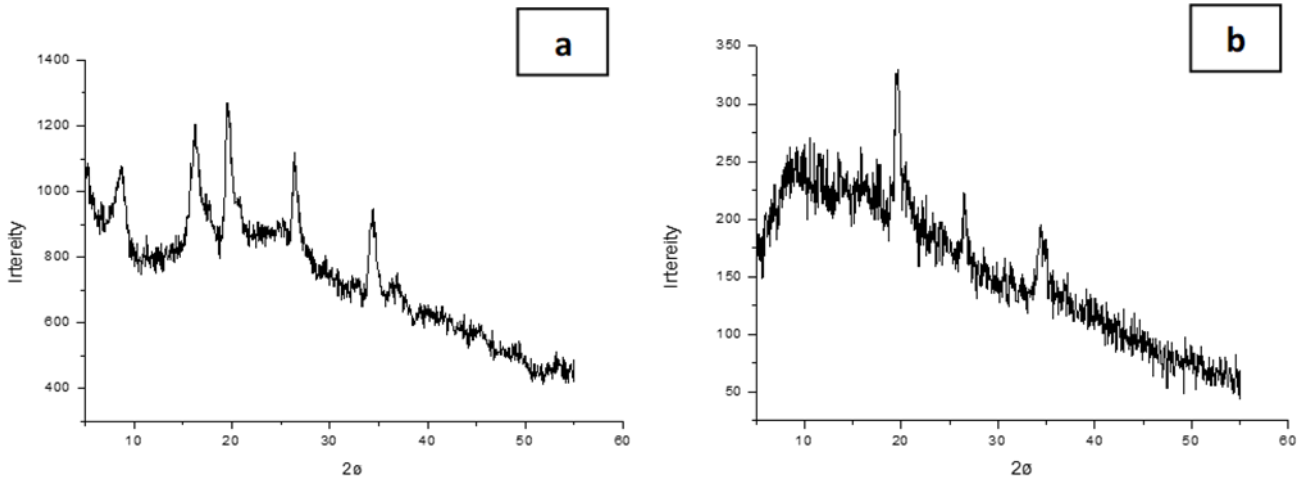
الشكل (2.III): صورة الطين الطبيعي المنشط بـ NaOH بتركيز M بالمجهر الإلكتروني الماسح (MEB) متبوعة بأطياف الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX).

### III.1.2. تحليل الطين بتقنية حيود الأشعة السينية (XRD): [2]

يوضح الشكل (3.III) نتائج الأشعة السينية (XRD) لعينة الطين قبل وبعد التنشيط. بالنسبة للطين الطبيعي (a)، نلاحظ وجود قمم حادة وواضحة عند الزوايا: °، °، °، °، التي تتوافق مع قمم الأنالسيم مع انزياح بسيط مع وجود اثار طفيفة لمركبات أخرى كالكوارتز، بالإضافة الى ان قمم الحيود تلك دلالة على البنية البلورية للطين مما يوحي بان جزيئات الطين مرتبة بنمط متكرر وهو ما يميز المواد البلورية.

أما بعد التنشيط بـ NaOH بتركيز M (b)، فنلاحظ انخفاضاً ملحوظاً في شدة هذه القمم مع ظهور "تحذب" عريض في بداية المنحنى مع بقاء قمة حيود واضحة ووحيدة في حدود °، مما يشير إلى دور القاعدة في تنقية العينة من المركبات الأخرى وازدادت فعالية الأنالسيم كونه أساس التركيب رغم تراجع درجة التبلور نتيجة التفاعل الذي أثر بشكل ملحوظ على تركيبة الطين.

من جهة أخرى، تشير أطياف التحليل العنصري (EDX) إلى العناصر الكيميائية المكونة للطين مثل Si، Al، Fe، Ti، وهي تؤكد الطبيعة المعدنية لعينة الأنالسيم المدروسة.



الشكل (3.III): أطياف حيود الأشعة السينية (XRD) لطين الأنالسيم الطبيعي (a) والمنشط بـ NaOH بتركيز

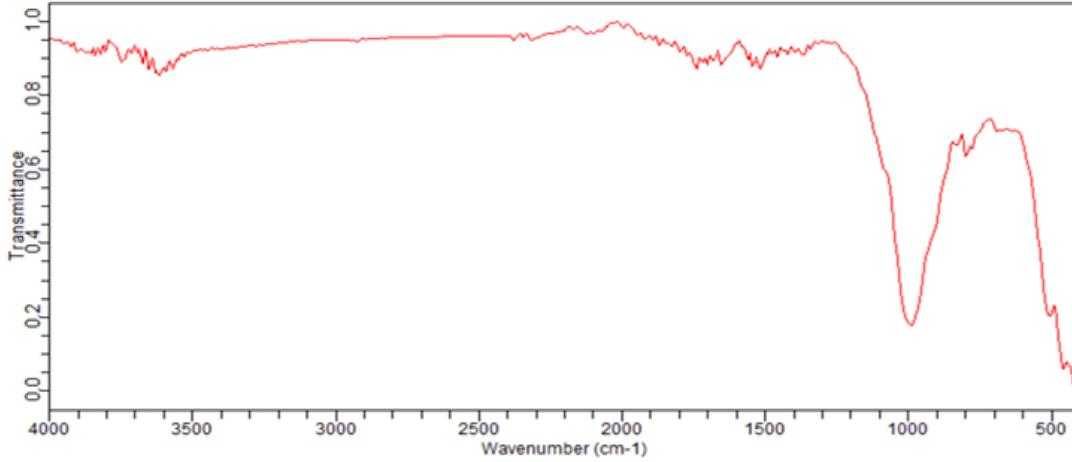
M (b). [2]

### III.1.3. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR): [1]

#### III.1.3.1. الطين المنشط بتركيز M بمحلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH:

أظهر الطيف الاهتزازي لطين الأنالسيم المنشط بـ M احتفاظ المادة ببيكلها الأساسي، حيث تبرز حزمة امتصاص عريضة عند  $(\text{cm}^{-1})$  تعود لروابط الهيدروكسيل ( $\text{OH}^-$ )، وحزمة عند  $(\text{cm}^{-1})$  تعود لجزيء الماء، في حين تمثل

