

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة نهاية الدراسة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: العلوم والتكنولوجيا

شعبة: هندسة الطرائق

تخصص: هندسة كيميائية

إعداد الطلبة:

عموري مروة

صياد سهام

الموضوع

دراسة إدمصاص صبغة أزرق الميثيلين باستعمال مخلفات نخيل التمر
(قاعدة السعف)

نوقشت يوم: 2018/06/04

لجنة المناقشة:

جامعة الوادي.

رئيسا

شعبية ناصر

جامعة الوادي.

مناقشا

براني جمال

جامعة الوادي.

مشرفا

زغود العيد

2018/2017

شكرا وافرانا

مصادقا لقوله صلى الله عليه وسلم:

"من لا يشكر الناس لا يشكر الله"

نشكر الله المعطي المنان، الواحد المستعان، الذي جعل لنا الصعب سهلا

فأضاء لنا الطريق، فسرنا معه بلا رقيق، فأخرجنا بهذا الجهد إلى النور،

ووقفنا بأن قدمناه متواضع ميسورا، فنحمده سبحانه ولا نحصي ثناء عليه

وبعد:

فنتقدم بالشكر إلى كل من كان له الفضل في إيصال العلم والمعرفة منذ أول مراحل الدراسة إلى يومنا

هذا . . .

إلى كل من سهر على وقوف هذه الجامعة وقيامها بالعمل الذي أنشئت من أجله

إلى أساتذتنا الكرام وخاصة الأستاذ المشرف " زغود العيد " على صبره الجميل والذي لم

يخل علينا بالنصائح والإرشادات

وأيا نشكر لجنة المناقشة على تحملها عناء تقييم وتقويم هذا البحث

وإلى كل من ساهم معنا في إنجاز هذا العمل المتواضع .

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
34	الخصائص الفيزيائية - الكيميائية الرئيسية لأزرق الميثيلين	الجدول(1.ii)
42	المجموعات الوظيفية المميزة لأسطح المادة المدروسة مع طبيعتها والعدد موجي	الجدول(1.iii)
43	λ_{\max} للصبغة	الجدول(2.iii)
51	النماذج المختلفة لحركية إدمصاص صبغة أزرق الميثيلين على قاعدة السعف	الجدول(3.iii)
55	النماذج المختلفة للإيزوترام الإدمصاص صبغة أزرق الميثيلين على قاعدة السعف	الجدول(4.iii)
56	المعلمات الديناميكية الحرارية للإدمصاص أزرق الميثيلين على قاعدة السعف	الجدول(5.iii)

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
05	أربعة أنواع للإيزوتارم	الشكل (1.1.أ)
20	النظام الجذري لنخلة التمر	الشكل (2.4.أ)
22	مكونات الجريدة	الشكل (3.4.أ)
22	رسم توضيحي لنخلة التمر <i>Phoenix dactylifera L</i>	الشكل (4.4.أ)
23	رسم توضيحي لبنية السيليلوز	الشكل (5.4.أ)
23	رسم توضيحي للبنية الكيميائية للسيليلوز	الشكل (6.4.أ)
24	بعض الوحدات البنائية للهيميسيليلوز	الشكل (7.4.أ)
24	الوحدات البنائية للجنين	الشكل (8.4.أ)
32	مخطط استخلاص السيليلوز والهيميسيليلوز ولجنين من مخلفات النخيل	الشكل (1.ii)
26	قاعدة السعف	الشكل (2.ii)
27	عملية طحن قاعدة السعف	الشكل (3.ii)
28	عملية غسل قاعدة السعف	الشكل (4.ii)
29	عملية تحديد pH لقاعدة السعف	الشكل (5.ii)
30	المعالجة الأولى ب NaOH	الشكل (6.ii)
30	المعالجة الأخيرة ب NaOH	الشكل (7.ii)
31	عملية تبييض السيليلوز	الشكل (8.ii)
31	استخراج الهيميسيليلوز	الشكل (9.ii)
33	جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء FTIR المستخدم	الشكل (10.ii)
36	جهاز طيف الأشعة فوق البنفسجي UV-Visible	الشكل (11.ii)
41	(A) السيليلوز، (B) الهيميسيليلوز، (C) اللجنين	الشكل (1.iii)
45	تجربة إدمصاص أزرق الميثيلين، (A) قبل عملية الإدمصاص، (B) بعد عملية الإدمصاص	الشكل (2.iii)
42	طيف الأشعة تحت الحمراء لقاعدة السعف	الشكل (3.iii)
43	منحنى المعايرة لأزرق الميثيلين في 668 nm (معادلة منحنى : $y=0.2586 + 0.08127x$ مع معامل الارتباط $R^2=0.999$)	الشكل (4.iii)
44	تأثير pH على إدمصاص أزرق الميثيلين على قاعدة السعف ($C_0=100\text{mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $m=0.2\text{g}$, $t=90\text{min}$, $V_{ag}=400\text{tr/min}$)	الشكل (5.iii)
45	تأثير زمن التلامس على إدمصاص أزرق الميثيلين على قاعدة السعف ($m=0.2\text{g}$, $V=50\text{ml}$, $T=25^\circ\text{C}$, $V_{ag}=400\text{tr/min}$)	الشكل (6.iii)
46	تأثير التركيز الأولي على إدمصاص أزرق الميثيلين على قاعدة السعف ($t=90\text{min}$, $m=0.2\text{g}$, $V=50\text{ml}$, $T=25^\circ\text{C}$, $V_{ag}=400\text{tr/min}$)	الشكل (7.iii)

47	تأثير درجة الحرارة على إدمصاص أزرق الميثيلين على قاعدة السعف ($m=0.2g, t=90min, pH=6, C_0=100mg/L, V=50ml$)	الشكل (8.iii)
48	نموذج الرتبة الأولى الوهمية	الشكل (9.iii)
49	نموذج الرتبة الثانية الوهمية	الشكل (10.iii)
49	نموذج الانتشار داخل الجسيمات	الشكل (11.iii)
50	نموذج ايلوفج	الشكل (12.iii)
52	نموذج لانجمير	الشكل (13.iii)
53	نموذج فرندليش	الشكل (14.iii)
53	نموذج ايلوفج	الشكل (15.iii)
54	نموذج تمكن	الشكل (16.iii)
56	تباين ثابت الإدمصاص كدالة لدرجة الحرارة	الشكل (17.iii)

الفهرس

الفهرس

شكر و عرفان

قائمة الجداول

قائمة الاشكال

الفهرس

01.....مقدمة عامة

الفصل الاول(ا): بحث توثيقي (ببليوغرافي)

03..... 1.1. الإدمصاص

03..... 1.1.1. مقدمة

03..... 2.1.1. تعريف

03..... 3.1.1. انواع الإدمصاص

03..... 1.3.1.1. إدمصاص كيميائي

04..... 2.3.1.1. إدمصاص فيزيائي

04..... 4.1.1. آلية إدمصاص الصبغة

04..... 5.1.1. العوامل المؤثرة على الإدمصاص

05..... 6.1.1. إيزوتارم الإدمصاص

06..... 7.1.1. نماذج الإدمصاص

06..... 1.7.1.1. نموذج لانجمير (Le modèle Langmuir)

07..... 2.7.1.1. نموذج فرندليش (Modèle de Freundlich)

07..... 3.7.1.1. نموذج تمكن (Modèle de Temkin)

08..... 4.7.1.1. نموذج (Modéle d'elovich)

08..... 8.1.1. حركية الإدمصاص

08..... 1.8.1.1. نموذج الرتبة الأولى الوهمية (Le modèle du Pseudo premier ordre)

09..... 2.8.1.1. نموذج الرتبة الثانية الوهمية (Le modèle du Pseudo deuxième ordre)

09..... 3.8.1.1. نموذج الانتشار داخل الجسيمات (modèle de diffusion intraparticulaire)

09..... 4.8.1.1. نموذج إيلوفج (Le modèle d'Elovich)

10..... 9.1.1. دراسة ترموديناميكية (Etude Thermodynamique)

11..... 2.1. الأصباغ

11..... 1.2.1. نبذة تاريخية

- 11.....2.2.1. عموميات.
- 11.....3.2.1. تصنيف الأصباغ (Classification des colorants).
- 12.....1.3.2.1. تصنيف الأصبغة حسب بعض الاستعمال (Classification selon Application).
- 12.....❖ صبغة الحمض (Les colorants acides).
- 12.....❖ أصبغة القاعدة (Les colorants basiques).
- 12.....❖ الأصبغة المباشرة (Les colorants directs).
- 12.....❖ الأصبغة المرسخة (Les colorants mordant).
- 12.....2.3.2.1. التصنيف الكيميائي (Classification chimique).
- 12.....❖ أصباغ الأزو Azo.
- 13.....❖ أصباغ انثرا كينون (Anthraquinone).
- 13.....❖ أصباغ الزانثين (Xanthine).
- 13.....❖ أصباغ ثلاثي فنيل ميثان (triphénylmethanes).
- 14.....❖ أصباغ النيلية (bindogoydes).
- 14.....❖ أصباغ النيتروا النيتروزات (Les colorants nitrés et nitrosés).
- 14.....4.2.1. السموم و المخاطر البيئية.
- 14.....1.4.2.1. المخاطر قصيرة المدى.
- 15.....2.4.2.1. المخاطر طويلة المدى.
- 16.....3.1. تلوث المياه.
- 16.....1.3.1. تعريف.
- 16.....2.3.1. أنواع تلوث المياه.
- 16.....❖ تلوث فيزيائي.
- 16.....❖ تلوث كيميائي.
- 16.....❖ تلوث بيولوجي.
- 16.....3.3.1. مصادر تلوث المياه.
- 17.....4.3.1. تأثير تلوث المياه على الناس والبيئة.
- 18.....5.3.1. تقنيات المعالجة.
- 19.....4.1. نخيل التمر.
- 19.....1.4.1. اصل شجرة نخيل التمر.
- 19.....2.4.1. تقسيمها العلمي.

19.....	3.4.1. التركيبية المورفولوجية
20.....	1. 3.4.1. النظام الجذري
20.....	2.3.4.1. النظام الخصري
22.....	5.4.1. مكونات مخلفات النخيل

الفصل الثاني(II): المواد و الطرق

26.....	II.المقدمة
26.....	1.1. تحضير المادة المازة.
26.....	1.1.1. أصل المادة.
26.....	1.2.1. معالجة المادة.
27.....	1.1.2.1. الطحن.
27.....	2.1.2.1. الغريلة.
28.....	3.1.2.1. الغسيل.
28.....	4.1.2.1. التجفيف.
28.....	2.2. خصائص المادة
33.....	3.3. الصبغة المدروسة.
34.....	4.4. تحضير المحاليل
34.....	5.5. اختبارات امتزاز الصبغة.
35.....	1.5.1. تأثير pH.
35.....	2.5.1. تأثير زمن التلامس.
35.....	3.5.1. تأثير التركيز الأولي.
35.....	4.5.1. تأثير درجة الحرارة.
36.....	6.6. تحليل صبغة ازرق الميثيلين بواسطة طيف الأشعة فوق البنفسجية UV-Visible.
36.....	7.7. نمذجة الامتزاز
36.....	1.7.1. إيزوتارم.
36.....	1.1.7.1. نموذج لانجمير (modèle de Langmuir).
37.....	2.1.7.1. نموذج فرنديش (modèle de freundlich).
37.....	3.1.7.1. نموذج تمكن (modèle temkin).
38.....	4.1.7.1. نموذج (modèle d'elovich).
38.....	2.7.1. الدراسة الحركية.

- 38.....(modèle pseudo premier ordre) نموذج الرتبة الأولى الوهمية 1.2.7.II
 38.....(modèle Pseudo second ordre) نموذج الرتبة الثانية الوهمية 2.2.7.II
 39..... (modèle d'elovich) نموذج ايلوفج 3.2.7.II
 39.....(modèle de diffusion intraparticulaire) نموذج الانتشار داخل الجسيمات 4.2.7.II
 39.....(Etude Thermodynamique) دراسة تيرموديناميكية 8.II

الفصل الثالث(III): النتائج و المناقشة

- 41.....المقدمة 1.III
 41..... نتائج الخصائص الفيزيائية – الكيميائية لقاعدة السعف 2.III
 43..... نتائج الإدمصااص 3.III
 43.....منحنى المعايرة 1.3.III
 44..... تأثير pH 2.3.III
 44..... تأثير الزمن 3.2.III
 46.....تأثير التركيز الأولي 4.3.III
 47.....درجة الحرارة 5.3.III
 47.....نمذجة النتائج 4.III
 47.....النمذجة الحركية 1.4.III
 48.....❖ نموذج الرتبة الأولى الوهمية (modèle pseudo premier ordre) 48.....
 48.....❖ نموذج الرتبة الثانية الوهمية (modèle Pseudo second ordre) 48.....
 49.....❖ نموذج الانتشار داخل الجسيمات (modèle de diffusion intraparticulaire) 49.....
 50.....❖ نموذج ايلوفج (modèle d'elovich) 50.....
 51.....2.4.III.نمذجة إيزوتارم الإدمصااص 51.....
 52.....❖ نموذج لانجمير (Le modèle Langmuir) 52.....
 52.....❖ نموذج فرندليش (Le modèle Freundlich) 52.....
 53.....❖ نموذج ايلوفج (Le modèle d'Elovich) 53.....
 54.....❖ نموذج تمكين (Le modèle Temkin) 54.....
 56.....5.III.دراسة ترموديناميكية (Etude Thermodynamique) 56.....
 58.....الخاتمة 58.....
 60.....المراجع 60.....
 الملاحق

مقدمة عامة

مقدمة عامة

الماء أهم عناصر الحياة على سطح الكرة الأرضية. فهو المركب الأساسي في كل خليه حية وبدونه لا يمكن الحياة فقد استخدم في مجالات عديدة في حياتنا اليومية.

يعد تلوث المياه من أهم المشاكل الكبيرة التي تواجه الإنسان والبيئة وخاصة بعد التطور التكنولوجي المرافق للحياة المعاصرة، ويحدث هذا التلوث نتيجة المواد الكيميائية الصناعية، الهيدروكربونات، الفينول، وخاصة الأصباغ المستخدمة في الصناعات النسيجية، وهو مصدر للتدهور البيئي، لذا عدت هذه المشكلة تشغل العديد من الباحثين ومؤسسات حماية البيئة.

الأصباغ هي مواد كيميائية عضوية حيث تعد من الملوثات للمصادر المائية ويعود السبب في ذلك إلى أهميتها الكبيرة واستخدامها الواسع في الصناعات المتنوعة فهي تستخدم في مجال صناعة الورق وخاصة الصناعة النسيجية، يستعمل في تحضيرها العديد من المركبات المختلفة التي يعتبر سلوكها البيئي غير معروف بصورة كبيرة، ويفقد ما يقارب 10-15 من هذه الأصباغ كمخلفات في المياه الناتجة عن الصناعات المختلفة، والتي تطرح إلى مصادر المياه بشكل مباشر دون معالجة مسبقة.

وقد بدأ الاهتمام في دراسة السلوك البيئي للأصباغ بصورة فعلية نظرا لاحتمالية سمية هذه المواد وخطورتها على البيئة وصحة الإنسان. إن إزالة الأصباغ من المياه واحد من أهم المشاكل بسبب صعوبة التعامل مع المياه العادمة الملوثة بها. ومع ذلك، فإن العمليات التقليدية التي تستخدمها محطات معالجة المياه المستعملة ضعيفة وأحيانا لا تصلح حتى لإزالة هذه الملوثات بالطرق التقليدية. لذلك، فإن التخلص من المياه الملوثة بها ضروري على حد سواء لحماية البيئة وإمكانية إعادة استخدام هذه المياه وتقليل الخسائر.

