رقم الترتيب:. . . . . .
رقم التسلسل:. . . . . .

جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي-
كلية التكنولوجيا
قسم هندسة الطرائق و البتروكيمياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

الميدان: علوم وتكنولوجيا

الشعبة: هندسة الطرائق

التخصص: هندسة كيميائية

الموضوع:

المعالجة الكيميائية للمخلفات الزراعية وتطبيقها في إزالة تلوث الماء بالإمتزاز – دراسة نظرية-

إعداد الطلبة:

- قادرين مريم
- بوزغاية عايدة
- شنوف زينب

إشراف الأستاذ:

د. زغود العيد

نوقشت يوم:2022/06/15

لجنة المناقشة:

بن عمر محمد العربي	أستاذ محاضر ب	جامعة الوادي	رئيسا
رغيوة عبد الله	أستاذ محاضر ب	جامعة الوادي	مناقشا
زغود العيد	أستاذ محاضر ب	جامعة الوادي	مشرفا

السنة الجامعية:2021-2022

وَقُل رَّبِّ زِدْنِي عِلْمًا

اهـداء

أهدي ثمرة جهدي هذا إلى

من ربتني وأنارت دربي وأعانتني بالصلوات والدعوات إلى من لا يمكن للكلمات

أن توفي حقها إلى من حملتني وهنا على وهن

♥أمي الغالية حفظها الله♥

من عمل بكد في سبيلي وعلمني معنى الكفاح إلى ما أنا عليه

♥أبي الكريم أدامه الله لي♥

إلى من أقاسمهم أحزاني وأفراحي إخوتي وأخواتي

إلى جميع أصدقائي الذين ساروا معي هذا الدرب

إلى الذين بذلوا كل جهد وعطاء أساتذتي الكرام

إلى جميع من أعزهم وذكرهم قلبي ونساهم قلمي

قادرين مريم

بوزغاية عايدة

شنوف زينب

الشكر والتقدير

الحمد لله رب العالمين

الحمد لله حمدا طيبا مباركا فيه ملء السماوات والأرض وملء ما بينهما والصلاة والسلام على خير المرسلين سيدنا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين وأما بعد ؛

شكرا لله عز وجل أولا وأخيرا فهو الذي أعاننا ووفقنا على إكمال هذه الدراسة

وبعد ذلك يطيب لنا أن نتقدم بجزيل الشكر والعرفان لأستاذنا المشرف زغود العيد على جهده ومتابعته التي لولاها لما تمكنا من إنجاز هذا البحث على هذا الوجه فجزاه الله خير الجزاء .

كما يطيب لنا أن نتقدم بجزيل الشكر والعرفان لي جميع زملائنا الذين كانوا سندا وعونا طوال هذه الدراسة.

ملخص الدراسة:

من بين التقنيات الممكنة لمعالجة المياه تظهر عملية الإمتزاز بواسطة الممتزات الصلبة، وهي إمكانية كواحدة من أكثر الطرق فعالية لمعالجة وإزالة الملوثات العضوية في معالجة مياه الصرف الصحي، يمتاز بمزايا على الطرق الأخرى بسبب التصميم البسيط ويمكن أن ينطوي على إستثمار منخفض من حيث التكلفة الأولية، تستخدم عملية الإمتزاز على نطاق واسع لمعالجة المياه من الملوثات العضوية وغير العضوية وتلقى إهتماما كبيرا من الباحثين. في السنوات الأخيرة تم تكثيف البحث عن مواد مازة منخفضة التكلفة ذات قدرات ملزمة لازالة تلوث المياه، يمكن إستخدام المواد المتوفرة محليا مثل المواد الطبيعية والنفايات الزراعية كمواد مازة منخفضة التكلفة .

الكلمات المفتاحية: تلوث المياه، المخلفات الزراعية، الامتزاز .

Résumé

Parmi les technologies possibles pour le traitement de l'eau ، l'adsorption par des adsorbants solides ، présente un potentiel comme l'un des moyens les plus efficaces pour traiter et éliminer les pollutants organiques dans le traitement des eaux usées. Elle présente des avantages par rapport aux autres méthodes en raison de sa conception simple et peut impliquer un faible investissement en termes du coût initial et du terrain nécessaire. Le procédé d'adsorption est utilisé à grande échelle pour le traitement des eaux de polluants organiques et inorganiques ،il a suscité un grand intérêt de la part des chercheurs. Ces dernières années ،la recherche d'absorbants à faible coût avec des capacités de fixation de la pollution. Les matériaux disponibles localement tels que les matériaux naturels et les déchets agricoles peuvent être utilisés comme absorbants à faible coût

Mot clés: Pollution de l'eau, Déchets agricoles , Adsorption.

فهرس المحتويات

اهداء.....I
الشكر والتقدير II
ملخص الدراسة: III
فهرس المحتويات: IV
فهرس الأشكال VII
فهرس الجداول VIII
المقـــدمة العامة:..... 10

الفصل الأول: تلوث المياه وطرق المعالجة

تمهيد: 13
1-تعريف تلوث المياه: 13
2-انواع تلوث المياه: 14
2-1-التلوث الكيميائي:..... 14
2-2-التلوث الطبيعي: 14
3-ملوثات المياه: 14
3-1-تلوث المياه بالمخلفات الزراعية: 14
3-2-تلوث الماء بالنفط:..... 15
3-3-تلوث المياه بالمخلفات الصناعية:..... 15
3-4-النفايات المنزلية: 16
3-5-المخلفات الإشعاعية:..... 17
3-6-مياه الصرف الصحي:..... 17
3-7-التلوث الحراري:..... 18
3-8-التلوث الكيميائي:..... 18
3-9-التلوث النووي: 18
4-أضرار تلوث المياه:..... 19
4-1-قتل الكائنات الحية المائية: 19
4-2-التأثير على السلسلة الغذائية: 19
4-3-تلوث المياه الجوفية: 19
4-4-انتشار الأمراض: 19

4-5-موت النباتات والكائنات الحية البرية: 20
4-6-تدمير مصادر الغذاء: 20
5-طرق معالجة المياه: 20
5-1-طرق فيزيائية: 20
5-2-الطرق الكيميائية: 22
5-3-الطرق البيولوجية: 22

الفصل الثاني: الإمتزاز

1-تعريف الامتزاز: 25
2-أهمية الامتزاز: 25
3-أنواع الامتزاز: 25
3-1-الامتزاز الفيزيائي: 25
3-2-الامتزاز الكيميائي: 26
4-ألية الامتزاز: 26
5-العوامل المؤثرة على ظاهرة الامتزاز: 27
6-أنواع المواد المازة: 28
6-1-الأطيان : 28
6-2-الزيوليت: 28
6-3-الأمونيا: 29
6-4- التيتانيا TiO_2: 30
6-5- زركونيا ZrO_2: 30
6-6- السيلكا جل: 30
6-7- الفحم المنشط: 31
7-ايزورثيرمات الامتزاز: 32
7-1- ايزوثارم الامتزاز لانجمير(Langmuir): 33
7-2- ايزوثارم الامتزاز لفريندليش(Freundlich): 34
8-حركية الامتزاز: 34
8-1-نموذج حركية شبه الرتبة الأولى: 34
8-2-نموذج حركية شبه الرتبة الثانية: 35
8-3- نموذج الانتشار داخل الجزيئات: 35
9-الدراسة الترموديناميكية للإمتزاز: 36

الفصل الثالث: المعالجة الكيميائية للمخلفات الزراعية وتطبيقها في إزالة تلوث المياه

1-المخلفات الزراعية: .....**خطأ! الإشارة المرجعية غير معرّفة.**

1-1-استغلال المخلفات الزراعية: .....**خطأ! الإشارة المرجعية غير معرّفة.**

1-2-تركيبة المخلفات الزراعية: .....**خطأ! الإشارة المرجعية غير معرّفة.**

2- المواد اللجنوسيليلوزية: .....**خطأ! الإشارة المرجعية غير معرّفة.**

2-1-اللجنوسيليلوز(Lignocellulose): .....**خطأ! الإشارة المرجعية غير معرّفة.**

3-المعالجة الكيميائية للمخلفات الزراعية: 40

3-1- تعديل السطوح: 40

3-2- المعالجة الكيميائية: 40

4- استخدامات المخلفات الزراعية المعالجة كيميائيا : 43

4-1-إزالة المركبات النشطة صيدلانيا: 43

4-2-إزالة المعادن الثقيلة: 44

4-3-إزالة الأصباغ: 45

خلاصة عامة: **48**

قائمة المراجع: **50**

فهرس الأشكال

الشكل2-1: أنواع مختلفة من ايزوثيرمات الامتزاز وفق تصنيفGiles..... 32
الشكل 2-2: مجالات وجود المذاب اثناء الامتزاز..... 36

فهرس الجداول

الجدول 2-1: مقارنة بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي..... 26
الجدول 3-1: قدرة بعض المخلفات الزراعية المعدلة كيميائيا في إزالة المركبات النشطة كيميائيا من المياه44
الجدول 3-2: قدرة بعض المخلفات الزراعية المعدلة كيميائيا في إزالة المعادن من المياه..... 45
الجدول 3-3: قدرة بعض المخلفات الزراعية المعدلة كيميائيا في إزالة الأصباغ من المياه..... 46

المقـــدمة العامة

المقـــــدمة العامة:

قال الله تعالى في محكم تنزيله: ﴿ وجعلنا من الماء كلشيء حي ﴾ الآية 30منسورةالأنبياء. تؤكد هاته الآية الكريمة بأن الماء قوام الحياة وأساسها، سخر لجميع الكائنات الحية على إختلاف أنواعها من قبل الخالق سبحانه وتعالى الذي جعل منه مصدر للمأكل والمشرب ولممارسة كل نشاط حيوي.

تعرف المياه الملوثة سواء كانت ملوثة كيميائيا أو فيزيائيا والتي تسبب اضرار على الحياة المائية وعلى مستهلكي المياه من إنسان وحيوان ونبات. فالتلوث الفيزيائي يكون ناتجا من العوامل المادية من حرارة وإشعاعات وغيرها، أما الملوثات الكيميائية فتكون إما مذابة أو معلقة في الماء، وعموما تلوث الماء هو حدوث تغيير في الخصائص الكيميائية والفيزيائية للماء. التلوث الكيميائي في البيئة المائية يعود سببه إلى وجود مركبات عضوية كالأحماض والقلويات والسبب الآخر للتلوث الكيميائي هو وجود العديد من الملوثات غير العضوية المسببة للتلوث والتي توجد في أنظمة المياه، وتشمل الأيونات الموجبة التي تمثل الفلزات الثقيلة والتي تكون ذات خطورة و سمية على الحياة، والأيونات السالبة أيضا تشكل خطرا مثل الفوسفات والنترات والكبريتات وغيرها.

استعمل الإمتزاز في معالجة ملوثات المياه الصناعية والمركبات السامة والمركبات غير العضوية والعضوية الموجودة ضمن أنظمة المياه التي تسبب عدة مشاكل خطرة على الصحة مثل الزئبق، الرصاص، الزرنيخ، الأصباغ، المركبات الفينولية وغيرها التي لايمكن فصلها بطرق التصفية كالترشيح والتعقيم وغيرها. ويعرف الإمتزاز على أنه عملية تجمع الدقائق الذائبة في المحلول والتي تدعى بالمادة الممتزة على سطح مادة صلبة تدعى بالسطح الماز.

يستخدم في عملية الامتزاز مواد مازة متعددة مصنعة أو طبيعية قد تكون مكلفة أحيانا، لهذا أصبح البحث عن مواد مازة قليلة التكلفة وتطويرها محط اهتمام كثيرمن الباحثين في السنوات الأخيرة، ولجأ بعضهم إلى المخلفات الزراعية كمواد خام لتحضير مواد مازة نظرا لوفرتها وتجددها، وهنا تضاف فائدة أخرى وهي التخلص من النفايات الزراعية التي تتراكم باستمرار.

إن استعمال مواد مازة طبيعية أصلها من المخلفات الزراعية قد يكون مردودها ضعيفا في بعض الأحيان، أو تكون انتقائيتها سلبية اتجاه مركبات معينة، لهذا وجب تعديل هذه المواد المازة من أجل زيادة القدرة الامتزازية لها أو تحضيرها قصد ازالة مركب معين. تعتبر المعالجة الكيميائية للمخلفات الزراعية بواسطة مواد كيميائية من الطرق المتبعة حديثا لتطوير المواد المازة وزيادة كفاءتها، ولاقت اهتمام كبيرمن طرف الباحثين، لهذا هدفنا في هذا المذكرة هو ابراز دور المعالجة الكيميائية للمخلفات الزراعية لأجل ازالة

تلوث الماء عن طريق الامتزاز، حيث شملت المذكرة اضافة إلى المقدمة والخاتمة ثلاثة فصول تمحورت حول مايلي :

- الفصل الأول عموميات حول تلوث الماء بداية من التعريف وملوثات الماء وأسبابه واضراه وكذا طرق المعالجة المتبعة.

- الفصل الثاني كان خاص بالامتزاز وانواعه والمواد المازة اضافة إلى دراسته من حيث النماذج والحركية والترموديناميكية.

- الفصل الثالث تطرقنا فيه إلى المخلفات الزراعية ولخصنا فيه نتائج بعض الأبحاث التي تناولت المعالجة الكيميائية للمخلفات الزراعية وقدرتها في إزالة ملوثات المياه.

الفصل الأول

تلوث المياه وطرق المعالجة

تمهيد:

الماء ضرورة أساسية لدعم البقاء في الحياة وإستمرارها فهو من المكونات الأساسية لجميع الكائنات الحية من إنسان ونبات وحيوان، يدخل في تركيبها بنسب عالية إذ يمثل 90 بالمائة من تركيبة النباتات و75 بالمائة من تركيبة الإنسان والحيوان، وإذا فقد جزء صغير منه من هاته النسب فإنه يؤدي إلى الموت. ويجب أن يتوفر للجميع إمدادات تبعث على الرضا منه وذلك بكميات كافية ومأمونة وفي متناول الجميع، فالماء نعمة من الله على كل المخلوقات الحية والجامدة فبالماء كانت نشأة الحياة وبدايتها حيث أشارت إليه الآية الكريمة في جعل الماء ضروري لكل كائن حي قال تعالى: "وجعلنا من الماء كل شيء حي ".

