

الجمهورية الجزائرية

الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

المدرسة العليا لأساتذة التعليم التكنولوجي - سكيكدة -



مذكرة التخرج لنيل شهادة أستاذ التعليم الثانوي

بعنوان :

معالجة عينات من مياه البحر الملوثة بأصبغة أخضر الملائيت باستخدام تقنية الأكسدة
المتقدمة صوتو فوتو فنتون

من إعداد:

- زروتي حسام
- مرحوم إبراهيم
- بن عثمان بن يوسف

أعضاء لجنة المناقشة:

- الدكتور(ة) : خريف نصر الدين عبد المالك
- الدكتور(ة) : بولمش حكيم
- الدكتور(ة) : علوي أمال
- الدكتور(ة) : جيلاني ايمان
- أستاذ محاضر أ- رئيسًا.
- أستاذ محاضر ب- مشرفًا.
- أستاذ محاضر أ- مناقشًا.
- أستاذ محاضر أ- مناقشًا.

السنة الجامعية: 2023 / 2024

إهداء

الحمد لله الذي أنشأ وبرى، وخلق الماء والثرى، وأبدع كل شيء وذرى، الرحمان على العرش استوى

والصلاة والسلام على من بكي على أمته المبعوث في أم القرى

صلى الله وسلم على الحبيب المصطفى

أما بعد، فإنما طلبنا العلم لوجه الله تعالى ولم نرد بذلك إلا وجهه وذلك فضل الله يؤتيه من يشاء،

قال تعالى: ﴿ يَرْفَعُ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ ۗ وَاللَّهُ بِمَا تَعْمَلُونَ خَبِيرٌ ﴾

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات

أهدي عملي هذا:

إلى لغة النور التي عبرت بي نحو الأمل، إلى الذي اتسع قلبه ليحمل حلمي حين ضاقت الدنيا، إلى الذي على التقى رباني وإلى

الهدى أرشدني وأفق علي من طيب الحلال

" **أبي الغالي** " أطال الله عمرك

إلى التي تتسارع الكلمات لتخرج من مكنون ذاتها، إلى كثر الحجة، إلى التي يشتهي اللسان نطقها، إلى من لا نظرة في الحب والحنان

مثل نظرتها وترف العين لوحشتها، إلى من تخشع الأحاسيس لذكرها

" **أبي الحبيبة** " أطال الله عمرك

إلى من نكن لهم صدق الحب والوفاء والحنان، إلى من جمعهم معي ظلمة الرحم، وإلى من نعيش في ظل وجودهم

" **أخي وأخواني** " أطال الله بقاءكم

إلى الإخوة والأخوات، إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالوفاء والعطاء، إلى ينابيع الصدق الصافي، إلى من معهم سعادت، وبرقتهم في

دروب الحياة سرت، إلى من كانوا على طريق النجاح والخير، إلى من عرفت كيف أجدهم وعلموني كيف لا أضيعهم

" **أصدقائي** " أطال الله بقاءكم

إهداء

بعد بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله وكفى والصلاة والسلام على النبي المصطفى وأهله ومن وفى ومن سار على نهجه واقتفى

قال تعالى: (قُلْ هَلْ يَسْتَوِي الَّذِينَ يَعْلَمُونَ وَالَّذِينَ لَا يَعْلَمُونَ إِنَّمَا يَتَذَكَّرُ أُولُو الْأَلْبَابِ)

إلى كل من يسعى وراء نور المعرفة، إلى كل من يقدر قيمة العلم ويثابر في سبيل تحصيله، أهدي عملي هذا:
إلى من شق لي بحر العلم والتعلم، إلى من احترقت شموعه ليضيء لنا دروب النجاح، ركيزة عمري، كبريائي وكرامتي
" أبي الغالي " أطال الله عمرك

إلى التي بجنانها ارتويت وبدقتها احتميت ولحقتها ما وفيت، إلى التي يشتهي اللسان نطقها، إلى من كانت تمنى رؤيتي
وأنا أحقق هذا النجاح، وشاء الله أن يأتي هذا اليوم
" أمي الغالية " حفظها الله

إلى سندي وقوتي وملادي، إلى من آثروني على أنفسهم " إخوتي وأخواتي "
إلى أحسن من عرفني بهم القدر، إلى من تحلو بالآخاء وتميزوا بالوفاء " أصدقائي وزملائي "
إلى كل من ساندني من قريب أو بعيد ولو بالدعاء

مرحوم إبراهيم-

إهداء

الحمد لله عدد خلقه ورضا نفسه وزنة عرشه ومداد كلماته، الحمد لله الكريم العليم الغفور الرحيم،
الحمد لله عدد ما كان وعدد ما يكون وعدد الحركات والسكون، الحمد لله حمداً كثيراً طيباً مباركاً فيه،
الحمد لله الحمد لله الحمد لله حتى يبلغ الحمد منتهاه،

اللَّهُمَّ صَلِّ عَلَى سَيِّدِنَا مُحَمَّدٍ النَّبِيِّ الْأُمِّيِّ الْحَبِيبِ، الْعَالِيِّ الْقَدْرِ، الْعَظِيمِ الْجَاهِ، وَعَلَى آلِهِ وَصَحْبِهِ وَسَلَّمَ

قال تعالى: ﴿وَفَوْقَ كُلِّ ذِي عِلْمٍ عَلِيمٌ﴾

أهدي عملي هذا:

إلى الذي زين اسمي بأجمل الألقاب، من دعمني بلا حدود واعطاني بلا مقابل، إلى من علمني أن الدنيا كفاح وسلاحها العلم والمعرفة،
إلى من غرس في روحي مكارم الأخلاق، داعمي الأول في مسيرتي وسندي وقوتي وملاذي بعد الله،

إلى فخري واعتزازي " **والدي** " أطال الله عمرك

إلى من جعل الله الجنة تحت أقدامها واحتضني قلبها قبل يدها وسهّلت لي الشدائد إلى القلب الحنون

والشمعة التي كانت لي في ليالي المظلمات، سر قوتي ونجاحي ومصباح دري

إلى وهج حياتي " **والدي** " أطال الله عمرك

إلى ضلعي الثابت وأمان أياي إلى ملهمي نجاحي إلى من شددت عضدي بهم فكانوا لي ينابيع أرتوي منها

إلى خيرة أياي وصفوتها إلى قرّة عيني " **أخي وأخواتي** "

لكل من كان عوناً وسنداً في هذا الطريق.. أهديك هذا العمل المتواضع الذي لطلما تمنيت،

ها أنا اليوم أتممت أول ثمراته راجياً من المولى عز وجل أن ينفعني بما علمني

وأن يعلمني ما لم أعلم ويجعله حجة لي لا علي.

بن عثمان بن يوسف-

شكر وعرفان

بعد بسم الله الرحمن الرحيم

قال تعالى: ﴿وَإِذْ تَأْتِيَن رَّبُّكُمْ لَيْنَ شَكَرْتُمْ لَأَزِيدَنَّكُمْ وَلَئِن كَفَرْتُمْ إِنَّ عَذَابِي لَشَدِيدٌ﴾

الحمد لله حمدا كثيرا حتى يبلغ الحمد منتهاه والصلاة والسلام على أشرف

مخلوق أناره الله واصطفاه.

نشكر الله العلي القدير الذي أنار لنا درب العلم والمعرفة وأعاننا على إتمام هذا العمل المتواضع.

أما بعد؛ للنجاح أناس يقدرون معناه وللإبداع أناس يحمدهونه لنا لا يسعنا إلا أن نخص بأسمى عبارات الشكر والتقدير أستاذتنا
الدكتورة المشرفة "بولش حكيمة" التي لم تدخر وسعا في تقديم النصيحة والتوجيه لنا طيلة إجراء هذه الدراسة من خلال إرشاداتها القيمة في

كل خطوات البحث رزقها الله القمة في درجات العلم، كما نتقدم بالشكر الجزيل والامتنان إلى الأستاذ الفاضل

"بن جفال حسان" لما قدمه لنا من توجيهات ونصائح ومعلومات ومساندة طيلة انجاز هذا العمل وتتمنى من الله عز وجل أن ينير

دربه ويلهمه الوصول إلى مبتغاه.

كما نتقدم بالشكر والعرفان لأساتذة لجنة المناقشة كل من الدكتور: "خريف نصر الدين عبد المالك" والدكتورة: "علوي أمال"

والدكتورة: "جيلاني ايمان" على دراسة هذه المذكرة وتقييمها لتكون على أفضل

صورة ومرجعا صحيحا لطلبة العلم بعدنا.

كما نتقدم بجزيل الشكر والامتنان

إلى كل من ساهم في تقديم يد العون لإنجاز هذا البحث، ونخص بالذكر

الأستاذ "جبيحة فارس" ومسؤول المخبر "مسيخ محمد" اللذان كانا المرشد والمعين في المخبر.

كذلك نتقدم بجميل الشكر والعرفان لسعادة مدير مدرستنا الأستاذ "بوجعدار جمال" على قيادته الحكيمة ورؤيته الثاقبة التي جعلت

من مدرستنا مكانًا مميّزًا للعلم والمعرفة.

وإلى كل الأساتذة الذين زرعووا التفاؤل في دربنا وأثرونا بالنصائح والتوجيهات والمعلومات، وعلى

رأسهم رئيس قسم التكنولوجيا: الأستاذ المتواضع "رحموني صالح"، وإلى الإدارة والعمال كافة.

كما لا ننسى أن نتوجه بأرقى عبارات الشكر والتقدير إلى جميع الزملاء والأصدقاء الذين كانوا سندنا

لنا بتشجيعهم وحسن رفقتهم.

ملخص

مع التطور السريع في مستويات التلوث، أصبحت الطرق التقليدية لمعالجة المياه غير فعالة بشكل كبير، مما أدى إلى تطوير تقنيات جديدة مثل تقنيات الأكسدة المتقدمة التي تعد من بين الأساليب الفعالة في معالجة المياه في الوقت الراهن. يتلخص هذا العمل عموماً في دراسة إزالة صبغة عضوية "أخضر المالاثيت" من عينة لمياه البحر باستخدام تقنية الفوتوفنتون المدعومة بالأمواج فوق الصوتية، وقد أجريت الدراسة تحت تأثير مختلف العوامل الفيزيوكيميائية حيث اخترنا في دراستنا هذه: الأس الهيدروجيني، كمية كواشف فنتون وتركيز الملوث وتمت جميع التجارب تحت درجة حرارة ثابتة (درجة حرارة المخبر 20°C) مستنتجين في نهاية كل تجربة الشرط المثالي لكل عامل.

بعد الدراسة تمكنا من الوصول لنتائج إيجابية أظهرت أن تفاعل الإزالة يتأثر بتغير كل العوامل المذكورة سابقاً حيث تكون فعاليته عظمى في الأوساط الحمضية pH=2، حجم من بيروكسيد الهيدروجين 4 ml وكتلة كبريتات الحديد 25 mg كما بينت أن نسبة الإزالة تنخفض بزيادة تركيز الملوث وذلك بسبب تفوق كميته على الجذور الحرة الناتجة في خليط التفاعل.

الكلمات المفتاحية: الأكسدة المتقدمة، الصونو-فوتو-فنتون، أخضر المالاثيت، الامتصاصية، الإزالة، المرود.

Abstract

With the rapid increase in pollution levels, traditional methods of water treatment have become significantly ineffective, leading to the development of new techniques such as advanced oxidation processes, which are among the effective methods in current water treatment. This work primarily focuses on studying the removal of the organic dye "Malachite Green" from a seawater sample using the Sono-Photo-Fenton technique, under the influence of various physicochemical factors. In our study, we selected: pH, the amount of Fenton reagents, and pollutant concentration, with all experiments conducted at a constant temperature (laboratory temperature of 20°C). At the end of each experiment, we determined the optimal condition for each factor.

The study yielded positive results, showing that the removal reaction is influenced by changes in all the aforementioned factors, with maximum effectiveness in acidic conditions at pH=2, corresponding to a volume of 4 ml of hydrogen peroxide and a mass of 25 mg of iron sulfate. The results also indicated that the removal efficiency decreases with an increase in pollutant concentration due to the excess amount of pollutants over the free radicals generated in the reaction mixture.

Key words: advanced oxidation, Sono-Photo-Fenton, Malachite Green, Absorbance, Elimination, Efficiency.

Résumé

Avec le développement rapide des niveaux de pollution, les méthodes traditionnelles de traitement de l'eau sont devenues largement inefficaces, ce qui a conduit au développement de nouvelles techniques. Les techniques d'oxydation avancée sont parmi les méthodes efficaces de traitement de l'eau actuellement. Ce travail se résume principalement à l'étude de l'élimination d'un colorant organique, le "Vert de malachite", à partir d'un échantillon d'eau de mer en utilisant la technique photo-Fenton assistée par ultrasons. L'étude a été menée sous l'influence de différents facteurs physico-chimiques, en se concentrant sur : le pH, la quantité de réactifs de Fenton et la concentration du polluant, toutes les expériences ayant été réalisées à une température constante de 20°C (température ambiante du laboratoire), permettant ainsi de déterminer la condition optimale pour chaque facteur à la fin de chaque expérience.

Après l'étude, nous avons obtenu des résultats positifs montrant que la réaction d'élimination est influencée par tous les facteurs mentionnés précédemment, avec une efficacité maximale dans les milieux acides (pH=2), correspondant à un volume de 4 ml de peroxyde d'hydrogène et une masse de 25 mg de sulfate de fer. Les résultats ont également indiqué que le taux d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration du polluant, en raison de la supériorité de sa quantité par rapport aux radicaux libres générés dans le mélange réactionnel.

Mots-clés : Oxydation avancée, Sono-Photo-Fenton, Vert de malachite, L'absorbance , L'élimination, Le rendement .

فهرس المحتويات

.....	إهداء
.....	شكر
.....	ملخص
.....	Abstract
.....	Résumé
1	مقدمة عامة
2	المراجع

الجزء النظري

الفصل الأول: عموميات حول تلوث المياه والأصباغ

3	1.I مقدمة
3	2.I التلوث
3	3.I تلوث المياه
4	4.I أنواع ومصادر تلوث المياه
4	1.4.I التلوث الناشئ عن الطبيعة
4	2.4. I التلوث الناشئ عن البشر
6	5.I عموميات حول الأصباغ
6	1.5.I مقدمة
7	2.5.I تاريخ الأصباغ
7	3.5.I تعريف الأصباغ
7	4.5.I طبيعة الأصباغ
8	5.5. I تصنيف الأصباغ
14	6.5. I استخدامات الأصباغ الصناعية
15	7.5. I مخاطر الأصباغ على البيئة وصحة الإنسان
16	8.5. I دراسة نظرية لصبغة أخضر المالاثيت

الفصل الثاني: طرق فصل الملوثات

23	1.II مقدمة
----------	------------

23	2.II الطرق الفيزيائية (التقليدية).....
23	1.2.II التخثير
23	2.2.II الترسيب
24	3.2.II الترشيح
26	4.2.II الإدمصاص (الإمتزاز)
28	3.II الطرق البيولوجية
29	4.II الطرق الكيميائية (المتطورة)
29	1.4.II الأكسدة البسيطة (الكلاسيكية).....
29	2.4.II الأكسدة المتقدمة (AOP)

الجزء العملي

الفصل الثالث: الوسائل و الطرق المخبرية

41	1.III مقدمة
42	2.III الأجهزة المستعملة
42	1.2.III الميزان الرقمي عالي الدقة
42	2.2.III جهاز التسخين الحراري المزود بقضيب مغناطيسي
43	3.2.III جهاز قياس الرقم الهيدروجيني (pH Mètre)
44	4.2.III جهاز حمام الموجات فوق الصوتية
44	5.2.III جهاز قياس المطيافية (UV-VIS)
46	6.2.III مصباح كهربائي
46	3.III المواد والمحاليل المستعملة
47	4.III الأدوات المستعملة (الزجاجيات والمعدات الصغيرة)
48	5.III تحضير المحاليل
50	6.III البروتوكول العام لإزالة أخضر المالاشيت

الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

53	1.IV مقدمة
53	2.IV تأثير الأس الهيدروجيني (pH)
55	3.IV تأثير حجم بيروكسيد الهيدروجين (H ₂ O ₂)
56	4.IV تأثير كتلة كبريتات الحديد الثنائي (FeSO ₄ .7H ₂ O)

58	5.IV تأثير التركيز الابتدائي لأخضر المالاثيت
60	6.IV حوصلة حول النتائج المثالية لعملية إزالة أخضر المالاثيت بتقنية SPF
60	7.IV تطبيق تقنية Sono-Photo-Fenton على محاليل ملوثة ذات طبيعة مياه مختلفة
63	خاتمة

قائمة الجداول

الفصل الأول:

- الجدول 1.I: مجموعات (Chromophores) و (auxochromes) الرئيسية.....8
- الجدول 2.I: بعض الاصباغ الطبيعية وبنيتها الكيميائية.....9
- الجدول 3.I: الخواص الفيزيائية والكيميائية لأخضر المالاشيت.....17
- الجدول 4.I: تغير ألوان أخضر المالاشيت بدلالة تغير (pH).....18

الفصل الثاني:

- الجدول 1.II: مزايا وعيوب الأكسدة المتقدمة (AOP).....37

الفصل الرابع:

- الجدول 1.IV: مردود إزالة أخضر المالاشيت بدلالة الأس الهيدروجيني.....53
- الجدول 2.IV: مردود إزالة أخضر المالاشيت بدلالة تغير حجم بيروكسيد الهيدروجين.....55
- الجدول 3.IV: مردود إزالة أخضر المالاشيت بدلالة تغير كتلة كبريتات الحديد الثنائي.....56
- الجدول 4.IV: مردود عملية الإزالة بدلالة تغير التركيز الابتدائي لأخضر المالاشيت.....58
- الجدول 5.IV: العوامل المثالية لعملية إزالة أخضر المالاشيت بتقنية (SONO-PHOTO-FENTON).....60
- الجدول 6.IV: مردود إزالة أخضر المالاشيت في مياه البحر، ماء الحنفية والماء المقطر.....60

قائمة الأشكال

الفصل الأول:

- الشكل I.1: صورة لتلوث المياه..... 4
- الشكل I.2: صورة لمياه الصرف الصحي لمدينة سكيكدة..... 5
- الشكل I.3: الصيغة الكيميائية للأصباغ الازوتية..... 10
- الشكل I.4: الصيغة الكيميائية لأصباغ تريفينيل الميثان..... 10
- الشكل I.5: الصيغة الكيميائية لأصباغ الأنثراكينونية..... 11
- الشكل I.6: الصيغة الكيميائية للأصباغ النيلودية..... 11
- الشكل I.7: الصيغة الكيميائية للأصباغ النيترية والنيتروزية..... 12
- الشكل I.8: الصيغة الكيميائية لأصباغ الفثالوسيانين..... 12
- الشكل I.9: صورة لتلوث الاصباغ البيئة المائية..... 15
- الشكل I.10: صبغة أخضر المالاثيت..... 16
- الشكل I.11: البنية الكيميائية لصبغة أخضر المالاثيت..... 17

الفصل الثاني:

- الشكل II.1: عملية التخثر ومراحلها..... 23
- الشكل II.2: محطة معالجة المياه احواض الترسيب المستطيلة والدائرية..... 24
- الشكل II.3: طبقات الترشيح التقليدي..... 25
- الشكل II.4: الإدمصاص الفيزيائي والكيميائي..... 27
- الشكل II.5: مخطط لطرق الأكسدة المتقدمة..... 30
- الشكل II.6: مخطط التجويف الصوتي..... 32
- الشكل II.7: آلية عملية الفوتو-فينتون..... 35
- الشكل II.8: آلية عملية SONO-PHOTO-FENTON..... 35

الفصل الثالث:

- الشكل III.1: مخطط يوضح مختلف الخطوات و المحاليل للعمل المخبري..... 41
- الشكل III.2: ميزان رقمي حساس..... 42
- الشكل III.3: جهاز التسخين الحراري المزود بخلاط مغناطيسي..... 43
- الشكل III.4: جهاز قياس الرقم الهيدروجيني..... 43
- الشكل III.5: جهاز حمام الموجات فوق الصوتية..... 44
- الشكل III.6: جهاز قياس المطيافية (UV-VIS)..... 44

- الشكل 7.III: مبدأ عمل جهاز مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية. 45.....
- الشكل 8.III: مصباح كهربائي (LED). 46.....
- الشكل 9.III: المواد و المحاليل المستعملة. 47.....
- الشكل 10.III: الزجاجيات والمعدات الصغيرة. 48.....
- الشكل 11.III: طيف امتصاص أخضر المالاثيت. 49.....
- الشكل 12.III: البروتوكول العام لعملية الإزالة. 50.....