كثير من العلماء في مختلف التخصصات يهتمون بشكل متزايد بتحديد وإزالة الملوثات من البيئة، ومن أهم تقنيات المعالجة طرق فيزيوكيميائية (الإدمصاص، الترشيح بالأغشية، الترسيب، التخثر والتكتل) وطرق كيميائية (التبادل الأيوني، الأكسدة بالأكسجين والأوزون) وطرق بيولوجية (المعالجة الهوائية ولا هوائية).

ويعد الإمتزاز من أهم التقنيات لكفاءته العالية في هذا المجال وبساطة التكنولوجيا المستخدمة لهذا الغرض، مقارنة مع الطرق الأخرى، فضلا عن كلفته الإقتصادية الأقل، في هذه التقنية غالبا ما يستخدم الكربون النشط كمادة مازة لإزالة أنواع مختلفة من الملوثات الغير عضوية كالعناصر الثقيلة والعضوية مثل الأصباغ المختلفة والفينولات بسبب قدرته العالية على الإمتزاز، ولكن بسبب كلفته العالية ومشاكل إعادة استعماله (Régénération) وكذلك نتيجة صعوبة فصله من المياه العادمة كان لابد من ايجاد مواد بديلة

وصديقة للبيئة. وقد اتجه العديد من الباحثين حديثاً الى تطوير مواد مازة جديدة بالاستعانة ببعض المواد ذات المنشأ الطبيعي مثل: قشرة الفول السوداني، قشور البرتقال والموز، نشارة الخشب الصلب، قشور الصويا، قشور الأرز، ساق الذرة، نخالة القمح ونخالة الأرز، قشور البندق، قشور بذور اليقطين، قشور الفول، لهذا الغرض يركز هدفنا في هذا العمل على استعمال أحد المخلفات الطبيعية الزراعية وهي مخلفات نخيل التمر (قاعدة السعف) كمادة مازة وتطبيقها في إدمصاص صبغة أزرق الميثيلين.

تحقيقاً لهذه الغاية، يتم تقديم هذه المذكرة وفقاً للخطة التالية بعد المقدمة:

في الفصل الأول (I) سوف نقدم بحثاً توثيقياً على الإدمصاص، تلوث المياه، الأصباغ ونخيل التمر.

الفصل الثاني (II) يتمحور حول تشخيص الخصائص الفيزيائية والكيميائية لقاعدة السعف واختبارات إدمصاص الصبغة عليها.

الفصل الثالث (III) يعرض نتائج الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المازة واختبارات إدمصاص الصبغة (أزرق الميثيلين) على قاعدة السعف إضافة إلى مناقشة هذه النتائج.

الفصل الأول (I):
بحث توثيقي (ببليوغرافي)

1.1. الإدمصاص

1.1.1. مقدمة

يعتبر الإدمصاص واحد من أكثر التقنيات الفعالة المستخدمة على نطاق واسع في مجالات حماية البيئة العالمية^[1]، وقد وجد أنه يتفوق على التقنيات الأخرى من حيث التكلفة المنخفضة وسهولة استعمال في عملية المعالجة^[2]، من المعروف أن عملية الامتزاز قد حظيت باهتمام كبير نظرًا لقدرتها العالية في إزالة الملوثات^[3]، وهو عملية نقل المواد بين الطور السائل (أو الغازي) المحمل بمركبات عضوية أو غير عضوية إلى مرحلة صلبة، وهي المادة الممتازة^[4]، تم استخدام العديد من الممتزازات مثل الكربون المنشط لفترة طويلة في السنوات الأخيرة، الذي يسمح بإزالة مجموعة كبيرة من الملوثات. أصبحت ظاهرة الامتزاز أداة مفيدة لتنقية وفصل أي مادة غير مرغوبة فيها ويسهم إلى حد كبير في حل مشاكل التلوث وخاصة المياه. تم إجراء الكثير من الأبحاث لتطوير بدائل جديدة لتصنيع واستخدام الممتزازات الاقتصادية، مثل المواد الطبيعية الوفيرة أو المنتجات الثانوية أو النفايات من الصناعة التي تتطلب القليل من المعالجة.^[5]

2.1.1. تعريف

الإمتزاز (Adsorption) هو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات وأيونات على سطح مادة أخرى، حيث تسمى المادة التي حدث لها الإمتزاز بالمادة الممتزة بينما يدعى السطح الذي يتم عليه الإمتزاز بالمادة المازة وتنشأ هذه الظاهرة عن وجود قوى على سطح المادة الصلبة، ذات طبيعة فيزيائية أو كيميائية^[6].

3.1.1. أنواع الإدمصاص

1.3.1.1. إدمصاص كيميائي

يحدث هذا النوع من الإمتزاز على السطوح النشطة غير المشبعة إلكترونياً، إذ تميل فيه السطوح إلى تكوين روابط كيميائية مع الذرات أو الجزيئات أو الأيونات التي يتم إمتزازها على السطح. ويمتاز الإمتزاز الكيميائي بانتقائية عالية^[7]، وحرارة الإدمصاص الكيميائي مرتفعة نسبياً بين 20 و200 Kcal/mol^[8]، حيث يحدث عند درجات عالية لذلك فإنه يحتاج إلى طاقة تنشيط عالية^[7].

2.3.1.1. إدمصاص فيزيائي

في هذا النوع تكون القوة المسؤولة عن الإلتصاق جزيئات المادة الممتزة بالسطح الماز، هي قوة فاندر فالز (van der waals force) وهي قوة ارتباط ضعيفة. يمكن أن ينتج عن الإمتزاز الفيزيائي

تكوين عدة طبقات من جزيئات المادة الممتازة على سطح المادة المازة [7] ويحدث في درجات حرارة منخفضة، في كثير من الأحيان أقل من 20 Kcal/mol. الإدمصاص الفيزيائي سريع وعكسي. [8]

4.1.1. آلية إدمصاص الصبغة

الإدمصاص هو عملية لإزالة الصبغة إلى حد كبير ولديه أيضا تطبيق واسع في معالجة مياه الصرف الصحي. الفصل بواسطة الإدمصاص يعتمد على الإدمصاص الإنتقائي (الديناميكي حراري / أو حركي) للملوثات (الامتزاز) بواسطة المادة الممتازة، وذلك بفضل تفاعلات محددة بين سطح المادة والمنتجات الممتازة، وهو نقل كتلة بسيطة من المرحلة السائلة إلى سطح المادة الصلبة، تتم هذه العملية على عدة مراحل. [8]

- ❖ **الانتشار الخارجي:** يقابل نقل المذاب (صبغة) من المحلول إلى السطح الخارجي للحبوب، يعتمد نقل المادة الخارجية على الظروف الهيدروديناميكية لتدفق السائل في السطح الممتاز.
- ❖ **الانتشار الداخلي:** تخترق جزيئات السائل داخل المسام، ذلك يعتمد على تركيز المذاب، انتشار على السطح في اتصال مع المواقع النشطة، فإنه يتوافق مع تثبيت الجزيئات على سطح المسام.

5.1.1. العوامل المؤثرة على الإدمصاص

❖ مساحة السطح

السطح المحدد هو عنصر أساسي في توصيف المواد الصلبة والمواد المسامية، حيث يسعى لإعطاء الممتازات مساحة سطح كبيرة، يشير هذا الحجم إلى السطح القابل للوصول إلى وحدة وزن الماز [9].

❖ درجة الحرارة

إن عمليات الإمتزاز الغير المعقدة بالتفاعلات الكيميائية تكون دائما مصحوبة بتوزيعات حرارية (طارد للحرارة) بحيث أن زيادة درجة الحرارة، تصبح ظاهرة الإدمصاص هي السائدة .

من ناحية أخرى، في حالة الإدمصاص النشط (chimisorption)، لا يتم الوصول إلى توازن الإدمصاص بسرعة، ويزيد ارتفاع درجة حرارته.

❖ الرقم الهيدروجيني pH

يحدد الرقم الهيدروجيني درجة تأين المعادن في الماء وبالتالي حركتها هي التي تؤثر على امتزازها.

6.1.1. إيزوتارم الإدمصاص

يمكن وصف عملية الامتزاز باستخدام إيزوتارم الامتزاز، وهو منحنى يمثل العلاقة بين كمية المادة الممتزة وتركيز المادة في المحلول عند التوازن، ويتم الحصول على هذا المنحنى من نتائج الاختبارات العملية التي أجريت في وقت معين. درجة حرارة ثابتة.^[9] يمكن حساب كمية المذاب الممتز باستخدام المعادلة التالية:

$$q_e = (C_o - C_e) \cdot \frac{V}{m} \dots\dots\dots (1.1.I)$$

q_e : كمية المادة الممتزة (mg/g).

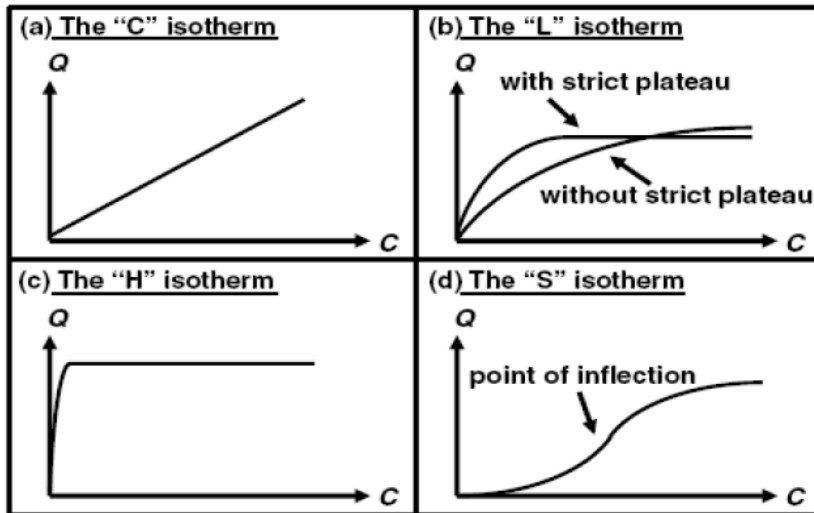
C_o : التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L).

C_e : تركيز المادة الممتزة في المحلول عند الإتزان (mg/L).

V_{sol} : الحجم المحلول (L).

m : وزن المادة المازة (g).

- إيزوتارم الإدمصاص الأكثر شيوعا موضح كما يلي:



الشكل (1.1.I): أربعة أنواع للإيزوتارم^[9]

المنحنى من النوع S (S-type isotherm): وفيه نجد أن ميل المنحنى يزيد في البداية بزيادة تركيز المحلول الممتز. ثم يبدأ بالتناقص حتى يصل إلى الصفر عندما يتم ملئ كل مواقع الامتزاز الخالية.

وهذا النوع من المنحنيات يدل على أن سطح الامتزاز عند التركيزات المنخفضة تكون قابليته للامتزاز قليلة وتزيد بزيادة تركيز المحلول. [7] [10]

المنحنى من النوع L (L-type isotherm): وفي هذا المنحنى يقل الميل بزيادة تركيز المحلول حيث تقل مواقع الامتزاز الخالية نتيجة ملئ هذه المواقع باستخدام التركيز المنخفض. ويمكن تفسير ذلك بأن سطح الامتزاز له قابلية كبيرة لامتزاز أيونات المحلول عند التركيزات المنخفضة. ونتيجة لملء أغلب مواقع الامتزاز الخالية في التركيزات المنخفضة فإن الامتزاز يقل بزيادة التركيز.

المنحنى من النوع H (H-type isotherm): ويعبر هذا المنحنى عن العلاقة القوية بين المادة الممتزة وسطح الامتزاز.

المنحنى من النوع C (C-type isotherm): وهذا المنحنى يدل على ميكانيكية الامتزاز بالتجزئة حيث تتوزع المادة الممتزة بين السطح الفاصل للطور الصلب والطور السائل دون أن يحدث أي ارتباط بين المادة الممتزة وسطح الامتزاز. [7] [10]

7.1.1. نماذج الإدمصاص

1.7.1.1. نموذج لانجمير (Le modèle Langmuir):

استخدمت هذه المعادلة اساسا لوصف امتزاز الغازات على السطوح المتجانسة تؤدي إلى تكوين طبقة أحادية الجزيئة فوق السطح الماز، بنيت هذه النظرية على عدت فرضيات وهي: [10]

- يحدث الإمتزاز على السطوح التي تحتوي على عدد ثابت ومتشابه من المواقع وهذه المواقع لها قدرة على امتزاز جزيء واحد فقط (تشكيل طبقة امتزاز واحدة) هذه الطبقة تمثل القيمة القصوى للامتزاز.
- لا توجد حركة جانبية للجزيئات على السطح.
- طاقة الامتزاز بالنسبة لجميع المواقع متساوية ومستقلة عن مواقع الإمتزاز (السطح متجانس) ولا يوجد أي تفاعل بين الأيونات الممتزة. يتم تمثيل معادلة هذا النموذج بالشكل التالي: [11]

$$q_e = \frac{q_{max} * K_l * C_e}{1 + k_l * C_e} \dots\dots\dots (2.1.1)$$

q_e : كمية المادة الممتزة (mg / g).

C_e : التركيز المتبقي عند التوازن ($mg.L^{-1}$).

q_{max} : والحد الأقصى لسعة التشبع للممتزة ($mg.g^{-1}$).

k_l : ثابت ديناميكي حراري لتوازن الامتزاز ($L.mg^{-1}$).

2.7.1.1. نموذج فرندليش (Modèle de Freundlich):

نموذج فرندليش يستخدم على نطاق واسع لوصف امتزاز على السطوح الصلبة غير المتجانسة وكذلك الامتزاز الذي لا يتحدد بطبقة جزيئية واحدة وإنما متعدد الطبقات^[10]. يتم تعريف النموذج بالعلاقة التالية:^[12]

$$q_e = \frac{x}{m} = K. C_e^{1/n} \dots\dots\dots(3.1.I)$$

q_e : كمية المادة الممتزة (mg / g).

C_e : التركيز عند الاتزان ($mg.l^{-1}$).

n و k_f هي ثوابت فرندليش المتعلقة بالإدمصاص.

ومع ذلك، فإن معادلة فرندليش أكثر فائدة في شكلها اللوغاريتمي.

$$\ln \frac{x}{m} = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \dots\dots\dots(4.1.I)$$

3.7.1.1. نموذج تمكين (Modèle de Temkin):

يفترض نموذج تمكين أن انخفاض في درجة الحرارة الامتزاز هو خطي بدلا من لوغاريتمي (كما هو الحال في معادلة فرندليش). يعرف هذا النموذج بعدم انتظام السطح والمعادلة التفاضلية لأكثر المواقع الممتزة^[13].

يتم تطبيق نموذج تمكين بشكل عام في النماذج التالية:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (A C_e) \dots\dots\dots(5.1.I)$$

$$q_e = B_l \ln A + B_l \ln C_e \dots\dots\dots(6.1.I)$$

$$\text{Avec } B = RT/b \dots\dots\dots (7.1.I)$$

إلى ذلك T هي درجة الحرارة ، R هو ثابت الغاز المثالية ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). يرتبط الثابت B بدرجة الامتزاز.

4.7.1.1. نموذج (Modèle d'elovich):

الأشكال غير الخطية والخطية لهذا النموذج بشكل عام^[14]

$$\frac{q_e}{q_m} = K_e \cdot C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \dots \dots \dots (8.1.1)$$

K_e : ثابت Elovich المعبر عنه ($\text{l} \cdot \text{mg}^{-1}$)

رسم $\left(\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right)\right)$ بدلالة (q_e) يسمح بتحديد قيم K_e و q_m

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(K_e q_m) - \frac{q_e}{q_m} \dots \dots \dots (9.1.1)$$

8.1.1. حركية الإدمصاص

1.8.1.1. نموذج الرتبة الأولى الوهمية (Le modèle du Pseudo premier ordre):

تعبير نموذج الرتبة الأولى الوهمية، دائمًا ما يتم اقتباسه، من النموذج (LAGERGREN 1898)^[14]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_l (q_e - q_t) \dots \dots \dots (10.1.1)$$

k_1 : هو ثابت معدل الامتزاز من الدرجة الأولى و t هو الزمن (min). q_e و q_t هي قدرات الإدمصاص ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) في حالة توازن.