فهو الأساس الذي يعتمده الإنسان على المياه في كافة جوانب حياته العملية من زراعة وصناعة وطاقة وغيرها من النشاطات المختلفة، وعلى الرغم من وفرة الماء إلا أنه يعاني من ضغوط التلوث وسببها العديد من المصادر، لذلك فإن أهمية المياه تتطلب معالجة كاملة ومراقبة وجهود دولية للعمل على تنظيم عملية استغلالها وإدارتها والمحافظة عليها من التلوث، ويعد تلوث المياه من الموضوعات المهمة لدراستها من قبل العلماء والمختصون بمجال التلوث. والذي يرجع بالتخلص من الفضلات والنفايات المنزلية والنفايات الصناعية وإلقائها في الأنهار والبحار والبحيرات، والتي تتضمن مواد عضوية وغير عضوية مثل: الأحماض العضوية والمعدنية وأي مواد عالقة صلبة أو كائنات حية دقيقة كالطفيليات والبكتيريا...الخ.

أن وجود إحدى هذه المواد في الماء حتى بكمية قليلة تسبب مشاكل في البيئة والغذاء وتضر الإنسان والكائنات الحية ,لذلك فإن من ضروري إزالة هذا التلوث لحماية كوكبنا الأزرق.

1-تعريف تلوث المياه:

يمكن تعريف تلوث المياه على أنه تغير فيزيائي أو كيميائي أوبيولوجيفي نوعية المياه سواء كان بصورة مباشرة أو غير مباشرة. وله تأثير سلبي على الكائنات الحية وجودة المياه حيث تصبح ضارة عند استخدامها.[9]

وتعرف هيئة الصحة العالمية تلوث الماء بأنه أي تغير يطرأ على العناصر الداخلة في تركيبه بطريقة مباشرة أو غير مباشرة بسبب نشاط الإنسان، الأمر الذي يجعل هذه المياه أقل صلاحية للإستعمالات الطبيعية المخصصة لها.

وعرفت مجموعة الخبراء العالميين للأمم المتحدة GEMSAMP بأنه إحداث فساد وخللنوعية المياه بطرق عديدة من جانب الإنسان، مما يؤدي إلى حدوث خلل في نظامها البيئي والإيكولوجي فيقلل من قدرتها على أداء دورها الطبيعي ويجعلها مؤذية عند استعمالها، أو يفقدها الكثير من قيمتها الإقتصادية [1].

والتلوث يقصد به إنتشار بعض الملوثات الضارة والمواد الكيميائية في مياه البحار والأنهار والتي تؤثر بشكل سلبي على تركيب المياه[10]. تختلف مصادر تلوث المياه فمنها المصادر الناتجة بشكل طبيعي من فضلات الكائنات الحية، ومنها ما تتسبب به الأنشطة البشرية وهو الأكثر إنتشارا مثل مياه الصرف الصحي والأسمدة الزراعية والمبيدات الحشرية ومخلفات تصنيع الأغذية والمعادن الثقيلة كالرصاص والزئبق والنفايات الكيميائية ومخلفات المصانع وغيرها.

2-انواع تلوث المياه:

2-1-التلوث الكيميائي:

يعتبر هذا التلوث الكيميائي من أخطر أنواع التلوث التي تواجه الإنسان المعاصر، حيث يصبح الماء له تأثير سام نتيجة وجود مواد كيميائية خطرة فيه مثل مركبات الرصاص والكاديوموالمبيدات الحشرية والزئبق، والتي يمكن تقسيمها إلى نوع قابل للانحلال ونوع أخر قابل للتراكم ويؤدي هذا النوع إلى وفاة الكائنات الحية أو الإصابة بالأمراض التي يمكن أن تصيب الإنسان إذا تناول من هذه الكائنات.

2-2-التلوث الطبيعي:

هذا النوع يعمل على تغيير الخصائص الطبيعية للماء فيصبح الماء غير صالح للشرب أو الاستهلاك الآدمي، فتتغير درجة حرارة الماء ودرجة ملوحته وازدياد المواد العالقة به سواء كانت من أصل عضوي أو من أصل غير عضوي، وينتج إزدياد ملوحة الماء في الغالب لإزدياد كمية تبخر ماء البحيرة أو النهر خصوصا في الأيام الجافة دون تجديد لها، ويؤدي ذلك أيضا لاكتسابه الرائحة الكريهة أو تغير لونه أو مذاقه وذلك بإرتفاع نسب بعض المواد فيه، مما يشكل خطورة كبيرة على الصحة فيظهر التلوث الطبيعي في لون الماء ونكهته ورائحته[11].

3-ملوثات المياه:

3-1-تلوث المياه بالمخلفات الزراعية:

يعتبر القطاع الزراعي المستهلك الأكبر لموارد المياه العذبة في العالم، كما يعتبر من المصادر الخطيرة المسببة لتلوث المياه، إذ يسبب هطول الأمطار انتقال الأسمدة، والمبيدات الحشرية، وفضلات الحيوانات من المزارع ومناطق تربية الماشية، وانتقال هذه المغذيات ومسببات الأمراض مثل البكتيريا والفيروسات إلى المجاري المائية، ويسبب التلوث بهذه المغذيات والمتمثل بزيادة النيتروجين والفسفور في المياه أو الهواء تكاثر الطحالب الخضراء المزرقة الضارة فيها.

كما تعتمد الزراعة على الأسمدة الكيميائية والمبيدات الحشرية لغرض المعالجة وتحقيق التنمية وقد شهدت السنوات الأخيرة من هذا القرن تزايدا ملحوظا لإنتاج المبيدات الكيميائية في العالم، وأصبحت أحد الوسائل التكنولوجية لزيادة الإنتاج الزراعي، ومكافحة الأمراض المميتة للإنسان والحيوان، وهي عبارة عن مادة كيميائية تقتل أو تمنع من تكاثر وانتشار الكائنات الحية التي تنافس الإنسان في غذائه وممتلكاته وصحته. وهي على ثلاث أنواع، مبيدات حشرية ومبيدات عشبية ومبيدات فطرية، وتنقسم من حيث تركيبها الكيميائي إلى قسمين، مبيدات عضوية كالمشتقات النباتية مثل النيكوتين والردينتون، ومبيدات غير عضوية كمركبات السيانور على شكل مسحوق أو سائل أو مستحلب. وعند ري التربة الزراعية المحتوية على هذا القدر الزائد من المخصبات فإن جزء منه يذوب في مياه الري ويتم غسله من التربة بمرور الوقت حتى يصل في نهاية الأمر إلى المياه الجوفية. [11]

لقد كانت الأنهار والبحيرات منذ اكثر من الفين عام قادرة على تنقية نفسها طبيعيا لصغر حجم المخلفات التي تصرف فيها والتي كانت أساسا مخلفات ادمية، لكن مع كبر حجم المجتمعات والزيادة السكانية الكبيرة والثورة الزراعية وما نتج عن ذلك من مخلفات معقدة التركيب ومحملة بالكيماويات والملوثات البيولوجية المتنوعة فقدت معظم المسطحات المائية قدرتها على التقنية الذاتية، وانتشر فيها التلوث بدرجة كبيرة، فتلوثت الأنهار في أوروبا مثل نهر الراين والدانوب وغيرها والبحيرات العظمى في أمريكا الشمالية، ولقد بذلت هذه الدول مجهودا كبيرا لتنقية مياه المسطحات المائية، وكللت بعضها بالنجاح كما حدث في نهر التايمز بإنجلترا، ومعظم ملوثات الأنهار مصدرها الصرف الصحي والزراعي [2].

3-2-تلوث الماء بالنفط:

يؤدي انسكاب النفط في البحار والمحيطات إلى التأثير على جودة المياه بطرق عدة، إذ يمكن للنفط أن يجعل مياه الشرب غير آمنة للشرب، كما أن إطلاق كميات كبيرة من النفط في المحيطات والبحار يسبب تدمير النظم البيئية المعتمدة عليها، كما تقلل الانسكابات النفطية أيضاً من كمية الأكسجين داخل البيئة المائية، وتتمثل الأسباب الرئيسية لتلوثا لمياه المرتبط بالنفط بتسربه من أماكن تخزينه، أو انسكابه أثناء النقل، أو التخلص المتعمد من مخلفاته في أنظمة الصرف الصحي، كما يمكن للنفط أن يتسرب بشكل طبيعي من مخازنه في قيعان المحيطات[1].

3-3-تلوث المياه بالمخلفات الصناعية:

تساهم الصناعات والمواقع الصناعية في جميع أنحاء العالم بشكل رئيسي في تلوث المياه، إذ تنتج العديد من المواقع الصناعية نفايات على شكل مواد كيميائية وملوثات سامة، وتفتقر أحياناً وفي الوقت نفسه إلى أنظمة مناسبة لإدارة النفايات، لذلك وفي مثل هذه الحالات النادرة يتم إلقاء النفايات الصناعية في أنظمة

المياه العذبة القريبة منها، مما يساهم في تلوثها خاصة في حال عدم معالجتها. حيث تحتوي مياه المصانع وفضلاتها نسبة 60بالمائة من مجموع المواد الملوثة للبحار والبحيرات والانهار، ويصدر اغلب الملوثات من مصانع الدباغة، الرصاص، الزئبق، النحاس، النيكل ،الدهانات، الاسمنت، الزجاج، المنظفات، مصانع تعقيم الالبان، المسالخ ومصانع تكرير السكر بالإضافة الى التلوث الهيدروكربوني الناتج عن التلوث بالبترول. إن معظم المصانع في الدول النامية وحتى في الدول المتقدمة لا تلتزم بضوابط الصرف الصناعي بل تلقي بفضلاتها في المياه، ففي الولايات المتحدة وجدت مخلفات سامة في مياه الأنهار والبحار المحيطة بالمصانع.

لقد أشار تقرير مكتب الأمم المتحدة للمستوطنات البشرية في افريقيا خلال المؤتمر الذي عقد في نيروبي بكينيا عام 2002أن هناك أكثر من 5ملايين حالة وفاة سنويا في افريقيا منهم مليون طفل، وذلك بسبب الأمراض المرتبطة بتلوث المياه، والأمر المثير أن قارة افريقيا يجري فيها 50نهرا وبحيرة عذبة ،ومع ذلك فإن 66بالمائة من سكانها لا يتمتعون بمياه شرب نقية، إذ لا ينعم بالماء النظيف سوى10دول فقط وأن 900مواطن افريقي ينهش أجسادهم المرض بسبب تلوث المياه. [3]

إن الطرق التقليدية لتنقية المياه لا تقضي على الملوثات الصناعية مثل الهيدروكربون والملوثات غير العضوية والمبيدات الحشرية وغيرها من المواد الكيميائية المختلفة، ومن أشكال التلوث الصناعي هو استعمال بعض المصانع ومحطات الطاقة لمياه الأنهار والبحيرات في التبريد، وما ينتج عنه من ارتفاع في حرارة المياه مما يؤثر سلبا على التفاعلات البيوكيماوية والأحياء المائية في المياه.

إن تلوث المياه العذبة يؤدي إلى إصابة الانسان بالأمراض المعدية التي تدمر صحته على الفور ومن بين هذه الأمراض الكوليرا، التيفوئيد، التهاب الكبدي الوبائي، الملاريا، حالات التسمم وغيرها من الأمراض التي تؤدي إلى هلاك الإنسان، إذ يموت خمسة ملايين سنويا من سكان العالم جراء الأمراض المنتقلة من المياه الملوثة، ومن بينهم أربعة ملايين من الأطفال، كما دلت الأبحاث أن مياه الخليج تعد الأولى من حيث التلوث، والتي قدرت درجة تلوثها بأعلى بـ 48مرة من أي مساحة مائية في العالم نتيجة تدفق النفط بسبب النزاع المسلح العراقي الإيراني وما احدثته عمليات احراق وتخريب ابار البترول بالكويت ابان حرب الخليج. [9]

3-4-النفايات المنزلية:

يتم أحيانا ومن قبل بعض البلدان حول أنحاء العالم جمع القمامة المنزلية وإلقائها في المحيطات، ويمكن لهذه النفايات أن تستغرق مابين عامين إلى 200عام لتتحلل تماماً، كما يتخلص الكثير من الأشخاص من نفاياتهم المنزلية في الأنهار القريبة منهم، مما يسبب إيقاع الضرر بالحياة المائية و ازدياد خطر حدوث الفيضانات[2].

3-5-المخلفات الإشعاعية:

تعتبر النفايات المشعة من مصادر تلوث المياه أيضا، إذ تستخدم المواد المشعة في محطات الطاقة النووية، العمليات الصناعية، الطبية والعلمية الأخرى، كما يمكن العثور عليها في الساعات، الساعات المضيئة، أجهزة التلفزيون وأجهزة الأشعة السينية، كما أن هناك بعض النظائر المشعة التي تحدث بشكل طبيعي داخل البيئة، وفي حال عدم التخلص منها بشكل صحيح فإنها قد تؤدي إلى تلوثات مائية خطيرة[2].

3-6-مياه الصرف الصحي:

تعتبر المياه المستعملة في المنازل والعمليات الصناعية جميعها مياه صرف صحي، وهي تشمل المياه الناتجة من أحواض الاستحمام، المراحيض، الأنشطة التجارية والصناعية والزراعية، جريان مياه الأمطار، وذلك عندما تحمل الأمطار أملاح الطرق والزيوت والشحوم والمواد الكيميائية والحطام من الأسطح إلى المجاري المائية.

تتدفق أكثر من 80% من مياه الصرف الصحي عالمياً إلى البيئة دون معالجتها وفقًا للأمم المتحدة، كما تزيد هذه النسبة في بعض البلدان الأقل نمواً، إذ قد تقلل معالجة المياه المستعملة من الملوثات مثل مسببات الأمراض، والفسفور والنيتروجين، والمعادن الثقيلة والمواد الكيميائية السامة فيها قبل تصريفها في المجاري المائية، ولكن وبشكل عام يمكن العثور على المواد الكيميائية الضارة والبكتيريا ومسببات الأمراض في مياه الصرف الصحي أحياناً حتى بعد معالجتها مسببة تلوث المياه التي تم التخلص من مياه الصرف الصحي فيها.