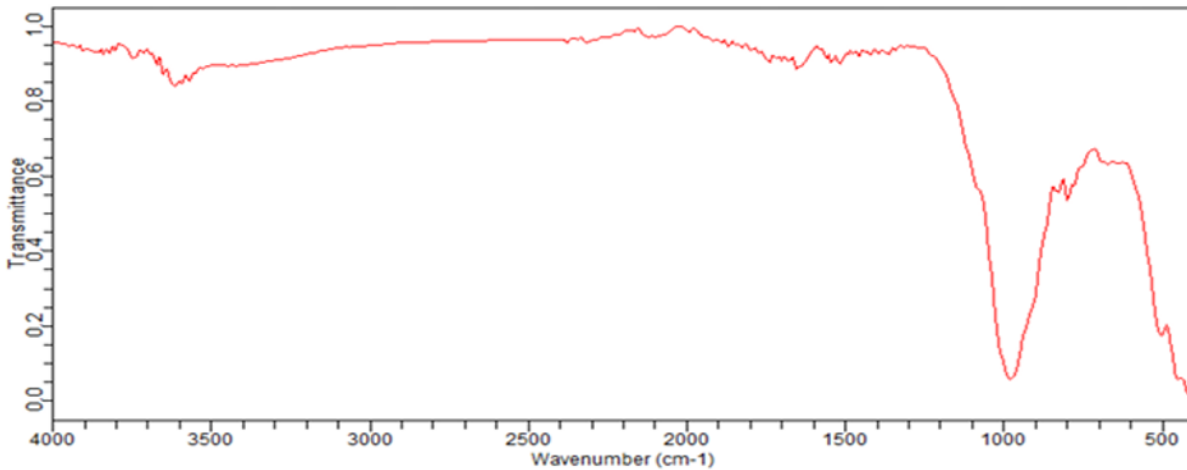
- القمة الرئيسية القوية عند ( $\text{cm}^{-1}$ ) اهتزاز روابط  $\text{Si-O-Si}$ ، بينما تشير الحزم في الترددات المنخفضة ( $\text{cm}^{-1}$ ) إلى اهتزازات الانحناء لروابط  $\text{Al-O-Si}$  و  $\text{Al-O-Al}$



الشكل (4.III): طيف الأشعة تحت الحمراء للطين المنشط بتركيز **M**.

### III.3.1.2. الطين المنشط بتركيز **M** بمحلول هيدروكسيد الصوديوم **NaOH**:

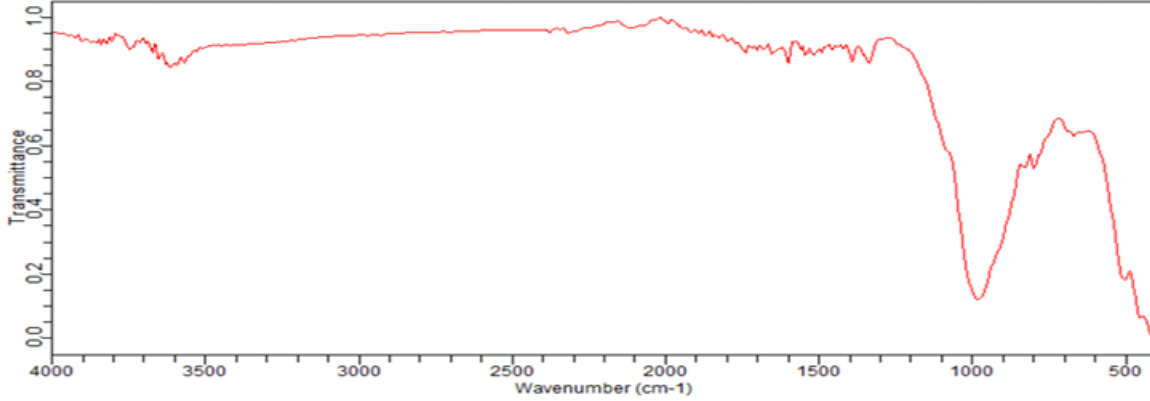
- يوضح الطيف تشابهاً في النمط العام مع العينة السابقة، لكن مع ملاحظة اتساع واضح في حزمة السيليكا المركزية ( $\text{cm}^{-1}$ ) ( هذا التغير يشير إلى حدوث هجوم قاعدي أقوى أدى إلى تفكك جزئي في البنية وزيادة المحتوى غير المتبلور (Amorphous)، مما يساهم في خلق سطح مسامي غني بالمجموعات الوظيفية النشطة



الشكل (5.III): طيف الأشعة تحت الحمراء للطين المنشط بتركيز **M**.

### III.3.1.3. الطين بعد الإمتزاز بصبغة الميثيلين الأزرق:

يؤكد الطيف بقاء الهيكل البنيوي للطين مستقراً بعد عملية الامتزاز. نلاحظ حدوث تغيرات طفيفة في شدة ومواقع بعض الحزم خاصة في منطقة Si-O ومجموعات (OH)، مما يدل على حدوث ارتباط وتجاذب كهروستاتيكي بين جزيئات صبغة أزرق الميثيلين والمجموعات الوظيفية النشطة المتواجدة على سطح الطين المنشط.



الشكل (III.6): طيف الأشعة تحت الحمراء للطين بعد عملية الإمتزاز مع صبغة الميثيلين الأزرق.

### 2.III. نمذجة وتحسين منهجية سطح الاستجابة (RSM Optimization): [3]

بعد تأكيد التغيرات البنوية الإيجابية التي أحدثتها التنشيط القاعدي على طين الأنالسيم، تم الانتقال لتقييم كفاءة هذه المادة المازة في إزالة صبغة الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية. ونظراً لتعدد العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز (كتلة الطين، تركيز التنشيط، درجة الحموضة pH، زمن التلامس، ودرجة الحرارة)، تم الاعتماد على منهجية سطح الاستجابة تصميم (BBD) Box-Behnken تهدف هذه المنهجية إلى دراسة التأثيرات الفردية والتفاعلات المشتركة بين هذه المتغيرات بشكل إحصائي دقيق، وصولاً إلى تحديد الظروف المثلى " التي تحقق أعلى نسبة إزالة للصبغة والتي تمثلت في:

$$pH = \quad , T = \quad C^{\circ} , Time = \quad min , A-C = \quad M , m = \quad g$$

#### 1.2.III. نمذجة استجابة السطح (RSM):

في هذا العمل تم اعتماد منهجية سطح الاستجابة RSM لتخطيط وتنظيم تجارب الامتزاز، باستخدام تصميم BBD نظراً لفعاليتها في تقليل عدد التجارب دون المساس بجودة النتائج. تمت دراسة تأثير خمسة متغيرات مستقلة وذلك بإجراء تجربة بعد إجراء التجارب وتسجيل نتائجها، وُجد أن أعلى مردود لإزالة صبغة أزرق الميثيلين تحقق في التجربة رقم بقيمة % تم استخدام تحليل التباين (ANOVA) والذي رمز للعوامل كالتالي A : كتلة الطين، B: تركيز التنشيط القاعدي (NaOH)، C: Ph المحلول، D زمن التلامس و E درجة الحرارة، وذلك لبناء نموذج رياضي يصف العلاقة بين هذه المتغيرات

والاستجابة لتقييم معنوية (دلالة) العوامل وتأثيرها الإحصائي، حيث كانت قيمة  $p$ - وقيمة  $f$ - للنموذج أقل من و على الترتيب، وهذا يدل على أنه ذو دلالة إحصائية عالية. وُجد أن هناك احتمالاً ضئيلاً جداً يقل عن % فقط لتكون قيمة  $f$ - الكبيرة ناتجة عن خطأ تجريبي.