الفصل الرابع:

- الشكل 1.IV: تأثير الأس الهيدروجيني على مردود عملية إزالة أخضر المالاثيت. 54.....
- الشكل 2.IV: تأثير حجم بيروكسيد الهيدروجين على مردود عملية إزالة أخضر المالاثيت. 55.....
- الشكل 3.IV: تأثير كتلة كبريتات الحديد الثنائي على مردود عملية إزالة أخضر المالاثيت. 57.....
- الشكل 4.IV: تأثير تغيير التركيز الابتدائي لأخضر المالاثيت على عملية الإزالة. 59.....
- الشكل 5.IV: مردود إزالة أخضر المالاثيت في مياه البحر، ماء الحنفية والماء المقطر. 61.....

قائمة الرموز و الاختصارات

هيدروكربونات عطرية متعددة الحلقات	PAH
بولي كلورو ثنائي الفينيل	PCB
الطلب الكيميائي للأكسجين	DCO
الطلب البيولوجي للأكسجين	DBO
عملية الأكسدة المتقدمة	AOP
الأشعة فوق البنفسجية	UV
الموجات فوق الصوتية	US
جذر الهيدروكسيل الحر	OH [·]
الأس الهيدروجيني	pH
الجهد القياسي أكسدة/إرجاع	E [°]
إلكترون الكالوميل المشبع	ECS
طاقة الفوتون	hν
فولط	V
الأشعة فوق البنفسجية - المرئية	UV-VIS
المصباح الثنائي الباعث للضوء	LED
الطول الموجي الأقصى	λ _{max}
الامتصاصية	A
شدة الضوء الداخل	I ₀
شدة الضوء الخارج	I
معامل الامتصاص المولي	ε
عرض خلية الامتصاص	l
تركيز المحلول	C
مردود الإزالة بالنسبة المئوية	R%
الامتصاصية الابتدائية	A ₀

مقدمة عامة

ترتبط معظم أنشطة الإنسان بالمياه النظيفة. وعلى الرغم من أن الماء يُعتبر مورداً متجدداً، إلا أن تعدد عوامل التلوث حولنا أدى إلى تلوث مصادر المياه مثل البحار والأنهار والآبار والمياه الجوفية، مما جعلها غير صالحة للاستخدامات والاحتياجات البشرية أو الحيوانية أو النباتية. يؤدي هذا التلوث إلى تناقص تدريجي في مياه الشرب على مستوى العالم، وتعد مشكلة السيطرة على التلوث في الوقت الحاضر واحدة من أهم التحديات التي يواجهها الباحثون [1] [2].

إن مصادر تلوث المياه كثيرة ومتنوعة وقد تتفاوت درجة خطورتها من مصدر لآخر، ومن بين هذه الملوثات الأصباغ التي تعتبر أكثرها خطورة بسبب سُميتها وصعوبة معالجتها، فالطرق التقليدية لم تعد فعالة بدرجة كبيرة وعليه فتقنيات وأساليب معالجة المياه في تطور مستمر ومتسارع، ففي عام 1987 أكد (Glaze et al) أن طرق الأكسدة المتقدمة (AOP) يمكن استخدامها كتقنيات لمعالجة المياه، حيث تعتمد هذه الطرق على تشكيل كميات كافية من جذور الهيدروكسيل التي تتميز بقدرتها العالية على تنقية المياه نظراً لقوتها كعامل مؤكسد يتفاعل مع جميع المركبات العضوية [3].

خلال العقدين الأخيرين، ازداد اهتمام العلماء والباحثين بهذه الأنواع من طرق الأكسدة، وتم التركيز على استخدامها في معالجة المياه المستعملة. من بين هذه الطرق نذكر طريقة فنتون للأكسدة المتقدمة المدعومة بالأشعة فوق الصوتية والطاقة الضوئية (Sono-Photo-Fenton). وباعتبارها تقنية فعالة في معالجة المياه هناك جزء كبير من الأبحاث الحديثة اهتمت بهذه التقنية من أجل تحسين أدائها [4].

اعتمدنا في دراستنا هذه على طريقة فنتون للأكسدة المتقدمة (Sono-Photo-Fenton) لإزالة صبغة أخضر المالاكيت في عينة من مياه البحر ودراسة تأثير تغيير بعض العوامل الفيزيوكيميائية نذكر منها: الأس الهيدروجيني، التركيز الابتدائي للصبغة، كمية كبريتات الحديد وبيروكسيد الهيدروجين اللذان يعتبران "كواشف فنتون".

تتكون هذه المذكرة من جزئين : جزء نظري يحتوي على فصلين وجزء عملي مكون من فصلين أيضاً كالآتي:

يشمل الفصل الأول مقدمة عن التلوث بالأصباغ، طبيعتها، مصادرها وأخطارها، أما الفصل الثاني فقد تطرقنا فيه لمختلف طرق إزالة هذه الملوثات.

الجزء الثاني من المذكرة يشمل الفصل الثالث الذي يمثل وصفاً دقيقاً للبروتوكول التجريبي المتبع خلال هذا العمل بالإضافة إلى التعريف بكل الأجهزة، الأدوات، ومختلف المواد والمحاليل المحضرة خلال هذه الدراسة ثم يليه الفصل الرابع المخصص لطرح كل النتائج التجريبية المتحصل عليها مرفوقاً بمناقشتها وتحليلها. في الأخير ننهي هذه المذكرة بخاتمة وبعض الاقتراحات والتطلعات.

المراجع

- [1] Ahmed, H. Y., & Muhammed, I. H. (2010). Study in fact of drinking water in some regions of Baghdad city. Iraq journal of market research and consumer protection, 2(3).
- [2] Kumaran, N., & Dharani, G. (2011). Decolorization of textile dyes by white rot fungi Phanerocheate chrysosporium and Pleurotus sajor-caju. Journal of applied technology in environmental sanitation, 1(4).
- [3] Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review. Water research, 139, 118-131.
- [4] Fassler, D., Franke, U., & Guenther, K. (1998, October). Advanced techniques in UV-oxidation. In Proc. Eur. Workshop Water Air Treatm. AOT, October 11–14, 1998, Lausanne, Switzerland (pp. 26-27).

الفصل الأول:

عموميات حول التلوث المائي
والأصبغ

1.I مقدمة

يعتبر تلوث المياه من أخطر التحديات التي تواجه الجنس البشري في العقود الأخيرة، فقد أصبحت بالفعل خطراً يهدد الإنسان بالزوال بل يهدد حياة كل الكائنات الحية.

يعود السبب الرئيسي لهذه المعضلة الى التقدم الصناعي والتكنولوجي بالإضافة الى الزيادة الكبيرة في عدد سكان العالم التي ادت الى تفاقم مشكلة تلوث المياه، وقد باتت هذه الأخيرة من اهم معوقات التنمية خاصة مشكلة تلوث المياه بنفايات ومخلفات النشاط الصناعي، لذلك اصبح التفكير في انجع الطرق لإزالة او تقليل هذا الخطر (تلوث البيئة) من الضروريات التي توليها الدراسات العلمية المعاصرة من اجل المحافظة على الثروات الطبيعية و الاستخدام الأمثل لها و اتباع سياسة رشيدة في استهلاكها كما يجب على مستخدمي المياه الحفاظ على المياه، لأنها هي عصب الحياة الرئيسي للكائنات الحية.

2.I التلوث

هو كل إخلال مباشر للخصائص العضوية أو الحرارية أو البيولوجية أو الإشعاعية لاي جزء من البيئة. يشير التلوث إلى تواجد بعض المواد الكيميائية في البيئة بتركيزات أعلى من المعتاد مما يسبب أضراراً بيولوجية أو بيئية. يمكن أيضاً تقسيم الملوثات حسب فاصلها الكيميائية أو الفيزيائية، واستخداماتها، ومصادرها الصناعية، والوسط الذي يكون عرضة له (الهواء، الماء، الطعام، أو وسائط أخرى)، والأعضاء التي تستهدفها أو تأثيرها على الصحة، والقوانين التي تتحكم في استخدامها، وأشكال تواجدتها التي تسبب مشاكل على الصعيد المحلي والإقليمي أو العالمي [1].

3.I تلوث المياه

يعتبر الماء ملوثاً إذا وجدت بعض المواد أو الظروف التي تجعل الماء غير صالح للاستخدام.

عرّف أولانيران (1995) تلوث المياه بأنه وجود كميات زائدة من المواد الخطرة (الملوثات) في الماء بطريقة تجعله غير صالحاً للشرب أو الاستحمام أو الطبخ أو الاستخدامات الأخرى اوانه أي تغيير ضار يحدث في جودة المياه الطبيعية، سواء كان ذلك بسبب النشاط البشري أو الظواهر الطبيعية ويمكن أن يكون له آثار ضارة على النباتات والحيوانات المائية. يؤثر تلوث المياه على الصحة العامة والبيئة بطرق عديدة [2].

كما عرفته منظمة الصحة العالمية على انه أي تغيير يطرا على الخصائص الطبيعية والكيميائية والبيولوجية للمياه مما يؤدي الى تغيير في حالتها بطريقة مباشرة او غير مباشرة [3].



الشكل 1.I: صورة لتلوث المياه.

4.I أنواع ومصادر تلوث المياه

تعد المياه مورداً أساسياً للحياة، سواء للاستخدام البشري، الزراعي، أو البيئي. لكن مع تزايد النشاط البشري والتطور الصناعي، زادت أيضاً مصادر التلوث التي تؤثر على المياه بشكل سلبي. سنتطرق فيما يأتي الى المصادر الرئيسية لتلوث المياه.

1.4.I التلوث الناشئ عن الطبيعة

بفضل التطورات التكنولوجية والتحليلية، التي سمحت بزيادة دقة القياسات للعديد من العناصر الملوثة، أظهرت الأبحاث أن بعض الملوثات في المياه والتربة يمكن أن تكون ذات أصل طبيعي. يُعرف هذا النوع من الملوثات، الذي يكون طبيعياً بتواجده غالباً في المناطق التي تكون فيها التراكيز الطبيعية مرتفعة. تنتج هذه التراكيمات الطبيعية نتيجة لعمليات جيولوجية. فمثلاً، قد يؤدي تفاعل المياه مع رواسب المعادن، سواء عبر التآكل أو الذوبان، إلى تشكيل تراكيز غير عادية من المعادن الثقيلة (مثل الزرنيخ...). كما أن ثوران البراكين أو تسرب الهيدروكربونات في قاع المحيطات يمكن أن يكونا مصدرين آخرين لهذا التلوث [4].

2.4. I التلوث الناشئ عن البشر

التلوث البشري للمياه هو ظاهرة تتعلق بإدخال ملوثات بشرية إلى مصادر المياه، مما يؤدي إلى تأثير سلبي على جودة المياه. تشمل مصادر التلوث البشري للمياه العديد من الأنشطة البشرية، ومنها:

1.2.4 مياه الصرف الصحي

تعرف بأنها المياه الناتجة عن الفضلات البشرية المختلفة ويطلق عليها أحيانا مياه المجاري أو مياه الفضلات المنزلية وهي عبارة عن خليط من ماء ومواد صلبة بعضها ذائبة وبعضها عالق ومنها عضوية وأخرى غير عضوية [5].



الشكل I 2: صورة لمياه الصرف الصحي لمدينة سكيكدة.

2.2.4 المخلفات الصناعية

يعتبر هذا المصدر ناتجا عن النشاطات الصناعية المختلفة للإنسان والاستخدامات المتزايدة للابتكارات والوسائل الحديثة، حيث يعتبر واحدا من المشكلات الأكثر تعقيدا التي تواجه البيئة وتشمل الملوثات والمذيبات الكيميائية والمعادن الثقيلة وغيرها من المخلفات الصلبة [6].

3.2.4 التلوث الكيميائي

هو تلوث ينتج عن مواد كيميائية من أصل عضوي أو معدني يتم إنتاجها عن طريق الأنشطة البشرية المختلفة. يشمل هذا النوع من التلوث المذيبات والمعادن (...Zn, Pb, Cd) والهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (PAH)، ومتعدد الكلورو ثنائي الفينيل (PCB)، والمنتجات الصيدلانية، والمبيدات الحشرية، والأملاح، وما إلى ذلك [7].

4.2.4 التلوث الحراري

ويحدث عادة على مستوى محطات توليد الطاقة الكهربائية والمصانع التي تستخدم الماء للتبريد، اذ تضيف هذه المنشآت الى المسطحات المائية ماء ذا درجة حرارة مرتفعة، وهو ما يسبب في كثير من الأحيان اضرارا للحياة النباتية والحيوانية أكثر مما تسببه المواد الملوثة التي تقذفها المصانع ذاتها، فكل زيادة في درجة الحرارة الطبيعية في الكتل المائية تخل بالتوازن الطبيعي.

5.2.4 التلوث البكتيري

ويقصد به وجود ميكروبات في الماء والتي تسبب عددا من الامراض المعدية مثل الكوليرا والبلهارسيا وغيرها [8].

6.2.4 التلوث الإشعاعي

مصدر هذا التلوث يعود الى وجود مواد مشعة في المياه. يمكن ان تكون هذه المواد مشعة بشكل طبيعي، مثل اليورانيوم والراديوم، او يمكن ان تكون ناجمة عن الانسان مثل توليد الطاقة النووية وأبحاثها وتصنيعها وانتشارها وهو أكثر الأنواع خطورة لأنه لا يحدث أي تغير في صفات الماء الطبيعية [9].

7.2.4 التلوث البيولوجي

يقصد بالتلوث البيولوجي وجود كائنات حية مرئية أو غير مرئية بالعين المجردة- نباتية كانت أو حيوانية في البيئة المائية العذبة أو المالحة، السطحية أو الجوفية. والتلوث الذي يحدث للماء غالبا يكون بفعل بعض انواع الكائنات الحية الدقيقة المسببة للأمراض، مثل البكتريا والفيروسات والطفيليات والطحالب والاوليات، أو بفعل الكائنات الحية المائية النباتية والحيوانية التي تتواجد في المياه. وتنتج الملوثات من الكائنات الضارة في الغالب، عن اختلاط فضلات الأنسان والحيوان بالماء، بطريق مباشر عن طريق صرفها مباشرة في مسطحات المياه العذبة، أو المالحة، أو عن طريق غير مباشر عند اختلاطها بماء صرف صحي أو زراعي [10].

5. I عموميات حول الأصباغ

1.5.I مقدمة

أحد أكثر الظواهر إثارة للقلق هو تراكم المواد المقاومة التي يصعب تحللها حيويًا في المياه. تزداد هذه المشكلة سوءًا بسبب نقص أو عدم كفاية لنظام معالجة المياه المناسب القادر على تقليل تركيز المواد السامة في المياه. من بين هذه المواد السامة، نجد الأصباغ.

2.5.I تاريخ الأصباغ

أظهرت الاكتشافات الأثرية أن فن الصباغة ومعرفة الأصباغ تعود إلى العصور القديمة ما قبل التاريخ، حيث تم تقسيم تاريخها إلى فترتين [11].

خلال الفترة الأولى، كانت الملونات المستخدمة هي فقط ملونات طبيعية مصدرها من الطبيعة النباتية والحيوانية والمعدنية وتحدد بثلاثين نوعًا تقريبًا وأهمها:

• الأنيل للألوان الزرقاء.

• القرمز، الورد، الكوشنيل، الكيرمس للأحمر، البنفسجي والبني.

• الزعفران، حبوب الفارس أو أفينيون للأصفر.

• الكمبيش للأسود [12].

بعد ذلك بوقت قصير، في عام 1859، تم اكتشاف الفوشين في فرنسا ومنذ ذلك الحين تتابعت عمليات التصنيع بسرعة، حيث تم تسمية الأصباغ الاصطناعية في البداية بأسماء النباتات المصدر لها (الأمارنت، الفوشين، الزعفران، إلخ)، ثم بأسماء المعادن (الخرقة المائية، الأورانيون، إلخ).

ثم تم تسمية الأصباغ وفقًا لتركيبها الكيميائي (الأزرق الميثيلي، البنفسجي الميثيلي، النفتالين الأخضر، إلخ). والآن يقوم مصنعو الأصباغ بتسجيل علامات تجارية لمختلف فئات الأصباغ وفقًا لعملية تطبيقها [13].

3.5.I تعريف الأصباغ

الصبغة هي عبارة عن مادة كيميائية ذات لون معين قادرة على نقل لونها إلى أجسام أخرى وهي مركب عضوي غير مشبع و عطري، يمكن أن تكون الصبغة طبيعية أو صناعية. تتميز بقدرتها على امتصاص الضوء في أطوال موجية معينة وعكس أطوال موجية أخرى. ولها مجموعات تمنحها اللون تسمى (Chromophores) ومجموعات تسمح لها بالارتباط تسمى (auxochromes) [14].

4.5.I طبيعة الأصباغ

بعد دراسات عديدة أكتشف أن الملونات تتميز بقدرتها على امتصاص الإشعاعات الضوئية في الطيف المرئي (من 400 إلى 700 نانومتر) واللون مرتبط بشكل وثيق ببنية وتركيب جزيئات الملون، وقد لاحظ الكيميائي «فيت» في عام 1978 أن الملونات تحتوي في جزيئاتها على مجموعات تسمى (Chromophores) تحتوي على روابط غير مشبعة. إضافة إلى أن الجزيء الذي يحتوي على هذه المجموعات يصبح صباغيًا وفقًا لـ «فيت». وفي نظره، كانت هذه المجموعات تُضيف اللون، ولكن لتعزيز اللون حتى يكون المنتج له خصائص الصباغة،

كان من الضروري أن يحتوي الجزيء الصباغي على مجموعات أخرى تسمى (auxochromes) لزيادة الكثافة اللونية وخصائص الصباغة [16,15].

1.4.5 مجموعات (CHROMOPHORES)

عبارة عن مجموعات وظيفية غير مشبعة تحتوي على إلكترونات متحركة (إلكترونات π / أزواج حرة) وهي التي تسبب امتصاص الإشعاعات الضوئية نحو طول موجات كبيرة، أي نحو مجال الطيف المرئي. الكروموفور الواحد غير كافٍ لظهور التلوين، بل يجب أن يكون متصلاً مع مجموعات كروموفور أخرى لجعل الجزيء ملوناً [17].

2.4.5 مجموعات (AUXOCHROMES)

عبارة عن المجموعات المانحة للإلكترونات حيث تعزز تأثير مجموعات الكروموفور في اتجاه التلوين وتساعد في تحفيز توزيع الإلكترونات الذي بدوره يعزز من ظهور اللون [18].

الجدول 1.I: مجموعات (CHROMOPHORES) و (AUXOCHROMES) الرئيسية [19].

مجموعة (auxochromes)	مجموعة (Chromophores)
الأمينو -NH ₂	الأزو -N=N-
الأمين الثانوي -NHR	الكربونيل -C=O-
الأمين الثالثي -NR ₂	النتر -NO ₂
الهيدروكسيل -OH	النترزو -N=O

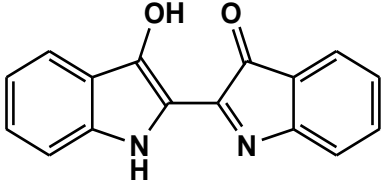

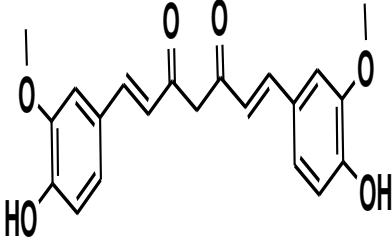

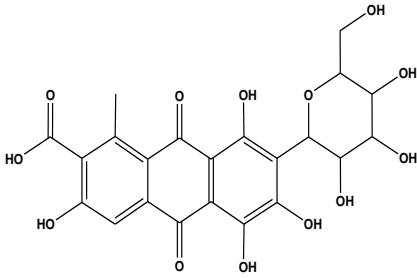

5.5. I تصنيف الأصباغ

1.5.5 الأصباغ الطبيعية

عبارة عن أصباغ ذات أصل نباتي، يتم استخراجها من النباتات والأشجار، أو ذات أصل حيواني يتم استخراجها من الحشرات أو حتى الكائنات الحية الدقيقة مثل الأرجواني الذي يستخلص من الرخويات.