وتعتبر مياه الصرف الصحي من أخطر المشاكل على صحة سكان المدن في معظم دول العالم الثالث، لأن أغلب هذه الدول ليس لها شبكة صرف صحي متكاملة، بل في بعض المدن لا توجد شبكة صرف صحي، والتي تخرج مياه الصرف الصحي بها من مجاريها إلى شوارع وطرقات المدينة، مسببة بذلك مشكلة صحية خطيرة، بالإضافة إلى استعمال الحفر الإمتصاصية في الأماكن التي لا تتوفر فيها شبكة صرف صحي، هذا الامر الذي يضر بالصحة العامة، خاصة إذا تركت مكشوفة أو القيت مخلفاتها في الأماكن القريبة من مصادر المياه فتلوثها وتضر بالسكان، حيث يتكاثر البعوض والذباب مما يسبب الكثير من الأمراض. ولا يقتصر التلوث الناتج من إلقاء مخلفات الصرف الصحي في الأنهار والبحيرات فقط، بل يمتد هذا التلوث كذلك إلى البحار، فهنالك كثير من المدن التي تقع على شواطئ البحار تلقي بمخلفاتها وفضلاتها في هذه البحار.[3]

لقد أشار المشاركون في المنتدى العالمي الرابع للمياه في "مكسيكو سيتي" بالمكسيك في مارس 2006إلى أن 40بالمائة من سكان العالم والبالغ عددهم اكثر من 6مليار نسمة لا يتمتعون بنظام صرف صحي، وأن هذا الوضع يؤثر سلبا على الصحة العامة، حيث يموت 3900طفل يوميا، وهناك 1000 مليون شخص يصابون بالإسهال في العالم بسبب المياه الملوثة، يموت منهم 3مليون شخص سنويا بسبب التخلص

من الفضلات والصرف الصحي غير المناسب، وأن 1500مليون شخص يصابون بالديدان المعوية على مستوى العالم، يموت منهم 100الف شخص سنويا بسبب الظروف السيئة للمياه والتخلص من الفضلات البشرية بطريقة غير صحية، و200 مليون شخص في العالم مصابون بالبلهارسيا منهم سنويا 200 ألف شخص بسبب التخلص غير السليم من الفضلات الأدمية.

إن مياه الصرف الصحي بها أعداد هائلة من الكائنات الدقيقة مثل البكتيريا والفيروسات والطفيليات، وبذلك تنقل العديد من الأمراض مثل الكوليرا والتيفوئيد وشلل الأطفال، وتلعب الكائنات الحية الدقيقة دورا في تحولات الميثان والكبريت والفوسفور والنيترات، فبكتيريا الميثان تنتج غاز الميثان في الظروف الهوائية واللاهوائية، وبكتيريا التعفن تنتج الأمونيا التي تتأكسد إلى نترات والتي تكون ما يعرف باخضرار الماء، وتظهر على شكل طبقة خضراء من الأعشاب على سطح خزانات المياه والبحيرات وشواطئ البحار، وأكثرها ما تكون في المياه الراكدة وتسبب في إعاقة تسرب الاكسجين إلى الماء، ويسبب زيادة الأعشاب الخضراء مرض زرقة العيون لدى الأطفال.

ومن المتوقع أن تزداد مشاكل التلوث خطورة مع الزمن بزيادة عدد سكان المدن، وزيادة الحاجة إلى التخلص من مياه الصرف الصحي والفضلات الأدمية، بالإضافة إلى مخلفات الصرف الناتجة من التجمعات الصناعية التي تزداد حجما وعددا[1].

3-7-التلوث الحراري:

هو تراجع جودة المياه بسبب تغير درجة الحرارة المحيطية. السبب الشائع لهذا التلوث هو استخدام المياه كمبرد لمحطات الطاقة وللصناعات حيث عندما ترجع المياه للطبيعة بدرجة حرارة أعلى يقل دعم الأكسجين وذلك بناءا على فرق درجة الحرارة مما يؤثر تماما على التركيب البيئي عندما تقوم أحد محطات الطاقة ببدء التشغيل أو التوقف لأي سبب، الكثير من الكائنات البحرية والتي قد تكيفت للعيش في درجة حرارة معينة قد تتعرض للموت المفاجئ بما يطلق عليه "الصدمة الحرارية"[2].

3-8-التلوث الكيميائي:

يعتبر التلوث الكيميائي للماء واحد من أهم وأخطر المشاكل التي تواجه الإنسان المعاصر، حيث يصبح للماء تأثير سام نتيجة وجود مواد كيميائية خطرة فيه مثل مركبات الرصاص، الزئبق، الكاديوم، الزرنيخ والمبيدات الحشرية. [2]

3-9-التلوث النووي:

هنالك أضرار كبيرة تترتب على إستخدام هذه الطاقة منها أن المولدات النووية تعمل على تلويث البحار والمحيطات، حيث تعمل على رفع درجة حرارتها بصورة كبيرة لما تحتاجه من كميات كبيرة من المياه للتبريد مما يؤدي إلى موت الكائنات البحرية والتي تعد من أهم الموارد الغذائية وهذا يدخل تحت ما يسمى التلوث الحراري أو الفيزيائي[8].

4-أضرار تلوث المياه:

4-1-قتل الكائنات الحية المائية:

تعتبر عناصر النتروجين والفسفور من العناصر التي يمكن أن تسبب تلوثاً للمياه عندما تدخل إلى الأنهار والبحيرات خلال الجريان السطحي، والتي تكون ناتجة عن الأسمدة أو عن طريق ضخها في المياه من محطات معالجة مياه الصرف الصحي، مما يؤدي إلى تراكمها في الماء، وبالتالي نمو النباتات والطحالب الضارة بمعدل أسرع مما هي عليه، وعندما تموت تلك الطحالب والنباتات ينخفض الأكسجين الذائب إلى مستويات قليلة جداً، ما يؤدي إلى تعريض حياة الكائنات المائية إلى الخطر وموتها، ومن جانب آخر حين تتغذّى الأسماك على هذه الطحالب الضارة، فإنها تعمل على تراكم السموم في أجسامها، وتنقلها إلى الأسماك الأخرى التي تتغذى عليها. [12]

4-2-التأثير على السلسلة الغذائية:

يؤثر تلوث المياه على السلسلة الغذائية الطبيعية، إذ إنه ونتيجة للملوثات التي تتناولها بعض الكائنات المائية الصغيرة كالرصاص والكادميوم، فإنها تعمل على نقل تلك الملوثات إلى الكائنات الأخرى التي تتغذى عليها، والتي يتم استهلاكها بواسطة الأسماك الأخرى، ما يؤدي إلى موتها، ونقصان أعدادها كنتيجة طبيعية. [12]

4-3-تلوث المياه الجوفية:

تعدّ المياه الجوفية مصدراً مهماً للكثير من الكائنات الحية على سطح الأرض، حيث يعتمد عليها بشكل كبير في الكثير من المجالات الحياتية، إلا أنّها معرضة للتلوث بالمواد الكيميائية الذائبة، البكتيريا، والفيروسات الناتجة عن سوء التصريف والصيانة لمياه الصرف الصحي التي تتسرب إلى باطن الأرض لتصل إليها[12].

4-4-انتشار الأمراض:

يمكن لتصريف مياه الصرف الصحي في المياه الساحلية أن يسبّب العديد من الآثار السلبية التي تعود على الحالة الصحية للفرد، وخاصة من يتعرّضون لها بشكل مباشر، ما يؤدي إلى الإضرار بصحتهم، كما

يمكن انتقال الأمراض إلى الأشخاص عن طريق تناولهم للكائنات البحرية خاصة تلك التي تنمو بالقرب من الشواطئ، كالمحار، القواقع وبلح البحر، ممّا يعرضهم إلى الإصابة بالأمراض الشديدة القاتلة[13].

4-5-موت النباتات والكائنات الحية البرية:

يساهم تلوث المياه السطحية الناتج عن الملوثات الموجودة على سطح الأرض في تلوث المياه بالعديد من السموم، على سبيل المثال يؤدي تصريف مناجم الفحم إلى إدخال مجموعة من السموم إلى المياه كالزرنيخ والرصاص، والتي يمكن أن تزداد تركيزاتها بحيث تصل إلى مستويات سامة، والتي ستنتقل بسهولة للنباتات، الأمر الذي من شأنه أن ينقل تلك العناصر السامة إلى البشر أو الحيوانات التي تتغذّى على تلك النباتات[10].

4-6-تدمير مصادر الغذاء:

تموت العديد من الأسماك نتيجة تلوّث الماء، حيث يؤدي التلوث إلى موت اللافقاريات التي تعيش في البحار، وموتها يعني تدمير المصدر الغذائيّ للأسماك التي ستموت بسبب الجوع، أو التي ستنتقل إلى مواطن أخرى بحثاً عن الغذاء، ويشار إلى أنّ هذه اللافقاريات تموت بسبب المبيدات الحشرية التي تكون في المياه الملوثة، أو بسبب الرواسب التي يمكن أن تسبب اختناق تلك التي تعيش في القاع[12].

5-طرق معالجة المياه:

يقصد بمعالجة المياه الطرق التي تُجرى على الماء لجعلها مناسبة للاستعمال البشري، وتشمل هذه الطرق معالجة ماء الشرب، والمعالجات الطبية والصناعية، واستعمالات أخرى كثيرة، وتهدف كافة عمليات معالجة الماء إلى التخلص من الشوائب المتواجدة في المياه والتي تسبب تلوثها، إذ تصبح غير صالحة للاستخدام، أو من أجل التقليل من تركيزها وتصنف كالتالي:

5-1-طرق فيزيائية:

- **عملية الإمتزاز:** هي ظاهرة سطحية تشير إلى قدرة المواد الصلبة أو السائلة على جذب أو سحب جزيئا الغازات أو المحاليل السائلة إلى سطحها لتصبح على تماس مباشر معها، حيث يستخدم مصطلح المازَات للدلالة على تلك المواد الصلبة أو السائلة المستخدمة لإمتزاز الغازات أو المواد المذابة، بينما يطلق مصطلح الممتزَات للدلالة على الجزيئات المسحوبة، وكمثال على ذلك يمكن الإشارة إلى الفحم المستخدم في الأقنعة الواقية من الغازات لقدرته على إزالة المواد السامة والشوائب المنتشرة في الهواء.[7]

- **عملية الترسيب:** هي إحدى طرق معالجة المياه عن طريق الاعتماد على الجاذبية، وتتم بواسطة ترك المياه تحت ظروف هادئة (ساكنة)، إلى أن تستقر الجسيمات ذات الكثافة العالية (أكثر كثافة من الماء) تدريجياً في قاع الحوض أو الخزان، وتسمّى هذه العملية بالترسيب العادي. وتتم هذه العملية في محطات

المعالجة عن طريق بناء صهاريج الترسيب المستقرة التي تتدفق المياه عبرها ببطء وبشكل منتظم، وتكون هذه الصهاريج مستطيلة الشكل أو دائرية بعمق 3 أمتار، وتمر المياه أثناء معالجتها بما يسمى بالسدود التي تعمل على إزالة الشوائب الكبيرة، وتُسمى طبقة المواد الصلبة المترسبة في قاع الخزان بالحمأة، وتم تجهيز صهاريج الترسيب الحديثة مع كاشطات ميكانيكية لدفع الرواسب في قاع الخزان باستمرار نحو خزان تجميع آخر.

وتعتمد كفاءة خزان الترسيب على مساحة سطحه أكثر من اعتماده على العمق والحجم، حيث إن الخزان الضحل نسبيا وذو المساحة السطحية الكبيرة يكون أكثر فاعلية من الخزان العميق جدا الذي يحتوي على الحجم نفسه ولكن لديه مساحة سطح أصغر. وعلى الرغم من ذلك، فإن معظم صهاريج الترسيب لا يقل عمقها عن 3 أمتار، من أجل توفير مساحة كافية لطبقة الرواسب الصلبة والتخلص منها.

ـ**عملية التخثر أو التجلط:** لتجميع المواد العالقة حيث لا يمكن إزالة الجسيمات الدقيقة جدا عن طريق عملية الترسيب، حيث إن الجسيمات الكبيرة والثقيلة تستقر في القاع بسهولة، ولكن الجسيمات الأصغر حجما تحتاج لوقت طويل جدا لتستقر، وفي بعض الحالات لا تستقر على الإطلاق. ولهذا يجب أن تسبق عملية الترسيب عملية كيميائية تعرف بالتخثّر وهي عملية يتم عبرها إضافة مواد كيميائية إلى الماء لتجمع الجسيمات غير الناضجة معا في كتل أكبر من المواد الصلبة. وتعد كبريتات الألومنيوم من أكثر مواد التخثر المستخدمة لتنقية المياه شيوعا، كما يمكن استخدام مواد كيميائية أخرى مثل كبريتات الحديد أو ألومينات الصوديوم. وعادة ما تتم عملية التخثر على مرحلتين، الاختلاط السريع والاختلاط البطيء. حيث يعمل الاختلاط السريع على توزيع مواد التخثر بشكل منتظم ومتساو في جميع أنحاء الماء، لضمان حدوث تفاعل كيميائي كامل، بعد ذلك يكون هناك حاجة إلى فترة أطول من التخثر البطيء ويتم ذلك عن طريق عملية الاختلاط البطيء، لتعزيز تصادمات الجسيمات وتعزيز نمو الكتل. [13]

ـ **عملية التصفية والترشيح:** هي العملية التي تلي عملية التخثر، حيث تتم عبر ما يُسمى بعملية الترشيح وهي عملية فيزيائية يتم عن طريقها إزالة الشوائب من الماء عن طريق رشها للأسفل ومرورها بطبقة من المواد المسامية الحبيبية مثل الرمل، بحيث تصبح الجسيمات العالقة محصورة داخل المسام في وسائل الترشيح، كما أنها تزيل الأوليات والألوان الطبيعية الضارة. وغالبا ما تتم عملية الترشيح للمياه السطحية الملوثة بعد خطوات التخثر والترسيب، أما بالنسبة للمياه السطحية ذات التعكر المنخفض نسبيا فيمكن استخدام عملية الترشيح المباشر دون الحاجة للمرور بعملية الترسيب. وهناك نوعان من المرشحات الرملية التي تستخدم في عملية الترشيح، المرشحات البطيئة والمرشحات السريعة، حيث تتطلب المرشحات البطيئة وجود مساحة سطحية أكبر بكثير من المرشحات السريعة، وتتكون المرشحات البطيئة بشكل أساسي من طبقة من فحم الأنثراسايت ويقع أسفلها طبقة أخرى من الرمال الناعمة، حيث تعمل طبقة الفحم على

تصفية الكتل الكبيرة، وتعمل طبقة الرمال الناعمة على تصفية الشوائب الأصغر وهذا ما يسمى بالترشيح المتعمق. وفي بعض محطات المعالجة الحديثة يتم إضافة طبقة ثالثة من معدن كثيف محبب يدعى العقيق لزيادة الدقة في التصفية والترشيح. من ناحية أخرى، توجد المرشحات السريعة في هياكل خرسانية تشبه الصندوق، وعادةما يتم بناء خزان كبير يسمى بئرا تحت المرشحات مباشرة ليتم حفظ الماء مؤقتا بعد الترشيح. كما يوجد طبقة من الحصى الخشنة لاستكمال عملية الترشيح، ويجب تنظيف مجرى المرشح باستمرار عن طريق الغسيل العكسي بدفع المياه النظيفة صعودا، مما يؤدي إلى توسعة طبقة المرشح قليلا وحمل الشوائب في أحواض الغسيل. [14]

5-2-الطرق الكيميائية:

-الأكسدة الكيميائية بواسطة بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 والكلورين Cl_2 والأوزونO_3 وماء حمض الكلوريك وبيكربونات الصوديوم.