وقد تم اعتبار كل المتغيرات والتفاعلات الثنائية ذات قيمة  $p$ - أقل من ، وهي  $A, D, AB, AE$  و  $A^2$  ذات دلالة إحصائية، وبأنها المتغيرات الأكثر تأثيراً على سعة الامتزاز، مما سمح بتحديد الشروط المثلى للعملية، ومن ثم صيغت المعادلة التي توضح العلاقة بين المتغيرات المدروسة والاستجابة:

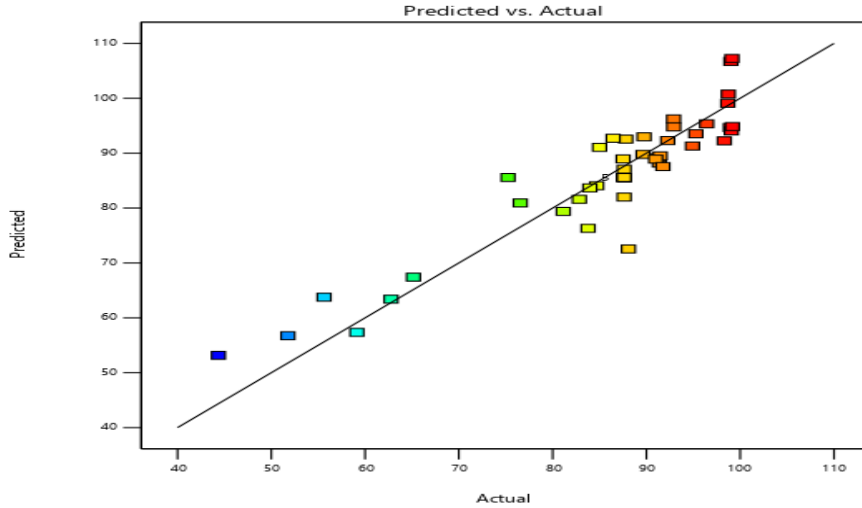
$$MB\ removal(\%) = A + D - AB + AE - A^2.$$

الجدول(1.III): تحليل تباين (ANOVA) لإزالة صبغة الميثيلين الأزرق.

الملاحظة	قيمة-p	قيمة-F	متوسط المربعات	درجة الحرية Df	مجموع المربعات	المصدر (Source)
						نموذج (Model)
						A-الكتلة
						B-تركيز التنشيط
						C-pH المحلول
						D-الزمن
						E-درجة الحرارة
						AB
						AC
						AD
						AE
						BC
						BD
						BE
						CD
						CE
						DE
						$A^2$
						$B^2$
						$C^2$
						$D^2$
						$E^2$
						المتبقي (Residual)
						عدم ملائمة النموذج (Lack of Fit)

						الخطأ التجريبي (Pure Error)
						المجموع الكلي (Cor Total)

للتحقق من مدى دقة وصلاحيّة النموذج الرياضي المستخرج من تصميم (Box-Behnken - BBD) ، تم رسم مخطط تقييمي يوضح العلاقة وتوزيع النقاط بين القيم التجريبية الفعلية (Actual) والقيم المتوقعة نظرياً (Predicted) لنسبة إزالة صبغة الميثيلين الأزرق، كما هو موضح في الشكل التالي.



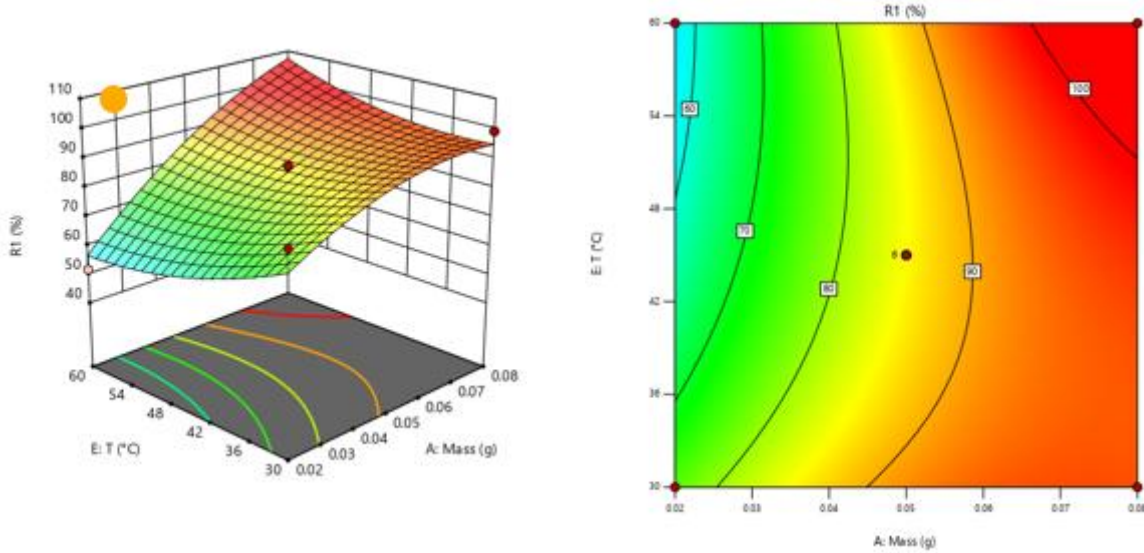
الشكل (7.III): مخطط يوضح العلاقة بين القيم التجريبية والقيم المتوقعة لنسبة إزالة صبغة الميثيلين الأزرق.

يظهر المخطط البياني الشكل (7.III) توزيع جميع نقاط البيانات بشكل متجانس ومتقارب جداً على طول الخط المستقيم القطري (خط التطابق المثالي). هذا الاصطفاف الوثيق وغياب التشوش العشوائي للنقاط يدل على وجود ارتباط قوي جداً وتوافق ممتاز بين النتائج التي تم الحصول عليها عملياً في المختبر، وتلك التي تنبأ بها النموذج الرياضي. تؤكد هذه النتيجة، إلى جانب تدرج الاستجابات من القيم الدنيا إلى القيم القصوى (ممثلة بتدرج الألوان)، على الموثوقية العالية والدقة الكبيرة للنموذج الإحصائي المقترح، مما يجعله أداة فعالة وصالحة للتنبؤ بسلوك عملية الامتزاز وتحسين الظروف التشغيلية لطين الأنالسيم المنشط، وهذا ما يظهر من خلال معامل الارتباط الذي قدر بـ  $R^2 =$