- ❖ اللون الأزرق يتم الحصول عليه من النيلة، وهي نبتة بقولية.
- ❖ يتم الحصول على اللون الأصفر البرتقالي من نبتة الكركم.
- ❖ يتم الحصول على اللون الأصفر من الزعفران.

الجدول 2.I: بعض الاصباغ الطبيعية وبنيتها الكيميائية [20].

البنية الكيميائية	الصبغة
	<p>النيلة</p> 
	<p>الكرم</p> 
	<p>الكارمين (حشرة الكوشنيل)</p> 

2.5.5 الأصباغ الصناعية

هي عبارة عن أصباغ مشتقة من أصل غير طبيعي، مثل النفط أو الفحم أو المعادن. ولها تصنيفات وفقا لبنيتها الكيميائية.

أ- التصنيف الكيميائي

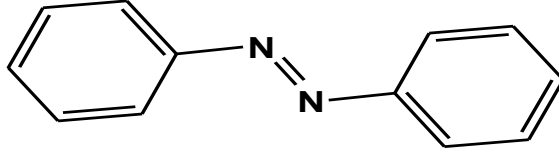
يعتمد هذا على تصنيف الأصباغ حسب تركيبها الكيميائي على طبيعة مجموعة الكروموفور، وهي مجموعة وظيفية مسؤولة عن لون الصبغة [21].

- الاصباغ الأزوتية (Les colorants azoïques)

الأصباغ الأزوتية هي أصباغ عضوية تحتوي على مجموعة وظيفية من الأزو (-N=N-). ترتبط مجموعة الأزو باثنين من النواة الأروماتية، عادةً حلقة بنزين.

الأصباغ الأزوتية هي أكثر أنواع الأصباغ شيوعاً، حيث تمثل أكثر من 50٪ من الإنتاج العالمي للمواد

الملونة. تتميز بمجموعة متنوعة من الألوان بالاستقرارية وسهولة التطبيق [22].

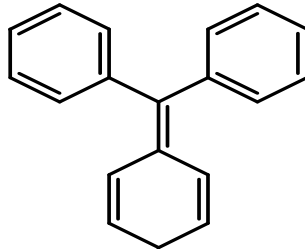


الشكل 3.I: الصيغة الكيميائية للأصباغ الأزوتية.

- الأصباغ التريفينيل الميثان (Les colorants triphénylméthanes)

الأصباغ التريفينيل الميثان هي أصباغ عضوية مشتقة من التريفينيل الميثان، وهو هيدروكربون يحتوي على ثلاثة حلقات بنزينية مرتبطة بكاربون مركزي. تُوجد هذه البنية الأساسية في عدد كبير من المركبات العضوية الملونة. الأصباغ التريفينيل الميثان ومشتقاتها غير المتجانسة تشكل أقدم فئة من الأصباغ الاصطناعية. على الرغم من أنها أقل أهمية حالياً من الأصباغ الأزوتية والأنثراكينونية، إلا أنها احتفظت ببعض القيمة التجارية، لأنها تسمح بتغطية كامل نطاق الألوان.

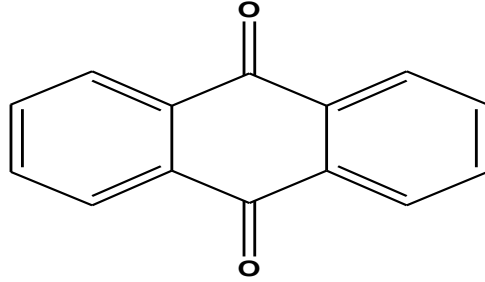
تُستخدم الأصباغ التريفينيل الميثان بكثافة في صناعات الورق والمنسوجات لتلوين النايلون والصوف والحرير والقطن. لا يقتصر استخدامها على الصناعة فحسب بل تُستخدم أيضاً في المجال الطبي وكعامل مضاد للفطريات في الأسماك والدواجن [21].



الشكل 4.I: الصيغة الكيميائية لأصباغ تريفينيل الميثان.

- الأصباغ الأنثراكينونية (Les colorants anthraquinoniques)

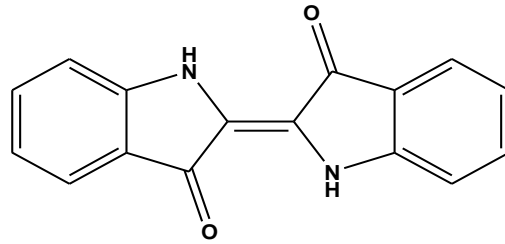
الأصباغ الأنثراكينونية هي ثاني أهم فئة من الأصباغ الاصطناعية بعد الأصباغ الازوتية. تتميز هذه الأصباغ بمجموعة متنوعة من الألوان، وثباتية عالية، وقابلية للذوبان في الماء. تتكون الأصباغ الأنثراكينونية من حلقتين عطريتين متصلتين بمجموعة كربونيل. تُظهر صيغها العامة المشتقة من الأنثراسين أن الكروموفور هو نواة كينونية يمكن أن ترتبط بها بمجموعات الهيدروكسيل أو الأمين [23].



الشكل 5.I: الصيغة الكيميائية لأصباغ الأنثراكينونية.

- الأصباغ النيليودية (Les colorants indigoïdes)

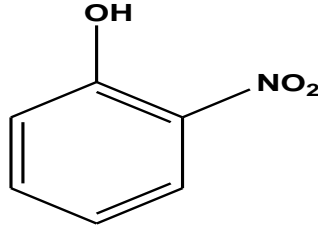
الأصباغ النيليودية هي فئة من الأصباغ مشتقة من النيل، وهو صبغة طبيعية زرقاء اللون. يمكن استخدام هذه الصبغات كإضافات في المنتجات الصيدلانية والطبية [24].



الشكل 6.I: الصيغة الكيميائية للأصباغ النيليودية.

- الأصباغ النيترية والنيتروزية (Les colorants nitrés et nitrosés)

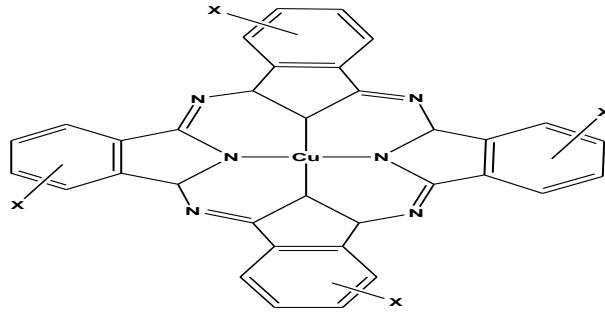
الأصباغ النيترية والنيتروزية هي فئة من الأصباغ محدودة العدد وقديمة نسبيًا. لا تزال تستخدم حاليًا بسبب سعرها المنخفض للغاية. يتميز تركيبها الجزيئي بوجود مجموعة نيترو (NO_2) في الموضع أورثو بالنسبة لمجموعة إلكترونية (مجموعة هيدروكسيل أو مجموعات أمين) [22].



الشكل 7.I: الصيغة الكيميائية للأصباغ النيترية والنيتروزية.

- الفثالوسيانين (Les phthalocyanines)

الفثالوسيانين هي مركبات عضوية لها هيكل معقد يحتوي على ذرة معدنية مركزية. يتم الحصول على أصباغ هذه المجموعة عن طريق تفاعل البنزين الديكين في وجود هاليد معدني (Cu، Ni، Co، Pt، إلخ). [21].



الشكل 8.I: الصيغة الكيميائية لأصباغ الفثالوسيانين.

ب- التصنيف حسب الاستخدام وطريقة التطبيق

يُعرف أيضًا باسم التصنيف التقليدي للأصباغ. يُستخدم هذا التصنيف لوصف طريقة تطبيق الصبغة وخصائصها ويتكون من:

ب-1- الأصباغ القابلة للذوبان في الماء

هي عبارة عن صبغات لها قابلية الذوبان في الماء، عادة ما تستخدم في تلوين وطباعة الألياف النسيجية. تشمل ما يلي:

- الأصباغ الأساسية (الكاتيونية)

غالبًا ما تكون الأصباغ الأساسية عبارة عن أملاح لأمينات عضوية (كلوريدات، نترات، أوكسالات، سلفات، إلخ)، مما يمنحهم قابلية ذوبان جيدة في الماء. تتشكل الروابط بين المواقع الموجبة للأصباغ والمواقع

السالبة للألياف. تُستخدم هذه الأصباغ كثيرا لتلوين الصوف والحريير في وسط محايد قليلاً أو أساسي، والقطن الذي سبق غمسه في التانين وملح الأنتيمون [25].

• الأصباغ الحمضية (الأيونية)

الأصباغ الحمضية هي نوع من الأصباغ التي تحتوي على مجموعة وظيفية حمضية في جزيئها. هذه المجموعة الحمضية تسمح للصبغ بالارتباط بالألياف ذات الشحنة القاعدية. تُستخدم بشكل شائع في تلوين الألياف الحيوانية، مثل الصوف والحريير. كما أنها تستخدم في تلوين بعض الألياف الاصطناعية، مثل النايلون والبولي أميد. يتم استخدامها أيضاً إلى حد ما في الورق والجلود والطباعة بالحبر الأبيض ومستحضرات التجميل [19].

• الأصباغ المباشرة

عبارة عن أصباغ تحتوي دائماً على مجموعات غالباً ما تكون مجموعات حمض السلفونيك، أو مجموعات الهيدروكسيل والتي يتم تأينها في المحلول المائي. تصبغ الألياف السليلوزية وخاصة القطن في حمام محايد أو قلوي، في وجود أملاح محايدة (كلوريد أو سلفات الصوديوم). ترتبط هذه الأصباغ بالألياف السليلوزية عن طريق قوى فان دير فالس والروابط الهيدروجينية. تحتوي الأصباغ المباشرة على مجموعات وظيفية سالبة الشحنة، بينما تحتوي الألياف السليلوزية على مجموعات وظيفية موجبة الشحنة. تنجذب هذه الشحنات المعاكسة بعضها البعض، مما يشكل رابطة كيميائية قوية [26].

ب-2 الأصباغ الغير قابلة للذوبان في الماء

• الأصباغ المعدنية

هي عبارة عن نوع من الأصباغ التي تتكون من ذرة معدنية مرتبطة بواحد أو اثنين من جزيئات الصبغة الحمضية. يشكل هذا المركب المعقد ارتباطاً تساهمياً مع الألياف البروتينية والبولي أميد. يكون المعدن عادةً الكروم، ولكن يمكن أن يحتوي أيضاً على معادن أخرى مثل النحاس والنيكل والكوبالت [27].

• الأصباغ الكبريتية

عبارة عن أصباغ غير قابلة للذوبان في الماء والتي تتكون من مركبات الكبريت، الذي يشكل عادةً سلسلة (Ar-S-S-S-Ar أو Ar-S-S-Ar) ويمكن أن يتأكسد بسهولة إلى كبريتات. الأصباغ الكبريتية ذات تركيبة كيميائية معقدة للغاية وغالباً ما تكون غير معروفة، حيث يتم تحضيرها عن طريق تسخين مجموعة متنوعة من الجزيئات العضوية مع الكبريت، أو الكبريتات، أو بولي الكبريتات القلوية. هذه الأصباغ، التي تكون عموماً رخيصة الثمن، يتم تطبيقها على ألياف السليلوز. في وسط قلوي وبوجود عوامل اختزال.

• الأصباغ المؤكسدة

الأصباغ القاعدية المؤكسدة هي أمينات عطرية يتم أكسدتها على الألياف لإنتاج مركبات ملونة بشكل مكثف. حالياً، لا يزال نوعاً واحداً فقط من هذه المجموعة، وهو الأسود الأنيليني، قيد الاستخدام. يتم ضمان التلوين عن طريق نقع القماش في محلول يحتوي على الأنيلين، وحمض معدني، وعامل أكسدة قوي (مثل كلوريت الصوديوم أو ثنائي كرومات الصوديوم). تحسن إضافة أملاح النحاس أو الكروم أو الفاناديوم إلى الخليط من ثبات واستقرار الصبغ. يستخدم الأسود الأنيليني لصبغ الريش والشعر والفراء [28].

• الأصباغ الكرومية

العديد من الأصباغ الازوتية تنتمي إلى هذه المجموعة. فهي غير قابلة للذوبان في الماء، ولكن يمكن تحويلها إلى حالة قابلة للانتشار في الماء باستخدام مواد مناسبة. تذوب هذه الأصباغ في الألياف الاصطناعية وفي أسيتات ثلاثي السليلوز والأسيتات وهي مخصصة لهذه الألياف، والتي تتميز بأنها غير قطبية، أي أن مجموعاتها الوظيفية غير قابلة للتحلل. تتميز هذه الأصباغ بمعدل بطيء لعملية الصباغة، مما يتطلب العمل في درجات حرارة عالية وأحياناً في ضغوط عالية [27].

6.5. I استخدامات الأصباغ الصناعية

تعتبر الأصباغ الصناعية جزءاً أساسياً من حياتنا اليومية وتشكل سوقاً اقتصادياً كبيراً، حيث تستخدم في مختلف الصناعات والتطبيقات. تشمل مجالات واسعة نذكر منها:

- ❖ تلوين وطباعة الألياف والنسيج بجميع أنواعها.
- ❖ صباغة الجلود والفراء.
- ❖ صباغة المطاط والأوراق ومختلف المواد البلاستيكية.
- ❖ تستعمل في صناعة مستحضرات التجميل.
- ❖ تحضير مختلف أنواع الدهانات في مجال البناء.
- ❖ تحضير الحبر بأنواعه والألوان لجميع تقنيات الرسم.
- ❖ تستعمل في المجال الغذائي (تلوين المواد الغذائية).
- ❖ تستعمل في المجال الطبي (تحسين مظهر المنتجات الطبية) وكذا الصناعات الدوائية [29].

7.5. I مخاطر الأصباغ على البيئة وصحة الإنسان

1.7.5 على البيئة

- ❖ تلويث المياه وتدهور جودتها.
- ❖ تسبب حدوث ظاهرة تكدس المياه (Eutrophisation)، (تحدث عندما يصبح الوسط غني بالمغذيات، مما يزيد من كمية نمو النباتات والطحالب والبكتيريا التي تسبب زيادة في سمية المياه).
- ❖ موت الكائنات الحية المائية (بسبب تحلل المواد العضوية واستنزاف كميات كبيرة من الأكسجين في الوسط المائي).
- ❖ تشويه جمالية المناظر الطبيعية [23].



الشكل 9.I: صورة لتلويث الاصباغ البيئة المائية

2.7.5 على صحة الإنسان

- ❖ الإصابة بالطفرات (تغييرات في الحمض النووي يمكن أن تؤدي إلى السرطان أو أمراض أخرى).
- ❖ الإصابة بأمراض السرطنة (لاحتوائها على مواد مسرطنة، والذي يعتبر أخطر الأضرار على صحة الإنسان).
- ❖ التأثير على الجهاز العصبي المركزي (التسبب في تهيج الدماغ والحبل الشوكي).
- ❖ تثبيط أو نقص بعض الإنزيمات (يمكن أن تمنع الأصباغ الإنزيمات من العمل بشكل صحيح، مما قد يؤدي إلى تراكم المواد الكيميائية السامة في الجسم).
- ❖ زيادة نفاذية الأمعاء (نفاذية الأمعاء هي قدرة المواد على المرور عبر جدار الأمعاء إلى مجرى الدم. عادة ما تكون نفاذية الأمعاء ضيقة، مما يمنع المواد الضارة من الدخول إلى مجرى الدم. ومع ذلك، يمكن أن تؤدي بعض العوامل، بما في ذلك الأصباغ، إلى زيادة نفاذية الأمعاء).

❖ تسبب أورام الغدد الكظرية (الغدد الكظرية هي غدد صغيرة تقع فوق الكلى. تنتج الغدد الكظرية الهرمونات التي تتحكم في العديد من وظائف الجسم، بما في ذلك الضغط الدموي والتمثيل الغذائي والاستجابة للإجهاد) [30].

8.5. I دراسة نظرية لصبغة أخضر المالاشيت

1.8.5 لمحة تاريخية

أول اكتشاف لصبغة أخضر المالاشيت كان في عام 1877 على يد الكيميائي الألماني هيرمان فيشر. قام فيشر بتحضير هذه الصبغة عن طريق تكثيف البنزألدهيد مع ثنائي ميثيل أنيلين بوجود حمض الكبريتيك، مما أدى إلى تكوين مركب المالاشيت عديم اللون (leuco-malachite green) الذي يمكن أكسدته لاحقاً ليصبح مالاشيت أخضر [31].

صبغة أخضر المالاشيت تستخدم بشكل رئيسي كصبغة ولها تطبيقات في الأبحاث البيولوجية، بما في ذلك استخداماتها في علم الأحياء الدقيقة والعلوم البيولوجية ومع ذلك، نظراً لتأثيراتها السامة المحتملة، خاصة في التجارب الحيوانية التي أظهرت أنها قد تسبب أورام رئوية وكبدية، تم تنظيم استخدامها بشكل صارم في العديد من البلدان [32].

2.8.5 تعريف صبغة أخضر المالاشيت

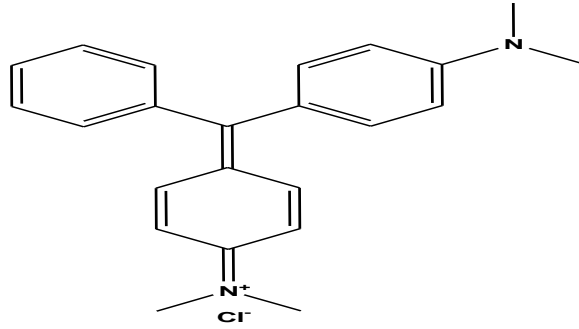
صبغة المالاشيت الأخضر عبارة عن صبغة اصطناعية كاتيونية تنتمي إلى فئة أصباغ التري أريل ميثان، يتم استخدامها بشكل شائع كصبغة بيولوجية وأيضاً كمطهر في تطبيقات مختلفة. كذلك تستخدم كمؤشر pH، أي مؤشر لدرجة حموضة الوسط. التركيب الكيميائي لأخضر المالاشيت يتمثل بصيغته الكيميائية $C_{23}H_{25}ClN_2$ ، وهو مركب ذو لون أخضر ومن خصائصه أنه يمتص الضوء المرئي [33].



الشكل 10.I: صبغة أخضر المالاشيت.

3.8.5 البنية الكيميائية لصبغة أخضر المالاثيت

البنية الكيميائية لصبغة أخضر المالاثيت هي بنية معقدة تنتمي إلى أصباغ التري آر يل ميثان. التركيب الكيميائي الكامل لها هو $C_{23}H_{25}ClN_2$ الصيغة البنوية تشمل ثلاث مجموعات فينيل (C_6H_5) متصلة بذرة كربون مركزية، وتلك الذرة المركزية ترتبط بجزء أنيلي (dimethylaniline) مشبع [33].



الشكل 11.I: البنية الكيميائية لصبغة أخضر المالاثيت.

4.8.5 الخواص الفيزيائية والكيميائية

الجدول 3.I: الخواص الفيزيائية والكيميائية لأخضر المالاثيت [34].

[4-[[4-(dimethylamino) phenyl]-phenylmethylidene]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene]-dimethylazanium;chloride	التسمية النظامية
$C_{23}H_{25}ClN_2$	الصيغة الكيميائية
$364,911 \pm 0,023$	الكتلة المولية (g/mol)
مسحوق بلوري أخضر ذو بريق معدني	المظهر
617	λ max (nm)
المحلول المائي للمالاثيت الأخضر له طعم مر قليلا	الذوق
(pKa ₁ =1.3, pKa ₂ =12.5)	Ph

بسبب خواصه الكيميائية يمتلك ثلاث أشكال تتميز بألوان مختلفة تسمح بتحديد درجة حموضة (pH) المحلول.