- استخدام كبريتات الألمنيوم كمادة رئيسية للمساعدة على تخثر الملوثات في المياه، كما يضاف الجير المطفأ وذلك لضبط درجة الحموضة في الماء للحصول على أفضل النتائج بعد التخثر، وتستخدم مادة البولي إلكترولايت كمساعد للتخثر، كما يضاف الكلور لتدمير البكتيريا والفيروسات، ويتم استخدام الأمونيا أيضاً لمعالجة المياه التي تحتوي على الكلور الحر لتكوين رواسب مستقرة من الكلور في المياه، بالإضافة لإستخدام الكربون المنشط، وذلك لإزالة أي طعم أو رائحة غير جيدة، ويمكن أيضا معالجة المياه بالفلور لمنع تسوس الأسنان، كما يدخل الغاز الذي يستخدم في تنقية مياه الشرب.

- التبادل الايوني.

- طريقة التعقيد.

-مثبطات التحجم وهي البوليمرات السطحية النشطة سالبة الشحنة، كلما تتجاوز المعادن في الذوبان وتبدأ في الإندماج تصبح البوليميرات مرفقة، يتعطل هيكل اللاتبلور ويمنع تشكيل التحجم، وهي مرفقة بمانع فتكون مشتتة وتبقى في تعليق مثل (إسترات الفوسفات وحمض الفوسفوريك والحلول منخفضة الوزن الجزئي للحمض). [14]

5-3-الطرق البيولوجية:

معالجة النفايات الصناعية السائلة نظرا لعدم تجانس تركيبها ستؤدي دائما الى تصميم سلسلة معالجة تضمن القضاء على الملوثات المختلفة في مراحل متتالية، تتمثل الخطوة الأولى في القضاء على الملوثات

غير القابلة للذوبان عن طريق المعالجة المسبقة مثل الغربلة، إزالة الحصى، إزالة الزيوت وما الى ذلك. أكثر تقنيات العلاج البيولوجي استخداما هي:

- الحمأة المنشطة
- أسرة بكتيرية (بكتيريا ثابتة)
- المرشحات الحيوية (البكتيريا الثابتة)
- تم استخدام عمليات الغشاء لبعض الوقت[10].

الفصل الثاني

الإمتزاز

1-تعريف الامتزاز:

الامتزاز هو ظاهرة فيزيوكيميائية تحدث عموما لمواد سائلة أو غازية تكون في احتكاك مع مادة صلبة، تسمى المادة التي يحدث لها الامتزاز على السطح بالممتزة (Adsorbate)، ويسمى السطح الذي يتم عليه الامتزازبالماز (Adsorbent) [5]. يعد الامتزاز من أهم الحقول في كيمياء السطح (Surface Chemistry)، لا تكاد تخلو أية صناعة من الصناعات القائمة في عصرنا الحالي من الاستفادة منهما، كما وأن صناعات البترول والزيوت والألبان والأصباغ خير مثال على أهمية الامتزاز والفعل المساعد في نموها. إن الاستفادة من تطبيقات الامتزاز لا تقتصر على الجانب الصناعي وإنما تتعدى إلى جوانب أخرى من أهمها التلوث البيئي والمجالات الطبية وما يتعلق منها في معالجة حالات التسمم وتحضير العقاقير[6].

2-أهمية الامتزاز:

على الرغم من أن الامتزاز يعد من التقنيات القديمة فإنه يمتلك من الأهمية ما يجعل أي صناعة في الوقت الحالي لا تستغني عنه في تطبيقاتها واستخداماتها، فهو يستخدم في صناعات البترول والأصباغ والصناعات الغذائية كالزيوت والألبان وغيرها من الصناعات التي لا مجال لحصرها، وتستخدم عملية الامتزاز لإنجاز العديد من عمليات الفصل خاصة تلك التي يتعذر إنجازها أو أن إنجازها يكون غير عملي باستخدام الطرق التقليدية مثل عملية التقطير أو الامتصاص أو حتى باستخدام النظم ذات الأساس الغشائي. وربما تكون أكثر التطبيقات المعروفة لعملية الامتزاز شيوعا هي عملية معالجة وتنقية المياه. خاصة تلك الناتجة من العمليات الصناعية المختلفة ومياه الصرف الصحي وذلك لإزالة أي أثر للمواد الملوثة ذات الخطورة السمية الكبيرة على البيئة والمجتمع فضلا عن معالجة اللون والطعم والرائحة الناتجة عن التلوث[6].

3-أنواع الامتزاز:

يصنف الامتزاز بالاعتماد على نوع وطبيعة القوى التي تربط جزيئات أو ذرات المادة الممتزة بالسطح الماز، وتتحد هذه القوى حسب طبيعة المادة المازة فضلا عن طبيعة السطح الماز من حيث نشاطه الإلكتروني، وعليه يمكن أن يصنف الامتزاز إلى نوعين :

3-1-الامتزاز الفيزيائي:

يعرف الامتزاز الفيزيائي بالامتزاز الطبيعي أو امتزاز فاندرفالس(Vander Waals)، وهو عبارة عن قوى تجاذب طبيعية تحدث بين السطح الماز والذي يكون خاملا بسبب التشبع الإلكتروني لذراته نتيجة للأواصر التي ترتبط بها تلك الذرات مع الجزيئات أو الأيونات التي يتم امتزازها بتكوين عدة طبقات جزئية على سطح الامتزاز [5].

3-2-الامتزاز الكيميائي:

يعرف بالامتزاز النشط ويحدث على السطوح النشطة غير المشبعة إلكترونيا، إذ تميل فيه السطوح إلى تكوين أواصر كيميائية مع الذرات أو الجزيئات أو الأيونات التي يتم امتزازها على السطح، ويصاحب هذا النوع من الامتزاز تكوين طبقة أحادية الجزئية على السطح الماز. ومن أهم مايميز هذا النوع من الامتزاز أنه يحدث في ظروف معينة ولا يحدث في سطح أخر عند الظروف نفسها. يمكن التمييز بين نوعي الامتزاز باستخدام العديد من المعايير المبينة في الجدول التالي[5]:

الجدول 2-1: مقارنة بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي

الخصائص	الامتزاز الفيزيائي	الامتزاز الكيميائي
أنواع الروابط	روابط فاندرفالس	روابط كيميائية
درجة الحرارة العملية	ضعيفة نسبيا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة	مرتفعة جدا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة
انفرادية الجزيئات	انفرادية الجزيئات محفوظة	تدمير انفرادية الجزيئات
الامتزاز	ضعيف	صعب
الحركية	سريع، مستقل عن درجة الحرارة	بطيء جدا
حرارة الامتزاز	أقل من 10Kcal/mol	أكبر من 10Kcal/mol
الطاقة المطبقة	ضعيفة	مرتفعة جدا
نوع التكوين	تكوين متعدد وأحادي الطبقة	تكوين أحادي الطبقة

4-ألية الامتزاز:

- انتشار المادة الممتزة من الطور السائل إلى الخارجي إلى المنطقة القريبة من سطح المادة المازة وهي مرحلة سريعة جدا.

- انتشار خارجي للحبيبات من المواد أي انتقال المادة الممتزة من خلال غشاء سائل نحو سطح المادة المازة وهي مرحلة سريعة.

- انتقال داخلي للحبيبات من المواد أي انتقال المادة داخل البنية المسامية للسطح الخارجي للحبيبات نحو المواقع النشطة وهي مرحلة بطيئة.

- ظاهرة الامتزاز في اتصال مع المواقع النشطة وهي مرحلة سريعة جدا [7].

5-العوامل المؤثرة على ظاهرة الامتزاز:

5-1-طبيعة الماز: قدرة الامتزاز تكون في علاقة طردية مع السطح النوعي للمادة المازة، حركية التفاعل تتأثر بحجم المسامات شكلها وتوزيعها [5].

5-2-تأثير الممتز: للحصول على امتزاز جيد يجب تحقيق الفة بين الصلب والمذاب بصفة عامة، المواد الصلبة القطبية تمتز بالأفضلية الأجسام القطبية الأخرى،والعكس الصلب الغير القطبي يمتز بالأفضلية المركبات غير القطبية [5].

5-3-أبعادالمسامات:بعد المسامات جد مهم أثناء امتزاز الأجسام المنحلة مقارنة بالغازية، وذلك لأن أبعاد الجسيمات المنحلة تستطيع أن تتغير في حدود واسعة مقارنة بأبعاد الجسيمات الغازية [5].

5-4-السطح النوعي:حركة الامتزاز تتعلق ببعد السطح الخارجي للجسيمات وهي أساسية من أجل استعمال الماز، هذا السطح الخارجي يمثل جزء صغير من السطح الكلي المتوفر للامتزاز. السطح الكلي للامتزاز يزداد بسحق الكتلة الصلبة [4].

5-5-تأثير درجة الحرارة: عمليات الامتزاز غير المعقد من التفاعلات الكيميائية الناشرة دوما للحرارة، عندما ترتفع درجة الحرارة تصبح ظاهرة الامتزاز مهيمنة. على العكس، من أجل امتزاز نشط بلوغ حالة توازن الامتزاز يكون بطيء ومنه فزيادة درجة الحرارة تساعد على الامتزاز [5].

5-6-تأثير الرقم الهيدروجينيpH: درجة الحموضة لها تأثير كبير على خصائص الامتزاز وفي معظم الحالات يتم الحصول على أفضل النتائج في أدنى قيمة للـ pH، هذه الخاصية تنطبق بشكل خاص على امتزاز المواد الحمضية [5].

5-7-تأثير الدالة الحامضية:يختلف تأثير الدالة الحامضية في سعة الامتزاز باختلاف السطوح المازة وطبيعة المادة الممتزة، حيث أن تغيرات الدالة الحامضية التي تؤدي إلى زيادة ذوبانية المادة الممتزة في المحلول تقلل من كمية الامتزاز بالعكس من التغيرات التي تؤدي إلى تقليل ذوبانية الجزيئات الممتزة، كما أنه في حالة السطوح الحاوية على مواقع مستقطبة أو مشحونة فإن كمية الامتزاز تزداد إذا اكتسب السطح شحنة مخالفة لشحنة الدقائق الممتزة من خلال تأثير الحامضية، وبالعكس تقل كمية الامتزاز إذا اكتسب السطح أو الدقائق الممتزة شحنة متشابهة [8].

5-8-تأثير المذيب: يؤثر المذيب في سلوك عملية الامتزاز من خلال تداخله مع المذاب في المحلول، وكلما كانت المادة قليلة الذوبان في المذيب تزداد قوة امتزازها على سطح المادة المازة ويتداخل المذيب مع

السطح الماز، ويعتمد التداخل على التركيب الكيميائي لكليهما، ويتداخل المذيب أيضا مع المادة المذابة في الطبقة الممتزة على السطح الماز [8].

5-9-تأثير التركيز: بصورة عامة تزداد كمية المادة الممتزة من المحلول بزيادة تركيزها، وفي بعض الحالات تتوقف عملية الامتزاز عندما تتكون طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح إلا أنه قد يستمر في حالات أخرى ليكون عدة طبقات من المادة الممتزة على سطح المادة المازة، وعندها تكون كمية المادة الممتزة أكبر من الامتزاز أحادي الطبقة. إن الشكل الذي يوضح العلاقة بين كمية المادة الممتزةوتركيز الاتزان يسمى ايزوثيرم الامتزاز، ومن شكل الايزوثيرم نستطيع التنبؤ بعلاقة كمية الامتزاز مع تركيز المادة الممتزة في المحلول [8].

6-أنواع المواد المازة:

6-1-الأطيان :

الأطيان هي من المواد والمعادن واسعة الانتشار والتي استعملت من قبل الانسان منذ القدم حيث تم تصنيف الأطيان إلى ثلاث أصناف هيالأطيان المتبقية، الأطيان المتغيرة والأطيان المنتقلة. وقد توصل العالم (LOWENSTEIN) في بداية القرن 20إلى فرضية تنص على أن المادة الطينية تتكون من حبيبات صغيرة جدا تعود إلى عدد محدد من المعادن المتبلورة. تعد المعادن الطينية من أكثر المعادن شيوعا وقد تتكون المادة الطينية من معدن واحد أو قد تحتوي على كميات متفاوتة من المعادن غير الطينية مثل الكوارتز وغيرها من المعادن. كما أن الكثير من الأطيان تحتوي على مواد عضوية وأملاح قابلة للذوبان في الماء، وبهذا فإن المعادن الطينية المتبلورة تعد المكونات الأساسية للمواد الطينية، أي أن مكوناتها هي التي تحدد بشكل كبير خواص المواد الطينية، كما أن الكثير من المواد الطينية تمتلك تراكيب كيميائية متشابهة لكنها تختلف في التركيب البلوري ويكشف عنها من خلال حيود الأشعة السينية كأفضل طريقة تشخيصية [6].