### III.2.2. دراسة التفاعلات المهمة لإزالة صبغة أزرق الميثيلين: [4]

#### III.2.2.1. دراسة تأثير التفاعل بين كتلة المادة ودرجة الحرارة على إزالة أزرق الميثيلين:

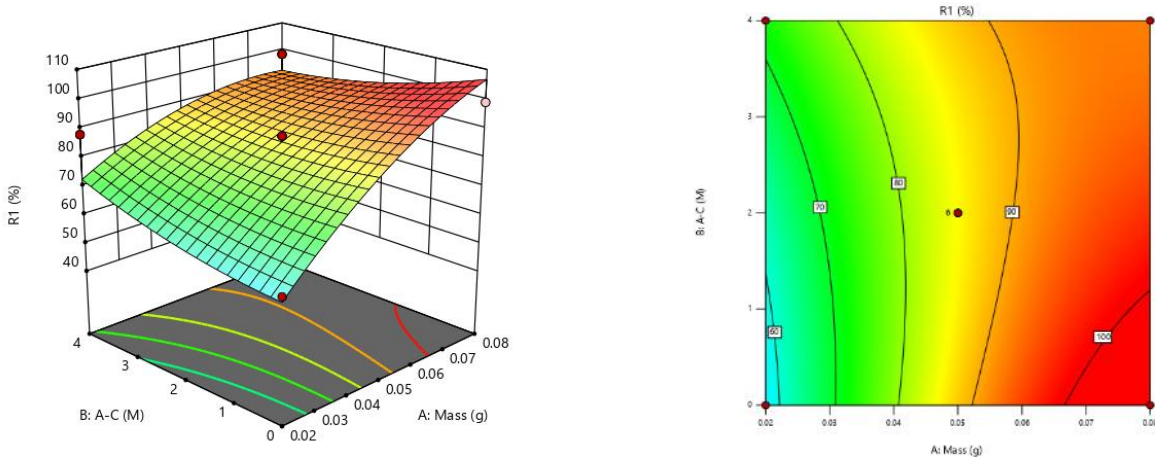
نلاحظ من خلال الشكل (8.III) أن كفاءة الإزالة تزداد بوضوح بزيادة كل من كتلة الطين (A) ودرجة الحرارة (E). تصل كفاءة الإزالة إلى أعلى مستوياتها (المنطقة الحمراء) عند زيادة درجة الحرارة إلى  $^{\circ}\text{C}$  مع أقصى كتلة (g). هذا الارتفاع يشير إلى أن عملية امتزاز أزرق الميثيلين على طين الأنالسيم المنشط هي عملية ماصة للحرارة (Endothermic) ظاهريا.



الشكل (8.III): المخطط ثلاثي الأبعاد (3D) والمخطط ثنائي الأبعاد يوضحان تأثير كتلة الطين (A) ودرجة الحرارة (E) على كفاءة إزالة أزرق الميثيلين.

### 2.2.2.III. دراسة تأثير التفاعل بين كتلة المادة وتركيز التنشيط القاعدي على إزالة أزرق الميثيلين:

نلاحظ من خلال الشكل (9.III) أن كفاءة الإزالة تزداد بوضوح بزيادة كل من كتلة الطين (A) وتركيز التنشيط القاعدي (B). وتصل كفاءة الإزالة إلى أعلى مستوياتها (المنطقة الحمراء) عند تلاقي أقصى كتلة للطين (g) مع أعلى تركيز للتنشيط. هذا الارتفاع الملحوظ يعود إلى الدور المزدوج لزيادة عدد المواقع النشطة المتوفرة بزيادة كمية المادة، مدعوماً بالتعديل البنوي الذي أحدثه NaOH بتركيزه العالي، والذي ساهم في زيادة مسامية السطح وقدرته على التبادل الأيوني، مما أدى في النهاية إلى تحقيق أقصى مردود إزالة لصبغة أزرق الميثيلين بنسبة % .

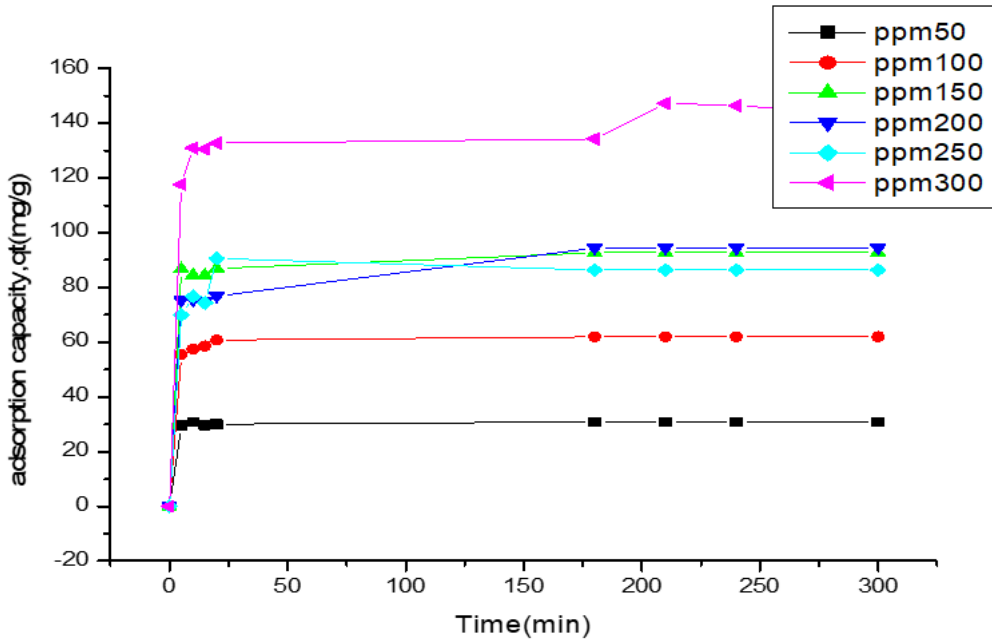


الشكل (9.III) المخطط ثلاثي الأبعاد (3D) والمخطط ثنائي الأبعاد يوضحان تأثير كتلة الطين (A) وتركيز التنشيط القاعدي (B) على كفاءة إزالة أزرق الميثيلين.

### 3.III. الدراسة الميكانيكية لعملية الإمتزاز:

#### 1.3.III. تأثير التركيز:

يُعد التركيز الابتدائي للملوث من أهم العوامل الحركية التي تؤثر بشكل مباشر على كفاءة عملية الامتزاز ومعدل انتقال الكتلة. في هذا الجزء، تم دراسة تأثير تباين التراكيز الابتدائية لصبغة الميثيلين الأزرق من إلى على سعة الامتزاز ونسبة الإزالة، وذلك بهدف تقييم قدرة تحمل المادة المازة تحت ظروف تلوث مختلفة وفهم طبيعة القوة الدافعة بين الطورين السائل والصلب.