الجدول 4.I: تغير ألوان أخضر المالاثيت بدلالة تغير (PH)

الحالة الأساسية عديم اللون	الحالة الطبيعية أزرق-أخضر	الحالة الحمضية أصفر	لون أخضر المالاثيت
>13.2	11.5-13.2	0.2-1.8	منطقة تغير اللون (pH)

5.8.5 استعمالات صبغة أخضر المالاثيت

تعتبر صبغة أخضر المالاثيت الأكثر استخداماً في صبغ القطن، الحرير، الورق، الجلد، الصوف، وكذلك في صناعة الدهانات والأحبار الطباعية والمقطرات. لقد استُخدم على نطاق واسع في جميع أنحاء العالم كمبيد فطري ومبيد للطفيليات الخارجية في تربية الأحياء المائية وصيد الأسماك منذ عام 1936 لعلاج العدوى البكتيرية في الأسماك وبيض الأسماك. ويستخدم أيضاً ك:

• مُطَهِّر، ولكن فقط للتطبيقات الخارجية على الجروح والتقرحات.

• عامل تلوين للأغذية، مضافات غذائية.

• مؤشر ملون لدرجة الحموضة (pH) في الكيمياء [36,35].

6.8.5 سميتها

في عام 1992، في كندا، تبين أن هناك خطر صحي كبير على البشر الذين تناولوا أسماكاً تحتوي على أخضر المالاثيت، وتم تصنيف المركب ضمن الفئة الثانية. تم تأكيد ذلك في عام 2002 من خلال دراسات رسمية أجريت في سويسرا (خدمة حماية المستهلك في جنيف).

بعد ذلك اتضح أن الجزيء سام لخلايا الإنسان، وكان هناك احتمالية أن يكون سبباً في تكوين الأورام في الكبد. لكن نظراً لسهولة تحضيره وتكلفته المنخفضة، فإنه لا يزال يستخدم في بعض البلدان التي لديها قوانين أقل صرامة لا تشمل تربية الأحياء المائية.

في عام 2005، تم العثور على أنقليس وأسماك مستوردة من الصين في هونغ كونغ مع آثار لهذا المنتج الكيميائي. تقوم الصبغة الذي تتم إطلاقها في البيئة المائية دون معالجة، بتثبيط تطور الحيوانات والنباتات المائية من خلال منع اختراق أشعة الشمس [36.35] [37].

مراجع الفصل الأول:

- [1] Gaamoune, S. (2018). Le role des biofilms d'algues dans les traitements biologiques des eaux (Doctoral dissertation).
- [2] Owa, F. W. (2014). Water pollution: sources, effects, control and management. International Letters of Natural Sciences, 3.
- [3] S. A. Alrumman, A. F. El-Kott, and M. Kehsk, Water pollution: Source and treatment, American journal Of Environmental Engineering, 2016.
- [4] CHAOUKI, M. Etude de l'évolution de la pollution minérale des eaux potables 'AEP' de la région de Ouargla (Doctoral dissertation).
- [5] م. د. ايمان كريم عباس. (2020). مياه الصرف الصحي وأثرها على تلوث مياه الانهر الداخلية لمدينة البصرة. Misan Journal of Academic Studies، 19 (المؤتمر الافتراضي الأول-ملحق 38).
- [6] زين، أ.، أحمد، عبد الهادي، عادل، & المليجي. (2020). ادارة المخلفات الصناعية الإطار النظري والواقع العملي. Journal of Environmental Studies and Researches، 10(4)، 699-713.
- [7] Lounnas A. Amélioration des procédés de clarification des eaux de la station HamadiKroma de Skikda. Mém
- [8] كافي فريدة، & ايمان بوشنكير. دارة مشكلة تلوث المياه بالمخلفات الصناعية وتحقيق التنمية المستدامة بين النظري والتطبيق.
- [9] فتحي، & صادق محمد. (2013). أثار التلوث الإشعاعي على العناصر البيئية. Revue droit international et développement، 1(1)، 256-268.
- [10] اية سيد ممدوح (n.d.). التلوث البيولوجي للبيئة المائية. جهاز حماية وتنمية البحيرات والثروة السمكية.
- [11] Zollinger, H. (2003). Color chemistry : syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments. John Wiley & Sons.
- [12] Hunger, K. (Ed.). (2007). Industrial dyes : chemistry, properties, applications. John Wiley & Sons.
- [13] Donze, J. (1988). Colorants textiles, Techniques de l'ingénieur, vol. K2, noK350, Paris.
- [14] BOULAL A et al., (2014).Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation ,Livres, P3
- [15] Mioque, M., Combert Farnoux, C., Moskowit, H.,(1990). Abrégé de chimie organique, tome 2, Ed. Masson, Paris, pp. 206-208.
- [16] Flandrin-Bletty, M, (1991). Technologie et chimie des textiles, Ed. Cépaduès, pp.182-186.

- [17] Perrin, R., Scharff, J.P., (1999). Chimie Industrielle, Ed. Dunod, Paris, pp. 661- 678.
- [18] CHEBLI Derradji, Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, 2012, page 5
- [19] Guillemonat, A, Traynard, C, (1970). Chimie organique, tome 2, Ed. Armond Colin, Paris, pp. 161-166.
- [20] Khaoula Sehailia & Fatma Talbi, Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier, Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2019, page 4,6,16,17,19
- [21] Mr Lamri NAIDJA, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Magister en chimie, Université Mentouri de Constantine, 2010
- [22] HALIMACHENINI, Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « ORANGE G » en milieu aqueux homogène et hétérogène, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine
- [23] Nour BOUANIMBA, Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂, Thèse de doctorat, Université - Constantine 1, 2014
- [24] Samira Guendouz, Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau, thèse de doctorat, Université de Badji Mokhtar Annaba, 2014
- [25] Guivarch, E. (2004). Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Valée.
- [26] Wahl, H, (1957). Précis des matières colorantes synthétiques, Tome 2. Presse universitaires de France, Paris, pp. 51-55.
- [27] CAR/PP (Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre), (2002). Prévention de la pollution dans l'industrie textile de la région méditerranéenne. RAC/CP Publication, Barcelone, pp. 97-102.
- [28] Laing, D, Dudley, R, Hartshorne, A, Home, J., Rickard, A, Bennett, C, (1991). The extraction and classification of dyes cotton and viscose fibres, Forensic Science International, Eilsevier Scientific Publishers Ireland Ltd.
- [29] R.K. Sani, U.C. Banerjee, Enzyme and microbial Tech. 24 ,433-437. 1999.

- [30] Desoille H., Scherrer J., Truhauter R.,(1987) «Précis de médecine du travail». 5ème Edition Masson, 838-845.
- [31] Susarla, S. M., Mulliken, J. B., Kaban, L. B., Manson, P. N., & Dodson, T. B. (2017). The colourful history of malachite green: from ancient Egypt to modern surgery. *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, 46(3), 401-403.
- [32] vedantu.com/chemistry/malachite-green
- [33] Zhang, J., Li, Y., Zhang, C., & Jing, Y. (2008). Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from *Arundo donax* root. *Journal of hazardous materials*, 150(3), 774-782.
- [34] National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 11294, Malachite Green. Retrieved May 19, 2024 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Malachite-Green>.
- [35] Sekhar, C. P., Kalidhasan, S., Rajesh, V., & Rajesh, N. (2009). Bio-polymer adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solution. *Chemosphere*, 77(6), 842-847.
- [36] Raghuvanshi, S. P., Singh, R., Kaushik, C. P., & Raghav, A. (2004). Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase. *Applied Ecology and Environmental Research*, 2(2), 35-43.
- [37] Papinutti, L., Mouso, N., & Forchiassin, F. (2006). Removal and degradation of the fungicide dye malachite green from aqueous solution using the system wheat bran–*Fomes sclerodermeus*. *Enzyme and microbial technology*, 39(4), 848-853.

الفصل الثاني: طرق فصل الملوثات

1.II مقدمة

تعد إزالة الأصباغ من المياه من أكبر التحديات التي تواجه البيئة والبشرية، نظرًا لخصائصها المعقدة والمختلفة من حيث التركيب الكيميائي والثبات وهذا ما دفع الباحثين لتكثيف دراساتهم لإيجاد طرق فعالة وغير مكلفة اقتصاديا لإزالة مختلف الملوثات.

تعتمد طرق معالجة المياه لإزالة الأصباغ على مجموعة متنوعة من العمليات الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية. تشمل هذه العمليات الترشيح، الامتزاز، الأكسدة، المعالجة البيولوجية وغيرها. تعد عملية الأكسدة المتقدمة عملية فعالة وهادفة الى حد بعيد مقارنة بالطرق الأخرى.

2.II الطرق الفيزيائية (التقليدية)

1.2.II التخثير

تعتمد هذه العملية على إضافة مادة تخثيرية (coagulant) تعمل على تشكيل رقائق مع الملوثات العضوية التي يتم إزالتها لاحقًا عن طريق الترسيب والترشيح. تتضمن المواد التخثيرية الرئيسية المستخدمة لزراعة استقرار الجسيمات المعلقة وتكوين الرقائق ما يلي: كبريتات الألومنيوم (الشبة) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ، ألومينات الصوديوم $NaAlO_2$ ، كلوريد الحديد $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ، كبريتات الحديد $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ، وكبريتات الحديد $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ ومع ذلك، تولد هذه العملية كميات كبيرة من الطين في نهاية المعالجة، مما يتطلب استثمارات إضافية لمعالجتها بهدف إعادة استخدامها أو التخلص منها بطريقة آمنة [1].



الشكل 1.II : عملية التخثر ومراحلها.

2.2.II الترسيب

الغرض من هذه عملية هو ترسيب أكبر نسبة ممكنة من المواد العالقة تحت تأثير وزنها. أما بطريقة طبيعية أي تحت تأثير وزن المواد العالقة بها بدون إضافة أي مواد وتسمى الترسيب الذاتي

أو ما تعرف أيضا بالترسيب الطبيعي Sédimentation Plain ، أو بإضافة بعض المواد الكيميائية غالبا المساعدة على تجميع المواد الخفيفة والتي ليس لها القدرة على الترسيب بمفردها في الحالة الطبيعية وتسمى "الترسيب باستعمال المروبات" وهو النوع الشائع استخدامه في تقنيات معالجة المياه^[12].

تتم عمليات الترسيب الطبيعي في أحواض خاصة تمر فيها المياه لفترة معينة، وتحت ظروف تساعد على ترسيب المواد العالقة إلى قاع هذه الاحواض، وهي من وحدات التشغيل الأكثر شيوعا في معالجة مياه الصرف. تستخدم عمليات الترسيب في إزالة الرمال في أحواض الترسيب الأولية، ولفصل الحمأة النشطة في المعالجة البيولوجية، وكذلك في فصل الرواسب في المعالجة الكيميائية، وفي عمليات تخزين الحمأة. تسمى أحواض الترسيب وتكون عادة مستطيلة أو دائرية كما يوضحه الشكل (2). تزداد معدلات الترسيب في المياه الدافئة عن المياه الباردة حيث تكون المياه أقل كثافة ولزوجة مما يسهم في سرعة الترسيب^[12].



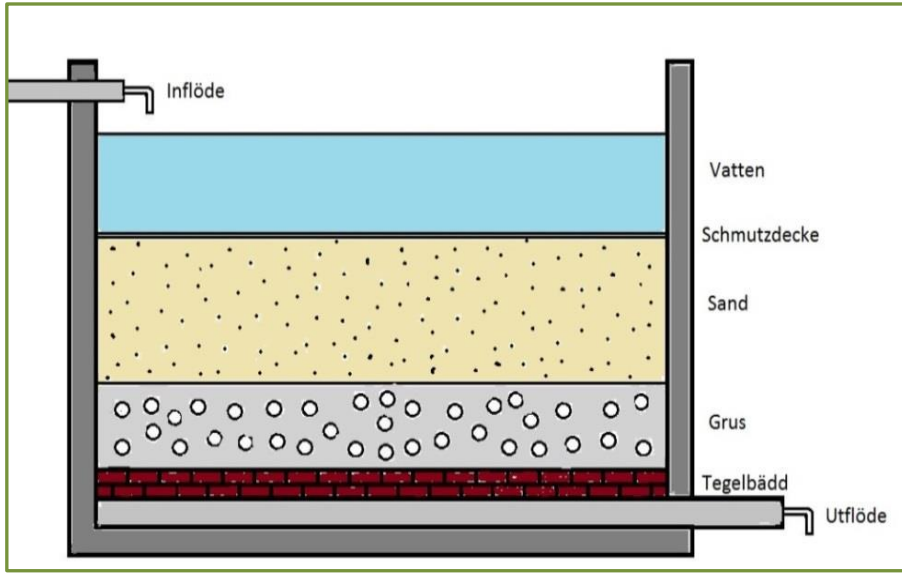
الشكل II. 2: محطة معالجة المياه احواض الترسيب المستطيلة والدائرية.

3.2.II الترشيح

وهي عملية ميكانيكية فيزيائية يتم فيها إزالة المواد العالقة بالماء عن طريق وضع وسط يمر من خلاله السائل فقط وعادة ما تستعمل لمعالجة المياه السطحية مثل مياه الأنهار والبحيرات وأحواض تجميع مياه الأمطار والتي تحتوي على نسب عالية من المواد العالقة وهو ما يعرف (بالعكر) أما المياه الجوفية فإنها تكاد تكون خالية من المواد العالقة نظرا لمرور مياه الأمطار بطبقات الأرض التي تعمل كوسط مسامي يزيل مثل هذه المواد مثل الرمل الذي يعتبر من المصفيات (الفلتر) الطبيعية. وتعتبر عملية الترشيح فعالة جدا في الإزالة وتستخدم كثيرا في التخلص من المخلفات المتبقية من عمليات الترسيب لحماية شبكات توزيع المياه من الرواسب التي يؤدي تراكمها في أنابيب توزيع المياه إلى نمو البكتيريا وتغير في طعم الماء ولونه^[13].

في بعض محطات المعالجة الحديثة يتم إضافة طبقة ثالثة من معدن خاص يتميز بكثافته العالية وحببته الدقيقة وهذا للحصول على ترشيح أحسن وتصفية أدق، كما هناك المرشحات السريعة التي تكون في هياكل خرسانية على شكل صناديق.

يتم بناء أحواض كبيرة أو ما يسمى بخزان حفظ الماء بعد الترشيح، بعدها تكون طبقة الحصى العملية الختامية لاستكمال عملية الترشيح، تتم عملية تنظيف المرشحات بشكل دائم لتجنب تأخير وتقليل نسبة الترشيح ويكون هذا بدفع المياه النظيفة عكسيا لتوسيع مسامات الترشيح وإزالة الشوائب [4].



الشكل 3. II: طبقات الترشيح التقليدي.

4.2.II الإدمصاص (الإمتزاز)

الإدمصاص أو الإمتزاز هو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة أخرى. والأمثلة على الإمتزاز كثيرة نذكر منها إمتزاز حامض الخليك على الفحم الحيواني وفيه تتجمع جزيئات الحامض على سطوح دقائق الفحم. وإمتزاز الهيدروجين على بعض الفلزات كالنيكل والحديد، وكذلك تجمع غاز الهيدروجين على هيئة جزيئات وذرات على سطحي هذين الفلزين.

يصحب الإمتزاز عادة نقصان في الطاقة الحرة ΔG (Energy Free Surface) للسطح الذي يحدث عليه كما يرافقه نقصان في الإنتروبي ΔS لأن الجزيئات الممتزة تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بذرات السطح، وبذلك تفقد بعض درجات حرارتها قياسا بالحالة التي كانت عليها قبل الإمتزاز. ويترتب على تناقص الطاقة الحرة ΔG والانتروبي ΔS في وقت واحد تناقص المحتوى الحراري ΔH (Heat Content) بموجب العلاقة التيرموديناميكية التي تربط الكميات الثلاث معا في درجة حرارة معينة T وهي كما يلي:

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

وتسمى المادة بالممتزة (Adsorbat)، ويسمى السطح الذي يتم عليه الإمتزاز بالماز (Adsorbent). وقد يقتصر الإمتزاز على تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز، وتسمى الظاهرة عندئذ بالإمتزاز أحادي الجزيئية (Adsorption Unimolecular). ويشتمل الإمتزاز أحيانا على تكوين عدة طبقات جزيئية على سطح الإمتزاز، أي أن طبقة الإمتزاز تكون بسبك عدة جزيئات، وتسمى العملية عندئذ بالإمتزاز متعدد الجزيئات (Multimolecular Adsorption).

ونميز نوعين من الإدمصاص:

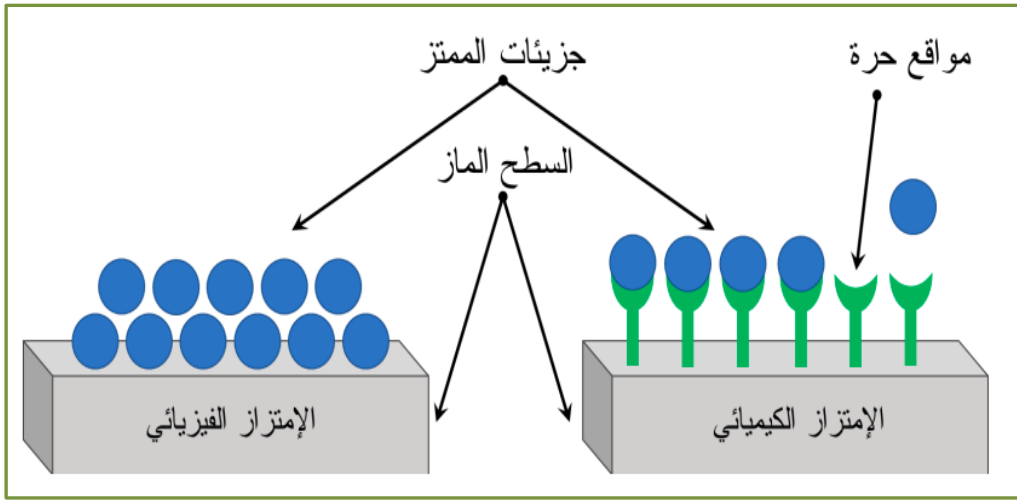
1.4.2 الإدمصاص الفيزيائي

تعتبر سطوح بعض المواد خاملة في عملية الإمتزاز بسبب التشبع الإلكتروني لذراتها وذلك نتيجة للروابط التي ترتبط بها تلك الذرات مع الذرات المجاورة للمادة نفسها في هذه الحالة يتم الإمتزاز من خلال قوى التجاذب الطبيعي، مثل قوى فاندر فالز (Van der Waals). يسمى هذا النوع من الإمتزاز بالإمتزاز الفيزيائي (Physical Adsorption)، ويكون الإمتزاز الفيزيائي شبيها في طبيعته وميكانيكته بظاهرة تكثف بخار مادة على سطح سائل نفس المادة.

وهناك سطوح كثيرة تعد نشطة في عملية الإمتزاز لامتيازها بعدم تشبع ذراتها الكترونيا. وتبقى ذرات هذه السطوح غير مشبعة إلكترونيا رغم الروابط التي تكونها مع الذرات المجاورة. ويمكن توضيح هذا النوع من السطوح بالشكل (4) [5].

2.4.2 الإدمصاص الكيميائي

ينتج الإمتزاز الكيميائي (Chemical Adsorption) عن قوى ارتباط ذات طبيعة كيميائية أقوى بكثير من قوى فاندر فالز (Van der Waals) تتم فيها مشاركة أو نقل الإلكترونات، فيحدث بذلك إما كسر أو تكوين لروابط كيميائية جديدة على سطح المادة بين الممتز (المادة الممتزة) والمواقع النشطة للماز. ترتبط الجزيئات مباشرة بالصلب من خلال رابطة كيميائية قوية من نوع تساهمي مع تكوين مركبات جديدة على سطح الممتز. طاقة الإمتزاز في هذه الحالة أقوى بكثير من طاقة الإمتزاز الفيزيائي. تتراوح هذه الطاقة بين 40 و200 كيلو جول / مول، كما يحدث هذا النوع من الامتزاز بشكل خاص في آلية التفاعلات الحفزية غير المتجانسة [15].



الشكل 4.II: الإدمصاص الفيزيائي والكيميائي.

3.4.2 الفرق بين الإدمصاص الفيزيائي والكيميائي

يختلف الإمتزاز الفيزيائي في بعض خواصه عن الإمتزاز الكيميائي، ويمكن الاستعانة بأوجه الاختلاف هذه في تشخيص نوع الإمتزاز الذي يحدث على سطح ما تحت ظروف معينة. وسيتم التطرق في الفقرات التالية إلى أهم الفروقات في خواص نوعي الإمتزاز مع التأكيد على أن أيًا منها لا يمكن أن يكون بحد ذاته معيارًا قاطعًا لتحديد نوع الإمتزاز.