بعد تطبيق الشروط الأولية ($q_t = 0$ إلى $t = 0$)، تكامل المعادلة يؤدي إلى الشكل الخطي التالي:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - K_f \cdot t \dots \dots \dots (11.1.1)$$

يتم تحديد ثابت معدل الامتزاز k_1 وكذلك كمية المذاب الممتز المحسوب في توازن q_e . يحدد بيانياً عن طريق اتخاذ $\ln (q_e - q_t)$ كدالة للزمن.

2.8.1.1. نموذج الرتبة الثانية الوهمية (Le modèle du Pseudo deuxième ordre):

التعبير الحركي عن نموذج الوهمية الثانية، مقترح من قبل Ho and McKay، معطى بواسطة المعادلة: [14].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots (12.1.I)$$

k_2 هو ثابت السرعة الإدمصاص لرتبة الثانية الوهمية (g / mg .min). الشكل الخطي للمعادلة

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots (13.1.I)$$

3.8.1.1. نموذج الانتشار داخل الجسيمات (modèle de diffusion intraparticulaire):

الامتزاز عادة ما يكون مزيجاً من الانتشار السطحي والمسام. تعتمد حركية امتزاز الجزيء على المادة الصلبة على عدة مراحل:

- يجب أن ينتشر الجزيء في طور السائل إلى سطح المادة الممتزة التي تعرف بأنها نقل خارجي.
 - نقل المادة المازة من السطح إلى داخل المواقع عن طريق الانتشار الداخلي.
 - الامتزاز على المواقع النشطة من الممتزات إلى السطح الداخلي للمسام. [15]
- ويعبّر عنه بالعلاقة التالية:

$$q_t = K_i t^{0.5} + I \dots\dots\dots (14.1.I)$$

K_i : هو ثابت معدل الانتشار داخل الجسيمات ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$) و I ثابت (mg/g).

4.8.1.1. نموذج ايلوفج (Le modèle d'Elovich):

وهو نموذج يستخدم على نطاق واسع لوصف الامتزاز الكيميائي للجزيئات المازة على سطح المواد الصلبة من الممتزات غير المتجانسة. يتم إعطاء التعبير الحركي لنموذج ايلوفج بالمعادلة التالية: [15]

$$\frac{dq_t}{dt} = g e^{-rqt} \dots\dots\dots (15.1.I)$$

يتم كتابة التعبير المبسط لهذا النموذج:

$$qt = \frac{1}{r} \ln(ger) + \frac{1}{r} \ln(t) \dots\dots\dots (16.1.I)$$

ge هو سرعة الامتزاز الأولي (mg / g.min) و r (g / mg) هو ثابت الامتزاز. سيتم تقدير الثوابت الحركية (ge و r) من المنحدر وتقاطع الخط مما يعطي qt كدالة لـ ln (t).

9.1.1. دراسة ترموديناميكية (Etude Thermodynamique):^[44]

المعلومات الديناميكية الحرارية التي يجب النظر فيها لتحديد العمليات هي التغيرات في المحتوى الحراري القياسي (ΔH°) والانتروبية القياسية (ΔS°) والطاقة القياسية الحرة (ΔG°).

في حالة تفاعل جزيئات على سطح عند درجة حرارة T، فإن الطاقة Gibbs تتكون من مرحلتين، مصطلح الأنتالبي (ΔH°) يعبر عن تفاعلات بين الجزيئات والسطح الممتز، والمصطلح الانتروبي (ΔS°) الذي يعبر عن تعديل وترتيب الجزيئات في المرحلة السائلة على السطح.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots (17.1.I)$$

بشكل عام، يرافق دائما ظاهرة الامتزاز عملية حرارية يمكن أن تكون إما ناشرة للحرارة ($\Delta H < 0$) أو ماصة للحرارة ($\Delta H > 0$)

قياس حرارة الامتزاز ΔH° هو المعيار الرئيسي الذي يسمح بتمييز الكيميائي والفيزيائي.

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \dots\dots\dots (18.1.I)$$

K: ثابت توزيع التمدد

R: ثابت الغازات المثالية

T: درجة الحرارة ($^\circ K$)

(ΔS°): التباين الانتروبي

2.1. الأصبغ

1.2.1. نبذة تاريخية:

يطبق في كل مجالات حياتنا اليومية تقريبا طلاء وصبغة الورق والجلد والملابس ... الخ، حتى منتصف القرن التاسع عشر كانت الاصبغ المطبقة ذات اصل طبيعي، واستخدمت الأصبغ الغير العضوية مثل أكسيد المنغنيز و l'hématite والحبر بالإضافة إلى ذلك تم تطبيق الأصبغ العضوية الطبيعية وخاصة في صناعة النسيج، هذه الأصبغ هي مركبات عطرية التي تأتي أساسا من النباتات مثل الازارين والنيلي، ولدت صناعة الأصبغ الاصطناعية في عام 1856 عندما قام العالم الكيميائي الانجليزي وليام هنري بركين، في محاولة لتجميع الكنين الاصطناعي لعلاج الملاريا، بالحصول على اول صبغه صناعية سماها البنفسجي (الانيلين، الصبغة الاساسية)، وبدأت الاصبغ الاصطناعية تظهر في السوق. تم تحفيز هذه العملية من خلال اكتشاف الهيكل الجزيئي للبنزين وحلت الأصبغ الاصطناعية محل الصبغات الطبيعية. [16]

2.2.1. عموميات:

عندما يسقط ضوء أبيض على مادة ما، فإن الضوء إما أنه ينعكس بشكل كامل أو أنه يمتص بشكل كامل. في الحالة الأولى تظهر المادة ببيضاء، وفي الحالة الثانية تظهر سوداء. واذ ما تم امتصاص نسبة محددة من الضوء والبقية قد تم عكسها فإن المادة يكون لها لون الضوء المنعكس. واذ ما تم امتصاص فقط حزمة واحدة (مفردة) فإن المادة لها اللون المكمل (المتمم) للون الحزمة الممتصة. واذ ما امتصت المادة كل الضوء المرئي ما عدا حزمة واحدة والتي تعكسها، فإن المادة سوف يكون لها لون تلك الحزمة المنعكسة. وهكذا، تظهر المادة زرقاء لأنها تمتص الجزء الأصفر من الطيف فقط، أو لأنها تمتص كل الطيف المرئي ما عدا الأزرق. والظلال إلى جانب ذلك سوف تكون مختلفة ومتباينة.

وبشكل واضح لا يوجد هناك أي صبغ للون يعكس فقط حزمة واحدة من أطوال الموجة، فمثلا: لون Malachite Green يعكس لونا أخضر خفيفا ويعكس أيضا إلى حد ما اللون الأحمر والأزرق والبنفسجي. العديد من المواد التي تظهر وكأنها عديمة اللون، لها أطياف امتصاص، ولكن في هذه الحالات يحدث الامتصاص في ما دون الأحمر، أو فوق البنفسجي وليس في نطاق (منطقة) الطيف المرئي. [17]

3.2.1. تصنيف الأصبغ (Classification des colorants):**1.3.2.1. تصنيف الأصبغة حسب بعض الاستعمال (Classification selon Application):****❖ صبغة الحمض (Les colorants acides):**

هي أملاح الصوديوم لحموض السلفونيك والنيتروفيولات، وهذه الأصبغة تصبغ الأنسجة والأقمشة الحيوانية مباشرة ولكن ليس النباتية بحيث أنها تستعمل بشكل واسع على الحرير والصوف .

❖ أصبغة القاعدة (Les colorants basiques):

وهي أملاح الأسس (القواعد) الملونة مع حمض هيدروكلور أو كلور الزنك. وهذه الأصبغة تستعمل على الأنسجة الحيوانية مباشرة وكذلك النباتية التي رسخ لونها بواسطة حامض التنيك، وهي تستعمل غالبا على القطن والحرير .

❖ الأصبغة المباشرة (Les colorants directs):

(الأصبغة المباشرة التي لا تحتاج إلى مرسخ) وهي تصبغ الأنسجة (الألياف) الحيوانية والنباتية مباشرة.

❖ الأصبغة المرسخة (Les colorants mordant):

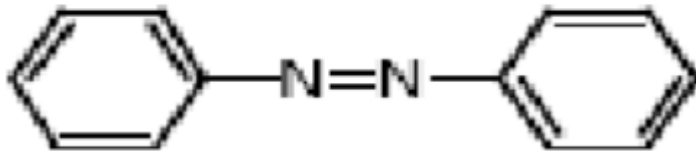
وهي لا تصبغ الألياف النباتية والحيوانية مباشرة، ولكنها تحتاج إلى مرسخ فإذا كان الصبغ حمضي، فإن المرسخ يجب أن يكون قاعديا، وإذا كان الصبغ قاعدي فالمرسخ يجب أن يكون حمضي. [17]

2.3.2.1. التصنيف الكيميائي (Classification chimique):

يعتمد تصنيف الاصبغ وفقا لتركيبها الكيميائي على طبيعة الصبغة مما يؤدي بنا إلى تمييز العائلات الرئيسية التالية: [18]

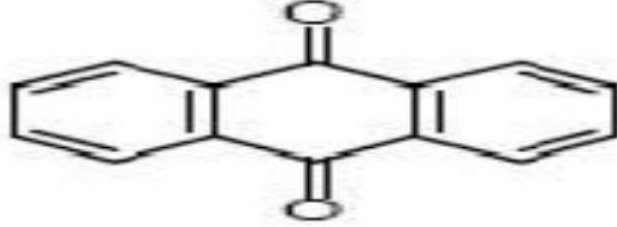
❖ أصبغ الأزو Azo:

تتميز بوجود (-N=N-) داخل جزيء المجموعة التي تربط بين حلقتين للبنزين، مركبات الأزو التي تجمع بين مجموعتي ألكيل أو أريل متطابقتين أو مختلفتين، هذه الفئة من الاصبغ هي الأكثر استخداما حيث تمثل 50% من انتاج الصبغة العالمي. ويقدر من 10 إلى 15% من الكميات الأولية يتم فقدها اثناء اجراءات الصباغة وتصريفها دون معالجة مسبقة في النفايات السائلة، مع ذلك هذه المركبات العضوية المسببة للسرطان هي مقاومة للحرارة ومقاومة للتحلل البيولوجي. [19]



❖ أصباغ انثرا كينون (Anthraquinone):

تمثل الاصبغة انثرا كينون اهم مجموعة من الاصباغ بعد اصباغ الازو، ولها مجموعة واسعة من التطبيقات [18]، صيغتها العامة مشتقة من الأنثراسين. [20]



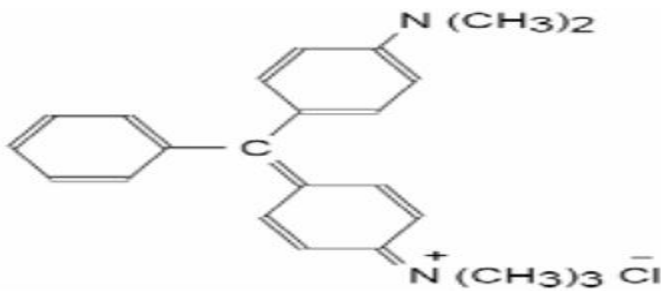
❖ اصباغ الزانثين (Xanthine):

تعتبر مركباتها الاكثر شهرة هي فلوريسنن، استخدامها قليل كصبغة، تكمن قدرتها على تحديد الحوادث البحرية او تعقب الانهار الجوفية الراسخة [21]، كما انها تستخدم كمادة تلوين الطعام ومستحضرات التجميل والمنسوجات والطباعة. [19]



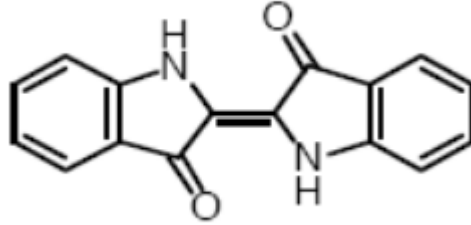
❖ اصباغ ثلاثي فنيل ميثان (triphenylmethanes):

ثلاثي فنيل ميثان هي مشتقات ميثان يتم استبدال ذرات الهيدروجين بمجموعات فنيل بديلة، واحدة منها على الاقل تحمل ذرة واحدة فيما يتعلق بكاربون ميثان، triphenylmethane ونظائرها هي الهيدروكربونات الاساسية التي تستمد منها مجموعة متنوعة من الاصباغ. [22]



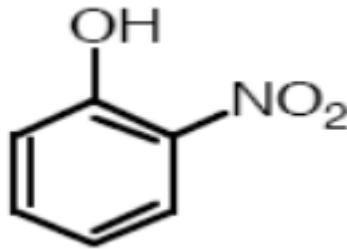
❖ أصباغ النيلية (bindogoydes):

الأصباغ النيلية تستمد اسمها من النيل. فإن مثيلات السيلينيوم والكبريت والأكسجين من أزرق النيل لها تأثيرات هامة، تستخدم أصباغ النيل كصبغة نسيج، كإضافات في المستحضرات الصيدلانية، والحلويات، وكذلك في التشخيص الطبي. [23]



❖ أصباغ النيترو والنيتروزات (Les colorants nitrés et nitrosés):

هذه الاصباغ تشكل فئة محدودة للغاية من حيث العدد، قديمه نسبيا لاتزال تستخدم بسبب رطوبتها المعتدلة ولها تركيب جزيء بسيط، يتميز (-NO₂) nitro بأنه مانح الإلكترون (مجموعة الهيدروكسيل او الامينية). [16]



4.2.1. السموم والمخاطر البيئية:

1.4.2.1 المخاطر قصيرة المدى:

تمثل الاصباغ الاصطناعية اليوم مجموعة كبيرة من المركبات الكيميائية العضوية الموجودة في كل المجالات حياتنا اليومية. يتم التعبير عن التأثيرات السرطانية لمركبات الازو بشكل غير مباشر بمشتقاتهم الامينية. وفقا لوكالة حماية البيئة (1998)، يتطلب تقدير مخاطر السرطان تركيزا بحدود 3.1 ملغ \ لتر لصبغة ازو في مياه الشرب. [24] تصدر الاصباغ النترات والفسفات في الطبيعية، يمكن لهذه الأيونات المعدنية التي اصدرت بكثرة ان تصبح سامة على حياة الاسماك، وتسمم المياه. فاستهلاكها من طرف نباتات المائية يسرع من انتشارها ويؤدي إلى استنزاف الاكسجين عن طريق عملية التركيب الضوئي في اعماق طبقات الأنهار والمياه الراكدة، عند إضافة كميات كبيرة من المواد العضوية إلى الوسط من خلال الاستعمالات، فإن عمليات التنظيم الطبيعية لم تعد تعوض استهلاك الاكسجين البكتيري. ان التحلل من 7

إلى 8 ملغ من المادة العضوية بواسطة الكائنات الدقيقة يكفي لاستهلاك الاكسجين الموجود في لتر واحد من الماء. يؤدي تراكم المادة العضوية في المجاري المائية إلى ظهور الاذواق السيئة، وانتشار البكتيريا والروائح الكريهة والالوان الغير الطبيعية. فعوامل التلويح لديها القدرة على التدخل في عملية التركيب الضوئي في الماء وبالتالي منع عملية التنفس الطبيعي للنباتات.[25]

2.4.2.1. المخاطر طويلة المدى:

اذا لم يكن لدى الكائن الحي آليات محددة، اما لمنع امتصاص مادة ما او القضاء عليها بمجرد امتصاصها، يتراكم هذا العنصر وتعرض الانواع في نهاية السلسلة الغذائية، بما في ذلك البشر، لمستويات من المواد السامة التي يمكن ان تصل إلى الف مرة من التراكيز الاولية في الماء، الاصبغ العضوية الاصطناعية هي مركبات لا يمكن تنقيتها بالتحلل البيولوجي الطبيعي يرتبط هذا الثبات ارتباطا وثيقا بتفاعل الكيميائي.[26]

3.1. تلوث المياه:**1.3.1. تعريف:**

تلوث المياه هو أي تغير فيزيائي أو كيميائي في نوعية المياه، يؤثر سلبا على الكائنات الحية، أو يجعل المياه غير صالحة للاستخدامات المطلوبة. ويمكن تعريفه بأنه إحداث تلف أو فساد لنوعية المياه، مما يؤدي إلى حدوث خلل في نظامها البيئي، مما يقلل من قدرتها على أداء دورها الطبيعي ويجعلها ضارة عند الاستعمال، أو يفقدها الكثير من قيمتها الاقتصادية. [26]

2.3.1. أنواع تلوث المياه:

هناك عدة طرق لتصنيف التلوث اعتمادا على نوع الملوثات، يمكننا تصنيف التلوث إلى ثلاث فئات. [27]

❖ تلوث فيزيائي:

يشار إلى هذا النوع من التلوث عندما يتم تعديل البيئة الملوثة في بنيتها الفيزيائية بعدة عوامل، ويشمل التلوث الميكانيكي (النفائيات الصلبة)، والتلوث الحراري (ارتفاع درجة حرارة المياه عن طريق التلوث الذري والعناصر المشعة من تفجيرات الأسلحة النووية وبقايا محطات ذرية والحوادث النووية).