6-2-الزيوليت:

نوع من أحجار سيليكات الألومنيوم، وهي مجموعة من المركبات المتكونة أساسا من السيليكات والألومينات المميهة، المعادن القلوية والمعادن الأرض القلوية، وهي أجسام صلبة تتواجد على شكل مسحوق أبيض، ويمكن أن يتغير اللون إذا استبدل الأيون الموجب بأحد العناصر الانتقالية. عالية المسامية وتستخدم كثيرا في عمليات الادمصاص الكيميائية [6]. ومن أنواعه:

6-2-1-الزيوليت الطبيعي:

تتواجد الزيوليتات في الحالة الطبيعية في الحجارة البازلتية وفي الرواسب، فقد تكونت عبر العصور الغابرة تحت تأثير المياه المعدنية الساخنة، أغلبيتها سميت على حسب إسم مكتشفها. إن انتاج العالم السنوي

للزيوليت الطبيعي هو 4مليون طن، 3مليون طن منها تشحن إلى الأسواق الصينية، والدول الرائدة في انتاج الزيوليت الطبيعية في أوروبا الشرقية، أوروبا الغربية، أسيا وأستراليا. هناك 45نوع من الزيوليتات الطبيعية قد تم اكتشافها [6].

6-2-2-الزيوليت الاصطناعي:

نظرا لندرة الزيوليتات الطبيعية لجأ العلماء إلى محاولة صنع زيوليت له نفس خواص الزيوليت الطبيعي. يوجد150 نوع من الزيوليتات الاصطناعية، وهي الأكثر استعمالا في الصناعة، منها ما له نظير في الزيوليتات الطبيعية، وهناك بعض منها بدون بنية هيكلية كاملة [7].

6-3-الأمونيا:

أكسيد الألومنيوم هو أكسيد امفوتيري للألومنيوم، صيغته الكيميائية Al_2O_3، ويشيع الإشارة اليه بأسماء الألومينا أو الزفير أو الألوكسيت في أوساط التعدين والسيراميك وعلم المواد. ويتم انتاجها عبر عملية باير من البوكسيت. أهم استخداماتها هو انتاج فلز الألومنيوم. الكورندم هو أكثر الصيغ البلورية شيوعا لأكسيد الألومنيوم، الياقوت والزفير هما صيغ أقل شيوعا بكثير للكورندم ويأخذوا ألوانهم المميزة من الشوائب. وتوجد أيضا مع مواد أخرى في خام البوكسيت الذي يعد مصدرا رئيسيا للألومينا التي يصنع منها المنتجون الألومنيوم. الألومينا عالية النقاوة المنتجة بعملية (باير) متاحة في صورة متفاعلة أو متكلسة، وتباع الأخيرة تحت الإسم التجاري ألومينا صفيحية. والألومينا المصهورة متاحة أيضا كمنتج مصنوع من البوكسيت، الذي ركز أثناء الصهر بإزالة الحديد والسيلكا في صورة حديد سليكوني (فروسليكون). وقد تصنع رتب خاصة من الألومينا من منتجات عملية باير [4].

توجد الألومينا في أشكال بلورية متعددة. ولهذه الأشكال الصيغة الكيميائية نفسها، ولكنها تختلف في انتظام ذرات الألومنيوم والأكسجين. ويمكن تتغير هذه الأشكال المتنوعة من شكل إلى اخر عن طريق تسخينها لدرجة حرارة معينة. يوجد على شكل نمطين يختلفان عن بعضهما في البنية البلورية، وبالتالي يختلفان أيضا في الخصائص الفيزيائية والكيميائية بالإضافة إلى التطبيقات، وهما النمط الفا(α)والنمط كاما (γ)[4].

6-3-1-أكسيد الالمنيوم:(α)

يكون على شكل بلورات بيضاء قاسية، لا تنحل في الأحماض ولا الأسس، ولا تظهر أي شغف للرطوبة (استقطاب). يتم الحصول عليها من تسخين هيدروكسيد الألمنيوم فوق1100^0C.

$$2Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$

6-3-2-أكسيد الالمنيوم :

يتشكل من تسخين هيدروكسيد الألمنيوم إلى حوالي400^0Cفنحصل على مسحوق أبيض ناعم شغوف للرطوبة، ينحل في كل من الأحماض والأسس. بالتسخين فوق400^0Cيتحول إلى النمط الفا. يتميز بأن لديه قابلية كبيرة للامتصاص، لذلك يستخدم في الكروماتوغرافيا، في عمليات التجفيف وفي إزالة ألوان المحاليل [6].

6-4- التيتانياTiO_2:

ثاني أكسيد التيتانيوم أو أكسيد التيتانيوم الرباعي أو تيتانيا هو أكسيد يتكون طبيعيا للتيتانيوم،وله الصيغة الكيميائية TiO_2. عندما يستخدم كخضابف انه يسمى التيتانيوم الأبيض. وثاني أكسيد التيتانيوم مشهور بسبب استخداماته الكثيرة بدئا من الدهان من الشمس إلى استخداماته في تلوين الطعام [7].

6-5- زركونياZrO_2:

أكسيد الزركونيوم الرباعي أو ثنائي أكسيد الزركنيوم والذي يعرف أيضا باسم زركونيا عبارة عن مركب كيميائي له الصيغة ZrO_2، ويكون على شكل مسحوق بلوري أبيض. إن الشكل البلوري المركب يعرف باسم الزركون ويستخدم في مجال الأحجار الكريمة كبديل رخيص الثمن للألماس. يحضر صناعيا من سيليكات الزركونيوم والتي تتألف من معدن الزركون، وذلك بإجراء عمليات غسيل للمعدن وتنظيفه من الشوائب ثم اجراء عملية تكليس نحصل على أكسيد الزركونيوم [4].

6-6- السيلكا جل:

هلام السيلكا جل هي مادة حبيبية لها بريق زجاجي، مسامية وهي شكل من أشكال أكسيد السيليكون، تخلق اصطناعيا من سيليكات الصوديوم. هلام السيليكا صعب وقاسي. وهو أكثر صلابة من هلام السيليكا المنزلية الشائعة، ومن صورها الجيلاتين أو الاجار، وهو معدن طبيعي حيث يتم تنقيته ومعالجته وتحويله إلى أي شكل سوى كان حبيبات أو خرز. السيليكا جل يتكون من مادة السيليكا وهي مادة شديدة الامتصاص للرطوبة، وذات درجة حموضة عالية، الأمر الذي يبين لنا الغرض من وضعها في الأحذية، حقائب اليدوكذا داخل علب الأجهزة الالكترونية وذلك للحفاظ على هذا النوع من السلع لمدة أطول لكونها معرضة للتلف من الرطوبة خاصة السلع الجلدية الالكترونية والغذائية أيضا، إذ يتم اضافته بنسب مدروسة إلى بعض المواد الغذائية بحيث لايسبب أي أمراض أو تسمم. تحضر عن طريق تحمض محلول مائي من سيليكات الصوديوم لإنتاج راسب هلامي ثم يتم غسله ثم تجفيفه لإنتاج السيليكا جل عديمة اللون [6].

6-7- الفحم المنشط:

يعد الفحم المنشط من الأنواع الخاصة من الكربون وينتج بكميات قليلة مقارنة بالفحم الحجري وفحم الكوك وأسود الكربون، ويختلف الفحم المنشط قليلا عن غيره من أنواع الفحم من ناحية التركيب والمساحة السطحية الهائلة. يختلف الكربون المنشط عن بقية المواد المسامية مثل السيليكا جل والألومينا ببعض الصفات كإحتوائه على جميع أنواع الثغور من الكبيرة التي يمكن ملاحظتها بسهولة عن طريق المجهر الالكتروني وحتى الدقيقة والتي تشترك في الامتزاز فضلا عن الطبيعة غير القطبية للكربون المشط والتي تجعل الارتباط في عملية الامتزاز تعتمد إلى حد كبير على طبيعة التراكيب المسامية فيه [5].

يتميز بقدرته العالية لامتزاز الغازات والسموم الموجودة حوله ولذلك يستخدم كدواء معالج لأمراض التسمم والغازات والمغص وأي مرض تنتشر فيه غازات سامة في الجهاز الهضمي، كما يستخدم الفحم المنشط في صناعة الكمامات وغيره من أدوات السلامة التي يستخدمها رجال الإطفاء والعاملين في المناجم. كما يستخدم لتنقية المياه الملوثة ومياه الصرف الصحي للاستخدام للشرب والزراعة والصناعة، ويستخدم أيضا في قتل البكتيريا وإزالة الروائح الكريهة، والمعروف حاليا أن الفحم المنشط هو أفضل الممتزات وأكثرها استخداما في كافة المجالات. ونميز منه:

6-7-1-مسحوق الكربون المنشط:

ويستخدم في إزالة الألوان من المحاليل المائية للأصباغ في الصناعات النسيجية، ويعتمد اختيار نوع الكربون على الحالة التي يتطلب التعامل معها، ويكون استخدام الكربون المسحوق أكثر طوعية من الكربون الحبيبي اذ يمكن تغيير مواصفات المسحوق والتعامل معه بسهولة أكبر لغرض الحصول على بعض المواصفات المطلوبة.

6-7-2-الكربون المنشط الحبيبي:

ويستخدم هذا النوع لامتزاز المواد الغازية والأبخرة وينتج على شكل حبيبي ليسهل عملية مرور أو نفاذ الغازات خلال طبقاته. وكذلك له القابلية على امتزاز الملوثات العضوية وغير العضوية الموجودة بتراكيز قليلة والذائبة في المحاليل المائية مثل النيتروجين والكبريت والمعادن الثقيلة المختلفة في مياه الصرف الصحي ومياه الفضلات الصناعية [6].

يتضمن تصنيع الفحم المنشط مرحلتين أساسيتين هما:

6-7-3- الكربنة:

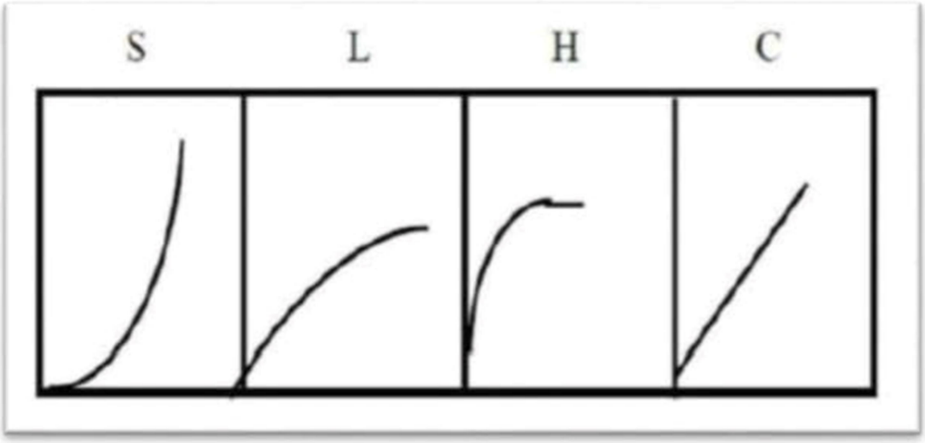
تشمل تجفيف وتسخين المواد الأولية للتخلص من المواد الأخرى الجانبية الإضافية كالقطران والمواد الهيدروكربونية الأخرى وأيضا للتخلص من أي غازات ناشئة وتحريرها، وتتم عملية التسخين عند درجة حرارة600°C – 400في ظروف تكون فيها كمية الأكسجين قليلة جدا للحيولولة دون حدوث احتراق للفحم.

6-7-4- تنشيط الحبيبات المكربنة:

بتعريضها لمادة مؤكسدة وعادة تكون بخار أو ثاني أكسيد الكربون عند درجات حرارة عالية، هذه العوامل المؤكسدة تحرق المواد التي تسد مسامات بنيته والتي نتجت اثناء عملية الكربنة بحيث تتكون مسامات داخل الشبكات البلورية للجرافيت، وهذا ما يعمل على زيادة السطح الفعال فيه. ويعتمد حجم المسامات المتكونة اثناء عملية التنشيط على الوقت المستهلك لهذه العملية، فكلما كان زمن التنشيط طويلا كلما كان حجم المسامات كبيرا. أشهر أنواع الفحم المنتج لهذا الغرض هو النوع الذي ينتج من الفحم القاري من الاسفلت نظرا لصلابته ومقاومته للكشط والاحتكاك وتوزيع المسامات البيئية ورخص تكلفته، لكن تبقى كفاءته معلقة بنوع الاستخدام الذي صنع من أجله [6].

7-ايزورثيرمات الامتزاز:

ان رسم العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح مامقابل تركيز هذه المادة عند الاتزان مع ثبات درجة الحرارة يعطي منحنى يطلق عليه ايزوثارم الامتزاز [5]. لقد صنف العالم Giles ايزوثيرومات الامتزاز الى أربعة أصناف رئيسية هي (S. L. H. C) كما موضح في الشكل التالي:



الشكل2-1:أنواع مختلفة من ايزوثيرمات الامتزاز وفق تصنيفGiles[11]

يشير الصنف Sإلى أن المذيب قد يعاني امتزازا شديدا على السطح الماز ويكون توجه الجزيئات الممتزة فيه بشكل عمودي أو مائل على السطح الماز. أما الصنف L فيكون توجه الجزيئات الممتزة بصورة أفقية على السطح كما أن الامتزاز يكون احادي الطبقة. ويلاحظ الصنف H في المحاليل المخففة جدا وكذلك

عند امتزاز جزيئات كبيرة مثل البوليرمات. يشير الصنف Cإلى حصول امتزاز كيميائي اذ يوجد في هذا الصنف حاجز ثابت بين المادة الممتزة من جهة وبين المحلول مع السطح الماز من جهة أخرى [5].