الشكل (10.III): منحنى تغيرات كميات المادة الممتزة بدلالة الزمن.

يوضح الشكل (10.III) منحنيات تغيرات سعة الامتزاز  $q_t$  بدلالة الزمن، وذلك لتراكيز ابتدائية مختلفة من صبغة الميثيلين الأزرق تتراوح بين  $mg/L$  ( إلى ) على الطين المنشط قاعدياً. من خلال الشكل، نلاحظ بوضوح أن كمية الصبغة الممتزة تزداد بزيادة كل من الزمن والتركيز الابتدائي. في الدقائق الأولى من التلامس، يكون الامتزاز سريعاً جداً لجميع التراكيز، ويُعزى هذا الأداء الممتاز إلى توفر عدد كبير من المواقع الفعالة الشاغرة على سطح الطين. مع مرور الوقت، تبدأ سرعة الامتزاز بالتناقص التدريجي، ويرجع ذلك إلى تشبع هذه المواقع السطحية، مما يخلق تنافراً كهروستاتيكياً بين جزيئات الصبغة الممتزة وتلك المتبقية في المحلول، لتستقر العملية في النهاية وتصل إلى حالة التوازن. كما يُبين المنحنى أن سعة الامتزاز عند التوازن  $q_e$  تتناسب طردياً مع التركيز الابتدائي. حيث سُجلت أدنى سعة عند التركيز  $mg/L$  بحوالي  $mg/g$  بينما سُجلت أفضل سعة امتزاز عند التركيز الابتدائي العالي  $mg/L$ ، حيث بلغت القيمة القصوى لـ  $q_e$  حوالي  $mg/g$  تقريباً بعد مرور  $min$ .

تُفسر هذه النتيجة بأن زيادة التركيز الابتدائي تُشكل "قوة دافعة" كبيرة تتغلب على مقاومة انتقال الكتلة بين الطور السائل والصلب، مما يعزز من تصادم جزيئات الصبغة مع سطح الطين، ويؤكد الكفاءة العالية للطين المنشط في احتجاز كميات كبيرة من الملوثات العضوية حتى في التراكيز المرتفعة.

### 2.3.III. حركية الامتزاز: [5]

تُقدم دراسة حركية الامتزاز معلومات حول معدل سرعة التفاعل والزمن اللازم للوصول إلى حالة التوازن الديناميكي. لتحديد الميكانيكية المتحكممة في عملية احتجاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح الطين المنشط، تم إخضاع البيانات التجريبية لنموذجين حركيين شهيرين: نموذج الرتبة الأولى ونموذج الرتبة الثانية. التطابق مع أحد هذه النماذج سيكشف لنا ما إذا كان الامتزاز ذو طبيعة فيزيائية أم كيميائية.

الجدول (2.III): نتائج الدراسة الحركية للامتزاز.

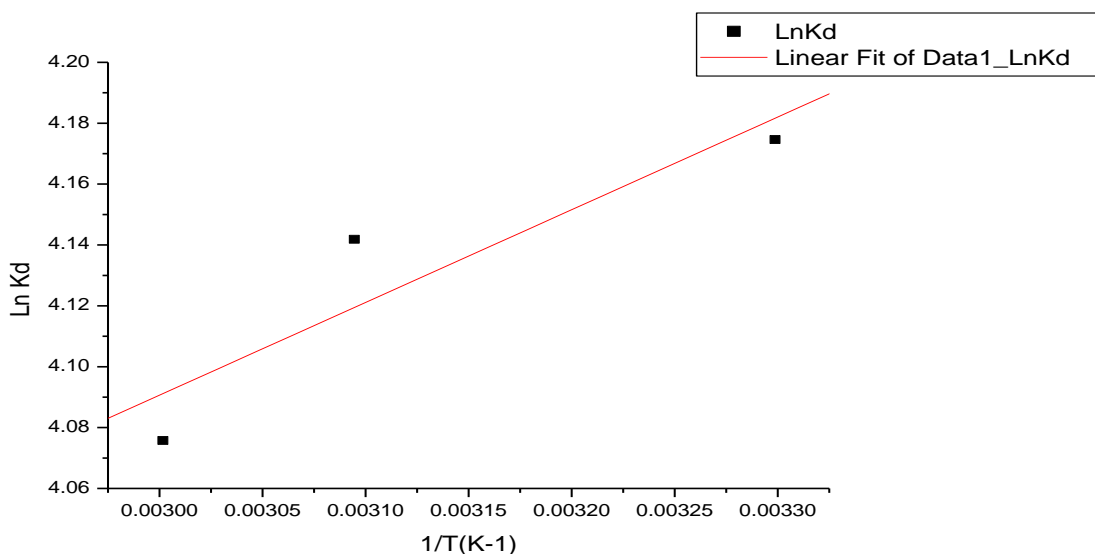
Concentration (mg/l)	$q_e$ exp (mg/g)	Pseudo first order			Pseudo second order		
		$q_e$ cal (mg/g)	$K_1$ (1/min)	$R^2$	$q_e$ cal (mg/g)	$K_2$ (g/mg*min)	$R^2$

أظهرت النتائج أن نموذج الرتبة الثانية هو الأكثر توافقاً مع البيانات التجريبية، حيث سجلت فيه أعلى قيمة المعامل التوافق وقد بلغت في كل التراكيز، ومعظم نتائجه أفضل مقارنة بنموذج الرتبة الأولى كما كانت القيم المحسوبة لـ  $q_e$ . من هذا النموذج قريبة جدا من القيم التجريبية  $q_{e\ exp}$  مما يعزز مصداقيته في وصف النظام، ويعني هذا أن الامتزاز يتم على مواقع متعددة، وأنه من الممكن أن التفاعلات الكيميائية تتحكم في عملية الامتزاز بين جزيئات الصبغة والمواقع الفعالة على سطح المادة الممتزة.

### III.3.3. تأثير درجة الحرارة الترموديناميك: [6]

تعتبر درجة الحرارة عاملاً فيزيائياً حاسماً يتحكم في سرعة انتشار جزيئات الصبغة وتفاعلها مع المواقع النشطة. من خلال دراسة تأثير درجات حرارة مختلفة نهدف إلى تقييم السلوك الديناميكي الحراري لعملية الامتزاز. حساب المعاملات الترموديناميكية، الطاقة الحرة  $\Delta G^\circ$ ، والانتالي  $\Delta H^\circ$  والانتروبي  $\Delta S^\circ$  ستسمح لنا بتحديد ما إذا كان التفاعل تلقائياً، وما إذا كانت طبيعة الامتزاز ماصة أو ناشرة للحرارة.