❖ تلوث كيميائي:

يرجع ذلك إلى إلقاء المخلفات الصناعية التي تحتوي كميات كبيرة من المواد الكيميائية، بعضها غير قابل لتحلل.

❖ تلوث بيولوجي:

هو تلوث بالكائنات الحية الدقيقة (البكتيريا، الفيروسات، الطفيليات، الفطريات، الخ).

3.3.1. مصادر تلوث المياه:

اعتمادا على أصل التلوث، هناك عدة فئات: التلوث الداخلي، التلوث الحضري، التلوث الزراعي والصناعي

❖ التلوث الداخلي:

يرجع ذلك أساسا إلى النفائيات المنزلية (مياه الغسيل، نفائيات الزيوت، الخ) [28]

❖ التلوث الحضري:

هي مياه المنازل والشركات التي تسبب تلوث المياه في المناطق الحضرية، وتمثل الملوثات الحضرية بالمخلفات محلية، ومياه غسيل، وجميع المنتجات التي يتخلص سكانها منها، ولا سيما المخلفات الصناعية التي تتخلص منها الشركات.

❖ التلوث الزراعي:

الزراعة والثروة الحيوانية هي المسؤولة عن العديد من الملوثات العضوية وغير العضوية في المياه السطحية والجوفية، تشمل هذه الملوثات كل من الرواسب الناتجة عن تعرية التربة الزراعية، أو مركبات الفسفور أو النتروجين من فضلات الحيوانات، والأسمدة التجارية، بما في ذلك النترات.

استخدام الأسمدة في الزراعة: عموماً كان تحديث الزراعة مصحوباً بالاستخدام التعسفي والغير السليم للأسمدة النيتروجينية وغيرها.

استخدام مبيدات في الزراعة: تستخدم المبيدات في الزراعة لحماية المحاصيل من الحشرات المفترسة لزيادة الإنتاج، يؤدي ترشيح منتجات الصحة النباتية المستخدمة في الزراعة إلى تلوث المياه بمواد سامة (مبيدات) بالإضافة إلى ذلك المبيدات ليست قابلة للتحلل البيولوجي.

❖ التلوث الصناعي:

التطور المتسارع للتقنيات الصناعية الحديثة أدى إلى تلوث بكميات هائلة، نظراً للتنوع الشديد في هذه الإصدارات، من الواضح أن النفايات السائلة التي يتم تصريفها بدون معالجة مناسبة تؤدي إلى تغيرات غير مرغوب فيها في بيئة المستقبل وتلوث ضار للغاية.

4.3.1. تأثير تلوث المياه:

يمكن أن يكون للتلوث تأثيرات التي تسبب ضرراً لصحة الإنسان والاقتصاد والانظمة البيئية والمائية، والتي تختلف في الزمان والمكان. [29]

❖ العواقب الصحية:

تختلف تأثيرات تلوث المياه على صحة الإنسان باختلاف نمط التلوث الذي يكون عن طريق الابتلاع أو عن طريق الاتصال البسيط دون إهمال أنماط التلوث المتوسطة، ولا سيما استهلاك المنتجات الغذائية ملوثة بالمياه نفسها.

❖ العواقب الاقتصادية:

يمكن لعواقب تلوث المياه على الاقتصاد أن تتخذ عدة أشكال وفي الوقت الحالي، نشهد وعياً معيناً لهذه المشكلة، لأن الزيادة المستمرة في تلوث المياه تشكل خطراً على تنمية المجتمعات. الآثار الضارة لتلوث موارد المياه متعددة من الناحية الاقتصادية، يمكننا أن نذكر على وجه الخصوص:

- انخفاض عدد موارد مياه الشرب الصالحة للاستخدام.

- زيادة تكاليف معالجة تنقية المياه أو نقلها عندما يكون من الضروري اللجوء إلى الموارد البعيدة.

❖ عواقب البيئية:

يمكن رؤيتها من خلال تدهور النظام البيئي عندما تتجاوز مدخلات الملوثات قدرة على التنقية الذاتية للبيئة، خصوصيات هذه البيئات تولد اختلالات معينة.

انخفاض محتوى الأوكسجين الذائب: المواد العضوية الضرورية للحياة المائية حيث يمكن أن تصبح المواد المغذية عند مستويات عالية جدا، والواقع أن تدهورها بوسائل كيميائية أو بيولوجية يؤدي بطبيعة الحال إلى استهلاك الأوكسجين الذائب في البيئة على حساب الكائنات المائية، هذه الظاهرة يمكن أن تستمر حتى نقص الماء مما يؤدي إلى اختفاء أنواع مائية مهمة.

5.3.1. تقنيات المعالجة:

قد أظهرت الأبحاث السابقة التي أجريت في مجال معالجة تلوث المياه عدة طرق للمعالجة منها الفيزيائية والكيميائية مثل الترشيح، التبادل الأيوني، السليكا، التحليل الكهربائي، التناضح العكسي والإمتزاز على سطوح مختلفة كالكاربون المنشط، قشور البرتقال والموز. في الآونة الأخيرة، أظهرت الأبحاث أيضا أن الامتزاز هو الأسلوب الأكثر فعالية لمعالجة تلوث المياه الناجم عن الأصباغ بحيث يمكن استخدام العديد من الممتزات. [12] [45]

4.1. نخيل التمر:

1.4.1. أصل شجرة نخيل التمر:

تحتل أشجار النخيل مكانا مهما في مناطق الواحات الصحراوية، وبفضل مورفولوجياتها المتميزة تمكنت من التأقلم في هذه المناطق ذات المناخ الصعب، ويعتقد بعض الباحثين أن النخيل المزروعة في الجنوب الشرقي لآسيا أو الشمال الإفريقي يعتبر موطنها الأصلي، ومن ثم انتشرت إلى باقي الأماكن الأخرى. أما الفرضية الأخرى فإن أصل نخيل التمر كان بريرا وبأنواع كثيرة وبعد توزيعها في نطاقها الحالي أصبحت بشكل مغروس (*Phoenix dactylifera* L). شجرة النخيل تمتاز بتاريخها الطويل بحيث تعود إلى ما قبل التاريخ أي قبل ظهور الكتابة. وهناك اثنا عشرة نوعا من النخيل، وجل هذه الأنواع تنتج ثمارا تستهلكها الطيور أو الحيوانات الأخرى، إلا نوع (*Phoenix dactylifera* L) التي تزرع وتعطي ثمارا يستهلكها الإنسان والتي تميز الواحات والمناطق الجافة. كما اعتبرها المصريون القدامى رمزا إلى النماء، واعتبروها الآخرون كشجرة للحياة. وفي عام 1900 بدأت الولايات المتحدة الأمريكية بإنتاج التمور، وفي عام 1980 كان منتوجها جيدا. [30]

2.4.1. تقسيمها العلمي:

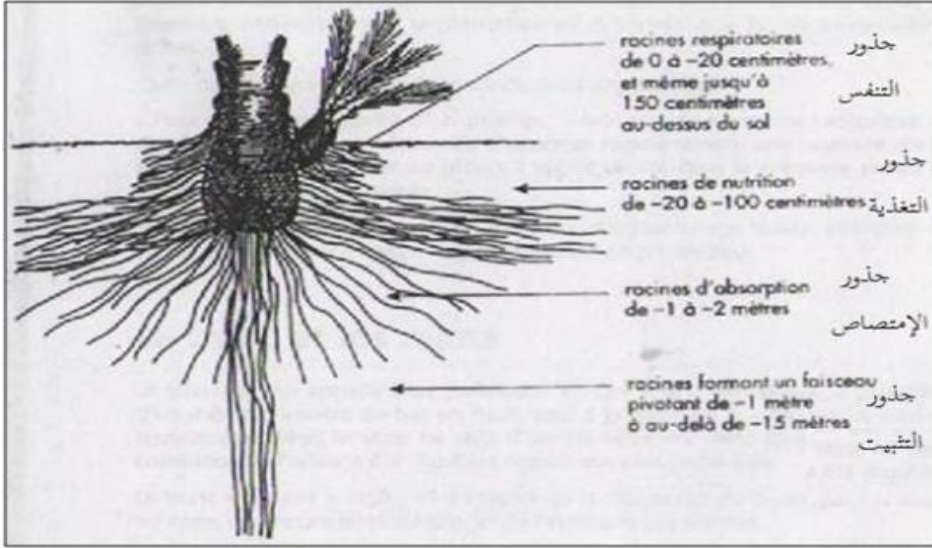
يدعى نخيل التمر علميا (*Phoenix dactylifera* L) من طرف Linné عام 1753 م وينتمي لعائلة النخيليات، يعرف هذا النوع النباتي بأنه من أحاديات الفلقة وشجرة مضاعفة في التركيب الوراثية ($2n=36$ chromosomes) النخيليات تشكل اليوم عائلة وحيدة (*Arécacées*) التي تجمع على الأقل 2800 نوعا موزعة على 226 جنس. أصل اسم الجنس *Phoenix* يوناني بافترض أن الفينيقيين هم من نشروا هذه النبتة لذا يطلق عليها شجرة الفينيقيين، وأصل كلمة *dactylifera* يوناني *dactylos* تعني الأصبع نظرا لشكل الثمار، و *fero* تعني المحملة إذا فالكلمة كاملة تعني حمل الثمار الوضعية التصنيفية لنخيل التمر وفقا لبيانات حديثة من المدونة الدولية لقواعد التسمية النباتية [31]

3.4.1. التركيب المورفولوجية:

شجرة مستديمة الخضرة عمودية النمو قد يصل ارتفاعها إلى 25 م، لها ساق واحدة، وأوراقها ريشية، وحيدة المسكن، والثمار والجذور منتشرة وعميقة، والشجرة لها معدل نمو متوسط إلى بطئ حسب النوع [32]، وتنقسم إلى نظامين هما :

1.3.4.1. النظام الجذري:

لكون شجرة النخيل من ذوات الفلقة الواحدة فإنها لا تملك جذر سنبروري وتتألف البنية الجذرية لها من جذور ليفية او خيطية متشعبة عريضة تشبه لحد كبير جذور نبات الذرة [33]، تمتد جذور نخيل التمر حسب المناطق لعمق من 8 إلى 10 متر وجانبيا إلى أكثر من 7 متر. يبدو هذا النظام على شكل جذور حزمية، كثافة هذه الأخيرة في التربة تكون بشكل متناقص إلى الأسفل (العمق) الشكل (1.IV) عدد وكثافة الجذور يتغيران حسب طبيعة التربة، العوامل المناخية والأصناف، قسم هذا الجزء إلى أربعة أنواع بدلالة مناطق التعمق في التربة : جذور التنفس (0-20سم)، جذور التغذية (20-100سم)، جذور الامتصاص-100 (20سم) وجذور التثبيت (تمتد الى 15متر) [31]



الشكل (1.4.1): النظام الجذري لنخلة التمر

2.3.4.1. النظام الخضري:

❖ الجذع او الساق:

هو عبارة عن ساق طويل قائم غليظ اسطواني الشكل غير متفرع خشن السطح مكسي بما يسمى بالاعقاب او الكرب او الكرناف (قواعد السعف) ذو لون بني يمتاز بغطاء من الكرناف (بقايا الجريد المقطوع في السابق) والذي يتخلله الليف. كما يتميز الجذع بأنه يزداد حجما من الداخل بانقسام الخلايا في الجزء المحيطي للجذع، وهذا استثناء من الأشجار الأخرى التي يضاف الى جذعها حلقة من الخشب كل عام. [30]

❖ الجريدة(السعف):

سعف النخيل عبارة عن اوراق مركبة ريشية كبيرة جدا، يتراوح طولها 6 الى 2.7 متر ويبلغ معدل طول السعفة الواحدة حوالي 4 متر وتنتج النخلة الواحدة من 10 الى 20 سعفة سنويا من مخروط الاوراق الصغيرة الذي يتكون من البرعم الطرفي، يبقى السعف حيا اخضر من 3 الى 7 سنوات[34].

✓ انواع الاوراق الذي تنتجه نخل التمور

• ورقة فتية :

يتراوح عددها من 10 الى 12 وريقات متكونة من نصل وسعف ذات اللون الأخضر الباهت.[33]

• ورقة نصف فتية :

تمتاز هذه الوريقات ببعدها على مركز البرعم الرئيسي وهنا تظهر الجريدة بشكلها الكامل بحيث يبدأ النصل بسعف ثم تليها جزء من السعف الصلب الشبيه بالشوك تنتهي بمنطقة مليئة بالشوك.[33]

• جريدة كامل النمو:

تحمل النخلة من 30 الى 40 جريدة، وتكون حاملة لسعف مثنية طوليا ذات حد إبري، كما أن عدد الجريد يختلف باختلاف الصنف وكيفية التربية، وتتكون الجريدة من:

• **نصل الجريد:** العمود الرئيسي الذي يحمل الخوص والشوك ويلتصق بالساق عن طريق الكربة (كرناف) ويحمل عليه.

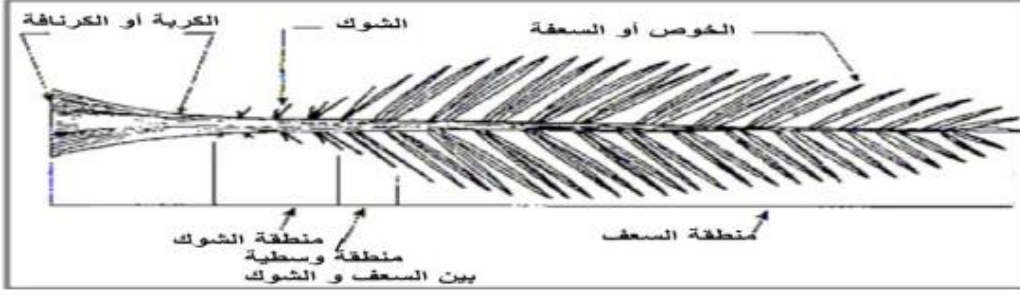
• **الخوص او السعف:** وهو عبارة عن وريقة منتصبه رمحية الشكل منتصبه بشكل مائل على العرق الوسطى.

• **الاشواك:** عبارة عن سعفة متحورة وتمثل أشواك الجزء السفلي من نصل الجريدة.