أولاً: تعتبر قيمة حرارة الإمتزاز أحسن المعايير للتمييز بين نوعي الإمتزاز، فالروابط الكيميائية التي تتكون في الإمتزاز الكيميائي تكون عادة أقوى من قوى التجاذب الطبيعي (الفيزيائي)، ولذا لا بد أن تكون حرارة الإمتزاز الكيميائي أكبر من حرارة الإمتزاز الفيزيائي.

ثانياً: نظراً للترابط الموجود بين الإمتزاز الفيزيائي وإسالة الغاز، فإن الإمتزاز الفيزيائي يميل إلى الحدوث في درجات حرارة تقرب أو تقل عن درجة غليان المادة الممتزة عند الضغط المطلوب. أما الإمتزاز الكيميائي فإنه يحدث عادة في درجات حرارة تزيد على درجة غليان المادة الممتزة.

ثالثاً: يعتبر الإمتزاز الكيميائي الخطوة الأولى في التفاعل الكيميائي، ولذا فإنه يحتاج إلى طاقة تنشيط، ويسير الإمتزاز الكيميائي بسرعة محسوسة وذلك فوق درجات حرارية معينة. أما الإمتزاز الفيزيائي فإنه لا يحتاج إلى طاقة تنشيط كما هو الحال عند تكثيف بخار إلى سائل.

رابعاً: الإمتزاز الكيميائي يمتاز بالخصوصية (Specificity)، ولا يمتلك الإمتزاز الفيزيائي مثل هذه الخصوصية. فالإمتزاز الكيميائي للمادة على سطح ما يحدث في ظروف معينة، وقد لا يحدث الإمتزاز على سطح آخر عند نفس الظروف، أو على نفس السطح عند تغير الظروف المناسبة من ضغط ودرجة حرارة.

خامساً: تتكون في الإمتزاز الكيميائي طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح الماز وذلك كحد أقصى لكمية الإمتزاز. ولم تتوفر دلائل حالياً لحدوث إمتزاز كيميائي بما يتجاوز الطبقة الواحدة إلا إذا كانت العملية متبوعة باندماج (Incorporation) المادة الممتزة إلى داخل هيكل المادة المازة. أما الإمتزاز الفيزيائي فإنه قد يتعدى الطبقة الواحدة وذلك عند الظروف المناسبة من ضغط ودرجة حرارة [5].

3.II الطرق البيولوجية

تعتمد عمليات هذه التنقية على التحول الحيوي الدقيق للأصباغ. بالإضافة إلى ذلك، فإن معظم الأصباغ ثابتة للغاية وغير قابلة للتحلل الحيوي. ومع ذلك، قد أظهرت العديد من الأبحاث تحلل الأصباغ جزئياً أو كلياً عن طريق الطرق البيولوجية.

حتى لو كانت هذه التقنيات مناسبة لعدد كبير من الملوثات العضوية، فإنها ليست دائماً قابلة للتطبيق على مياه الصرف الصناعية بسبب التركيزات العالية للملوثات، وسميتها التي قد تؤدي إلى موت الكائنات الدقيقة، أو لقلة قدرتها على التحلل الحيوي. بالإضافة إلى ذلك، تولد هذه التقنيات كميات كبيرة من الطين الحيوي والذي يتعين معالجته. وفقاً لـ (Loehr) فإن التحلل الحيوي مفيد لمياه الصرف ذات نسبة ($DCO/DBO_5 > 0.5$)، بينما يكون محدوداً جداً عندما تتجاوز هذه النسبة (0.2). يُطلق على نسبة (DBO_5/DCO)، والمعروفة باسم درجة التحلل الحيوي للملوثات في مياه الصرف [6,1].

4.II الطرق الكيميائية (المتطورة)**1.4.II الأكسدة البسيطة (الكلاسيكية)**

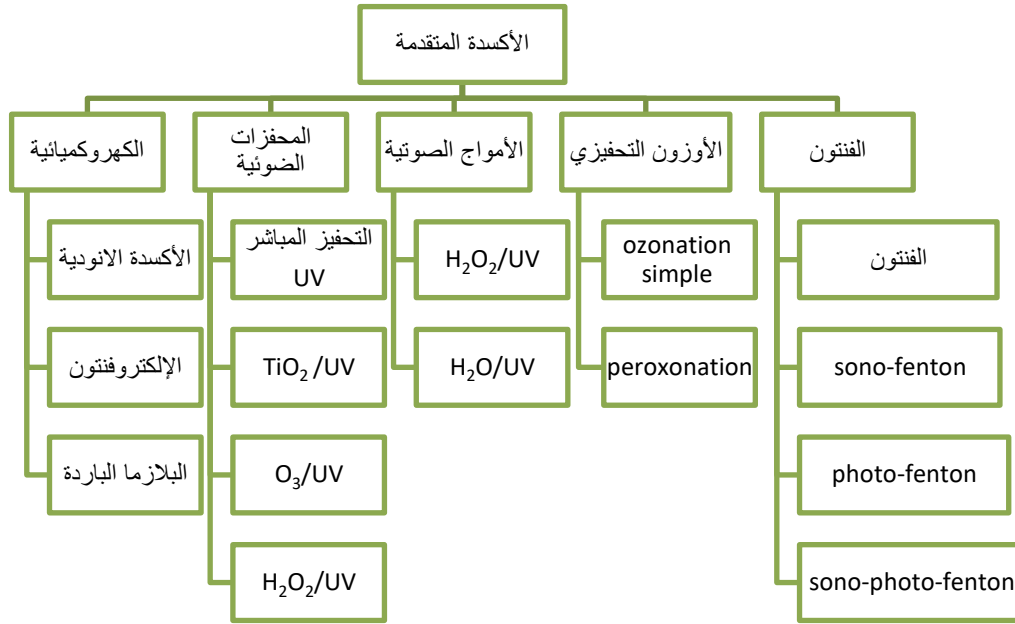
تطبق المعالجة الكيميائية بالأكسدة البسيطة على الأصباغ ذات التركيز المنخفض والتي تقاوم معالجات التحلل الحيوي. وتعتبر الأكسدة والاختزال أكثر الطرق الكيميائية المعروفة. ومن بين أكثر المواد المستخدمة في عمليات الأكسدة نجد: H_2O_2 ، O_2 ، O_3 ، Cl_2 ، $NaOCl$ ، و MnO_4 ، أما بالنسبة لعمليات الاختزال، فإن $Na_2S_2O_4$ هو الأكثر استخدامًا.

يؤدي التأكسد الكيميائي إلى تدمير أو تحلل جزيئة الصبغة. ولكن نظرا لمحدودية هذه الطريقة أي التأكسد الكيميائي باستخدام أحد هذه المؤكسدات في معالجة الملوثات العضوية المستمرة والأصباغ المتفرقة. فإنه يتم اللجوء إلى عمليات التأكسد المتقدمة [17].

2.4.II الأكسدة المتقدمة (AOP)

تتميز طرق الأكسدة المتقدمة بإنتاج عوامل مؤكسدة قوية تستطيع أكسدة المركبات الكيميائية المعقدة مثل الملوثات العضوية، وذلك عن طريق تفاعلات كيميائية. تعزز فعالية هذه العمليات عمومًا من خلال استخدام محفزات مناسبة أو بامتصاص الأشعة فوق البنفسجية (UV) ويكمن الهدف في العديد من عمليات الأكسدة المتقدمة في توليد عدة جذور مثل الجذور الكبريتية وجذور الهيدروكسيل (OH^\cdot) التي تتميز بفعالية كبيرة في الأكسدة حيث يقدر كمونها القياسي بـ (2.80 v) كما أنها قادرة على أكسدة جميع المركبات العضوية فهي ليست انتقائية مثل باقي المؤكسدات. تتم عملية الأكسدة بثبوتها للإلكترون من الملوث وتحليله إلى ماء وغاز ثاني أكسيد الكربون.

وقد تم تأكيد هذا من قبل فريق البحث (Glaz et Al) عام 1987 في دراسة أجريت لمعالجة المياه بتقنية الأكسدة المتقدمة التي تعتمد على تحرير جذور الهيدروكسيل بكمية كافية وقد أثبتت الدراسة نجاعة هذه الطريقة على تنقية المياه وأعتبر الجذر الهيدروكسيلي (OH^\cdot) مؤكسد قوي يتفاعل مع جميع المركبات العضوية [18].



الشكل 5.II: مخطط لطرق الأكسدة المتقدمة [9].

1.2.4 خصائص جذر الهيدروكسيل الحر (OH[·])

جذر الهيدروكسيل الحر هو العامل المؤكسد الأكثر تفاعلاً في معالجة المياه، حيث يمتلك جهد أكسدة يتراوح بين ($E^{\circ}=2.8/\text{Ecs}$ à $\text{pH}=0$ و $E^{\circ}=1.95/\text{Ecs}$ à $\text{pH}=14$) مقابل إلكترون الكالوميل المشبع (calomel electrode). الجذر (OH[·]) غير انتقائي للغاية في سلوكه ويتفاعل بسرعة مع العديد من الأنواع.

يتم تشكيل جذور الهيدروكسيل انطلاقاً من كسر متساوي للرابطة التساهمية، هذا الكسر يعطيها مجموعة من الخصائص (خاصية إلكتروفيلية، غير انتقائية، تحكم حركي في التفاعل، شديد التفاعل ومؤكسد قوي...).

تهاجم الجذور الهيدروكسيلية الملوثات العضوية من خلال أربع آليات أساسية: إضافة الجذور، نزع الهيدروجين، نقل الإلكترونات ودمج الجذور [28].

2.2.4 طرق الأكسدة المتقدمة

1.2.2.4 الطرق الكهروكيميائية

تسمح عمليات الأكسدة الكيميائية الكهروكيميائية المتقدمة بإزالة أو تقليل كميات المواد الكيميائية المتفاعلة من خلال إنتاج المؤكسدات مباشرة في الوسط بواسطة الكيمياء الكهروكيميائية. عمومًا، يوجد نوعان من عمليات الأكسدة الكهروكيميائية لإنتاج الجذور الهيدروكسيل، إما مباشرة (بالأكسدة الأنودية) أو غير مباشرة عبر مفعول فينتون. في الحالة الثانية، يتعلق الأمر بالاشتراك بين تفاعل فينتون والكيمياء الكهروكيميائية [10].

1. الأكسدة الأنودية

أكثر الطرق الكهربائية التقليدية شيوعًا لتدمير الملوثات العضوية هي الأكسدة الأنودية. تقوم هذه الطريقة على تشكيل جذور الهيدروكسيل الممتصة (OH^\cdot) على سطح أنود ذات جهد عالي للأكسجين عن طريق أكسدة الماء.



تتم عملية أكسدة العديد من المركبات العضوية في المحلول المائي عن طريق هذه الجذور التي تم توليدها على الأنود. يعتبر اختيار مادة الأنود ذو أهمية بالغة لتطبيقات التنقية. تم توجيه العديد من الأبحاث خلال السنوات الخمس عشرة الماضية إلى دراسة معالجة مياه الصرف الملوثة بالمركبات العضوية، وتُعتبر المواد الأكثر فعالية هي تلك التي تمتلك جهد تحلل الأكسجين العالي [11].

2. البلازما الباردة

يتم استخدام هذه التقنية بالفعل في مولدات الأوزون، حيث يتم توفير مصدر طاقة كهربائي لزيادة طاقة الإلكترونات في المجال الكهربائي. يتم تكوين الجذور الهيدروكسيلية هنا نتيجة للتصادمات المرنة وغير المرنة التي تحدث في التفريغ، كما يمكن أن يتم تكوينها نتيجة لتفاعلات كيميائية مثل إعادة التركيب وإزالة المركبات العضوية الملوثة والتي يتم تحفيزها بواسطة هذا التفريغ [12].

2.2.2.4 المحفزات الضوئية

1. التحفيز المباشر (La photolyse)

يتمثل الفوتوليز البسيط في تعريض المصفوفة لشدة ضوئية بطول موجي مختار بعناية، بحيث يمكن لطاقة الفوتونات أن تمتص في الوسط، خاصة من قبل الملوثات التي يتعين تحللها. في الواقع، نظرًا لخاصيتها في امتصاص الضوء فوق البنفسجي، تُنشّط العديد من الجزيئات إما عن طريق الفوتونات أو تُدمر مباشرةً عن طريق الفوتوليز [13].

2. نظام UV/O₃

الأوزون O₃ يُمتص في UV بسهولة في الطول الموجي (254 nm) حيث ينتج H₂O₂ الذي بدوره ينتج الجذر OH^\cdot وفق المعادلتين (2) و(3) [14].

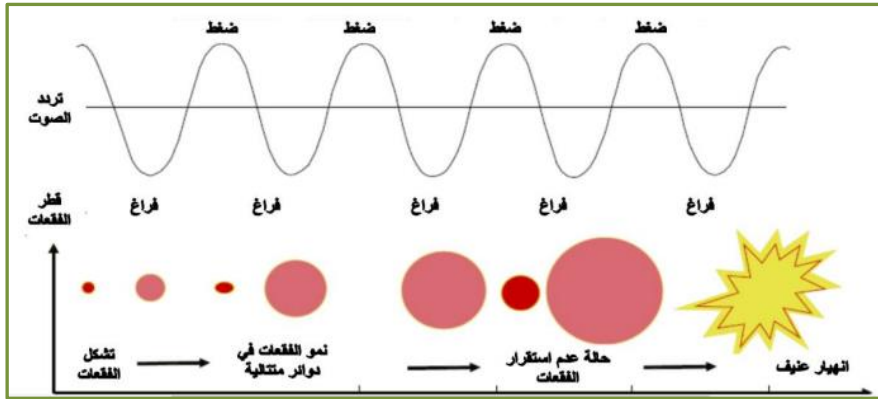
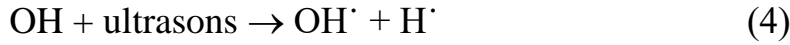




3.2.2.4 الأوكسدة بالأمواج الصوتية

1. الأمواج فوق الصوتية (Sonolyse (irradiation par les ultrasons)

عملية التحفيز بالأمواج الصوتية لا تقتصر على بيروكسيد الهيدروجين فحسب، بل يمكن أن تحدث أيضًا مع الماء والأكسجين، بعض أنواع الأمواج فوق الصوتية معروفة بإنتاج فقائيع صغيرة في وسائط سائلة [15].



الشكل 6.II: مخطط التجويف الصوتي.

2. نظام US/H₂O₂

يؤدي تفاعل بيروكسيد الهيدروجين مع الأمواج فوق الصوتية إلى تكوين فقاعات عالية الضغط ودرجة حرارة، مما يزيد من معدل إنتاج الجذور الحرة وكفاءة تحلل الملوثات. ومع ذلك، تتأثر هذه الطريقة بالحرارة ودرجة الحموضة، مما يمكن أن يؤثر على كفاءتها [16].

4.2.2.4 الطرق الكيميائية

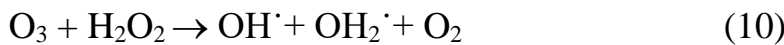
1. الأوزون التحفيزي

1.1. نظام الأوزون (ozonation simple)

يعتبر الأوزون عامل مؤكسد قوي ($E^{\circ}=2.07V$) يتحلل سريعاً إلى ثنائي الأوكسجين أو الأوكسجين الذري (المعادلة 07)، ويجب إنتاجه في الموقع قبل الاستخدام، وذلك بسبب التفريغ الكهربائي تحت الجهد العالي في الهواء الجاف، في جو رطب تتفاعل ذرة الأوكسجين مع الماء لتكوين جذور الهيدروكسيل (المعادلة 08)، يليه بعد ذلك اتحاد الأوكسجين لتشكيل بيروكسيد الهيدروجين (المعادلة 09)، يقوم الأوزون بإزالة المواد العضوية المذابة عن طريق هجوم إلكتروفي انتقائي على الروابط غير المشبعة للألكينات و المركبات العطرية أو عن طريق التفاعل غير المباشر للجذور الحرة [14].

2.1. نظام O_3/H_2O_2 (Peroxonation)

في هذا النظام تتشكل الجذور الهيدروكسيلية التي تعتبر المؤكسدات الرئيسية عن طريق التفاعل بين الأوزون O_3 وبيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 وفق المعادلة.



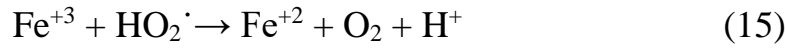
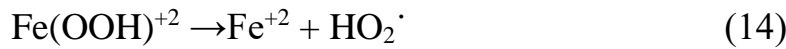
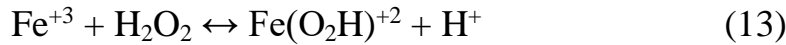
هذا النظام أكثر فعالية مقارنة بالأوزون وذلك بسبب إنتاج الجذور الهيدروكسيلية، لكن فعاليتها محدودة بسبب سرعة التفاعل بين الأوزون وبيروكسيد الهيدروجين (تحلل الأوزون في الماء يتسارع بوجود HO_2^- ، القاعدة المترافقة لبيروكسيد الهيدروجين) [17].

2. نظام الفنتون (Fe^{+2}/H_2O_2)

تم التعرف على عملية الفنتون قبل أكثر من 100 عام بالتحديد سنة 1894 في معالجة المياه المستعملة والتربة بكفاءة حيث استعمل فيها عدة طرق إلكتروكيميائية في أكسدة ومعالجة الملوثات وتعتبر هذه العملية اقتصادية حيث تعتمد في تفاعلاتها على أيونات الحديد الثنائي Fe^{+2} مع بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 وذلك لإنتاج المؤكسدات المناسبة لمعالجة الملوثات والمركبات العضوية وغير العضوية.

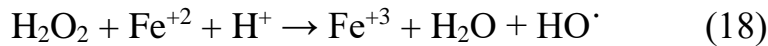
الآلية العامة لنظام الفنتون تكون متجانسة وتبدأ بتشكيل الجذور الهيدروكسيلية في الوسط الحمضي بواسطة المزيج (Fe^{+2}/H_2O_2) أو ما يعرف بكاشف فنتون [15].

وتعتمد تفاعلات الفنتون على الآلية الموضحة بالتفاعلات التالية أين تتم في الأخير تجديد المحفز Fe^{+2} .

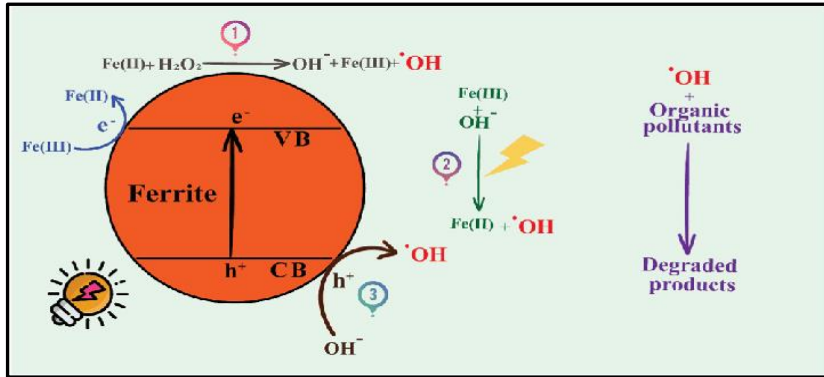


1.2. نظام Photo Fenton (UV/Fe⁺²/H₂O₂)

تعتمد عملية الفوتو-فينتون على تفاعل فينتون بين H_2O_2 (عامل أكسدة) و Fe^{2+} (محفز) مقترن بالإشعاع فوق البنفسجي/المرئي الذي يزيد بشكل كبير من سرعة تكوين الجذور HO^\cdot ومع ذلك، فإن مساهمته في طريقة الفوتو-فينتون تكاد تكون مهملة لأن H_2O_2 يمتص هذه الإشعاعات بشكل ضئيل. يمكن تكوين جذور OH^\cdot وفقاً للتفاعلات التالية.



جميع الدراسات التي استخدمت هذه العملية تظهر أن فعاليتها تعتمد على عدة عوامل أهمها نسبة أيونات H_2O_2 / Fe^{2+} المتواجدة في الخليط التفاعلي بالإضافة إلى شدة إضاءة بعض الأصباغ [18].



الشكل II.7: آلية عملية الفوتو-فينتون.