1-7- ايزوثارم الامتزاز لانجمير(Langmuir):

هذا النموذج اقترح سنة 1918م استنادا للفرضيات التالية:

- السطوح تكون متجانسة طاقويا.
- كل موقع نشط يمتز وحدة واحدة.
- فعالية موقع معين لا تتأثر بالمواقع المجاورة.
- المركبات الممتزة لا تتفاعل فيما بينها.
- الامتزاز بطبقة واحدة على سطح الماز [4]

معادلة لانجمير تكتب كما يلي:

$$q_e = \frac{q_m K_l Ce}{1} + K_l Ce \ldots\ldots (1)$$

q_e:كمية المادة الممتزة(mg/g)

Ce:التركيز عند الاتزان(mg/l)

q_m:الكمية العظمى للامتزاز(mg/g)

K_L:ثابت اتزان لانجمير

وبإجراء تعديلات في مواضع متغيرات المعادلة تصبح المعادلة:

$$\frac{1}{q_m} + \frac{1}{Ce}\left(\frac{1}{q_m K_l}\right) = \frac{1}{q_e} \ldots\ldots (2)$$

$$Ce\left(\frac{1}{q_m}\right) + \frac{1}{q_m K_l} = \frac{Ce}{q_e} \ldots\ldots (3)$$

هذا النموذج مميز بمعامل اتزان R_L

$$R_L = \frac{1}{(1+K_l C_0)} \quad (4)$$

$R_L = 0$: تفاعل غير عكوس.

$0 < R_L < 1$: الفاعل ملائم تيرموديناميكيا.

$R_L = 1$:امتزاز خطي.

$R_L > 1$:التفاعل غير ملائم تيرموديناميكيا.

2-7- ايزوثارم الامتزاز لفريندليش (Freundlich):

هذا النموذج اقترح سنة 1924، يشير إلى سطح غير متجانس أين المواقع النشطة متكافئة طاقويا، إمكانية التجاذب بين الجزيئات الممتزة لا تؤدي إلى التنبؤ بالحدود العظمى للامتزاز، هذا النموذج قليل النجاعة بالنسبة للتراكيز الكبيرة، تعطى المعادلة لهذا النموذج كما يلي [5]:

$$q_e = K_f Ce^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

K_f، n: ثوابت فريندليش

بأخذ لوغاريتم الطرفين تصبح المعادلة بالشكل الآتي:

$$Ln\, q_e = Ln\, K_f + \frac{1}{n} Ln\, Ce \quad (6)$$

8-حركية الامتزاز:

عدة نماذج يمكن استعمالها للتعبيرعن ثوابت سرعة المذاب على الصلب [6].

1-8-نموذج حركية شبه الرتبة الأولى:

اقترح العالم (Lagergen) نموذجا حركيا شبه الرتبة الأولى :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

تكامل هذه المعادلة يعطينا:

$$Ln(q_e - q_t) = Lnq_e - K_1 t \quad (8)$$

حيث:

q_t:سعة الامتزاز عند اللحظة t(mg/g)

q_e:سعة الامتزاز عند التوازن(mg/g)

K_1:ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الأولى(min^{-1})

2-8-نموذج حركية شبه الرتبة الثانية:

سرعة تفاعل الرتبة الثانية متعلق بالكمية الممتزة على السطح الماز والكمية الممتزة عند التوازن.

حركية شبه الرتبة الثانية تكتب بالعلاقة[6]:

$$\frac{d_q}{d_t} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{.....(9)}$$

تكامل هذه المعادلة يعطينا:

$$\frac{t}{q_t} = (\frac{1}{q_e})t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad \text{..... (6)}$$

K_2: ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الثانية

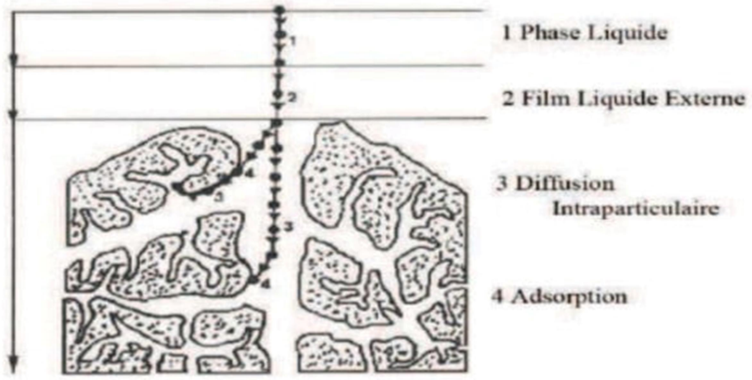
3-8- نموذج الانتشار داخل الجزيئات:

الامتزاز بين السطوح صلب- سائل حركيا له3مراحل مهمة اذا استثنيا نقل المذاب في المحلول.

- انتقال المادة الممتزة من المحلول إلى السطح الخارجي للمادة المازة وتتوضع على الطبقة الحدية، هذه المرحلة تتأثر بسرعة التحريك.

- انتقال المادة الممتزة من الطبقة الحدية إلى المواقع النشطة متوغلة عبر المسامات، تتأثر هذه المرحلة بحجم الجزيئات ودرجة الحرارة.

- تثبيت المادة الممتزة على المواقع النشطة، وهي تمثل المرحلة الأساسية في الامتزاز وتتأثر بدرجة الحرارة [6].



الشكل 2-2: مجالات وجود المذاب اثناء الامتزاز

9-الدراسة الترموديناميكية للإمتزاز:

تعتبر الدراسة الترموديناميكية لعملية الامتزاز مهمة جدا لفهم أو تحديد نوع الامتزاز الحاصل إن كان كيميائيا أو فيزيائيا، وأيضا تعكس الدراسة الديناميكية الحرارية الجدوى والطبيعة التلقائية لعملية الامتزاز، ويتم ذلك من خلال تحديد الثوابت الترموديناميكية وهي الطاقة الحرة القياسية للإمتزاز (طاقة جيبس ΔG°)، انتالبية الإمتزاز (ΔH°) وانتروبية الإمتزاز (ΔS°)، يمكن أن يكون مقدرة من ثوابت التوازن عند درجات حرارة مختلفة. التغيير في الطاقة الحرة لتفاعل الامتزاز معطي بواسطة :[16]

$$\Delta G° = -RT.\ Ln\ Kc \qquad (7)$$

$$Kc = Qc/Ce \qquad (8)$$

حيث:

ΔG°:تباين الطاقة الحرة ($kJ.\ mol^{-1}$)

R:ثابت الغازات المثالية ($314\ .8 J.\ mol^{-1}.\ K^{-1}$)

T: درجة الحرارة المطلقة (K)

Kc: ثابت التوازن

يمكن حساب قيم ΔH° و ΔS°من معادلة Van't Hoffعلى النحو التالي:

$$LnKc = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \qquad (4)$$

وهذا عندما يتم تمثيل (LnKc) كدالة لـ(1/T)[7، 8].

الفصل الثالث

المعالجة الكيميائية للمخلفات الزراعية وتطبيقها في إزالة تلوث

1-المخلفات الزراعية:

النفايات الزراعية هي مصطلح عام للمواد العضوية التي يتخلص منها البشر في عملية الإنتاج الزراعي. وهي تشمل أساسا النفايات النباتية، سماد الماشية والدواجن، الزراعة والتهميش ومنتجات معالجة النفايات والنفايات المنزلية الريفية. النفايات الزراعية تنشأ من حياتنا، تتميز بمجموعة واسعة من المصادر، كمية كبيرة وقابلة للتكرار وقابلة للتحلل البيولوجي وصديقة للبيئة. مع التطور السريع للاقتصاد الاجتماعي وزيادة عدد السكان، إجمالي النفايات يزداد بمعدل 5 ٪ إلى 10 ٪ سنويا.

النفايات الزراعية لديها بنية مسامية فضفاضة وتحتوي على الكربوكسيل والهيدروكسيل ومجموعات تفاعلية أخرى، يمكن استخدامها ككتلة حيوية في مجال مكافحة التلوث والتحكم به عن طريق الإمتزاز، والتي لا يمكن أن تقلل فقط من العبء البيئي ولكن أيضا تحقق تأثير "معالجة النفايات بالنفايات". ففي الوقت الحاضر تم إجراء قدر كبير من الأبحاث على الاستفادة من المخلفات الزراعة كممتزات لمعالجة الملوثات.

1-1-استغلال المخلفات الزراعية:

النفايات الزراعية متاحة للغاية ويتم استخدامها بطرق متنوعة، في الوقت الحاضرهناك في الغالب عدة جوانب لاستخدام الموارد من النفايات الزراعية:

- أولا استخدام الأسمدة: تحويل النفايات إلى سماد تحسين التربة باستخدام تقنية سماد المخلفات الزراعيةوالتي يمكن أن تؤدي إلى عودة الأسمدة العضوية إلى التربة وزيادة المحتوى العضوي للتربة وضمان المعادن العضوية التي تحتاجها النباتات لنموها وتحسين بنية التربة والحد من تطبيق الأسمدة الكيماوية والمبيدات الحشرية.
- ثانيا استخدام الأعلاف: وذلك باستخدام قش المحاصيل كالعلف والتي سوف تساعد الحيوانات على الهضم والامتصاص. ويمكن أن تحد إلى حد كبير من حرق القش ويقلل من انبعاث غازات الاحتباس الحراري.
- ثالثا التصنيع والبناء من المواد الخام لنفايات الزراعية: يعني أن يتم إستخدامها كمادة خام لصناعة الورق وإخراج ألواح البوليمر بدلا من الخشب.
- رابعا تعتبر النفايات الزراعية مصدرا طبيعيا وبيئيا واقتصاديا مازا. بسبب سطحها الفضفاض، المسامي، قوتها الميكانيكية الفائقة واستقرارها الكيميائي. ومع ذلك هناك أبحاث قليلة حول النفايات الزراعية كمواد مازة في الوقت الحاضر، لذلك يجب الاهتمام بمجال تطبيق النفايات الزراعية كمصدر للمواد المازة.

1-2- تركيبة المخلفات الزراعية:

النفايات الزراعية هي مواد لجنوسليلوزية (Lignocellulosic) والمكونات الهيكلية الرئيسية هي اللجنين و السليلوز و الهيميسليلوز[4].

2- المواد اللجنوسيليلوزية:

2-1-اللجنوسيليلوز (Lignocellulose):

اللجنوسيليلوز هومصطلح عام يستخدم لوصف الكتلة الحيوية النباتية(Plant biomass)التي تتكون أساسا من السيليلوز، الهميسيليلوز و اللجنين،وهي واحدة من الموارد الحيوية الأكثر وفرة في العالم ولكن غير مستغلة، تعتبر من بين أفضل مصادر الكربوهيدرات الرخيصة ويتم استخدامها كركيزة محتملة لإنتاج مجموعة من المنتجات عالية القيمة. تعتبر النفايات الزراعية ومخلفات الغابات من أكثر المواد الأولية إنتاجا للكتلة الحيوية من حيث الوفرة وقلة التكلفة [15].

2-1-1- السيليلوز:

السيليلوزهوالمركب الأساسي في الخلايا النباتية وبالذات في جدار الخلية النباتية وهو كذلك موجود في جميع أنسجة النباتات، يعتبر السيليلوز من أكثر المركبات الكيميائية وفرة على وجه الأرض وأكثرها رواجا حيث يشكل قرابة % 33من بنية النباتات و % 90 من بنية القطن و % 45 في الخشب، وهو من السكريات المتعددة(Polysaccharide)والتي تتألف من سلسلة خطية لوحدات الغلوكوز تتراوح من المئات إلى الآلاف تتصل فيما بينها عن طريق الرابطة(4-1) β .

يعتبر السيليلوز من المواد الصعبة التلين بسبب الصلادة التي يمتلكها والناتجة من الشبكة الكبيرة من الروابط الهيدروجينية التي توجد بين وحدات الغلوكوز المكونة لمادة السيليلوز مكونة ما يعرف بالتبلور (Crystallinity) والسبب الأخر هي درجة البلمرة العالية، إن هذين السببين لهما تأثير مهم على عدم ذوبان مادة السيليلوز في أغلب المذيبات العضوية وغير العضوية .السيليلوز موجود أيضا في شكل غير متبلور وهو قابل للذوبان ويمكن هضمه بسهولة عن طريق الإنزيمات [15].

2-1-2- الهميسيليلوز:

هو بوليمر غير متجانس مكون من سلاسل قصيرة للبوليسكاريد، يشكل من 15 إلى % 35 من الكتلة الحيوية ويتركب من خمسة مونومرات سكرية مختلفة Galactose، Mannose، (Glucose، Xylose)، Arabinose، يرتبط مع السيليلوز بروابط هيدروجينية ومع اللجنين بروابط تساهمية لهدرجة بلمرة منخفضة وبدون مناطق بلورية، لذلك يتحلل بسهولة نسبيا إلى سكريات أحادية[15].

2-1-3- اللجنين:

اللجنين هو المكون الأكثر وفرة في الكتلة الحيوية النباتية، لديه طبيعة عطرية وغير متبلور وهيكله يختلف وفقا إلى الأنواع النباتية المستمد منها، مونومرات اللجنين المشكلة للبوليمرهي في الأساس وحدات فينيل بروبان التي تختلف فقط في استبدال مجموعات الميثوكسيل على الحلقات العطرية، وهي ثلاثة

مونومرات رئيسية (p-hydroxyphenylalcohol، synapylalcohol coniferylalcohol،). يلعب اللجنين دور الأسمنت بين ألياف السيليلوز ويشكل أساس ما يسمى الصفيحة الوسطى[15].

3-المعالجة الكيميائية للمخلفات الزراعية:

إن استخدام نفايات النباتات غير المعالجة كمواد مازة يمكن أن يؤدي إلى العديد من المشكلات مثل انخفاض قدرة الامتزاز، ارتفاع الطلب على الأكسجين الكيميائي (COD) والطلب الكيميائي البيولوجي (BOD) وكذلك إجمالي الكربون العضوي (TOC) بسبب إطلاق المواد العضوية القابلة للذوبان للمركبات الموجودة في المواد النباتية. يمكن للمعالجة المسبقة للنفايات النباتية أن تستخلص مركبات عضوية قابلة للذوبان وتعزز كفاءة الامتزاز. طرق المعالجة المسبقة باستخدام أنواع مختلفة من عوامل التعديل مثل محاليل هيدروكسيد الصوديوم وهيدروكسيد الكالسيوم وكربونات الصوديوم وحمض الكبريتيك وحمض الهيدروكلوريك وحمض الطرطريك والفورمالديهايد لغرض إزالة المركبات العضوية القابلة للذوبان والقضاء على تلون المحاليل المائية وزيادة كفاءة الامتزاز [16].