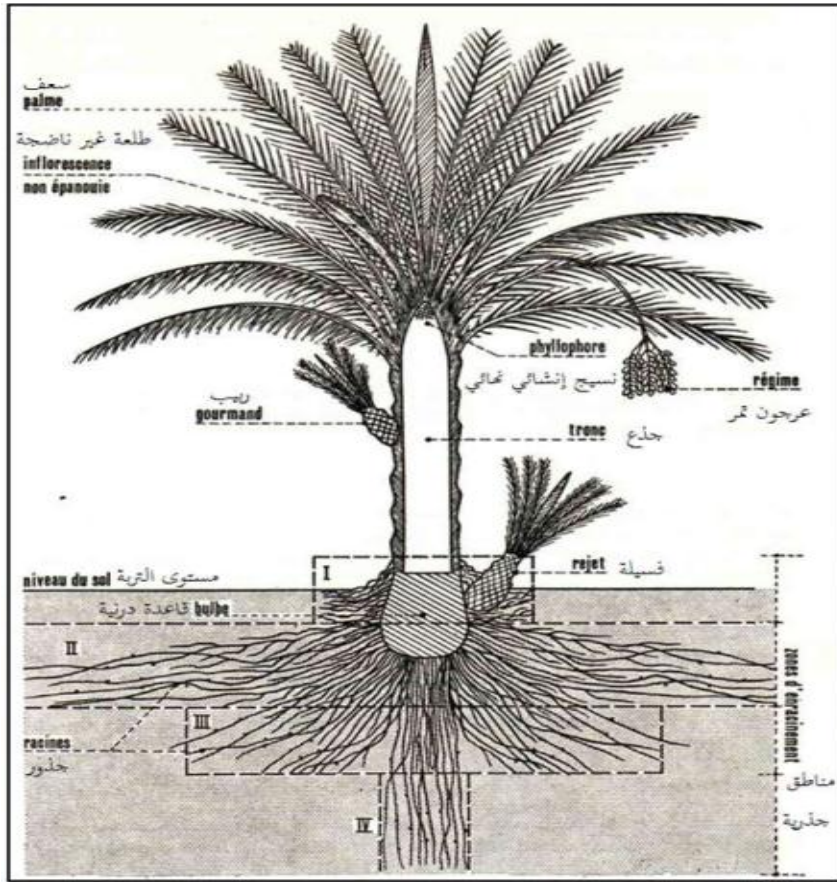
• **عنق الجريدة او السويق:** ويمثل الجزء السفلي للجريدة ويتكون من:

- قاعدة السعف (الكربة او الكرنافة).

- الغمد الليفي: وهو النسيج الخشن الذي يحيط بقاعدة الجريدة مغلفا الجذع.[30]



الشكل (2.4.1): مكونات الجريدة

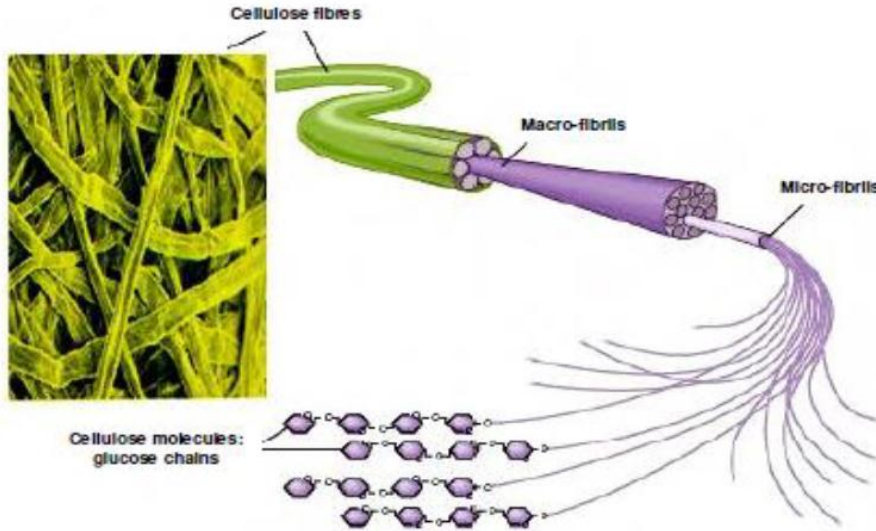


الشكل (3.4.1): رسم تخطيطي لشجرة نخلة التمر Phoenix dactylifera L

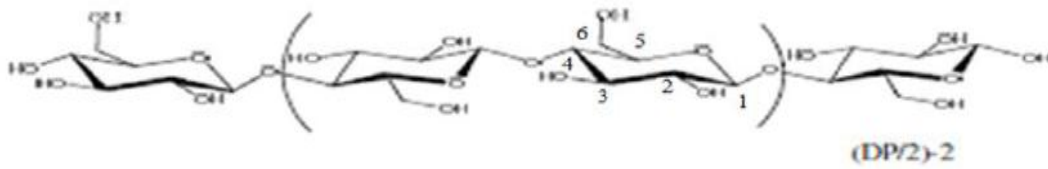
5.4.1. مكونات مخلفات النخيل :

يعتبر كل من السيليلوز والهيميسيليلوز (Hemicellulose) والجنين (Lignin) مكونات أساسية في المخلفات الزراعية عموماً أو ما يسمى بالمخلفات اللجنوسيليلوزية (lignocellulosic materials) وهو نفس الحال بالنسبة لمخلفات النخيل، تجدر الإشارة أيضاً إلى أن الياف مخلفات النخيل تشابه الياف الأشجار الصلبة. [33]

❖ **السيليلوز:** هو احدى اوجه متعدد السكاكر (Polysaccharides) ومكون اساسي للجدار الخلوي للنبات، كما انه مركب بنيوي مما يجعله حامي للخلية وتختلف نسبة السيليلوز في النبات حسب طبيعته، وتقدر عموما ما بين 30-50 بالمائة. غير انه يمكن ان تكون اكثر من ذلك كما في القطن.



الشكل (4.4.1): رسم توضيحي لبنية السيليلوز



نهاية غير مرجعة

نهاية مرجعة



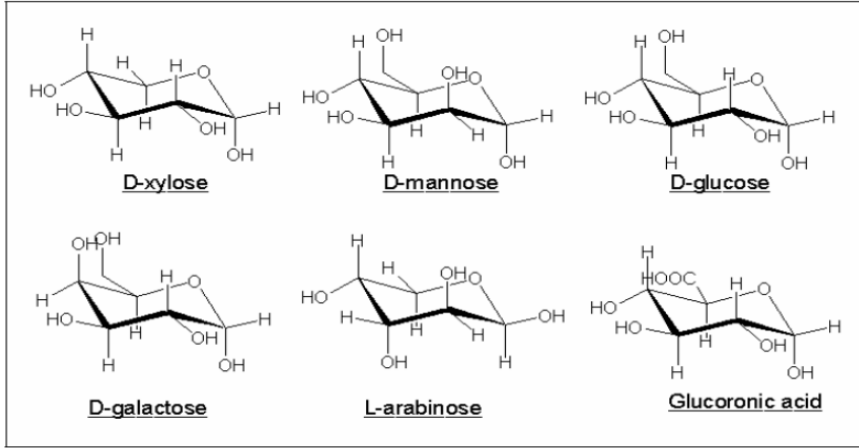
النهاية المرجعة بوظيفة همي اسيتال

النهاية المرجعة بوظيفة الديهيدية

الشكل (5.4.1) : رسم توضيحي للبنية الكيميائية للسيليلوز

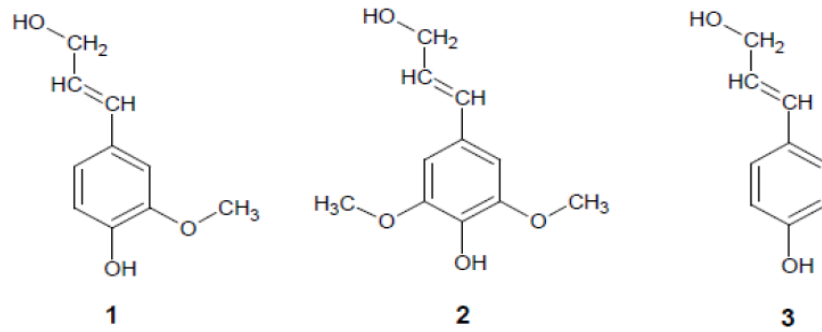
❖ **الهيميسيليلوز:** هو عبارة عن بوليسكاريد يشكل من 20 الى 40 بالمائة من الكتلة (biomasse)، وهو عبارة عن بوليمر متفرع هيكله مشكل من مونومير سداسي الحلقة (C6: Hexosanes) مثل

(mannan galactan) وآخر متفرع عنه خماسي الحلقة (C5: Pentosans) مثل (Xylan Araban)، عند تحليله كيميائياً نجده مقارب للسيليلوز لكن وحدة بناءه السداسية تعد أقل استقراراً مقارنة بمثلتها الغليكوز في هذا الأخير، ويتسم الهميسيليلوز ببنية لا بلورية عموماً ونسبياً ذو استقرار ترموديناميكي ضعيف وسهل التحلل وفق تفاعل الحممة، كما أن درجة بلمرته (DP) أقل من مثلتها في السيليلوز وتتراوح عادة 50 إلى 300.



الشكل (6.4.1): بعض الوحدات البنائية للهميسيليلوز

❖ **اللجنين:** هو ثالث المكونات الأساسية للمواد اللجنوسيليلوزية، والتي ليست من الكربوهيدرات وهو ليف يساعد النبات في الحماية الميكانيكية (متانة الشد)، نجد دوماً في شراكة مع الهميسيليلوز ليس التحام فيزيائي فحسب بل حتى برابطة تكافئية، ويتشكل عموماً من ثلاث وحدات بنائية (Primary precursors) وهي موضحة في الشكل (trans-Coniferyl, trans-Sinapyl, trans-p-Coumaryl alcohols) وينشأ عن البلمرة الانزيمية لهاته الوحدات بنية لا بلورية جد معقدة لمادة اللجنين يوضحها الشكل (7.4.1).^[33]



trans-Coniferyl alcohol

trans-Sinapyl alcohol

trans-p-Coumaryl alcohol

الشكل (7.4.1): الوحدات البنائية للجنين

الفصل الثاني (II):

المواد والطرق

II. المقدمة:

في هذا الجزء يتم عرض دراسة تجريبية لإدمصاص الملوثات العضوية الموجودة في الماء على مخلفات نخيل التمر حيث تتعلق هذه الدراسة بالمواد المدروسة التي تم اختيارها وهي قاعدة السعف كمادة مازة وصبغة ازرق الميثيلين كملوث عضوي.

1. II. تحضير المادة المازة:**1.1. II. أصل المادة:**

قاعدة السعف (الكربة – الكرناف) تم جمعها من الحقول الزراعية المحلية من منطقة وادي سوف حيث تتمتع الجزائر بثروة كبيرة من أشجار النخيل التمر 18.6 مليون نخلة. تنتج الصيانة السنوية لنخيل التمر وديعة قابلة للتجديد تقدر بنحو 200000 طن من المخلفات المتجددة التي تتكون أساسا من أشجار الجافة. [19]



الشكل (1. II): قاعدة السعف

1.2. II. معالجة المادة:

من أجل استخدام قواعد السعف في امتزاز صبغة ازرق الميثيلين، فإنه من الضروري إعداد عينات منها لغرض فهم آلية امتزاز، حيث تم تحضير كميات المواد اللازمة لإجراء اختبارات امتزاز في هذا العمل والتي تتكون من أربعة مراحل .

1.1.2.ii. الطحن:

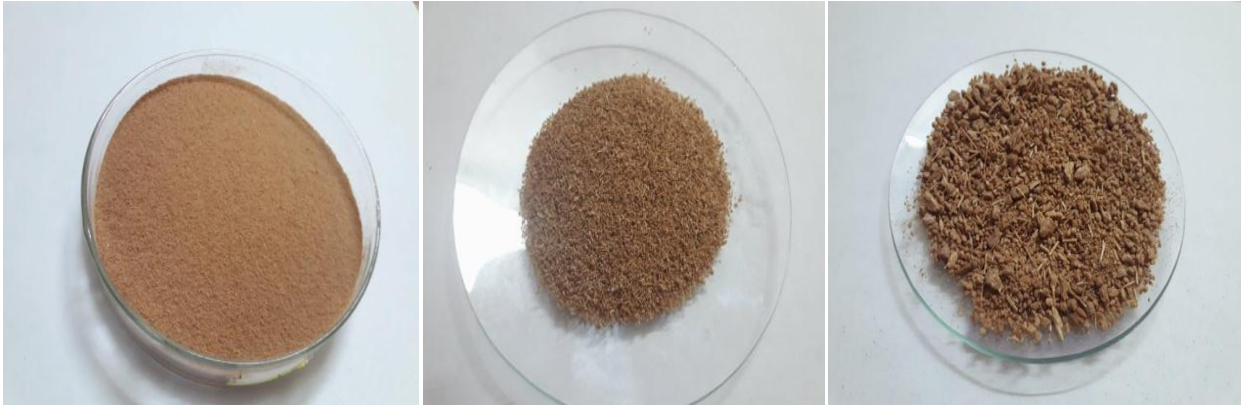
تم إزالة الغبار والقشرة السطحية من قاعدة السعف وتقطيعها الى قطع صغيرة، ومن ثم طحنها من أجل الحصول على مواد متجانسة ونتائج دقيقة.



الشكل (2.II): عملية طحن قاعدة السعف

2.1.2.ii. الغربلة:

تم غربلة وعزل أحجام الجسيمات المستخدمة في عملية امتزاز بواسطة غربيل معروفة الأبعاد (0.25-0.5mm)، في الأخير حصلنا عن مساحيق ذات أقطار حبيبية متفاوتة.



(C)

(B)

(A)

استخدمت العينة (A) في استخراج المواد اللجنوسيلوليزية والعينة (B) في اختبارات الامتزاز.

3.1.2.ii . الغسيل:

تم إجراء الغسيل للمادة مع كمية من الماء المقطر يتم تحريكها باستخدام رجاج مغناطيسي لمدة 15 دقيقة، حيث تكرر هذه العملية عدة مرات الى غاية الحصول على ماء غسيل شفاف اللون، سمحت هذه العملية للقضاء على بقايا الطحن وإزالة الرمال والأتربة .



الشكل (3.ii): عملية غسل قاعدة السعف

4.1.2.ii . التجفيف:

جففت المادة تحت تأثير الهواء وفي مكان مظلل، وفرن بدرجة حرارة 105 C° لمدة 24 ساعة لتبخّر الرطوبة، وبعدها تم تخزينها في علب بلاستيكية محكمة الغلق إلى غاية استعمالها في اختبار امتزاز واستخراج المواد اللجنوسيلولوزية .

2.ii . خصائص المادة:

إن معرفة الخصائص الفيزيائية والكيميائية والهيكلية لأي مادة ضرورية للمساهمة في فهم العديد من الظواهر مثل امتزاز وغيرها ، لهذا الغرض تم تنظيم خصائص قاعدة السعف بطريقة يكون لديها معلومات عن البنية والقوام والملمس.