2.2. نظام Sono-Photo-Fenton ($US/UV/Fe^{2+}/H_2O_2$)

في هذه العملية، يتم استخدام الأشعة فوق البنفسجية (الفوتو) لتحفيز تفاعل فنتون بين بيروكسيد الهيدروجين وأيونات الحديد، وفي الوقت نفسه، يتم استخدام الأمواج فوق الصوتية (الصوت) التي تزيد من فعالية التفاعل الكيميائي وتحسين توزيع المواد الكيميائية في النظام. تجمع هذه التقنية بين مزايا الفوتو-فنتون وفوائد تكنولوجيا الصوت لتفكيك الملوثات العضوية في أقصر فترة زمنية من خلال زيادة تشكيل جذور الهيدروكسيل لتحسين كفاءة معالجة المياه الملوثة بالمواد العضوية القابلة للتحلل [19].



الشكل II.8: آلية عملية SONO-PHOTO-FENTON.

3.2. العوامل المؤثرة على عملية الفنتون

تعتمد فعالية متفاعل فينتون على عدة عوامل. تمت دراسة هذه العوامل من قبل مجموعات بحث متنوعة، وتشمل العوامل الرئيسية: درجة الحموضة (pH)، تركيز أيون الحديد الثنائي (Fe^{2+})، تركيز بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2)، تركيز الملوثات ودرجة الحرارة [20].

1. تأثير درجة الحموضة

تعمل عملية فينتون والعمليات المتصلة بها (فوتو-فنتون، إلكترو-فنتون، إلخ) بشكل مثالي عند درجة الحموضة في حدود قيمة $pH = 3$. بالنسبة لقيم درجة الحموضة التي تتجاوز $pH = 4$ ، تتكثف أيونات الحديد الثلاثي كهيدروكسيد. أما بالنسبة لقيم درجة الحموضة التي تقل عن $pH = 2.5$ فإن فعالية التفاعل تقل أحياناً بسبب تكوين معقدات هيدروبيروكسي الحديد الثلاثي [21].

2. تأثير تركيز المحفز

لقد تم إثبات في العديد من الدراسات أن التركيز العالي للمحفز، بما في ذلك Fe^{2+} ، في المحلول ليس لصالح معدل التعدين الأفضل. ينتج تأثير التركيز العالي للحديد كمحفز عن تقليل الفعالية بسبب التفاعل الجانبي بين HO^\cdot و Fe^{2+} [22].

أظهرت دراسة Guivarch أن تركيز الحديد المنخفض يزيد من تحلل الأزوبنزين، حمض الساليسيليك، والمالاشيت الأخضر، من خلال تعدينهم بواسطة تقنية الفينتون الكهروكيميائية [22].

3. تأثير نسبة المواد الكيميائية $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$

تعد نسبة تركيز المواد الكيميائية، الممثلة بـ $R = [H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ ، عاملاً هاماً يحدد فعالية عملية تعدين المركبات العضوية في تفاعل فينتون. أظهرت دراسة Edelahi أن زيادة معدل الانخفاض في تركيز الديورون (مبيد أعشاب شائع الاستخدام) عن طريق عملية فينتون مرتبطة بزيادة نسبة R وتركيز المحفز. ومع ذلك، يمكن أن يؤدي فائض المواد الكيميائية إلى سلوك عامل قيودي حيث يمكن لـ Fe^{2+} و H_2O_2 أن يصبحا مصيدة لجذور الهيدروكسيل، وبالتالي يمكن أن يسببا انخفاضاً في تحلل المواد العضوية عن طريق تثبيط تفاعل فينتون [23].

تعاني عملية فينتون من عيب رئيسي، خاصةً عندما يكون التعدين الكامل للملوثات العضوية الهدف من المعالجة. فعلى سبيل المثال، لا يمكن تحلل المركبات الكربوكسيلية والمعروف أن أحماض الكربوكسيل والديكاربوكسيلات تشكل معقدات مستقرة مع الحديد، مما يمنع أي تفاعلات أخرى مع بيروكسيد الهيدروجين، وبالتالي تتوقف الدورة التحفيزية للحديد قبل أن يتم تحقيق التعدين الكامل [23].

4. تأثير كثافة الضوء والطول الموجي

تزداد فعالية المحفز مع زيادة كثافة الضوء، ومن الجيد أن المواد الملوثة لا تمتص الأشعة الضوئية في الطول الموجي المستخدم أثناء المعالجة، مما يضمن وصول هذه الأشعة إلى المحفز [24].

5. تأثير كثافة الصوت وتردد الأمواج

أظهرت الدراسات أن نسبة الأكسدة تزداد من 60% إلى 70% عن طريق زيادة كثافة الصوت، حيث تم تفسير ذلك بزيادة الجذور الحرة المتولدة من الماء وبيروكسيد الهيدروجين. وعلاوة على ذلك، أشارت الدراسات إلى أن أمواج فوق الحد المطلوب من التردد قد تؤدي إلى تشكيل جذور حرة انتقائية [25].

4.2.2.4 مزايا وعيوب الأكسدة المتقدمة

الجدول 1.II: مزايا وعيوب الأكسدة المتقدمة (AOP) [27,26].

العيوب	المزايا	العملية
تكوين هيدروكسيدات على شكل مترسبات، تجديد المحفز، يعتمد على كمية المتفاعلات من H_2O_2 و Fe^{+2} .	مؤكسد قوي، إزالة سريعة للأصبغ، سهولة الاستعمال ويستعمل على نطاق واسع.	الفينتون
احتمال تكوين مواد سامة، حساس لدرجة الحرارة، حساس لدرجة الحموضة.	يعتمد على عملية صناعية (مولد الأوزون)، سرعة في إنتاج الجذور الحرة.	الأوزون التحفيزي
تستعمل في حالة المياه منخفضة التلوث، تتأثر بدرجة الحرارة.	تشكيل جذور حرة بكميات مرتفعة، لا يتطلب كمية كبيرة من كاشف فينتون.	الأمواج الصوتية
انسداد المرشحات، الكفاءة وعمر المصباح محدودان، مشاكل تواجه مياه الصرف الصناعي العكرة، حساس لدرجة الحموضة.	التركيب البسيط، تحلل فعال للمركبات العضوية.	التحفيز الضوئي

مراجع الفصل الثاني

- [1] Adosinda M., Martins M., Nelson L., Silvestre A. J.D., Queiroz M. J., Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, *Chemosphere* 52 (2003) 967–973.
- [2] Sharma, G., Gupta, V. K., Agarwal, S., Kumar, A., Thakur, S., & Pathania, D. (2016). Fabrication and characterization of Fe@ MoPO nanoparticles: ion exchange behavior and photocatalytic activity against malachite green. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 1137-1143.
- [3] . المجلة الدولية للعلوم والتقنية - العدد العشر - مارس -2017
- [4] عبد الماجد طرق معالجة مياه الشرب 2015
- أ.د. محمد مجدي واصل أسس كيمياء السطوح 2007 . [5]
- [6] López C., Valade A. G., Combourieu B., Mielgo I., Bouchon B., Lema J. M., Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ ¹H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry, *Anal. Biochem.*335, 135–149,2011.
- [7] Boucherit, N. (2016). Traitements des colorants textiles par procédés de couplage : Fentonenzyme. Thèse de Doctorat. Université Mouloud Mammeri
- [8] Komtchou, S., Dirany, A., Drogui, P., & Lafrance, P. (2016). Application des procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux contaminées par les pesticides—revue de littérature. *Revue des Sciences de l'Eau*, 29(3), 231-262.
- [9] D.Govindaraj, I.Nambi, S.Jaganathan, Nanocatalysts in Fenton Based Advanced Oxidation Process for Water and Wastewater Treatment, *Bionanoscience*,2016
- [10] Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sanchez L., Peral J., Domenech X., Casado J., Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photo-Fenton processes, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) 31-42.
- [11] Comninellis C., Pulgarin C., Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 108-112.
- [12] Czernichowski A., Glidarc-I assisted partial oxidation of gaseous hydrocarbons. Proceedings of the 14th international symposium on plasma chemistry, Prague Czech. Republic. 5 (1999) 2625-2629.
- [13] Mallakin A., Dixon D.G., Greenberg B.M., Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation, *Chemosphere* 40 (2000) 1435-1441.

- [14] R. Munter " Advanced oxidation processes current status and prospects " Tallinn technical university, Estonian Acad. Sci. Chem., 8 February 2001, 50, 2, 59–80.
- [15] De Lima Leite R.H., Cognet P., Wilhelm A.M., Delmas H., Anodic oxidation of 2,4-dihydroxybenzoic acid for wastewater treatment: study of ultrasound activation, Chem. Eng. Sci. 57 (2002) 767-778.
- [16] H. Iboukhoulef, Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H₂O₂/Cu), Thèse de Doctorat , Tizi Ouzou, 2014
- [17] Guivarch, E. (2004). *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques* (Doctoral dissertation, Université de Marne-la-Vallée (1991-2019)).
- [18] J.P.Duguet, C.Anselme, J.Mallevialle, Water Nagoya, ASPAC IWSA,2006.
- [19] Z. Salehi, H. Yoshikawa, Aerobic biodegradation of p-nitrophenol by acclimated waste activated sludge in a slurry bubble column, Process Biochemistry, 2011.
- [20] Boye B., Dieng M.M., Brillas E., Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectrofenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, J. Electroanal. Chem. 557 (2003) 135-146.
- [21] Behnajady M.A., Modirshahla N., Ghanbary F., A kinetic model for the decolorization of C.I Acid Yellow by Fenton process, J. Harazd. Mater. 148 (2007) 98-102.
- [22] Oturan M.A., Aaron J.J., Oturan N., Pinson J., Degradation of chlorophenoxyacid herbicide in aqueous media using a novel electrochemical method, Pestic. Sci. 55 (1999) 558-562.
- [23] Mallakin A., Dixon D.G., Greenberg B.M., Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation, Chemosphere 40 (2000) 1435-1441.
- [24] M.R .Hoffman, S.T. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis , Chem. Rev, 1995.
- [25] M. Sandyanto adityosulindro, Activation of homogeneous and heterogeneous Fenton processes by ultrasound and ultraviolet/visible irradiations for the removal of ibuprofen in water, Thèse de Doctorat, Toulouse 2017.
- [26] M.Dukkanci, sono-photo-fenton oxidation of bisphenol-A over a LaFeO₃ perovskite catalyst, ELSEVIER journal,2017.
- [27] Ameta S.C., Ameta R., Vardia J., Ali Z., 2010.Photocatalysis: a frontier of photochemistry, J. India Chem. Soc. 76, 281-287,

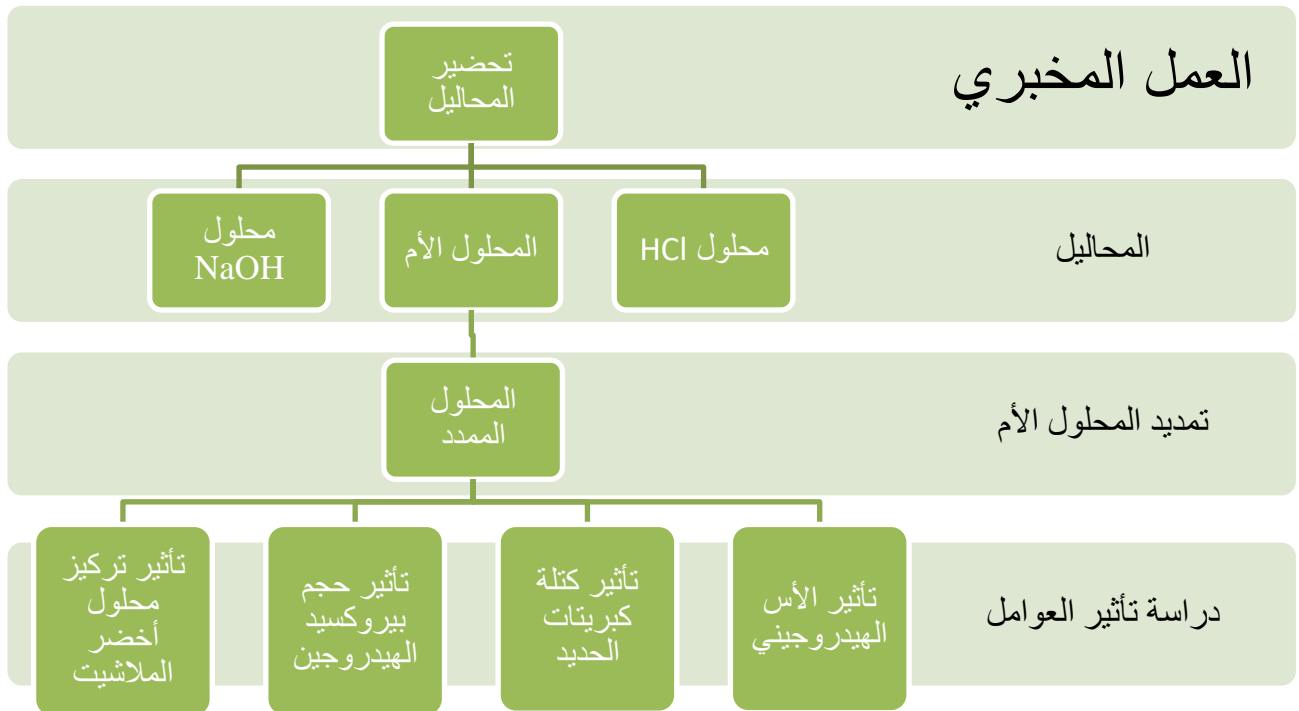
[28] Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, 1, 167-176.

الفصل الثالث:

الوسائل والطرق المخبرية

1.III مقدمة

في هذا الجزء من الدراسة العملية، يتم توضيح وتفصيل المعدات والأدوات المستخدمة بشكل دقيق لضمان الشفافية والدقة في الإجراءات المخبرية، ويهدف إلى وصف الأجهزة المتاحة في المخبر، وكذلك المواد الكيميائية والمحاليل المحضرة التي استخدمت في التجارب. يعتبر هذا الوصف أساسياً ليس فقط لضمان إمكانية تكرار التجارب من قبل باحثين آخرين، بل أيضاً لتقديم صورة واضحة عن الإمكانيات المتاحة في المخبر وكيفية استغلالها لتحقيق أهداف البحث والتحصّل على نتائج دقيقة.

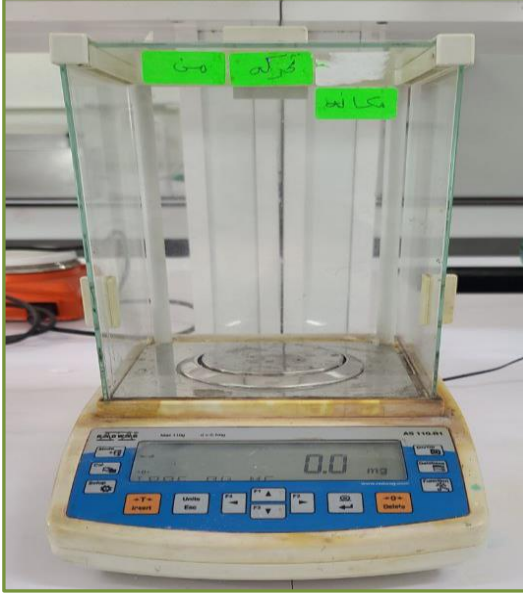


الشكل 1.III : مخطط يوضح مختلف الخطوات و المحاليل للعمل المخبري .

2.III الأجهزة المستعملة

1.2.III الميزان الرقمي عالي الدقة

تم استعمال ميزان رقمي عالي الدقة (جد حساس) لقياس كتل المواد ذات الوزن الصغير جدا، هذا الميزان مزود بغطاء واقى مصمم خصيصا لمنع التيارات الهوائية من التأثير على حساسيته، كما هو موضح في الشكل.



Model: RADWAG AS 110.R1

S/N: 437238

Max : 110g d=0,1 mg

12 – 16 v DC / 250mA

الشكل 2.III: ميزان رقمي حساس.

2.2.III جهاز التسخين الحراري المزود بقضيب مغناطيسي

يحتوي هذا الجهاز على محرك مغناطيسي مما يساعد على تحريك المحلول جيدا للحصول على محلول متجانس وذلك من خلال تزويده بقضيب مغناطيسي بحجم مناسب وعلى صفيحة حرارية مصنوعة من سبائك الألمنيوم المضغوطة، من المميزات الرئيسية لهذا الجهاز التحكم وضبط سرعة الدوران ودرجة الحرارة بشكل مستقل كما هو موضح في الشكل.



Model: MS7-H550-S

Type: Plat chaud

Heat: Room Tempe (-550°C)

Speed Range : 0-1500 rpm

الشكل III.3: جهاز التسخين الحراري المزود بخلاط مغناطيسي.

III.2.3 جهاز قياس الرقم الهيدروجيني (PH MÈTRE)

عبارة عن جهاز إلكتروني يستعمل لقياس الأس الهيدروجيني (درجة الحموضة) لسائل معين، عادة ما يتكون من قطب خاص (قطب زجاجي يسمى خلية القياس) متصل بمقياس إلكتروني يقيس ويعرض رقم الأس الهيدروجيني، كما هو موضح في الشكل.



Model: Milwaukee MW15

Ph: (-2.00 to 20.00) ph

Temperature : -20.00 to 120.00°C (-4.00 to 248.00°F)

Accuarcy : ± 0.01

الشكل III.4: جهاز قياس الرقم الهيدروجيني.

4.2.III جهاز حمام الموجات فوق الصوتية

عبارة عن وعاء معدني مجهز بمصدر للذبذبات تحت تأثير نبضات الموجات فوق الصوتية بحيث يحدث موجات فوق الصوتية عبر السائل، هذه الفقاعات تنفجر بسرعة مما يخلق تأثيراً ميكانيكياً قوياً قادراً على إزالة الأوساخ والجسيمات الدقيقة من الأسطح، كما هو موضح في الشكل.



Name: Ultrasonic cleaners

Power: 40 A

Capacity: 0.5 L

الشكل 5.III: جهاز حمام الموجات فوق الصوتية.

5.2.III جهاز قياس المطيافية (UV-VIS)

يقيس جهاز المطياف الضوئي الموضح في (الشكل 06) كمية الامتصاصية أو الانعكاسية للعينة باستخدام الأطوال الموجية. والمبدأ الأساسي لهذه الطريقة يعتمد على أن "كل مركب يمتص أو يعكس الضوء من خلال في مجال محدد من الأطوال الموجية " حيث يقوم الجهاز بقياس كمية الفوتونات الممتصة من قبل العينة عند مرور الضوء خلالها، وبالتالي نحصل على تركيز المادة المراد فحصها حسب قانون بير-لامبرت الذي نتناوله في الفقرات القادمة.



Model: Prim Light

Power supply: 115-230V / 50-60 Hz

Gross weight : 4,262 kg

Abs Accuracy: $\pm 2\%$

Wave length : 330 à 900 nm

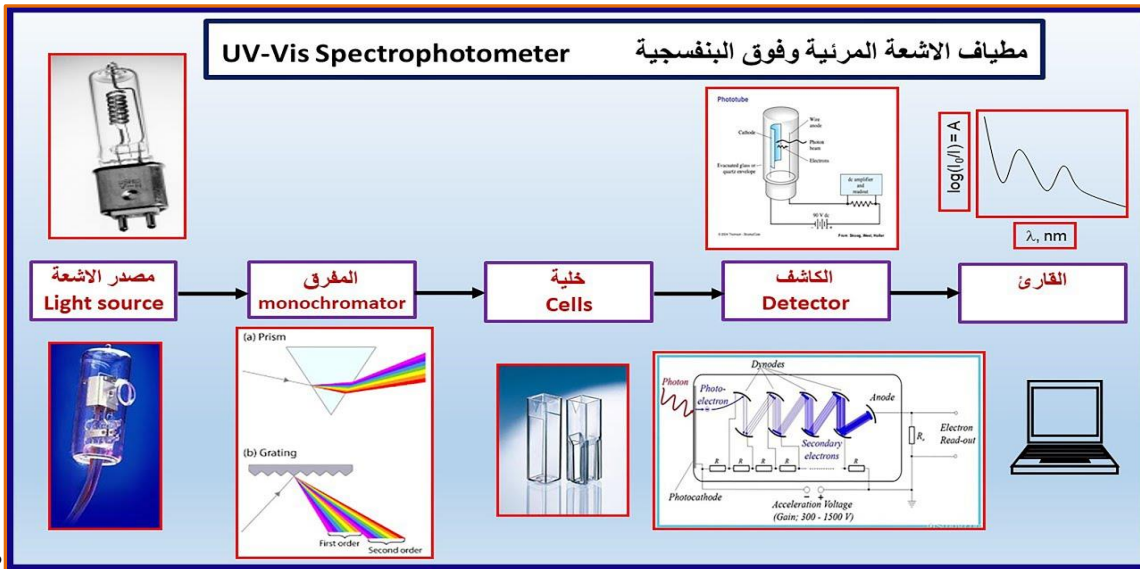
الشكل 6.III: جهاز قياس المطيافية (UV-VIS).