3-1- تعديل السطوح:

تعديل السطح هو عملية تفصيل سطح مادة ما عن طريق تعديل الخصائص الفيزيائية أو الكيميائية أو البيولوجية لسطح المادة إلى أشكال مختلفة تختلف عن تلك الأصلية الموجودة على سطح المادة لجعلها مناسبة للغرض المطلوب، ويتضمن إزالة الشوائب السطحية لإحداث تغييرات فيزيائية وتغيرات كيميائية. غالبًا ما يتم إجراء التعديل على المواد الصلبة لتغيير مجموعة واسعة من سمات سطح المادة مثل الطاقة السطحية، الشحنة السطحية، الخشونة، مساحة السطح، الكارهة للماء، التفاعلية والمجموعات الوظيفية. يحدث هذا التحسين لسطح المادة عن طريق دمج أو حذف أو تجميد بعض العناصر المحددة أو المجموعات الوظيفية لإنتاج التغييرات أو التطورات المرغوبة في خصائص الواجهة. يعد تعديل السطح ممارسة شائعة في العديد من المجالات مثل تقنية الامتزاز وعلوم التآكل والطلاء وتطوير المواد وصناعة البلاستيك والحفز. يمكن تعديل سطح المادة المازة من خلال عدة طرق، يمكن القيام بذلك من خلال عملية ميكانيكية أو عملية حرارية لإنشاء مسام أو عملية كيميائية لتحسين مساحة السطح. تتضمن التقنية الكيميائية استخدام الأحماض أو القلويات أو الملح لتحسين المجموعات الوظيفية السطحية [17].

3-2- المعالجة الكيميائية:

الامتزاز هو تقنية سطحية، يعتمد نجاح مادة الامتزاز على كيمياء سطحها كونه الحدود مع البيئة الخارجية التي من خلالها تعمل المادة وتتصرف، فأهميتها أساسية للتشغيل السليم للمادة وغالبًا ما تملي نجاح العملية. لذلك من الضروري تحسين جودة سطح مادة الامتزاز. يمكن إجراء تعديل السطح من خلال العديد من الوسائل، بما في ذلك العمليات الفيزيائية والكيميائية [19]. تم استغلال العديد من العوامل الكيميائية المعدلة في الآونة الأخيرة لتصميم خصائص المواد المازة وتشمل المحاليل الحمضية والقلوية والمحايدة [20].

3-2-1- المعالجة بالأحماض:

يعد التعديل الحمضي مثالاً على عملية تعديل الأكسدة الرطبة النموذجية. يمكن إجراء تعديل الحمض باستخدام الأحماض المعدنية والمؤكسدات الأخرى مثل HNO_3 و H_2O_2 و $HClO$ و H_2SO_4 و H_3PO_4 و HCl. نادرًا ما تستخدم الأحماض العضوية مثل الخليك وحمض الكربوكسيل وحمض الفورميك والأكساليك، لأن تأثيرها أضعف بسبب قوتها المنخفضة. يعزز تحمض سطح المواد المازة السلوك الحمضي والطبيعة المحبة للماء لسطح هذه المواد عن طريق تقليل المحتوى المعدني. مادة مازة ذات سطح حمضي مكون من مجموعات وظيفية تحتوي على الأكسجين مثل الكربوكسيل والكربونيل والكينون والهيدروكسيل واللاكتون والأنهيدريد الكربوكسيل. توجد هذه المجموعات الوظيفية عمومًا على الأسطح الخارجية أو حواف المستوى القاعدي على الكربون المنشط وتلعب دورًا مهمًا في التحكم في الطبيعة الكيميائية للمادة. تحفز المعالجة الحمضية شحنة موجبة على السطح ثم تعزز امتزاز أيونات المعادن موجبة الشحنة. بذل الباحثون جهودًا مكثفة بشأن استخدام المواد المازة المعدلة بالحمض لإزالة تلوث المياه [18].

Olasehinde و Abegunde (2020) استخدم حمض الهيدروكلوريك كمنتج عامل تعديل للكربون النشط المحضر من بذور Raphia taedigera. لاحظ المؤلفون أن التشكل التجميعي والخشن للسطح مع روابط بين جزيئات السطح تخلق المزيد من المسام على السطح مقابل المادة الطبيعية كما يتضح من تحليل SEM.لقد لاحظوا تغيرات كبيرة في سطح المادة من حيث تغير النطاق واختفاء النطاق وتشكيلات العصابات الجديدة، عزا المؤلفون التغييرات في أطياف FTIR والتشكل السطحي للمواد إلى إدخال عوامل تنشيط لتعديلات السطح، استنتج المؤلفون أن نتائج التحقيقات الأولية تشير إلى أن المادة لديها إمكانات عالية لاستخدامها كمواد مازة وأوصوا بمزيد من الدراسات [19].

Mavioglu وآخرون (2012) استخدم سيقان Oreganum onites في أشكالها الطبيعية والمعدلة كيميائيًا باستخدام محاليل HNO_3 و H_3PO_4 كمواد مازة لإزالة الأصباغ الأساسية الأحمر18 وصبغات الميثيلين الزرقاء من المياه، سجل المؤلفون 56٪ -63٪ زيادة في قدرة الامتزاز لصبغة الأحمر18 و 125٪ زيادة في قدرة الامتزاز لصبغة الميثيلين الزرقاء بعد تعديل السطح الحمضي [21].

Gao وآخرون (2017) استخدم فحم الكوك كمادة مازة لإزالة الملوثات العضوية مثل الفينول و2 ميثيل الفينول و4 ميثيل الفينول والأنيلين من مياه الصرف الصحي. تم تعديل سطح فحم الكوك بواسطة حمض الكبريتيك بتركيزات حامضية مختلفة لتحسين خصائص سطحه وقدرته على الامتزاز .لاحظ المؤلفون زيادة في مساحة السطح وحجم المسام من المسام الدقيقة، والخصائص المحبة للدهون والكارهة للماء، مما أدى إلى تعزيز قوى كاره للماء وقوى فان دير فال بين الفحم الناعم والملوثات العضوية . تم توجيه معدل الإزالة من 23٪ إلى 42٪ بعد معالجته بمحلول 1 مولاري H_2SO_4 . استنتج المؤلفون أن تنشيط الحمض قد أثر على الخصائص المحبة للدهون والكارهة للماء، وخصائص شحنة السطح، ومساحة السطح وحجم المسام،

ومحتوى المجموعات الوظيفية للأكسجين، وكلها يمكن أن تكون مفيدة في امتزاز مياه الصرف الصحي [22].

3-2-2- المعالجة بالقلويات:

يمكن أن تتأثر المجموعات الوظيفية السطحية للمواد المازة بشكل كبير بالتعديل مع عوامل الاختزال. يمكن لهذه العملية تحسين المحتوى النسبي للمجموعات القلوية وتحسين السطح غير القطبي، وبالتالي تعزز قدرة امتزاز المواد للمواد غير القطبية. يمكن إجراء هذه المعالجة بـإستعمال NaOH و KOH و LiOH و Na_2SiO_3و Na_2CO_3 والأكاسيد [18].

Zheng وآخرون (2013) استخدموا هيدروكسيد الصوديوم لتعديل الكربون المنشط، اكتشفوا انخفاضًا كبيرًا في المجموعات الوظيفية المحتوية على الأكسجين السطحي، ومع ذلك زادت مساحة السطح المحددة وتركيز حجم المسام مع زيادة تركيز القلويات، مما أدى إلى زيادة قدرة امتزاز الميثان [23].

Ofudje وآخرون (2015) درسوا جذع جوز الهند الخام والمعدل قلويا كماز حيوي لإزالة Pb^{2+} من محلول مائي، حصل المؤلفون على إزالة مثلى لـ Pb^{2+} بمقدار 17.6 و 22.1 مغ/غ بواسطة الكتلة الحيوية غير المعالجة والمعالجة قلويا على التوالي عند درجة الحموضة 4.0 . كشفت نتائج FT-IR عن توفر مجموعات وظيفية مثل الكحوليات والأمينات والأحماض الكربوكسيلية والإيثرات والإسترات على جدران خلايا جذع جوز الهند، استنتج المؤلفون أن التحسن في قدرة الامتزاز للمنشط القلوي المعالج كان نتيجة لتحسين خصائص سطح المادة [24].

Przepiórski (2006) درس تأثير معالجة الأمونيا الغازية على الكربون المنشط تجاه امتزاز الفينول من الماء، تمت المعالجة في درجات حرارة عالية تتراوح من 400 إلى 800 درجة مئوية .لاحظ المؤلف زيادة بنسبة 24 ٪ في قدرة امتزاز الكربون النشط المعالج مقارنة بالكربون النشط الأصلي .أرجع المؤلف زيادة قدرة امتزاز الفينول للكربون المنشط إلى إدخال الأنواع المحتوية على N وأحجام أكبر من المسام الدقيقة في المادة المعالجة [25].

3-2-3- المعالجة بمواد أخرى:

بخلاف الأنماط الحمضية والأساسية لتعديلات سطح المواد المازة يمكن إجراء التعديل الكيميائي بعوامل كيميائية مثل العوامل المؤكسدة (برمنجنات البوتاسيوم وبيروكسيد الهيدروجين)، والعوامل المحايدة مثل $ZnCl_2$و NaCl، وتشريب المعادن (كلوريد الحديديك، والسيريوم، والزركونيوم، والهيدروكسيدات، كربونات أو كرومات أو نترات) وعوامل عضوية الإيثانول [18].

Wang وآخرون (2015) درس قدرة امتزاز Pb (II) و Cu (II) و Cd (II) بواسطة فحم خشب الجوز المعالج بـ $KMnO_4$، أظهر التحليل الآلي أن سطح الفحم الحيوي مغطى بجزيئات MnOx متناهية الصغر، مع المزيد من المجموعات الوظيفية المحتوية على الأكسجين السطحي ومساحة سطح أكبر بكثير. أبلغ

المؤلفون أيضًا عن سعات الامتزاز القصوى البالغة 153.1 و 34.2 و 28.1 مغ / غ لـ Pb (II) و Cu (II) و Cd (II) على التوالي، والتي كانت أعلى بكثير من تلك الموجودة في الفحم الأصلي، وخلصوا إلى أن إزالة المعادن بواسطة الفحم الحيوي المعدل كانت بشكل أساسي من خلال آليات امتزاز السطح التي تتضمن كلاً من جزيئات MnOx السطحية والمجموعات المحتوية على الأكسجين [26].

Nagda و Ghole (2009) درسا ورقة Tendu كماز حيوي لإزالة صبغة الكونغو الحمراء من محلول مائي، لقد حصلوا على مادة الامتزاز الحيوي عن طريق المعالجة ببيروكسيد الهيدروجين، أبلغ المؤلفون عن قدرة الامتزاز القصوى للمادة الغير المعالجة بـ 46.95 مغ / غ، والتي تم تحسينها بمقدار 2.8 مرة بعد تعديل المادة المازة ببيروكسيد الهيدروجين للوصول إلى 134.4 مغ / غ [27].

Wong وآخرون (2020) درسوا امتزاز الكونغو الأحمر والأسود التفاعلي 5 من محلول مائي بواسطة نفايات القهوة المعدلة باستخدام البولي إيثيلين أمين، لاحظوا أن النسب المئوية لإزالة كل من الأصباغ زادت مع زيادة تركيز البولي إيثيلين أمين. أبلغ المؤلفون عن زيادة النسبة المئوية للإزالة من 7.42٪ و 14.35٪ إلى 80٪ و 76٪ بالنسبة إلى الأسود التفاعلي 5 وأحمر الكونغو وعلى التوالي بعد التعديل العضوي، عزا المؤلفون المشاركون الأداء إلى إدخال عدد أكبر من المجموعات الوظيفية في المادة المازة [28].

4- استخدامات المخلفات الزراعية المعالجة كيميائيا:

4-1-إزالة المركبات النشطة صيدلانيا:

لقد زاد استهلاك المركبات الصيدلانية خلال العقد الماضي في جميع أنحاء العالم، يشمل استخدامها تطبيقها في مكافحة الأمراض والقضاء عليها في كل من الإنسان والحيوان. أدى إساءة استخدامها إلى وجودها في البيئة. تدخل إلى البيئة عندما يتم إخراجها من نظام الجسم وأحيانًا عند التخلص منها أو تطبيقها بشكل غير لائق. بعد دخولها البيئة، فهي قادرة على التحول إلى مستقلبات في ظل ظروف بيئية معينة، ودرجة حرارة، وضغط، وضوء، وما إلى ذلك، في عملية يمكن وصفها بالتحلل البيولوجي والتحلل الضوئي. تكون المستقلبات في بعض الأحيان أكثر سمية من المركبات النشطة صيدلانيا الأم. يجعل هذا التحول من الصعب مراقبة وجود المركبات الصيدلانية في أشكالها الأصلية في المياه السطحية والجوفية. اكتسبت هذه الملوثات الناشئة الانتباه حيث أبلغ باحثون سابقون عن آثار سامة وضارة حتى عند التركيز المنخفض.

المركبات النشطة صيدلانيا هي مجموعة واسعة من المركبات الكيميائية، والتي قد تشمل مضادات الالتهاب والمضادات الحيوية والسموم الخلوية وحبوب منع الحمل والهرمونات الاصطناعية والستاتينات. وهي تختلف عن الملوثات الكيميائية الأخرى الموجودة في الماء لأن جزيئات معقدة لا حصر لها قد تشكلها، يتم امتصاص الجزيئات في جسم الإنسان وقد تخضع لتفاعلات أيضية يمكنها تعديل تركيبها الكيميائي، قد تستمر في البيئة وقد تكون برمائية. تم اكتشاف العديد منها في المياه السطحية، والتي تختلف من منطقة إلى

أخرى، ربما ساهمت العديد من المصادر في وجودها في المياه السطحية، المصادر الأولية هي مياه الصرف الصحي الحضرية والصناعية والمنزلية والمستشفيات.