1.2.ii . الرطوبة:

يتم حساب نسبة الرطوبة عن طريق تجفيف المادة في الفرن، توضع 1g من قاعدة السعف في بيشر ونقوم بوزنه، يجفف في فرن في درجة حرارة 105 C° حتى يبقى وزنه ثابتاً، عند إخراجه من الفرن يتم تبريده إلى درجة حرارة الغرفة ثم نعيد تكرار العملية، يمكن حساب محتوى الرطوبة (H%) بالصيغة التالية: [8]

$$H\% = (M3 - M2)/M1 \cdot 100 \dots \dots \dots (1.II)$$

M1: الكتلة الأولى C_A المستخدمة (g)

M2: الكتلة كتلة قاعدة السعف بالبيشر بعد التجفيف (g)

M3: الكتلة كتلة قاعدة السعف بالبيشر قبل التجفيف (g)

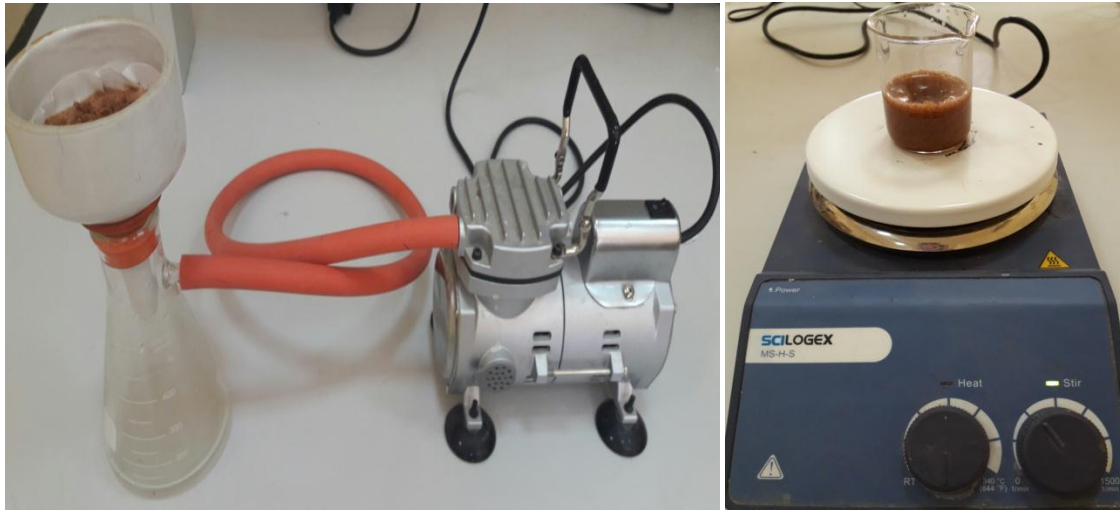
2.2.II. الكتلة الحجمية الظاهرية: (g/cm³)

تقاس هذه الكمية بوضع كتلة من المادة m_c (g) في مخبر مدرج حتى تحتل حجم V_T (cm³)، يتم حساب الكتلة الحجمية الظاهرية بالمعادلة التالية:

$$\rho_A = m_c / V_T \dots \dots \dots (2.II)$$

3.2.II. الرقم الهيدروجيني pH:

يقاس الأس الهيدروجيني بمقياس درجة الحموضة pH metre. نأخذ 1g من المادة (قاعدة السعف) مع 35ml من الماء المقطر ويتم تقلبيه لمدة 16 ساعة ثم ترشح العينة ويقاس pH المحلول. [5]

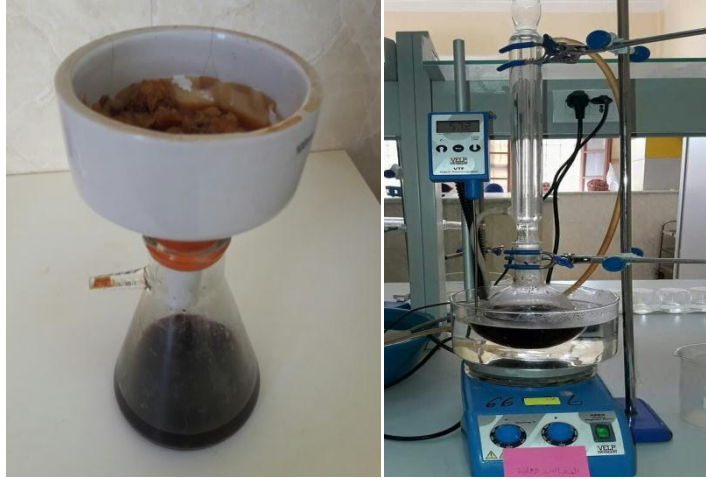


الشكل (4.II): عملية قياس pH لقاعدة السعف

4.2.II. معدل السيليلوز، هيميسيليلوز ولجنين:

تم معالجة 10 غ من الالياف المطحونة بمزيج الايثانول-اسيتون لإزالة المواد الشمعية، ثم ترشح وتعالج الأجزاء الصلب بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (مرتين على التوالي ويكون الحجم عشرون ضعف للوزن)، بعد ذلك يعاد ترشحها ومعالجتها بمزيج (حمض الخل - الماء الاوكسيجيني)، فنحصل على السيليلوز النقي،

اما الرشاحة فيضاف لها حمض HCl (0.1 M) للحصول على (pH=5.5) ثم إضافة ثلاثة حجوم من الايثانول فيترسب الهميسيليلوز فيرشح والرشاحة يتبخر منها الايثانول، يضاف لها حمض HCl (0.1 M) الى (pH=1.5) فيترسب اللجين. [33]



الشكل (5.ii): المعالجة الأولى ب NaOH



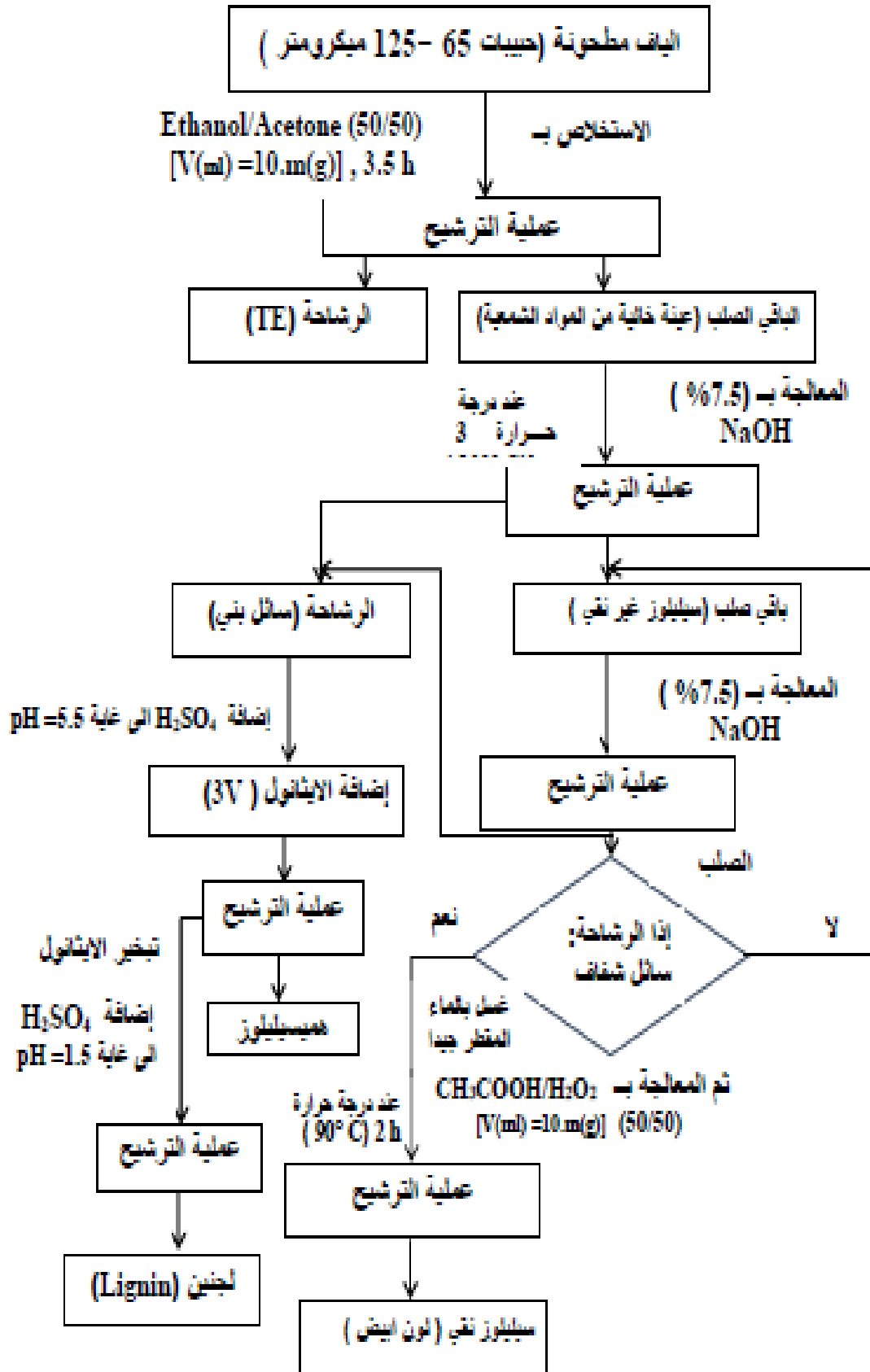
الشكل (6.ii): المعالجة الأخيرة ب NaOH



الشكل (7.ii): عملية تبييض السيليلوز



الشكل (8.ii): استخراج الهيميسيليلوز



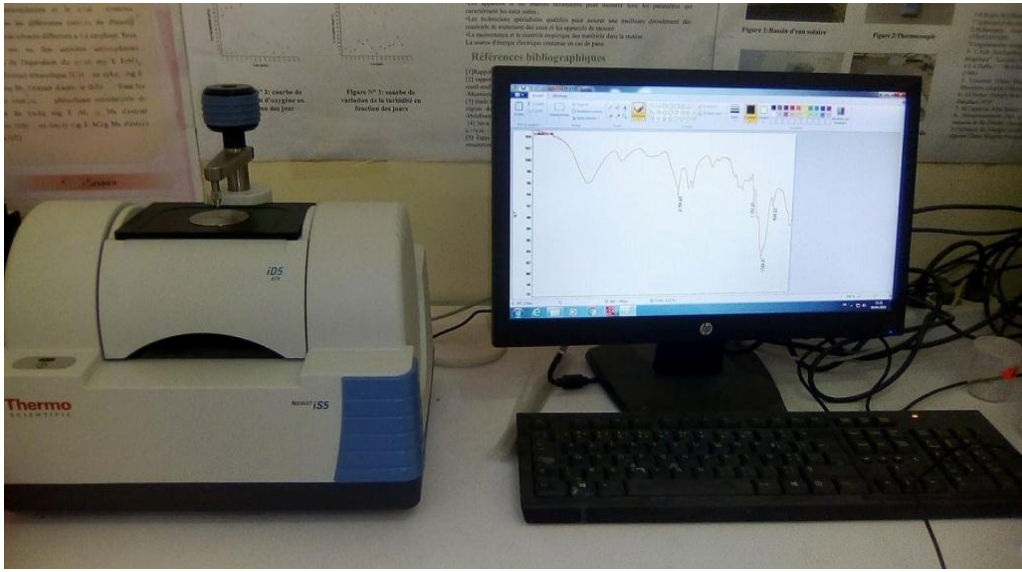
الشكل (1.11): مخطط استخلاص السيليلوز والهيميسيليلوز ولجنين من مخلفات النخيل [33]

5.2.II. طيف الأشعة تحت الحمراء (IR):

التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) هو تقنية تحليلية سريعة وبسيطة لتحديد وجود مجموعات وظيفية.

يعتمد التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) على امتصاص الأشعة بواسطة المادة المراد تحليلها، حيث تسمح بالكشف عن الاهتزازات المميزة للروابط والوظائف الكيميائية الموجودة في المادة .

الجهاز المستخدم في عملنا FTIR من النوع Thermo الذي يتراوح العدد الموجي بين $(450-4000) \text{ cm}^{-1}$

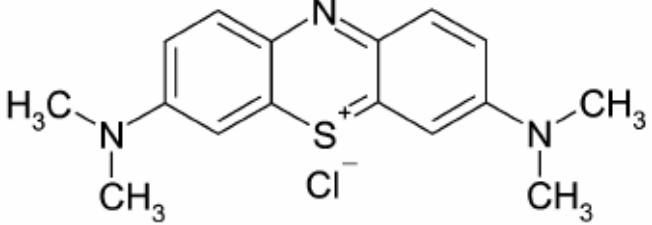


الشكل (9.II): جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء FTIR المستخدم

3.II. الصبغة المدروسة:

تم اختيار صبغة أزرق الميثيلين في هذه الدراسة بسبب امتزازها المعروف على المواد الصلبة، هذه الصبغة معترف بها في توصيف المادة الممتازة [35]، وهي صبغة كاتيونية تستخدم في العديد من التطبيقات ولديها ذوبانية عالية في الماء وتعتبر من الملوثات العضوية.

الجدول(1.II): الخصائص الفيزيائية - الكيميائية الرئيسية لأزرق الميثيلين [19]

الإسم	أزرق الميثيلين (BM)
العائلة	الأصبغ الأساسية
الصيغة الإجمالية	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
الاسم الكيميائي	3,7-bis-(dimethylamino) phenazathionium
الكتلة المولية (g/mol)	320 g/mol
الأبعاد (A°)	15 (القطر)
λ_{max}	665 nm
الهيكل	

4.II. تحضير المحاليل:

في هذا البحث تم تحضير المحلول القياسي وذلك بإذابة 0.5 غ من الصبغة في 1 لتر من الماء المقطر، لتحضير محلول بتركيز 500 مغ/ل. أما بقية المحاليل المستعملة في الإدصاص يتم تحضيرها إنطلاقاً من المحلول القياسي وذلك بالتخفيف.

5.II. اختبارات امتزاز الصبغة:

بالنسبة لاختبارات الامتزاز يتطلب دراسة تأثير العوامل المختلفة مثل: pH، زمن التلامس، التركيز الأولي لأزرق الميثيلين ودرجة الحرارة. يتم الحصول على كمية المادة الممتزة بالعلاقة التالية:

$$q_e = (C_0 - C_e)V_{sol} / M \dots \dots \dots (3.II)$$

q_e : كمية المادة الممتزة (mg/g).

C_0 : التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L).

C_e : التركيز المادة الممتزة في المحلول عند الإتزان (mg/L).

V_{sol} : الحجم المحلول (L).

M : وزن المادة المازة (g).

يعطى المرودود بالعلاقة التالية:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \dots \dots \dots (4.II)$$

1.5.II. تأثير pH:

تم دراسة تأثير الدالة الحمضية pH وذلك بتحضير خمسة عينات من المحلول القياسي حجمها ml 50 وتركيزها (mg/L) 100، وضبط pH كل عينة عند 2،4،6،8،10 وذلك باستخدام محلول حمضي HCl (0.1M) أو محلول قاعدي NaOH (0.1M) وفقا لدرجة الحموضة المطلوبة عند القيم مختلفة، مع كتلة 0.2g من المادة المازة في درجة حرارة الغرفة ووضعت في جهاز الرج لمدة ساعة ونصف بسرعة 400 tr/min ثم فصلت المكونات وقيست إدمصاصية كل محلول.

2.5.II. تأثير زمن التلامس:

لتحديد الزمن اللازم لحدوث التلامس حضرت سلسلة من العينات تحتوي على 50ml وتركيزها (mg/L) 100 مع كتلة 0.2g من المادة المازة، وخضعت لعملية الرج في فترات زمنية مختلفة (10 الى 100 دقيقة).

3.5.II. تأثير التركيز الأولي:

تم دراسة تأثير تركيز الصبغة على نسبة الامتزاز وذلك بتحضير محاليل مخففة انطلاق من المحلول القياسي بتركيز (30 الى 500) mg/L C مع اضافت كتلة 0.2g من المادة المازة في درجة الحموضة الطبيعية للمحلول PH(6) ووضعت على جهاز الرج لمدة 90 دقيقة.