1.5.2 آلية عمل جهاز المطيافية (UV-VIS)

تستخدم أجهزة قياس الطيف الضوئي التي تعمل في مجال الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis) مصدر ضوء تكون أطوال موجاته في نطاق يكون عادة من 190 إلى 900 نانومتر لتسليط الضوء على العينة السائلة الموضوعة داخل خلية القياس ثم يقيس الجهاز كمية الضوء الممتص أو المنقول أو المنعكس من العينة عند كل طول موجي. بعض أجهزة قياس الطيف الضوئي لديها نطاق أطوال موجية أوسع، يمتد إلى الأشعة تحت الحمراء.

من خلال الطيف الذي يتم الحصول عليه يمكننا تحديد الخصائص الفيزيائية أو الكيميائية للعينة. بشكل عام، من الممكن:

- تحديد التركيب الكيميائي للعينة من خلال تحليل الأطياف الامتصاصية عند أطوال موجية محددة.
- معرفة تركيز المركبات الكيميائية في العينة باستخدام قانون بير-لامبرت.
- دراسة التفاعلات الكيميائية والتغيرات في البنية الجزيئية من خلال ملاحظة التغيرات في الطيف بمرور الوقت.
- تحديد الخواص الضوئية للعينة، مثل معامل الامتصاص والانكسار.
- تحليل نقاء العينة وتحديد الشوائب من خلال مقارنة الطيف الناتج بالطيف المرجعي للمواد النقية [1].



الشكل III.7: مبدأ عمل جهاز مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

6.2.III مصباح كهربائي

تم استعمال مصباح كهربائي من نوع (LED) كمصدر للطاقة الضوئية، كما هو موضح في الشكل.



الشكل 8.III: مصباح كهربائي (LED).

3.III المواد والمحاليل المستعملة

خلال هذا العمل التجريبي تم استعمال مجموعة من المواد وهي كالاتي:

- صبغة أخضر المالاثيت (Vert de Malachite) ($C_{23}H_{25}ClN_2$) ذات الكتلة المولية $(364,911 \pm 0,023 \text{ g/mol})$.
- محلول بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2).
- كبريتات الحديد ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ذي الكتلة المولية (278.02 g/mol) .
- حمض كلور الماء (HCl) ذو تركيز (1 M).
- هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ذو تركيز (1 M).
- مياه البحر المرشحة بورق الترشيح.



الشكل 9.III: المواد و المحاليل المستعملة.

4.III الأدوات المستعملة (الزجاجيات والمعدات الصغيرة)

خلال هذا العمل التجريبي تم استعمال مجموعة من الزجاجيات والمعدات الصغيرة المحصاة كالتالي:

- حوجلة ذات سعة 500 مل.
- ورق ترشيح دائري.
- حوجلة بسعة 25 مل.
- قارورة غسيل بلاستيكية.
- قطارة بلاستيكية.
- بيشر سعة 500 مل شكل عالي.
- ماسك حديدي.
- بيشر سعة 50 مل.
- قمع ترشيح زجاجي.
- ساق زجاجي للخط.
- جفنة بلاستيكية.
- ماصة زجاجية مدرجة أحجام مختلفة.
- ملعقة صغيرة.



الشكل 10.III: الزجاجيات والمعدات الصغيرة.

5.III تحضير المحاليل

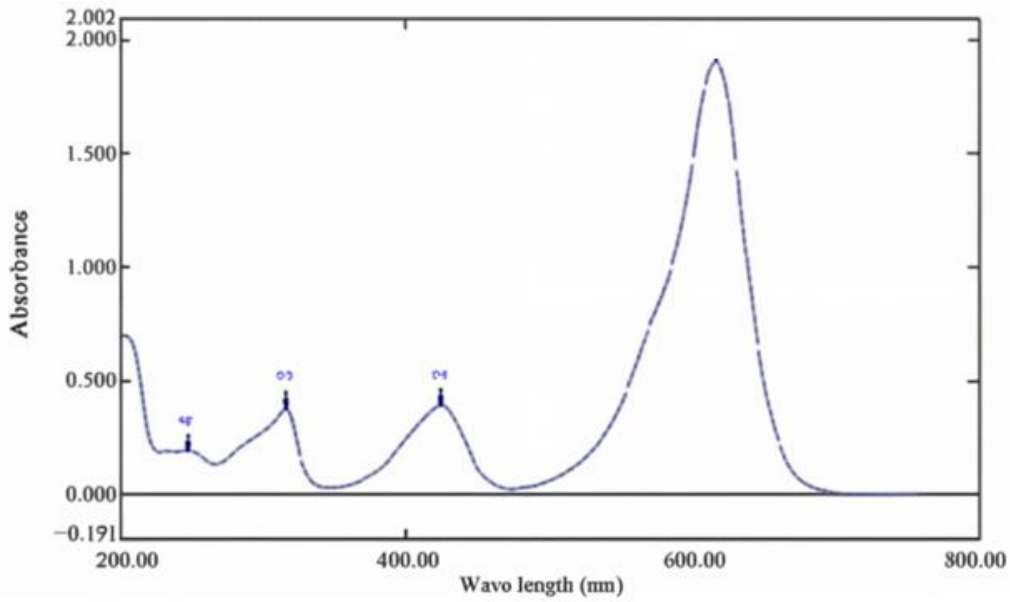
- **محلول (HCl):** تم تحضيره بالاعتماد على قانون التمديد $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ ، نأخذ حجماً قدره (2.08 ml) من محلول أم ذو تركيز (12M) ونضيف الماء المقطر للوصول إلى حجم (25 ml) لنتحصل على محلول ذو تركيز (1M).
- **محلول (NaOH):** تم تحضيره بإذابة كتلة من هيدروكسيد الصوديوم قدرها (1 g) في حجم قدره (25 ml) من الماء المقطر لنتحصل على محلول ذو تركيز (1M).
- **المحلول الأم (المحلول الملوث):**
كانت خطوات تحضير المحلول الأم كالاتي:
- تم وزن 50 mg من صبغة أخضر المالاثيت بالميزان الرقمي ووضعها في حوجة عيارية ذات حجم 500 ml.
- إضافة 500 مل من مياه البحر بعد القيام بترشيحها بورق الترشيح.
- بعد الرج الجيد نضع المحلول فوق جهاز التسخين الحراري المزود بخلاط مغناطيسي لضمان ذوبان الصبغة بشكل تام والحصول على المحلول الأم ذو تركيز (100 mg/l) الذي يستعمل فيما بعد لتجهيز كافة عينات التجربة.

• تحضير محاليل الدراسة (المحاليل البنت):

حضرت عينات التجارب انطلاقاً من تمديد حجم معين مأخوذ من المحلول الأم الملوث بتركيز 100 mg/1 وحجم 500 ml، لنتحصل على محاليل مخففة بتركيز 25 mg/1 وحجم 50 ml لكل عينة.

نأخذ حجماً قدره 50 ml من المحلول الأم ونقوم بإضافة ماء البحر حتى الوصول لحجم 200 ml وذلك بالاعتماد على قانون التمديد.

بعد تحضير المحلول الأم يتم تحديد أقصى طول موجي للامتصاص λ_{max} لعينة من محلول الأم الذي يكون في شكل المنحنى التالي:



الشكل 11.III: طيف امتصاص أخضر الملائشيت.

من خلال طيف الامتصاص لأخضر الملائشيت وجدنا أقصى طول موجي λ_{max} لهذه الصبغة يبلغ (617nm).

يعتمد هذا العمل على قياس الامتصاصية من طرف محلول أخضر الملائشيت عن طريق جهاز قياس الطيف الضوئي الذي يعتمد على قانون بير-لامبرت الذي يحدد العلاقة بين الامتصاصية والتركيز.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l C$$

بحيث:

A : الامتصاصية

I_0 : شدة الضوء الداخل

I : شدة الضوء الخارج

ϵ : معامل الامتصاص المولي ($\text{mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

l : عرض الخلية (cm)

C : تركيز المحلول (mol. L^{-1})

6.III البروتوكول العام لإزالة أخضر المالايشيت

جميع التجارب أجريت في درجة حرارة المخبر في بياشر ذات سعة 50 مل، تعديل الرقم الهيدروجيني (pH) للعينات باستخدام محلولي هيدروكسيد الصوديوم وحمض كلور الماء ثم إضافة كمية من كبريتات الحديد والماء الأكسجيني بعدها توضع العينات داخل حمام الموجات فوق الصوتية ويسلط الضوء المرئي لمدة 30 دقيقة. في نهاية كل تجربة تسحب العينات المعالجة وتوضع في خلية القياس الخاصة بجهاز قياس المطيافية ليتم قياس نسبة الإمتصاصية ثم حساب مردود الإزالة (%R).



الشكل III. 12: البروتوكول العام لعملية الإزالة.

يتم استخدام البروتوكول نفسه لدراسة كافة العوامل (تغير الأس الهيدروجيني، تركيز الماء الأكسجيني H_2O_2 ، تركيز شوارد الحديد الثنائي Fe^{2+} ، تركيز أخضر المالاثيت) المؤثرة على عملية إزالة أخضر المالاثيت، الذي يتم تحديده المتبقي باستخدام جهاز المطيافية عند طول موجي 617 nm ثم يحسب مردود الإزالة R% باستخدام العلاقة التالية:

$$R\% = \frac{[A_0 - A]}{A_0} \times 100$$

حيث:

R% : مردود إزالة أخضر المالاثيت بالنسبة المئوية.

A_0 : الامتصاصية الابتدائية لأخضر المالاثيت.

A : الامتصاصية اللحظية لأخضر المالاثيت.

مراجع الفصل الثالث

- [1] DADI, M., YASIR, M., DADI, M., & YASIR, M. (2022). SPECTROSCOPY AND SPECTROPHOTOMETRY: PRINCIPLES AND APPLICATIONS FOR COLORIMETRIC AND RELATED OTHER ANALYSIS. *COLORIMETRY*, 1, 81-102.

الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

1.IV مقدمة

للحصول على مردودية عالية من عملية إزالة صبغة أخضر الملائشيت من عينة لمياه البحر، نقوم بدراسة تأثير مختلف العوامل الفيزيوكيميائية المتحكمة في هذه العملية. أجريت دراسة العوامل المؤثرة على عملية الإزالة بالأكسدة المتقدمة فوتوفنتون المدعمة بالأمواج فوق الصوتية.

2.IV تأثير الأس الهيدروجيني (pH)

تعتبر درجة الحموضة (pH) من أهم العوامل التي تؤثر على فعالية عمليات الأكسدة المتقدمة (AOP). بناءً على ذلك، تم إجراء التجارب في أوساط ذات درجات حموضة مختلفة تحت نفس الظروف التجريبية، حيث تم ضبط درجة حموضة المحاليل لتصبح محاليل ذات قيم pH متراوحة بين 2 و 5. تم إجراء التجربة لمدة زمنية تقدر بـ 30 دقيقة وتحت الشروط التالية:

- تركيز محاليل أخضر الملائشيت 25 mg/l.
- حجم بيروكسيد الهيدروجين 4 ml.
- كتلة كبريتات الحديد الثنائي 25 mg.
- قيم الأس الهيدروجيني تتراوح ما بين 2 إلى 5 على التوالي.

يتم إضافة بيروكسيد الهيدروجين وكبريتات الحديد الثنائي لكافة المحاليل في نفس الوقت تحت ضوء مصباح أبيض مع أمواج فوق الصوتية US.

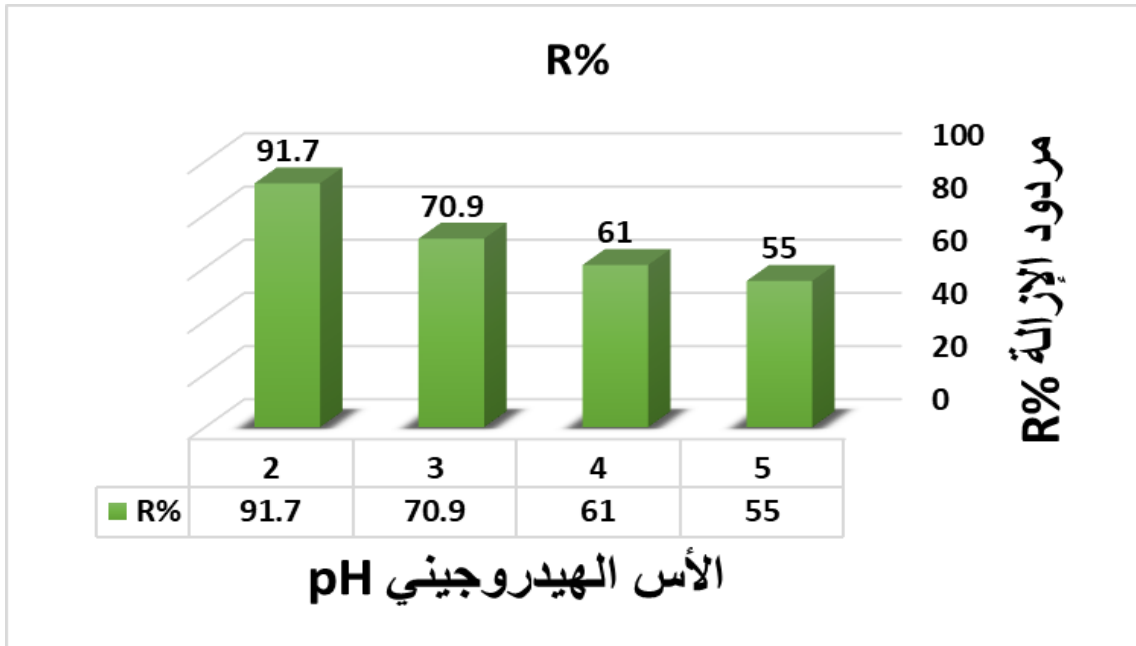
بعد مرور 30 دقيقة نقوم بقياس الامتصاصية وحساب المردود بالاعتماد على العلاقة السابقة:

$$R\% = \frac{[A_0 - A]}{A_0} \times 100$$

دونت النتائج المتحصل عليها في الجدول (01):

الجدول 1.IV: مردود إزالة أخضر الملائشيت بدلالة الأس الهيدروجيني

5	4	3	2	الأس الهيدروجيني (pH)
55	61	70.9	91.7	مردود الإزالة (R%)



الشكل 1.IV: تأثير الأس الهيدروجيني على مردود عملية إزالة أخضر المالاثيت.

انطلاقاً من النتائج المبينة في الجدول رقم 01 والمخطط البياني رقم 01 نلاحظ أن نسبة الإزالة تتناقص كلما اتجهنا إلى أوساط أكثر قاعدية، حيث قدرت نسبة الإزالة العظمى بـ 91.7 % عند pH=2، ثم تتناقص تدريجياً حتى الوصول إلى نسبة الإزالة الدنيا التي قدرت بـ 55 % عند pH=5.

يمكن تفسير هذه النتائج بأن عمليات فينتون تكون أقل فعالية في الأوساط القلوية ($pH > 4$). في هذا النطاق، يتشكل هيدروكسيد الحديد الثلاثي $Fe(OH)_3$ غير القابل للذوبان مما يقلل من توافر أيونات الحديد (Fe^{2+}) الضرورية للتفاعل مع بيروكسيد الهيدروجين، على العكس من ذلك في الأوساط الحمضية يكون التحلل الضوئي لبيروكسيد الهيدروجين أكثر فعالية، مما يزيد من إنتاج جذور الهيدروكسيل ويحسن كفاءة الأكسدة.

عموماً الأس الهيدروجيني المثالي لعملية فينتون يكون محصور كالاتي $3 < pH < 2$. أين يكون التفاعل بين أيونات الحديد (Fe^{2+}) وبيروكسيد الهيدروجين فعالاً في إنتاج جذور الهيدروكسيل.

وعليه من خلال هذه الملاحظات والنتائج يمكننا القول أن الوسط الأنسب لهذه العملية هو الوسط الحمضي

ذو $pH=2$ [1].

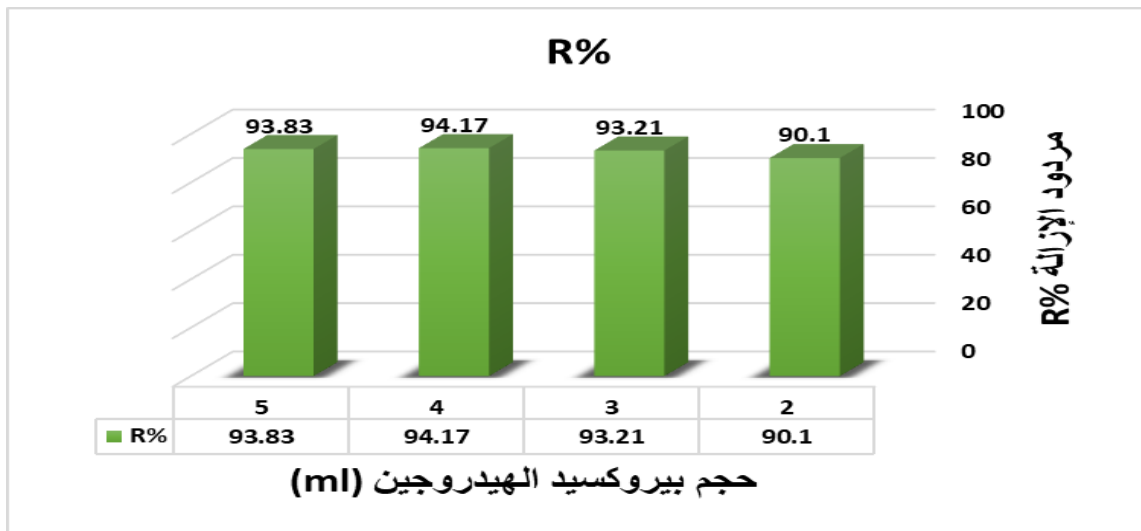
3.IV تأثير حجم بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2)

يعتبر بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 مصدر رئيسي لتشكيل الجذور الحرة المسؤولة على عملية تفكيك صبغة أخضر المالاثيت، ولغرض دراسة تأثير حجمه على عملية الإزالة قمنا بإجراء مجموعة من تجارب المعالجة في وجود أحجام مختلفة تتراوح من [2-5] ml، جميع التجارب أجريت تحت الشروط التالية:

- تركيز محاليل أخضر المالاثيت 25 mg/l.
 - كتلة كبريتات الحديد الثنائي 25 mg.
 - درجة الحموضة pH=2.
 - أحجام بيروكسيد الهيدروجين تكون من [2-5] ml على التوالي.
- يتم إضافة كبريتات الحديد الثنائي بكتل ثابتة 25 mg وأحجام بيروكسيد الهيدروجين التي تكون من [2-5] ml في نفس الوقت لكافة المحاليل تحت ضوء مصباح أبيض مع أمواج فوق الصوتية US. بعد مرور 30 دقيقة نقوم بقياس الامتصاصية وحساب المردود فنحصل على النتائج المدونة في الجدول التالي:

الجدول IV. 2: مردود إزالة أخضر المالاثيت بدلالة تغير حجم بيروكسيد الهيدروجين.

حجم H_2O_2 (ml)	5	4	3	2
مردود الإزالة R%	93.83	94.17	93.21	90.1



الشكل IV. 2: تأثير حجم بيروكسيد الهيدروجين على مردود عملية إزالة أخضر المالاثيت.