هناك حاجة لتطوير الإجراءات والتكنولوجيا للإزالة الكاملة لهذه المركبات من المياه أو من مياه الصرف الصحي قبل تصريفها في البيئة. تشمل التقنيات السابقة المستخدمة للإزالةمن الماء الأساليب الكيميائية والفيزيائية والبيولوجية مثل التخثر، الترشيح الغشائي، المعالجة الحيوية، الأوزون، التلبد، الأكسدة المتقدمة، التحفيز الضوئي،الترسيب، التحلل الميكروبي، العمليات الكهروكيميائية والامتزاز. تختلف هذه الأساليب في الفعالية والاستدامة والتكلفة ولها مزايا وعيوب مختلفة. تظل عملية الامتزاز الحيوي الأنسب بسبب خصائصها العملية مثل سهولة الصيانة، البساطة، سهولة تعديل المواد المازة الحيوية، التكلفة غير المكلفة، كفاءة الامتزاز حتى عندما تكون المركبات النشطة صيدلانيافي تركيزات منخفضة وسهولة التعديل مما يبسط تصميم العمليةلهذا السبب. يوضح الجدول أسفله دور المخلفات الزراعية المعدلة كيميائيًا في إزالةالمركبات النشطة صيدلانيا من نظام المياه[29].

الجدول 3-1:قدرة بعض المخلفات الزراعية المعدلة كيميائيا في إزالة المركبات النشطة كيميائيا من المياه[29]

المخلفات الزراعية	المواد المعدلة	المركبات	الكمية الممتزة q_{max} (mg/g)
نفايات المشمش	$ZnCl_2$	Naproxen	38 .106
نفايات الفلين	K_2CO_3	Ibuprofen	7 .416
فضلات الزيتون	H_3PO_4	Diclofenac	56. 2
فضلات الزيتون	H_3PO_4	Ketoprofen	24. 7

4-2-إزالة المعادن الثقيلة:

تشكل المعادن الثقيلة مجموعة غير متجانسة للغاية من العناصر المتنوعة على نطاق واسع في خصائصها الكيميائية ووظائفها البيولوجية. يمكن أن تدخل المعادن الثقيلة في إمدادات المياه عن طريق النفايات الصناعية والاستهلاكية، أو حتى من الأمطار الحمضية التي تكسر التربة وتطلق المعادن الثقيلة في الجداول والبحيرات والأنهار والمياه الجوفية. بعض المعادن الثقيلة مثل الزرنيخ (As)،والكادميوم (Cd)، والرصاص (Pb)، والزئبق (Hg) هي مواد سامة تراكمية، والمعادن الثقيلة الأخرى تسبب التسمم بسبب تلوث مياه الشرب. يعد تلوث المياه بسبب أيونات المعادن الثقيلة السامة مسؤولاً عن التسبب في العديد من

الأضرار التي تلحق بالبيئة والآثار الضارة على صحة الناس مثل التخلف العقلي، وانخفاض إنتاج الهيموغلوبين والتدخل في التمثيل الغذائي الخلوي الطبيعي وبالتالي قد يؤدي إلى تلف الجهاز العصبي.

بشكل عام تُظهر نفايات النباتات المعدلة كيميائيًا قدرات امتزاز أعلى من الأشكال غير المعدلة لإزالة أيونات المعادن، لقد وجد أن المجموعات الوظيفية المختلفة الموجودة على جدارها الخلوي تقدم قوى معينة من عوامل الجذب للأيونات المعدنية وتوفر كفاءة عالية في إزالتها [16].

الجدول 3-2:قدرة بعض المخلفات الزراعية المعدلة كيميائيا في إزالة المعادن من المياه [30]

المخلفات الزراعية	المواد المعدلة	المعادن	الكمية الممتزة q_{max} (mg/g)
نشارة خشب البلوط	HCl	Cu(II)	3.22
//	//	Ni(II)	3.29
قشر اليوسفي	HNO_3	Cr(III)	28.46
//	//	Cu(II)	25.65
//	//	Mn(II)	27.85

3-4-إزالة الأصباغ:

الأصباغ هي مركبات عضوية تعتبر خطيرة بشكل عام على البيئة. يُوجد ما يقارب 40.000 صبغة متداولة ، تتكون من أكثر من 7000 بنية كيميائية. معظمها مقاوم تمامًا لعمليات التحلل البيولوجي [31]. تشير التقديرات إلى وجود حوالي 10000 صبغة تجارية ويتم إنتاج أكثر من 7×10^5 طن سنويًا في جميع أنحاء العالم. تم تصميم الأصباغ لتكون مقاومة للضوء والماء والعوامل المؤكسدة، وبالتالي يصعب تحللها بمجرد إطلاقها في النظم المائية [32]. يمكن تصنيف الأصباغ بعدة طرق وفقا للتصنيف الكيميائي وفئة التطبيق وعملية الصباغة. يتم تصنيف الأصباغ الرئيسية على أنها أصباغ حمضية، أصباغ أساسية، أصباغ مباشرة، أصباغ حادة، أصباغ تفاعلية، أصباغ متفرقة، أصباغ آزو، أصباغ كبريتية [31].

الجدول 3-3:قدرة بعض المخلفات الزراعية المعدلة كيميائيا في إزالة الأصباغ من المياه[30]

المخلفات الزراعية	المواد المعدلة	الأصباغ	الكمية الممتزة q_{max} (mg/g)
قش الارز	H_3PO_4	أزرق أساسي	208.33
//	//	أحمر أساسي	188.68
تفل قصب السكر	//	الميثيل الأحمر	48.42
الشاي	NaOH	أزرق الميثيل	242.11
قشر الارز	حمض الأكساليك	أزرق الميثيل	53.21
أوراق شجر البرقوق	NaOH	أزرق حامضي	50.79

خلاصة عامة

خلاصة عامة:

على ضوء ما تطرقنا إليه في دراستنا البحثية حول طرق المعالجة الكيميائية للمخلفات الزراعية واستخدامها في معالجة المياه الملوثة المعرضة للخطر على حياتنا وعلى مستهلكها نظرا لأهمية الماء للإنسان ولكافة الكائنات الحية، يمكن القول أنه من أنجح الطرق المنخفضة التكلفة في زماننا الحاضر في إزالة تلوث المياه تقنية الإمتزاز التي أصبحت تعد من أهم الطرق ذات أهمية كبيرة في معالجة المياه الملوثة .

تناولت هذه الدراسة المعالجة الكيميائية للمخلفات الزراعية، وذلك بتحضير مواد مازة لإزالة وتنقية السطوح المائية من الملوثات، نتيجة فعاليتها الكبيرة والجيدة. تعتمد المعالجة على تعديل سطوح المواد المازة وذلك باستعمال عدة مواد كيميائية مصنفة إلى أحماض وأسس وبعض المواد المؤكسدة وأملاح المعادن. تختلف كفاءة المادة المعالجة كيميائيا في الامتزاز حسب طريقة المعالجة من حيث نوع المادة الكيميائية المستعملة وكذا كميتها ونوع السطح الماز وعوامل أخرى.

يكمن دور المعالجة للمادة المازة في احداث تغيرات على السطح يشمل إزالة الشوائب وتغيير مجموعة واسعة من سمات سطح المادة مثل الطاقة السطحية، الشحنة السطحية، مساحة السطح، التفاعلية والمجموعات الوظيفية. يحدث هذا التحسين لسطح المادة عن طريق دمج أو حذف أو تجميد بعض العناصر المحددة أو المجموعات الوظيفية لإنتاج التغييرات أو التطورات المرغوبة في خصائص الواجهة.

من خلال الأبحاث التي أجراها الباحثون حول استعمال المواد المازة من أصل نباتي والمعالجة كيميائيا وجد أن لها قدرة امتزاز عالية في ازالة ملوثات المياه مقارنة بحالتها الطبيعية، ودرس امتزاز بعض الملوثات كالمواد النشطة صيدلانيا والمعادن الثقيلة والأصباغ.

في الأخير ومن خلال هذه الدراسة اكتشفنا أن المعالجة الكيميائية للمخلفات الزراعية عملية واعدة لإنتاج مواد مازة ذات قدرة عالية في إزالة تلوث الماء، ويمكن الاستثمار في هذا المجال للحصول على مواد مازة اقتصادية قليلة التكلفة ومتوفرة بكثرة.

قائمة المراجع

قائمة المراجع:

المراجع بالعربية:

1-د.هايل عبد الحفيظ داود،تلويث المياه واستنزاف هادراسة شرعية المجلة الاردنية في الدراسة الاسلامية ص12.

2-حمزةقراوي، عبد الحميد دليمي تلوث الماء وانعكاساته على صحة الإنسان، جامعة قسنطينة 2 ،قسم علم الإجتماعصفحة 150-154.

3-ولاء سليمان،اسماء المواد الكيميائية المستخدمة في معالجة المياه،https://www. almrsal. comفي 9/03/2022.

4-نسرين الأحمد،نزع بعض الأصبغة من المحاليل المائية باستخدام الفحم الفعال المنتج من نوى الكرز المائي، شهادة ماجستير في الكيمياء، جامعة حلب، قسم الكيمياء، 2017.

5-ناصري إبتسام، وحمادة إيمان امتزاز صبغة البلورة البنفسجية من محاليلها المائية بواسطة أطيان الإيليت بطريقة الدفعات والعمود الوادي، أطروحة لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، قسم الكيمياء، 2019.

6-دكتورزغودالعيد، المساهمة في تثمين ألياف النخيل –التطبيق في إزالة بعض الملوثات من وسط مائي،أطروحة مقدمة لنيل شهادة دكتوراه، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، كلية العلوم التطبيقية قسم هندسة طرائق،2021.

7-زهراء إسماعيل حسن، التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الإمتزاز، بحث مقدم مجلس كلية العلوم،2017، جمهورية العراق، وزارة التعليم العالي والبحث جامعة القادسية.

8-وفاء ناصر ومحمد سعيد من مذكرة الدراسة الحركية والترموديناميكيةلإمتزاز الأيونات من محاليلها المائية على سطح فوسفات التيتانيوم، قسم الكيمياء، جامعة كربلاء، العراق، 2006.

المراجع بالفرنسية:

9- définition de la pollution de l'eau:http://envir. ohbrahim. com/details. php?id=84le 26/01/2022 a 17:15.

10-Randa abdelhamide définition de la pollution de l'eau: https://mqaall. com/definition-water-pollution/le 07/02/2022 a 18:10.

11 -l'adresse: Pollution de l'eau,insultes,résultats et méthodes de traitementhttps://www. globe. gov/documentsle 07/03/2022 à14:53.

12- Diana K. Williams (19-4-2018),"How Does Water Pollution Affect Fish. https://c-worldmisc-com le 07/03/2022 a 15:38.

13- Chris Woodford (24-3-2019),"Water pollution: an introduction",https://c-worldmisc-com le 07/03/2022 a 17:00.

14 -Henri Aussel ,Colette Le Bâcle avec Graziella Dornier (INRS)Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles, 2004.

15-N.Fayoud,S.AlamiYounssi,S.Tahiri,A.Albizane Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois(Kinetic and thermodynamic study of the adsorptionof methylene blue on wood ashes)Université Hassan II-Casablanca,B. P. 146,Mohammedia 20650,Maro. State,Nigeria.

16- Acharya, J., Kumar, U., & Rafi, P. M. (2018). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified agricultural waste material as potential adsorbent-a review. International Journal of Current Engineering and Technology, 8(3), 526-530.

18- Abegunde, S. M., Idowu, K. S., Adejuwon, O. M., & Adeyemi-Adejolu, T. (2020). A review on the influence of chemical modification on the performance of adsorbents. Resources, Environment and Sustainability, 1, 100001.

19- Olasehinde, E.F., Abegunde, S.M., 2020. Adsorption of methylene blue onto acid modified raphia taedigera seed activated carbon. Adv. J. Chem. A 3 (5), 663–679.

20- Senturk, H.B., Ozdes, D., Gundogdu, A., Duran, C., Soylak, M., 2009. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. J. Hazard. Mater. 172 (1), 353–362.

21- Mavioglu, A.E., Secim, P., Karakaya, S., Yanik, J., 2012. Oreganum stalks as a new biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions. CLEAN–Soil, Air, Water 40 (8), 856–863.

22- Gao, L., Wen, H., Tian, Q., Wang, Y., Li, G., 2017. Influence of surface modification by sulfuric acid on coking coal's adsorption of coking wastewater. Water Sci. Technol. 76 (3), 555–566.

23- Zheng, C., Ling, Z., Xiaobai, Z., Zhimin, F., An, L., 2013. Treatment technologies for organic wastewater. Water Treat. 11, 250–286.

24- Ofudje, E.A., Akiode, O.K., Oladipo, G.O., Adedapo, A.E., Adebayo, L.O., Awotula, A.O., 2015. Application of raw and alkaline-modified coconut shaft as a biosorbent for Pb^{2+} removal. BioResources 10 (2), 3462–3480.

25- Przepiórski, J., 2006. Enhanced adsorption of phenol from water by ammonia-treated activated carbon. J. Hazard. Mater. 135 (1–3), 453–456.

26- Wang, H., Gao, B., Wang, S., Fang, J., Xue, Y., Yang, K., 2015. Removal of Pb (II), Cu (II), and Cd (II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO4 treated hickory wood. Bioresour. Technol. 197, 356–362.

27- Nagda, G.K., Ghole, V.S., 2009. Biosorption of Congo Red By Hydrogen Peroxide Treated Tendu Waste. pp. 195–200.

28- Wong, S., Abd Ghafar, N., Ngadi, N., Razmi, F.A., Inuwa, I.M., Mat, R., Amin, N.A.S., 2020. Effective removal of anionic textile dyes using adsorbent synthesised from coffee waste. Sci. Rep. 10 (1), 1–13.

29- Adewuyi, A. (2020). Chemically modified biosorbents and their role in the removal of emerging pharmaceutical waste in the water system. Water, 12(6), 1551.

30- Yadav, S., Yadav, A., Bagotia, N., Sharma, A. K., & Kumar, S. (2021). Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater-A review. Journal of Water Process Engineering, 42, 102148.

31- Demirbas, A. (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. Journal of hazardous materials, 167(1-3), 1-9.

32- Park, C., Lee, M., Lee, B., Kim, S. W., Chase, H. A., Lee, J., & Kim, S. (2007). Biodegradation and biosorption for decolorization of synthetic dyes by Funalia trogii. Biochemical Engineering Journal, 36(1), 59-65.