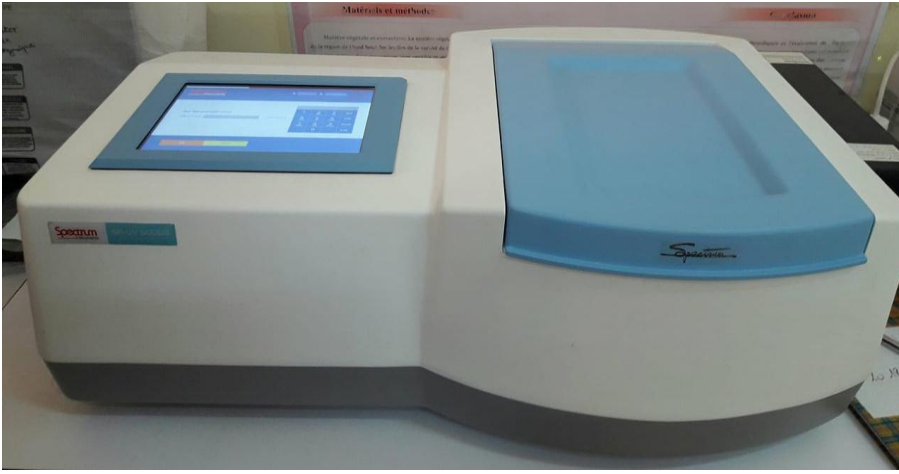
4.5.II. تأثير درجة الحرارة:

لدراسة تأثير درجة الحرارة على الامتزاز حضرت 3 عينات 50 ml من المحلول القياسي بتركيز (mg/L) 100 مع كتلة 0.2g من المادة المازة، وأجريت الدراسة في درجة حرارة مختلفة (25،40،55) وخضعت لعملية الرج لمدة ساعة ونصف.

6.11. تحليل صبغة أزرق الميثيلين بواسطة طيف الأشعة فوق البنفسجية UV-Visible:

مقياس الطيف الضوئي الذي استخدمناه هو جهاز يسمح بالقياس المباشر للكثافة البصرية. يتم إجراء التحليل على مقياس طيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية من النوع (spectrophotomètre-UV-500DB). وذلك في طول موجي 668 nm.

المعايرة تتم بواسطة طريقة بسيطة، حيث يتم إعداد سلسلة من المحاليل بتراكيز محددة (3-15 mg/L)، ويتم إنشاء منحنى المعايرة الذي يمثل الكثافة البصرية بدلالة التركيز، لتحديد التراكيز المتبقية نستخدم المعادلة الخطية [6].



الشكل (10.11): جهاز طيف الأشعة فوق البنفسجية UV-Visible

7.11. نمذجة الامتزاز:**1.7.11. إيزوتارم:**

تم اقتراح أربعة نماذج لدراسة إيزوتارم الامتزاز. غالبا ما يستخدم لتحديد قدرة تثبيت الصبغة وتحديد نوع الامتزاز حيث تسمح لنا هذي النماذج بحساب الحد الأقصى للامتزاز. [36]

1.1.7.11. نموذج لانجمير (modèle de Langmuir):

يفترض هذا النموذج أن الامتزاز يحدث على سطح امتزاز محدد، والذي يعبر عنه بالعلاقة التالية: [37]

$$1/q_{eq} = K/q_{max} C_{eq} + 1/q_{max} \dots\dots\dots(5.11)$$

$$q_{eq} = q_{max} C_{eq}/K+C_{eq} \dots\dots\dots(6.11)$$

يمكن التعبير عن المعادلة بالطريقة الخطية على النحو التالي.

$$1/q_{eq} = K/q_{max} C_{eq} + 1/q_{max} \dots\dots\dots(7.II)$$

حيث أن:

q_{eq} : كمية المادة الممتزة (mg/g).

C_{eq} : تركيز المحلول عند التوازن (mg/L).

K_L : ثابت لانجمير له علاقة بقوة الارتباط.

q_{max} : ثابت يتعلق بطاقة الامتزاز العظمى.

2.1.7.II. نموذج فرنديش (modèle de freundlich):

يستخدم Freundlich isotherm لتقييم الإدمصاص على سطح غير متجانس، يمكن التعبير عنها بالمعادلة التالية: [39]

$$q_{eq} = K_d C_{eq}^{1/n} \dots\dots\dots(8.II)$$

حيث:

q_{eq} : كمية المادة الممتزة (mg/g).

K_f : ثابت فرنديش، وهو ثابت تجريبي يعبر عن درجة الشراهية بين طرفي الامتزاز (طاقة الإمتزاز).

C_{eq} : تركيز المحلول عند التوازن (mg/L)

n : عامل التصحيح يدل على سعة الإمتزاز (عدد مواقع الامتزاز).

وتختبر عادة كفاءتها في التنبؤ بالمعطيات التجريبية بتحويلها إلى الشكل اللوغاريتمي الخطي:

$$\text{Log } q_{eq} = \text{Log } k_f + 1/n \text{ Log } C_{eq} \dots\dots\dots(9.II)$$

3.1.7.II. نموذج تمكين (modèle temkin): [13]

يعبر عنها كما يلي

$$q_e = (RT/b) \cdot \text{Ln}(A_T C_e) \dots\dots\dots(10.II)$$

$$q_e = RT/b_T \text{Ln}A_T + (RT/b) \text{Ln}C_e \dots \dots \dots (11.II)$$

4.1.7.II. نموذج ايلوفج (modèle d'elovich): [15]

$$q_e/q_{max} = k_e C_e e^{(-q_e/q_{max})} \dots \dots \dots (12.II)$$

التعبير المبسط لهذا النموذج:

$$\text{Ln } q_e/C_e = \text{Ln} k_e q_{max} - q_e/q_{max} \dots \dots \dots (13.II)$$

2.7.II. الدراسة الحركية:

تم تطبيق نماذج متعددة من الحركية لتفسير البيانات التجريبية لاستخدام قاعدة السعف في نطاق الامتزاز. حيث اعتمدنا على أربعة نماذج للحركية: [5]

1.2.7.II. نموذج الرتبة الأولى الوهمية (modèle pseudo premier ordre):

Modèle de Lagergren يتم فيه تحديد حركية الامتزاز المادة على الصبغة حيث يعطى النموذج بالعلاقة الخطية التالية:

$$\text{Ln } (q_e - q_t)/q_e = -K_1 t \dots \dots \dots (14.II)$$

qe: كمية المادة الممتزة عند الاتزان (mg/g)

qt (mg / g): الكمية الممتزة في الزمن t (mg / g)

k1: ثابت معدل الامتزاز من الدرجة الأول (1 / s)

t: زمن التلامس (min)

نحسب المعلمات الحركية لنموذج Lagergren، معامل الانحدار مقبول (R²)، مما يدل على أن الامتزاز يمكن وصفه بواسطة حركية من الدرجة الأولى.

2.2.7.II. نموذج الرتبة الثانية الوهمية (modèle Pseudo second ordre):

النظام الثاني الوهمي Modèle de Blanchard يسمح تطبيق هذا النموذج بتحديد الترتيب الثاني الوهمي للتفاعل في عملية الامتزاز، يعبر عنه بالمعادلة التالية: [39]

$$t/q = 1/(K_2 \cdot q_e^2) + t/q_e \dots \dots \dots (15.II)$$

3.2.7.II. نموذج ايلوفج (modèle d'elovich) :

$$dq_t/dt = g_e \exp(-rq_t) \dots \dots \dots (16.II)$$

التعبير المبسط لهذا النموذج:

$$q_t = 1/r \text{Ln}(g_e r) + 1/r \text{Ln}(t) \dots \dots \dots (17.II)$$

4.2.7.II. نموذج الانتشار داخل الجسيمات (modèle de diffusion intraparticulaire) :

هي واحدة من مراحل عملية الامتزاز حيث تعطى بالعلاقة التالية: [39]

$$q = K_{d,int} \cdot t^{1/2} \dots \dots \dots (18.II)$$

q: الكمية المادة المميزة في الزمن t (mg / g). t: الزمن (min)

K_{d,int}: ثابت معدل الانتشار في الجزيئات (mg /g.min^{1/2}).

8.II دراسة تيرموديناميكية (Etude Thermodynamique) :

الامتزاز هو ظاهرة يمكن أن تكون ماصة للحرارة أو ناشرة للحرارة اعتمادا على المواد المازة وطبيعة الجزيئات الممتزة، من أجل فهم ظاهرة الديناميكية الحرارية لامتصاص الأصباغ، تم تحديد المعلمات الديناميكية الحرارية لتفاعل الامتزاز المتوازن، المعيار الحراري الداخلي ΔG°، المحتوى الحراري القياسي ΔH° والإنتروبي القياسية ΔS°، [41] يعطي فكرة جلية عن طبيعة الإمتزاز، عما اذا كان فيزيائي أو كيميائي. معبر عنها بالمعادلات التالية: [33]

$$K_d = Q_e/C_e \text{ (en L/g)} \dots \dots \dots (19.II)$$

$$\text{Ln}K_d = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT \dots \dots \dots (20.II)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \text{Ln}K_d \dots \dots \dots (21.II)$$

K: ثابت توزيع التمدد.

R ثابت الغازات الميثالية: (8.314.10⁻³ kJ/mol.K).

T: درجة الحرارة ° K.

ΔS°: التباين الإنتروبي.

الفصل الثالث (III): النتائج والمناقشة

1.III. المقدمة

في هذا الفصل يتم تقديم النتائج التي تم الحصول عليها لتوصيف المادة المستخدمة (قاعدة السعف)، والهدف من ذلك هو فهم عملية إدمصاص الصبغة الإصطناعية بشكل أفضل. التقنيات المستخدمة للتوصيف هي كما يلي:

نسبة الرطوبة، الكتلة الحجمية الظاهرية، pH، نسبة السيليلوز، نسبة الهيميسيليلوز، نسبة لجنين. وقدمنا نتائج إزالة أزرق الميثيلين باستعمال قاعدة السعف، وأجريت هذه الدراسات وفقا للمعايير التالية: pH، زمن التلامس، التركيز الأولي، درجة الحرارة.

2.III. نتائج الخصائص الفيزيائية – الكيميائية لقاعدة السعف:

- ❖ نسبة الرطوبة H = 5%.
- ❖ الكتلة الحجمية الظاهرية $\rho_a = 0.08272 \text{ g/cm}^3$.
- ❖ درجة الحموضة pH = 6.10.
- ❖ نسبة السيليلوز = 19.6%.
- ❖ نسبة الهيميسيليلوز = 22.22%.
- ❖ نسبة اللجنين = 12.063%.



(A) السيليلوز، (B) الهيميسيليلوز، (C) اللجنين

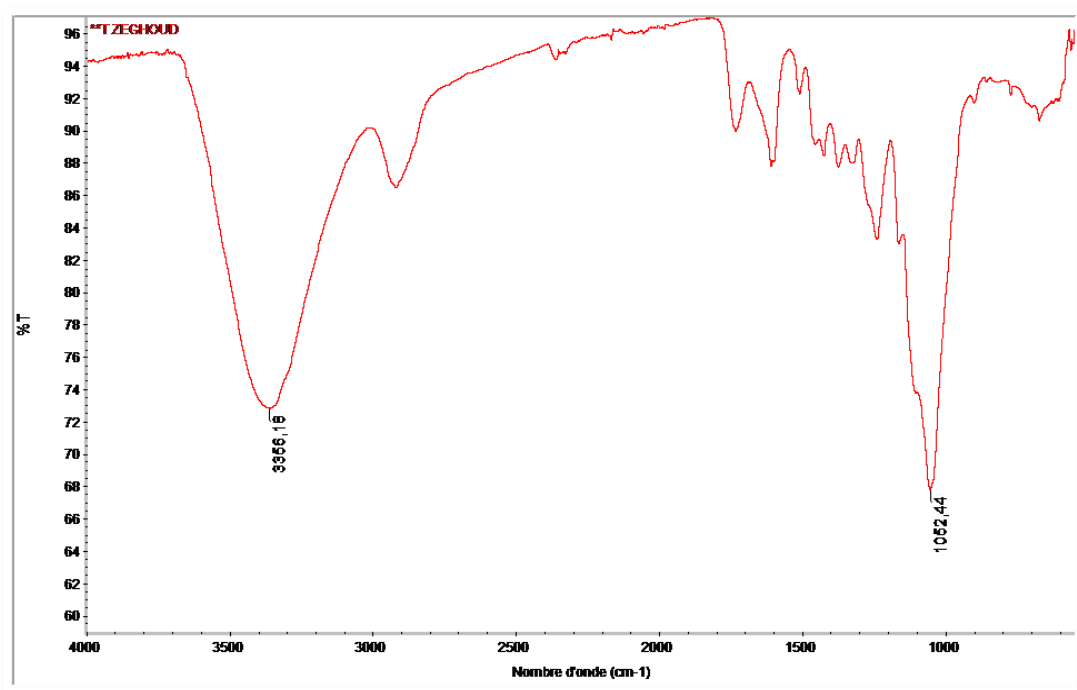
الشكل (1.III) : (A) السيليلوز، (B) الهيميسيليلوز، (C) اللجنين

❖ طيف الأشعة تحت الحمراء (IRTF):

أجريت دراسات التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لقاعدة السعف على مطياف FT-IR عدد الموجي بين $(4000 - 450) \text{ cm}^{-1}$.

مكننا تحليل الأشعة تحت الحمراء لقاعدة السعف من تحديد خمسة إشارات رئيسية الشكل (1.III) يوضح الجدول (1.III) نطاقات IR الرئيسية المقابلة لاهتزازات المجموعات المختلفة، يمتلك الطيف نطاقاً واسعاً في المنطقة من (3500-3000) والذي يتم تعيينه لامتداد اهتزاز مجموعات الهيدروكسيل OH (من الكربوكسيل، الفينول أو الكحولات) أو المرتبطة بمجموعات الأمين (NH)، ويميز النطاق

($2900-2800\text{cm}^{-1}$) بشكل عام اهتزازات استطالة C-H (اهتزاز استطالة السيليلوز والهيميسيليلوز)، يعود النطاق الظاهر على قاعدة السعف عند 1728 cm^{-1} إلى مجموعات (C=O) من الأحماض الكربوكسيلية، مجموعات (-COO) acétate، cétone، aldéhydes ou lactones. ترجع الذروة عند 1050 cm^{-1} إلى اهتزازات التكافؤ (C-O / C-C)، يمكن تعيين الذروة المنخفضة من 1600 cm^{-1} إلى مجموعات (N-H) أمين أو أميد. [5]



الشكل (1.III) : طيف الأشعة تحت الحمراء لقاعدة السعف

الجدول (1.III): المجموعات الوظيفية المميزة لأسطح المادة المدروسة مع طبيعتها والعدد موجي

	الرابطة	طبيعتها	العدد الموجي (cm^{-1})
قاعدة السعف	HO ou NH	Elongation	3000-3500
	C-H	Elongation	2800-2900
	C=O	Elongation	1728
	N-H	Déformation	1600
	C-O / C-C	Elongation	1050

3.III. نتائج الإدماص:

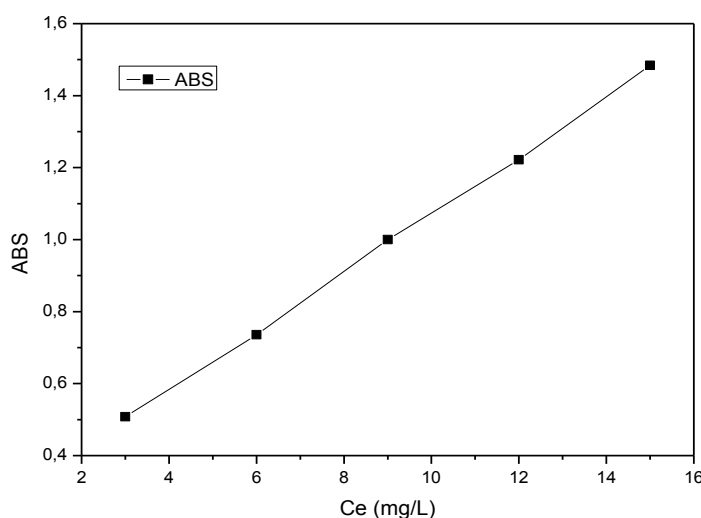
1.3.III. منحنى المعايرة:

تم إجراء تحليل صبغة أزرق الميثيلين بواسطة طيف الأشعة فوق البنفسجية المرئي، ويبين الجدول (1.III) الطول الموجي لهذه الصبغة.