انطلاقاً من النتائج المبينة في الجدول رقم 02 والمخطط البياني رقم 02 نلاحظ أن مردود الإزالة يزداد بزيادة حجم بيروكسيد الهيدروجين تدريجياً، حيث أن نسبة الإزالة العظمى قدرت بـ % 94.17 الموافقة لحجم ml 4 من بيروكسيد الهيدروجين، بعد هذه القيمة تبدأ نسبة الإزالة بالتناقص بالرغم من زيادة حجم بيروكسيد الهيدروجين في الوسط وذلك راجع لـ:

عرقلة جزيئات بيروكسيد الهيدروجين (زيادة تركيز بيروكسيد الهيدروجين في الوسط أو ما يسمى بظاهرة الإزدحام الفراغي) لحركة جزيئات أخضر المالاشيت والجنور الحرة المسؤولة على عملية الأكسدة [21]. وعليه من خلال هذه الملاحظات والنتائج فإنه يمكننا القول أن حجم بيروكسيد الهيدروجين المثالي لهذه العملية الموافقة لهذه الشروط هو $V(H_2O_2) = 4 \text{ ml}$.

4.IV تأثير كتلة كبريتات الحديد الثنائي ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)

تؤدي إضافة كبريتات الحديد الثنائي في نطاق أس هيدروجيني محدد إلى تكوين جنور هيدروكسيل عالية التفاعل من بيروكسيد الهيدروجين لوحده. تعمل هذه الجنور على أكسدة المواد التي يصعب تحللها بيولوجياً، ولغرض دراسة تأثير كتلة كبريتات الحديد الثنائي $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ على هذه التقنية تم تحضير المحاليل بنفس الطريقة السابقة مع تغيير كتلة كبريتات الحديد $[5-15-50-75] \text{ mg}$ في حجم ثابت قدره 50 ml لكل عينة والحفاظ على الشروط المتبقية كما يلي:

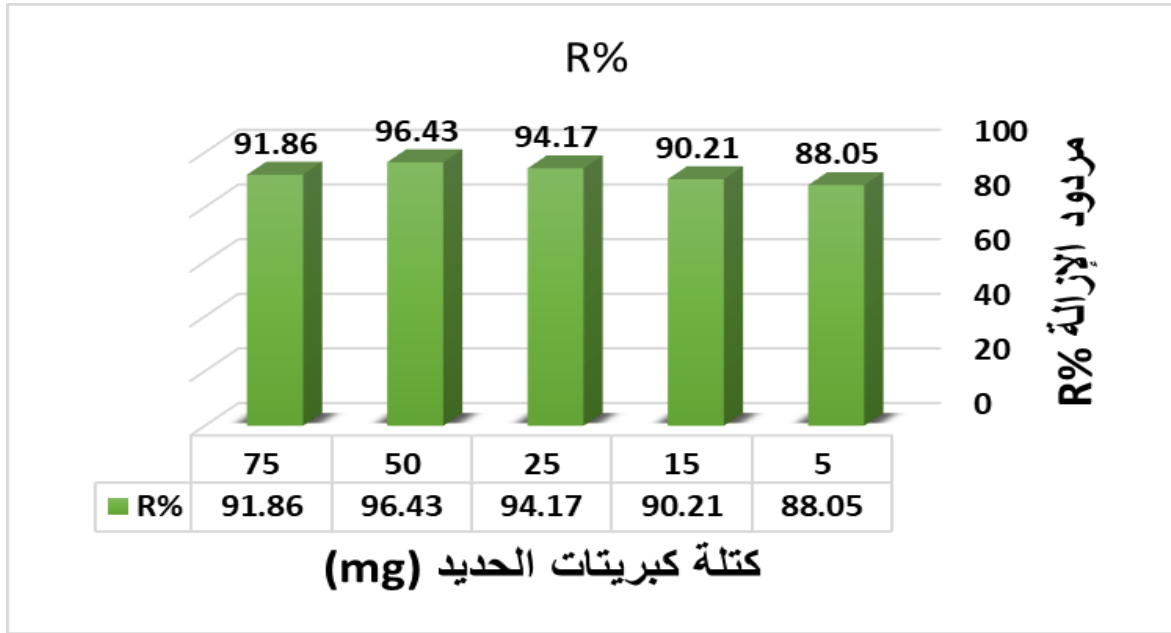
- تركيز محاليل أخضر المالاشيت 25 mg/1.
- درجة الحموضة pH=2.
- حجم بيروكسيد الهيدروجين 4 ml.
- قيم كتلة كبريتات الحديد $[5-15-50-75] \text{ mg}$.

يتم إضافة حجم بيروكسيد الهيدروجين وكتل كبريتات الحديد المختلفة في نفس الوقت تحت ضوء مصباح أبيض مع أمواج فوق الصوتية US.

بعد مرور 30 دقيقة نقوم بقياس الامتصاصية وحساب المردود فنحصل على النتائج المدونة في الجدول التالي:

الجدول 3.IV: مردود إزالة أخضر المالاشيت بدلالة تغير كتلة كبريتات الحديد الثنائي.

75	50	25	15	5	كتلة كبريتات الحديد mg
91.86	96.43	94.17	90.21	88.05	مردود الإزالة R%



الشكل 3.IV: تأثير كتلة كبريتات الحديد الثنائي على مردود عملية إزالة أخضر الملائشيت.

انطلاقاً من النتائج المبينة في الجدول رقم 03 والمخطط البياني رقم 03 نلاحظ أن مردود الإزالة يزداد بزيادة كتلة كبريتات الحديد الثنائي، حيث كانت نسبة الإزالة الدنيا تقدر بـ 88.05% والتي توافقت أصغر كتلة مضافة من كبريتات الحديد 5 mg ثم زادت نسبة الإزالة تدريجياً حتى الوصول إلى القيمة العظمى من مردود الإزالة التي قدرت بـ 96.43% الموافقة لكتلة قدرها 50 mg من كبريتات الحديد، ثم بدأت بالتناقص بعد هذه القيمة.

يمكن تفسير هذه الظاهرة على أن كبريتات الحديد تلعب دوراً مهماً في عمليات الأكسدة المتقدمة وأي زيادة أو نقصان في كميتها خلال العملية قد يؤثر بشكل كبير على كفاءة العملية وفعالية إزالة الملوثات. فعند زيادة كمية الحديد الثنائي Fe^{2+} أثناء عملية الأكسدة تصاحبها زيادة إنتاج الجذور الحرة وكذلك تراكم أيون الحديد الثلاثي Fe^{3+} وترسب هيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_3$ مما يعرقل عملية الإزالة. أما عند نقصانها فيترتب على ذلك نقص إنتاج الجذور الحرة ما يترتب عليه تحديد عملية الأكسدة لجميع الملوثات بشكل فعال، مما يؤدي إلى بقاء تركيزات عالية من الملوثات في الماء المعالج [3].

وعليه من خلال هذه الملاحظات والنتائج يمكننا القول أن كتلة كبريتات الحديد الثنائي المثالية لهذه العملية الموافقة لهذه الشروط هي $m(FeSO_4 \cdot 7H_2O) = 25 \text{ mg}$.

أخذنا هذه الكتلة باعتبار أن مردود الإزالة الموافق للكتلتين ($m_1=25$ mg و $m_2=50$ mg) متقارب جدا لكن من الناحية الاقتصادية نأخذ المردود الموافق للكتلة m_1 كقيمة مثلى.

5.IV تأثير التركيز الابتدائي لأخضر المالاثيت

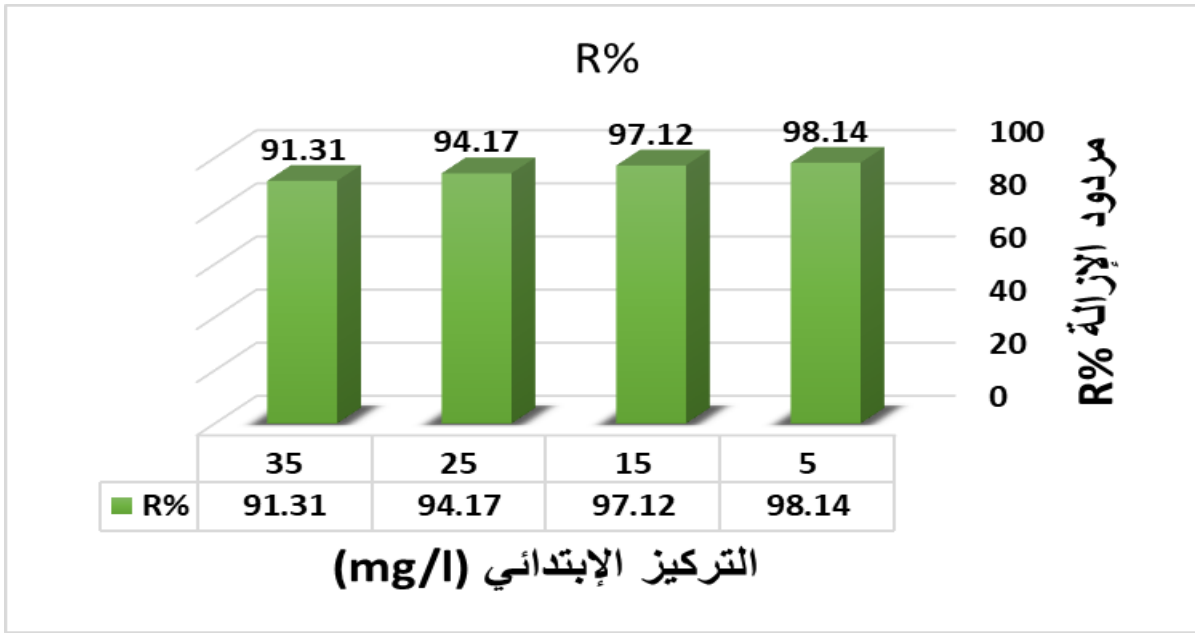
لأجل غرض دراسة تأثير التركيز الابتدائي لأخضر المالاثيت على مردود عملية الإزالة بتقنية الأكسدة المتقدمة تم تحضير المحاليل بنفس الطريقة السابقة (اعتمادا على قانون التمديد وانطلاقا من المحلول الأم) لإجراء مجموعة من تجارب المعالجة وذلك باستخدام تراكيز مختلفة محصورة بين $[5-35]$ mg/l، حيث تمت جميع التجارب تحت نفس الشروط :

- درجة الحموضة $pH=2$.
 - حجم بيروكسيد الهيدروجين 4 ml.
 - كتلة كبريتات الحديد الثنائي 25 mg.
 - قيم تركيز محاليل أخضر المالاثيت $[5-15-25-35]$ mg/l.
- يتم إضافة بيروكسيد الهيدروجين وكبريتات الحديد الثنائي في نفس الوقت لكافة المحاليل تحت ضوء مصباح أبيض وأمواج فوق الصوتية US.

بعد مرور مدة 30 دقيقة نقوم بقياس الامتصاصية وحساب المردود فنحصل على النتائج المدونة في الجدول التالي:

الجدول 4.IV: مردود عملية الإزالة بدلالة تغير التركيز الابتدائي لأخضر المالاثيت.

تركيز أخضر المالاثيت mg/l	5	15	25	35
المردود R%	98.14	97.12	94.17	91.31



الشكل 4.IV: تأثير تغير التركيز الابتدائي لأخضر المالاشيت على عملية الإزالة.

انطلاقاً من النتائج المبينة في الجدول رقم 04 والمخطط البياني رقم 04 نلاحظ أن مردود الإزالة يزداد بنقصان التركيز الابتدائي لأخضر المالاشيت، يمكن تفسير الظاهرة كالآتي:

فعند زيادة التركيز الابتدائي لأخضر المالاشيت، يتطلب تحلل كمية أكبر من الملوثات المزيد من الجذور الحرة (OH^\cdot) إذا لم يتم تعديل كمية بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) والحديد الثنائي (Fe^{2+}) بشكل مناسب، فقد لا يكون هناك ما يكفي من الجذور الحرة لتحقيق الأكسدة الكاملة للملوثات، كذلك يمكن أن يؤدي التركيز العالي للملوث إلى تشكيل مؤكسدات ثانوية قد تتنافس مع الجذور الحرة، مما يقلل من الكفاءة العامة لعملية الأكسدة وقد يؤدي هذا إلى تراكم مركبات وسيطة قد تكون مقاومة للأكسدة، وبالتالي تقل كفاءة إزالة اللون والملوثات، إضافة إلى زيادة زمن التفاعل المطلوب.

أما إذا كان التركيز الابتدائي منخفض فستكون كفاءة الأكسدة أعلى وتشكيل بعض المؤكسدات الثانوية يكون بنسبة أقل مما يقلل من تعقيد عملية الأكسدة ويساعد في عملية إزالة أسرع وأكثر فعالية [4].

6.IV حوصلة حول النتائج المثالية لعملية إزالة أخضر المالاثيت بتقنية (SONO-PHOTO-FENTON)

كان الهدف الرئيسي من هذه الدراسة التجريبية هو معرفة وتحديد الشروط والعوامل المثالية لعملية إزالة صبغة أخضر المالاثيت من عينة لمياه البحر بتقنية الأوكسدة المتقدمة (Sono-Photo-Fenton)، وبعد الدراسة تمكنا من تحديد الشروط المثالية والملخصة في الجدول التالي:

الجدول 5.IV: العوامل المثالية لعملية إزالة أخضر المالاثيت بتقنية (SONO-PHOTO-FENTON).

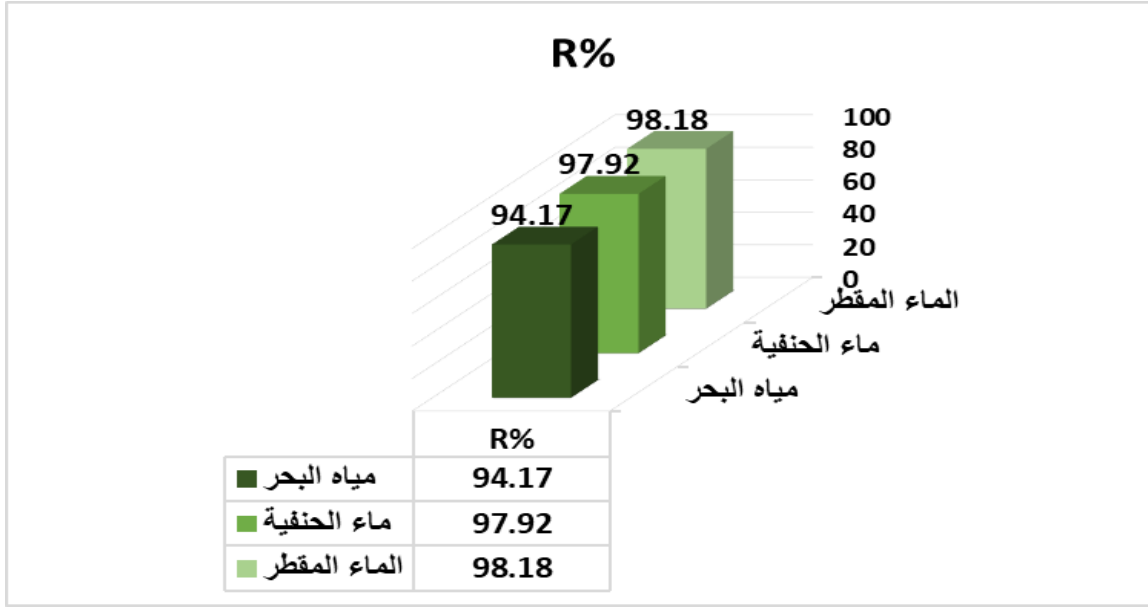
العوامل المؤثرة على العملية	الأس الهيدروجيني	حجم بيروكسيد الهيدروجين	كتلة كبريتات الحديد	التركيز الابتدائي لأخضر المالاثيت	مدة العملية
القيمة المثالية	pH	V(H ₂ O ₂) (ml)	m(FeSO ₄) (mg)	[C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂] ₀ (mg/l)	(min)
2	4	25	5	30	

7.IV تطبيق تقنية SONO-PHOTO-FENTON على محاليل ملوثة ذات طبيعة مياه مختلفة

بعد إجراء الدراسة التجريبية على محلول ملوث بأخضر المالاثيت في عينة من مياه البحر، نريد معرفة مدى فعالية هذه التقنية على محاليل ملوثة ذات طبيعة مختلفة مثل ماء الحنفية والماء المقطر، لذلك قمنا بعدة تجارب تحت نفس الشروط والعوامل السابقة فتحصلنا على النتائج التالية

الجدول 6.IV: مردود إزالة أخضر المالاثيت في مياه البحر، ماء الحنفية والماء المقطر.

المحلل الملوث بأخضر المالاثيت	مياه البحر	ماء الحنفية	الماء المقطر
المردود R%	94.17	97.92	98.18



الشكل 5.IV: مردود إزالة أخضر المالاثيت في مياه البحر، ماء الحنفية والماء المقطر.

انطلاقاً من النتائج المتحصل عليها يمكن ملاحظة أن طبيعة المياه الملوثة تلعب دوراً في عملية المعالجة، حيث كان أكبر مردود متحصل عليه لعينة من الماء المقطر بنسبة % 98.18 يليه مردود معالجة عينة من ماء الحنفية بنسبة % 97.92 وأخيراً العينة المدروسة سابقاً لمياه البحر بنسبة % 94.17.

يمكن تفسير هذه النتائج والفرق النسبي لمردود المعالجة بالتأثير الناتج عن المركبات العضوية وغير العضوية والأملاح المعدنية في مياه البحر وماء الحنفية على عكس الماء المقطر الذي يظهر الإزالة شبه التامة.

مراجع الفصل الرابع

- [1] A.M. Aljeboreea, A.N. Alshirifib, A.F. Alkaima, Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. Arabian Journal of Chemistry. Volume 10, Supplement 2, 2017.
- [2] Mallakin A., Dixon D.G., Greenberg B.M., Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation, Chemosphere 40 (2000) 1435-1441.
- [3] L Biliniska, M Gmurek, S Ledakowicz, Application of Advanced Oxydation Technologies for Decolorization and Mineralization of Textile Wastewaters, Faculty of process & Environmental Engineering, Lodz University of Technology, Wolczanska Lodz, Poland, 2015.
- [4] U Achref, O Ahmed Chat, A A Dar ,An inhibitory effect of self-assembled soft systems on Fenton driven degradation of xanthene dy Rhodamine B, Departement of Chemistry, University of Kashmir, Hazratbal, Srinagar, 190 006, JEK, India, Chemospher, 2014.

خاتمة

خاتمة

تناولنا في هذه المذكرة دراسة معالجة عينة من مياه البحر الملوثة بصبغة أخضر المالاشيت باستخدام تقنية فنتون للأوكسدة المتقدمة (Sono-Photo-Fenton). أثبتت الدراسة فعالية هذه التقنية في إزالة التلوث بشكل كبير، حيث تمكنت من تحليل المركبات العضوية المعقدة الموجودة في الصبغة وتحويلها إلى مركبات أبسط وأقل ضرراً، وذلك تحت تأثير عدة عوامل فيزيوكيميائية نذكر من بينها: الأس الهيدروجيني، كمية كواشف فنتون وتركيز الملوث.

من خلال التجارب التي أجريناها، تمكنا من تحديد الشروط المثلى لعملية الأوكسدة باستخدام كواشف فنتون تحت تأثير الضوء والأمواج فوق الصوتية والتي أظهرت أن نسبة الإزالة العظمى تكون في الأوساط الحمضية pH (2-3) وبتراكيز منخفضة للملوث، مما يعزز من إمكانيات تطبيق هذه التقنية على نطاق واسع في معالجة المياه الملوثة. نتائج هذه الدراسة تشير إلى أن تقنية فنتون للأوكسدة المتقدمة المدعمة بالضوء والأمواج فوق الصوتية تعتبر خياراً واعداً وفعالاً لمعالجة تلوث المياه الناجم عن الأصباغ الصناعية.

وفي الأخير نتمنى أن تؤخذ نتائج هذا العمل المتواضع بعين الاعتبار، وأن تكون نقطة انطلاق لأبحاث علمية مستقبلية تهدف إلى الحصول على نتائج أفضل وأكثر دقة للتقليل والحد من التلوث. نأمل أن تسهم هذه الدراسات في استكشاف تأثير عوامل وتقنيات أخرى تكون أكثر فعالية وفائدة للبشرية جمعاء.

باختصار، تكنولوجيا (Sono-Photo-Fenton) تقدم حلاً مبتكرة لمعالجة المياه الملوثة، ولكن لتحقيق إمكاناتها الكاملة، يتطلب الأمر جهوداً مشتركة من البحوث، والتطوير، والتطبيق الصناعي والدعم الحكومي، لضمان تحقيق أهداف الاستدامة البيئية.