تم رسم منحنى تغيرات كمية الصبغة الممتزة بدلالة درجة الحرارة، حيث لاحظنا بأن كمية المادة الممتزة تتناقص كلما زادت درجة الحرارة. تم تحديد المعاملات الترموديناميكية لامتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على الطين المنشط انطلاقاً من المنحنى البياني الموضح في الشكل (III.11):



الشكل III.11: منحنى تغيرات  $\ln(K_d)$  بدلالة مقلوب درجة الحرارة.

سجلت النتائج في الجدول (III.3) أن قيم التغير في الطاقة الحرة  $\Delta G^\circ$  كانت سالبة عند جميع درجات الحرارة المدروسة، مما يشير إلى أن عملية امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على الطين المنشط هي عملية . كما يلاحظ أن التلقائية تزداد طردياً مع ارتفاع درجة الحرارة. من جهة أخرى، أشارت القيمة السالبة للانتالي  $\Delta H^\circ =$  kJ/mol إلى أن عملية الامتزاز هي عملية ، وأنها تصنف ضمن الامتزاز الفيزيائي نظراً لأن القيمة المطلقة لـ  $\Delta H^\circ$  أقل من KJ/mol . أما القيمة الموجبة

للأنثروبي  $\Delta S^\circ =$  kJ/mol. K فتدل على وجود زيادة في العشوائية والاضطراب عند السطح البيني (صلب/سائل) نتيجة تحرر جزيئات الماء الممتزة مسبقاً على السطح وإحلال جزيئات الصبغة مكانها.

الجدول (3.III): المعاملات الترموديناميكية لامتراز صبغة الميثيلين الأزرق على الطين المنشط

T (K)	Ln K <sub>d</sub>	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mol.k)

### 4.3.III. ايزوتارم الامتزاز: [7]

لتحديد السعة القصوى للامتزاز وفهم طبيعة التوزيع الجزيئي لصبغة الميثيلين الأزرق على سطح الطين المنشط، تمت مطابقة البيانات التجريبية مع ثلاثة نماذج رياضية شهيرة: نموذج لانغمير، نموذج فراندليش، ونموذج تمكين يوضح الجدول (4.III) المعاملات المستخرجة لكل نموذج خلال مقارنة قيم معامل الارتباط الخطي  $R^2$ .

الجدول (4.III): نتائج ايزوتارم الإمتزاز.

المعامل (الثابت)	القيمة المستخرجة	نموذج الإيزوتيرم
$Q_{max}$		لانغمير (Langmuir)
$a$		
$R^2$		
$K_f$		فراندليش (Freundlich)
$n$		
$R^2$		
$K_T$		تمكين (Temkin)
$B_T$		
$R^2$		

يتضح أن نموذج لانغمير [7] هو الأفضل تمثيلاً للبيانات التجريبية، حيث سجل أعلى تطابق بقيمة  $R^2 =$  هذا يشير إلى أن عملية الامتزاز تتم عبر تشكيل طبقة أحادية الجزيء على سطح الطين، حيث تكون جميع المواقع النشطة متجانسة ومتساوية في طاقة الامتزاز. بناءً على هذا النموذج، قُدرت السعة القصوى للامتزاز بـ  $Q_{max}$  بـ  $mg/g$  ، وهي قيمة ممتازة تؤكد الكفاءة العالية للطين المنشط كوسط ماز.

أما بالنسبة لنموذج فراندليش، ورغم أن معامل الارتباط كان ضعيفاً  $R^2 =$  مما يستبعد فرضية الامتزاز متعدد الطبقات إلا أن قيمة المعامل (n) بلغت وهي أكبر من 1 مما يدل علمياً على أن عملية امتزاز الصبغة على سطح الطين هي عملية مفضلة ومناسبة. تم تطبيق نموذج تمكين الذي يأخذ بعين الاعتبار التفاعلات بين المادة المازة والممتزة وحرارة الامتزاز. سجل النموذج معامل ارتباط قدره  $R^2 =$  وقيمة لثابت التفاعل  $J/mol$   $b_T =$  مما يشير إلى أن طاقة التفاعل تتناقص خطياً مع التغطية السطحية، ويدعم طبيعة التداخلات الفيزيوكيميائية السريعة بين الصبغة والطين.

#### 4.III. مقارنة سعة امتزاز طين الأنالسيم المنشط مع مواد مازة أخرى:

يُظهر الجدول (5.III) مقارنة بين سعة الامتزاز القصوى لطين الأنالسيم المنشط بـ NaOH المحسوبة في هذه الدراسة، مع مواد مازة أخرى لصبغة أزرق الميثيلين (MB) وردت في دراسات سابقة:

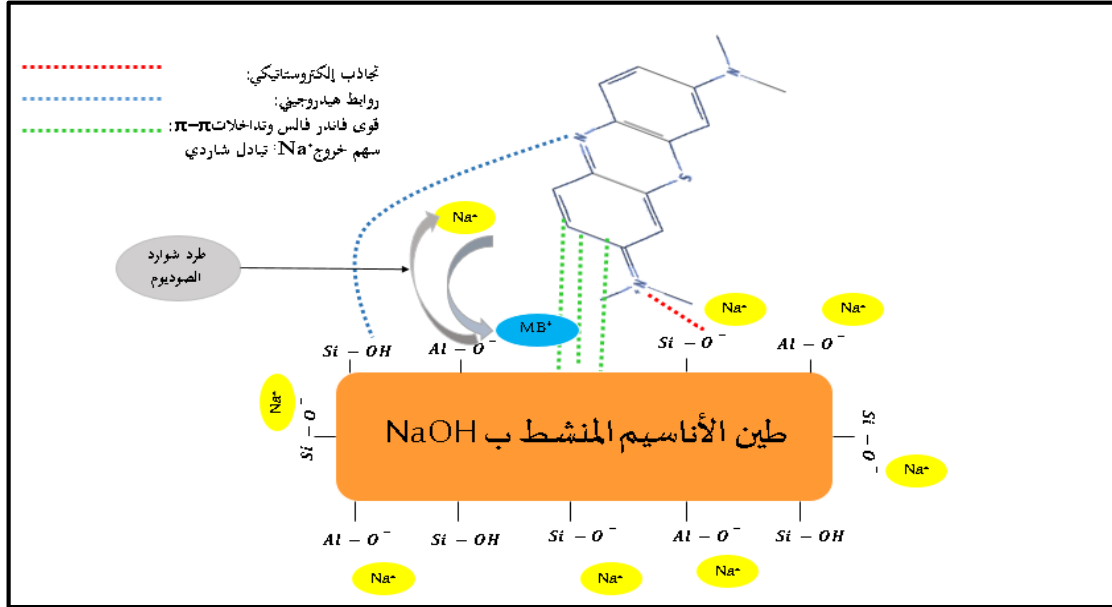
الجدول (5.III): مقارنة ساعات الامتزاز لمواد مازة مختلفة لصبغة أزرق الميثيلين.

المراجع	$Q_{max}(mg/g)$	المادة المازة (Adsorbents)
[3]	343.50	كربون منشط (قشور الأرز)
[3]	416.67	طين الأنالسيم المنشط بـ $HNO_3$
[3]	129.87	طين الأنالسيم المعالج بالشيتوزان
[8]	114.94	طين الكاولين الطبيعي
<b>الدراسة الحالية</b>		<b>طين الأنالسيم المنشط بـ NaOH</b>
[9]	51.02	الكاولين المعالج بالبلازما
[10]	36.00	الجبس (Gypsum)

من خلال النتائج الموضحة في الجدول (5.III) يتضح أن طين الأنالسيم المنشط قاعدياً (NaOH) يمتلك سعة امتزاز جيدة ومنافسة لعدة مواد مازة أخرى. ورغم أن الكربون المنشط وبعض المعادن الطينية المنشطة حمضياً أظهرت ساعات أعلى، إلا أن طين الأنالسيم المنشط بـ NaOH يتميز بتوفر مادته الأولية وبساطة طريقة تحضيره وانخفاض تكلفتها، مما يجعله مادة واعدة وفعالة في إزالة الصبغات الكاتيونية من المياه الملوثة.

#### 5.III. آلية الإمتزاز المقترحة:

من خلال المخطط التوضيحي (12.III)، يتضح أن عملية احتجاز وإزالة صبغة أزرق الميثيلين بواسطة طين الأنالسيم المنشط لا تعتمد على طريقة واحدة، بل تتم عبر أربع آليات متزامنة يمكن تبسيطها كما يلي:



الشكل (12.III): مخطط توضيحي لآليات امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح طين الأنالسيم المنشط قاعدياً.

1.5.III. التجاذب الكهروستاتيكي: وهو العامل الأساسي؛ حيث تنجذب جزيئات الصبغة ذات الشحنة الموجبة  $MB^+$  بقوة نحو المواقع سالبة الشحنة  $-Si-O^-$  و  $-Al-O^-$  التي تشكلت بكثافة على سطح الطين بعد عملية التنشيط بـ  $NaOH$ .

2.5.III. التبادل الشاردي: عندما تقترب جزيئات الصبغة من السطح، تقوم بإزاحة شوارد الصوديوم  $Na^+$  المرتبطة به وتحل محلها، مما يؤدي إلى طرد شوارد الصوديوم نحو المحلول.

3.5.III. الروابط الهيدروجينية: وتحدث نتيجة التجاذب بين ذرات النيتروجين الموجودة في هيكل الصبغة مع ذرات الهيدروجين التابعة لمجموعات السيليانول  $Si-OH$  المتبقية على سطح الطين.

4.5.III. قوى فاندر فالس وتداخلات  $\pi-\pi$ : وتتمثل في الالتصاق الفيزيائي للحلقات العطرية المسطحة لصبغة أزرق الميثيلين مع السطح المستوي لطبقات الطين.

بالتالي نخلص الى إن تضافر هذه الآليات الأربع هو الذي يفسر الكفاءة العالية لطين الأنالسيم المنشط في إزالة الصبغة وتطهير المياه.

## قائمة المراجع:

4. بالحبيب فراح وقمو رويذة، دراسة حركية وإيزوتارم امتزاز الملوثات العضوية باستعمال الشيتوزان المعدل. 2025، مذكرة ماستر. جامعة قاصدي مرباح ورقلة.
1. Madejová, J., *FTIR techniques in clay mineral studies*. Vibrational spectroscopy, 2003. **31**(1): p. 1-10.
  2. Jozefaciuk, G. and G. Bowanko, *Effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals*. Clays and Clay minerals, 2002. **50**(6): p. 771-783.
  3. Yazı, H., Study and improvement of the adsorbent capacity of a natural and activated local clay for the removal of methylene blue dye: influential parameters and choice of optimal conditions. 2025, Doctorat Thesis. Université Kasdi Merbah Ouargla.
  5. Ho, Y.-S. and G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process biochemistry, 1999. **34**(5): p. 451-465.
  6. Liu, Y. and Y.-J. Liu, *Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics*. Separation and purification technology, 2008. **61**(3): p. 229-242.
  7. Foo, K.Y. and B.H. Hameed, *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*. Chemical engineering journal, 2010. **156**(1): p. 2-10.
  8. Bahemmi, S., et al., *Activating illite kaolinite clay with CTAB for adsorbing methylene blue: isotherms, kinetics, and thermodynamics studies*. Tuijin Jishu/J Propuls Technol, 2023. **44**: p. 812-829.
  9. Yavuz, Ö. and C. Saka, *Surface modification with cold plasma application on kaolin and its effects on the adsorption of methylene blue*. Applied Clay Science, 2013. **85**: p. 96-102.
  10. Rauf, M.A., et al., *Removal of methylene blue from aqueous solution by using gypsum as a low cost adsorbent*. World Acad. Sci. Eng. Technol, 2009. **31**: p. 604-609.

# الخلاصة العامة

## الخلاصة العامة:

تُوجت هذه الدراسة بتثمين وتطوير طين "الأنالسيم" الطبيعي المستخرج من منطقة المنبعا، وذلك من خلال تحويله إلى مادة مازة ذات كفاءة عالية عبر عملية التنشيط الكيميائي-الحراري. لقد سمح هذا العمل البحثي، الذي اعتمد على المزاوجة بين التوصيف البنيوي والاستمثال الإحصائي والدراسة الميكانيكية، بالوصول إلى النتائج الجوهرية التالية:

### أولاً: من حيث توصيف المادة المازة المطورة:

أثبتت نتائج التحليل المجهرى (SEM) والتحليل العنصري (EDX) أن التنشيط بالقاعدة (NaOH) بتركيزي  $M$  و  $M$  قد أحدثت تغيراً جذرياً في مورفولوجيا السطح، حيث تحول من شكل حبيبي متراس إلى سطح خشن غني بالمسامات والتشققات، مع نجاح عملية تثبيت أيونات الصوديوم. كما أكدت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) حدوث "تفكك بنيوي جزئي" للروابط وتحول جزء من المادة إلى طور غير متبلور (Amorphous phase)، وهو ما ساهم بشكل مباشر في زيادة عدد المواقع النشطة المتاحة لعملية الامتزاز.

### ثانياً: من حيث تحسين ظروف العملية باستخدام منهجية سطح الاستجابة (RSM):

من خلال تطبيق منهجية سطح الاستجابة (RSM) وفق تصميم (Box-Behnken)، تم استخلاص النموذج الرياضي الذي يحكم عملية إزالة أزرق الميثيلين بدلالة خمسة متغيرات أساسية. وقد أظهرت المخططات ثلاثية الأبعاد (3D) وجود تفاعلات معقدة ومهمة بين المتغيرات، حيث تبين أن كفاءة الإزالة تبلغ ذروتها بنسبة % عند توفر الشروط المثلى التالية: كتلة طين قدرها  $g$  ، تركيز تنشيط  $M$  ، درجة حرارة  $^{\circ}C$  ، ورقم هيدروجيني ، خلال زمن تلامس قدره  $min$ .

### ثالثاً: من حيث الدراسة الميكانيكية والديناميكية:

كشفت الدراسة الحركية أن عملية الامتزاز تتم بسرعة عالية في الدقائق الأولى وتخضع لنموذج الرتبة الثانية، مما يشير إلى وجود مواقع امتزاز متنوعة. وبدراسة الإيزوترامات، وُجد أن نموذج لانغمير (Langmuir) هو الأكثر دقة في وصف العملية بمعامل ارتباط  $R^2=$

مما يثبت أن الامتزاز أحادي الطبقة وسعة الامتزاز القصوى المحسوبة بلغت  $mg/g$  أما الدراسة الترموديناميكية، فقد أكدت من خلال قيم الطاقة الحرة والأنتالبي أن التفاعل تلقائي، ناشر للحرارة، وذو طبيعة فيزيائية يسهل معها استرجاع المادة.

ختاماً، إن هذا البحث يقدم طين الأنالسيم المنشط كبديل تقني واقتصادي واعد للمواد المازة التجارية الباهظة، حيث أظهر قدرة استثنائية على تطهير المياه من الأصباغ الكاتيونية مع الحفاظ على الاستدامة البيئية.

### التوصيات والآفاق المستقبلية:

الوصول إلى هذه النتائج المشجعة، يفتح آفاقاً جديدة لهذا البحث والتي يمكن تلخيصها فيما يلي:

- توسيع مجال التطبيق: تجربة كفاءة الطين المطور في إزالة ملوثات أخرى كالمركبات الفينولية والمعادن الثقيلة (الرصاص، الكروم) لملاحظة مدى انتقائية السطح.

- دراسة قابلية التجديد: إجراء تجارب إزالة الامتزاز (Desorption) لتقييم إمكانية إعادة استخدام المادة المازة لعدة دورات متتالية، مما يعزز الجدوى الاقتصادية للمشروع.
- الانتقال للتطبيق الصناعي: دراسة أداء المادة في أعمدة الترشيح ذات التدفق المستمر، وهو النظام الأكثر قرباً للتطبيقات الحقيقية في محطات التصفية.
- التطوير النانوي: محاولة إنتاج مواد هجينة دقيقة من خلال دمج طين الأنالسيم مع الجسيمات المغناطيسية (أكسيد الحديد) لتسهيل عملية فصل المادة المازة باستخدام حقل مغناطيسي خارجي، أو تغليفها بمركبات الألجينات الطبيعية لتحويلها إلى حبيبات سهلة الاستخدام والترشيح.
- الدراسة الاقتصادية: إجراء تحليل مالي شامل يربط بين تكلفة التنشيط القاعدي والمردود الصناعي لتطهير كميات ضخمة من مياه الصرف.

الملحق

الملحق رقم (01): صور لبعض الأجهزة المستعملة:

الجهاز: جهاز الطرد المركزي (Centrifuge).

الطراز/ الشركة: NUVE.

الغرض منه: فصل الطين عن المحلول بعد التجربة .



الجهاز: ميزان الكتروني دقيق.

الطراز/ الشركة: OHAUS.

الغرض منه: وزن العينات والمواد الكيميائية .



الجهاز: جهاز قياس الحموضة (pH-meter).

الطراز/ الشركة: OHAUS.

الغرض منه: ضبط  $pH$  للمحاليل.



الجهاز: فرن التجفيف.

الطراز الشركة: Infitek.

الغرض منه: يستخدم لتجفيف والمعالجة الحرارية للعينات.



الملخص

تتناول هذه الدراسة إزالة صبغة أزرق الميثيلين (MB) من المحاليل المائية باستخدام طين الأنالسيم (Analcime) المنشط قاعدياً بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH). تم توصيف العينات باستخدام تقنياً: XRD، FTIR، وSEM-EDX، حيث أظهرت النتائج تحولاً في بنية الطين نحو الطور غير المتبلور وزيادة في مسامية السطح وتثبيت أيونات الصوديوم. تم استمثال ظروف الامتزاز باستخدام منهجية سطح الاستجابة (RSM) وتصميم (Box-Behnken) بدلالة خمسة متغيرات تجريبية.

أظهرت النتائج أن الظروف المثلى للإزالة تحققت عند قيم: كتلة الطين: **g**، تركيز التنشيط القاعدي: **M**، درجة الحرارة: **°C**، الرقم الهيدروجيني: **pH=**، وزمن التلامس: **min**، حيث بلغت كفاءة الإزالة أقصى قيمة لها بنسبة **%**. أثبتت الدراسة الحركية توافقاً ممتازاً مع نموذج "الرتبة الثانية، بينما خضع الامتزاز لإيزوتارم "لانغمير" بسعة امتزاز قصوى بلغت **mg/g** مع معامل ارتباط **R<sup>2</sup>=**.

من خلال العوامل الترموديناميكية، تبين أن العملية تلقائية وذات طبيعة فيزيائية. تؤكد هذه الدراسة الفعالية العالية لطين الأنالسيم المنشط كبديل اقتصادي وفعال في معالجة المياه الملوثة بالأصبغ الكاتيونية.

**الكلمات المفتاحية:** الأنالسيم، التنشيط القاعدي (NaOH)، أزرق الميثيلين، الامتزاز، تصميم Box-Behnken.

**Abstract:**

This study focuses on the removal of Methylene Blue (MB) dye from aqueous solutions using Analcime clay activated with sodium hydroxide (NaOH). The samples were characterized using XRD, FTIR, and SEM-EDX techniques, which revealed a structural shift towards an amorphous phase, an increase in surface porosity, and the successful anchoring of sodium ions. Adsorption conditions were optimized using Response Surface Methodology (RSM) based on a Box-Behnken design involving five experimental variables.

The results indicated that the optimal removal conditions were achieved at: **clay mass: g**, **NaOH activation concentration: M**, **temperature: °C**, **pH: and contact time: min**, where the removal efficiency reached **%**. The kinetic study showed excellent agreement with the pseudo-second-order model, while the adsorption process followed the Langmuir isotherm with a maximum adsorption capacity of **mg/g** and a correlation coefficient **R<sup>2</sup>=**

Thermodynamic parameters indicated that the process is spontaneous and physical in nature. These findings confirm the high effectiveness of activated Analcime clay as an economical and efficient alternative for treating wastewater contaminated with cationic dyes.

**Keywords:** Analcime, NaOH activation, Methylene Blue, Adsorption, Box-Behnken design.