الجدول (2.III): λ_{\max} للصبغة

أزرق الميثيلين	الصبغة
668	$\lambda_{\max}(\text{nm})$

تم إنشاء منحنى المعايرة من المحاليل المخففة للصبغة على أساس الطول الموجي الموضح، الشكل (2.III) والجدول في الملحق (01) خطية جيدة وإمكانية تحليل هذه الصبغة بهذه الطريقة، يحترم كذلك قانون la loi de Beer-Lambert.

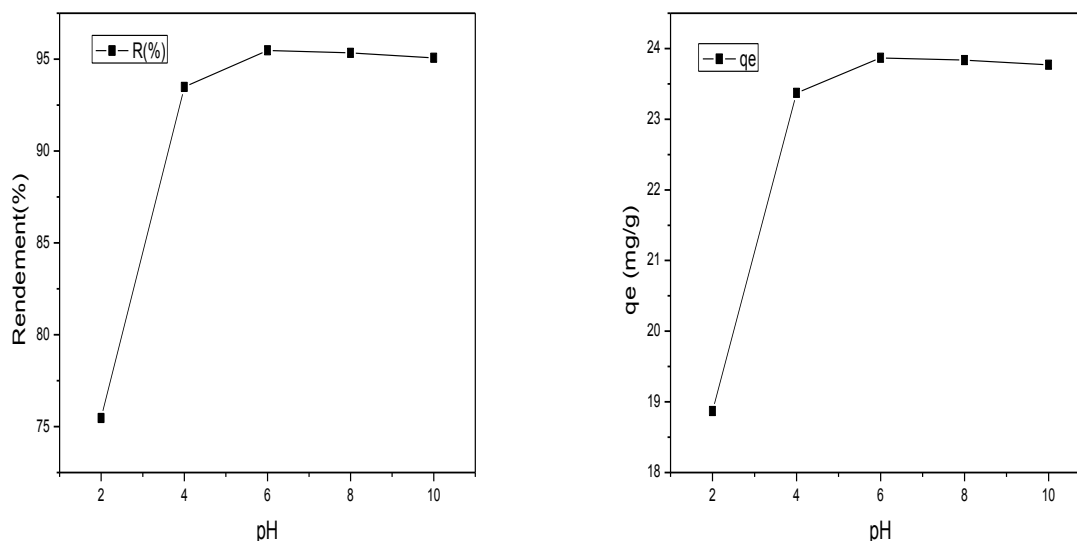


الشكل (2.III) : منحنى المعايرة لأزرق الميثيلين في 668 nm

معادلة منحنى : $y = 0.2586 + 0.08127x$ ، مع معامل الارتباط $R^2 = 0.999$.

2.3.III. تأثير pH :

تظهر النتائج تأثير الرقم الهيدروجيني pH على إدمصاص أزرق الميثيلين على قاعدة السعف في الجدول (02) في الملحق والشكل (3.III).



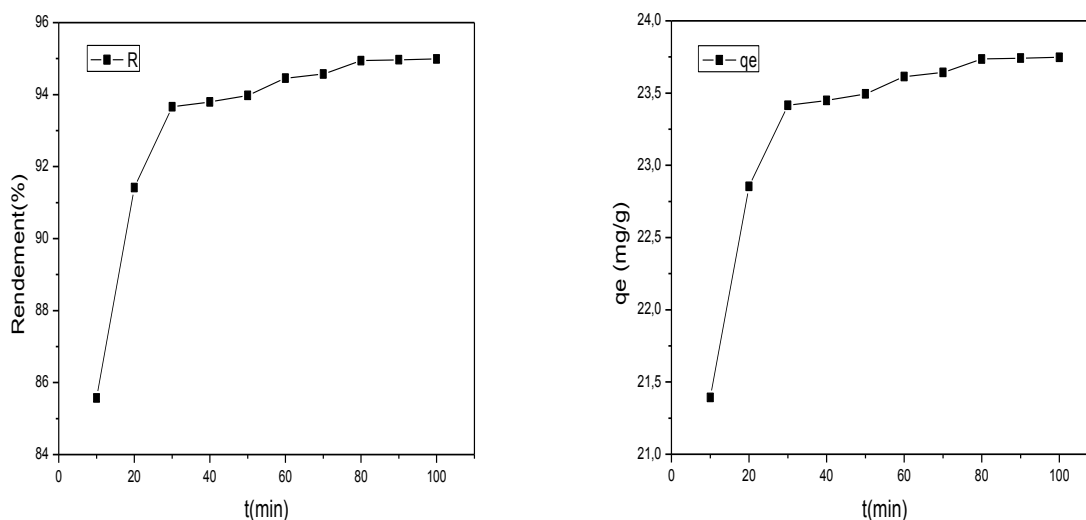
الشكل (3.III): تأثير pH على إدمصاص أزرق الميثيلين على قاعدة السعف.

$$C_0 = 100 \text{mg/L}, T = 25^\circ\text{C}, m = 0.2 \text{g}, t = 90 \text{min}, V_{ag} = 400 \text{t/min}$$

نلاحظ من الشكل (3.III) أن كفاءة الإزالة القصوى بالنسبة إلى الرقم الهيدروجيني هي $\text{pH} = 6$ وأن q_e تكون أعلى عندما يزداد الرقم الهيدروجيني من $\text{pH} = 4$ ، حيث تقل كمية الإدمصاص في المحلول الحمضي $\text{pH} = 2$.

3.2.III. تأثير الزمن:

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تحديد الوقت اللازم للحصول على توازن إدمصاص أزرق الميثيلين على قاعدة السعف. يتم تسجيل النتائج التي تم الحصول عليها في الجدول (03) في الملحق كما هو موضح في الشكل (4.III).



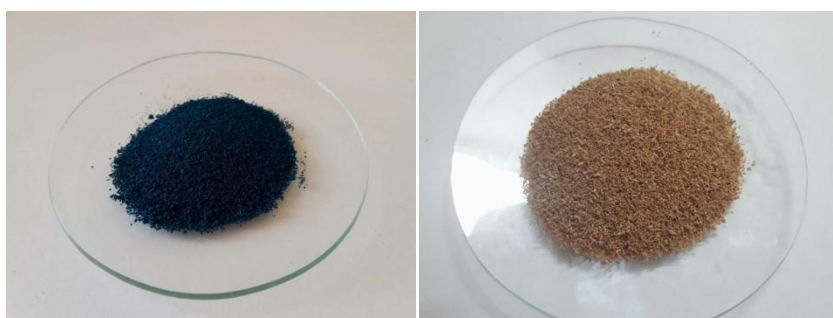
الشكل (4.III): تأثير زمن التلامس على إدمصاص أزرق الميثيلين على قاعدة السعف.

$$m=0.2g, V=50ml, T=25^{\circ}C, V_{ag}=400tr/min$$

تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن قدرة الإدمصاص من أزرق الميثيلين تزيد وفقا لزمن التلامس حتى الوصول إلى مرحلة التشبع.

يمكننا اعتبار من النتائج التي تم الحصول عليها أن إدمصاص صبغة يتكون من مرحلتين مميزتين:

يكون الإدمصاص سريع وعابر، ثم تصبح مستقرة بعد 90 دقيقة، حيث يتم الوصول إلى حالة الثابتة.



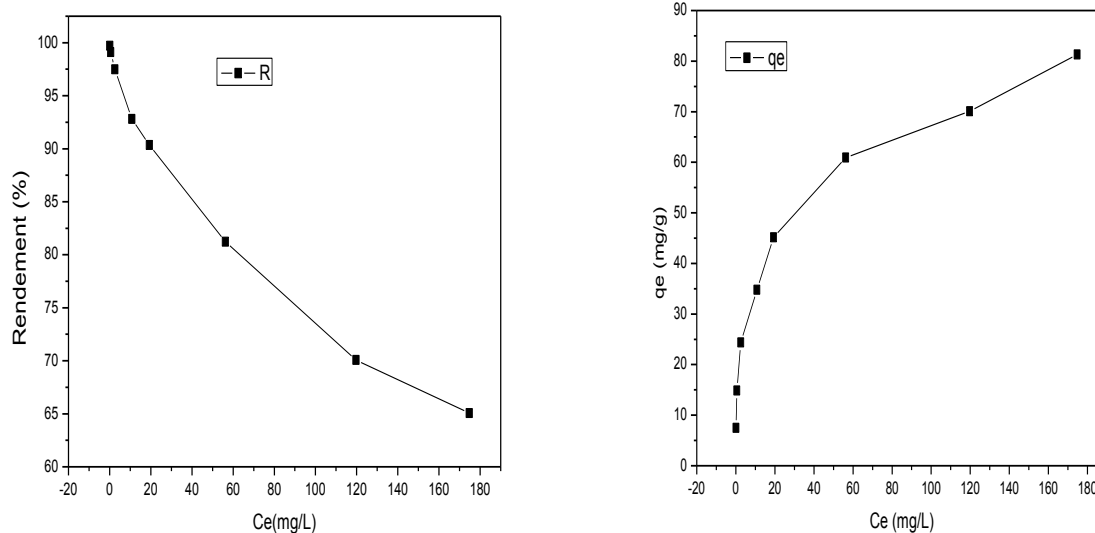
(B)

(A)

الشكل (2.III): تجربة إدمصاص أزرق الميثيلين، (A) قبل عملية الإدمصاص، (B) بعد عملية الإدمصاص.

4.3.III. تأثير التركيز الأولي:

أجريت دراسة تأثير التركيز الأولي على إدمصاص صبغة أزرق الميثيلين بإستعمال قاعدة السعف كما هو موضح في الشكل (5.III) والجدول (04) في الملحق.

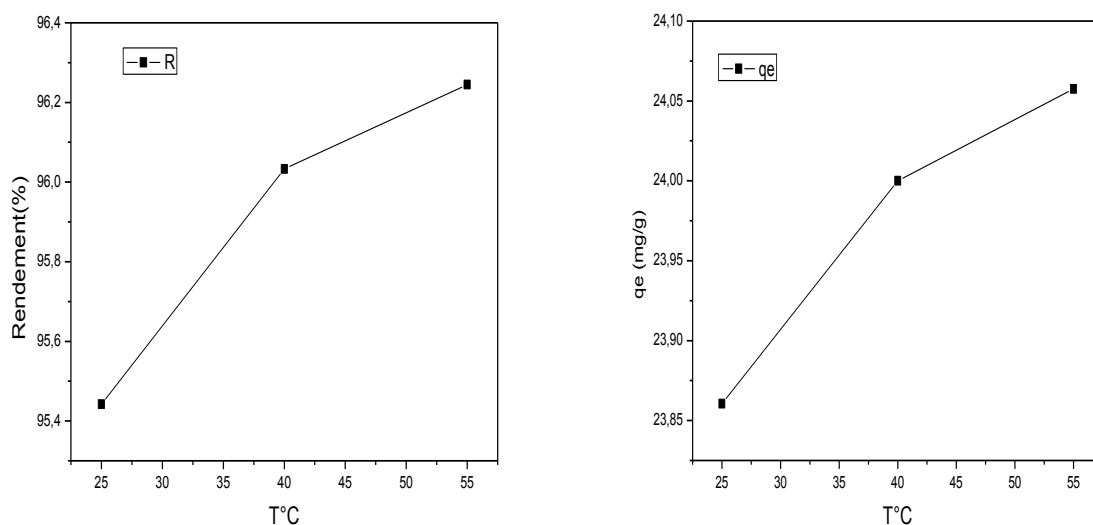


الشكل (5.III) : تأثير التركيز الأولي على إدمصاص أزرق الميثيلين على قاعدة السعف.

$$t=90\text{min}, m=0.2\text{g}, V=50\text{ml}, T=25^{\circ}\text{C}, V_{ag}=400\text{tr/min}$$

تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن نسبة الإدمصاص تزداد بزيادة تركيز الصبغة وهذا متوقع نتيجة لزيادة عدد الجزيئات المهيئة للارتباط مع مادة الإدمصاص.

5.3.III. درجة الحرارة:



الشكل (6.III): تأثير درجة الحرارة على إدمصاص أزرق الميثيلين على قاعدة السعف.

$$m=0.2g, t=90min, pH=6, C_0=100mg/L, V=50ml,$$

من المعروف أن الزيادة في درجة الحرارة تزيد من معدل انتشار جزيئات المازة من خلال طبقة الحدود الخارجية إلى الجسيمات الممتزة، بسبب انخفاض لزوجة المحلول. تم الحصول على النتائج تأثير درجة الحرارة على إدمصاص الصبغة بإستعمال قاعدة السعف في الشكل (6.III) والجدول (05) في الملحق. حيث أن كمية الإدمصاص تزداد بزيادة درجة الحرارة.

4.III. نمذجة النتائج:

1.4.III. النمذجة الحركية:

الهدف الرئيسي لنمذجة الحركية هو دراسة ووصف عملية إدمصاص أزرق الميثيلين على قاعدة السعف من خلال تطبيق النماذج المختلفة التالية :

- نموذج الرتبة الأولى الوهمية (Le modèle du Pseudo premier ordre)
- نموذج الرتبة الثانية الوهمية (Le modèle du Pseudo deuxième ordre)
- نموذج إيلوفج (Le modèle d'Elovich)
- نموذج الانتشار داخل الجسيمات (Le modèle de diffusion intraparticulaire)

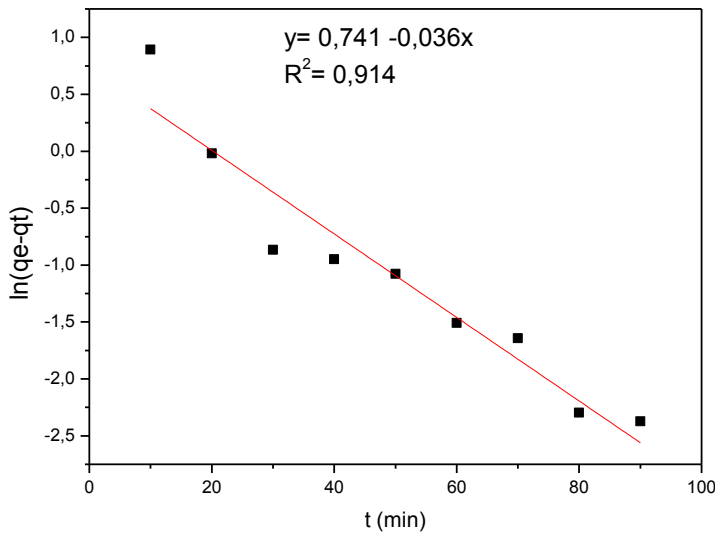
تظهر النتائج التي تم الحصول عليها في الجدول (3.III) والملحق، حيث أعطت ثوابت مختلفة من نماذج الإدمصاص وهي ثوابت السرعة، الحد الأقصى للكميات الممتازة النظرية والتجريبية ومعامل الارتباط R^2 .

يتم اختيار أفضل نموذج تم تأسيسه لدراسة حركية الإدمصاص وفقا لعامل الارتباط. كلما كان هذا العامل أعلى، كلما كان النموذج أكثر ملائمة لدراسة عملية الإدمصاص

❖ نموذج الرتبة الأولى الوهمية (Le modèle du Pseudo premier ordre) :

المعادلة الحركية من الرتبة الأولى الوهمية تعطى بالمعادلة التالية :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t$$

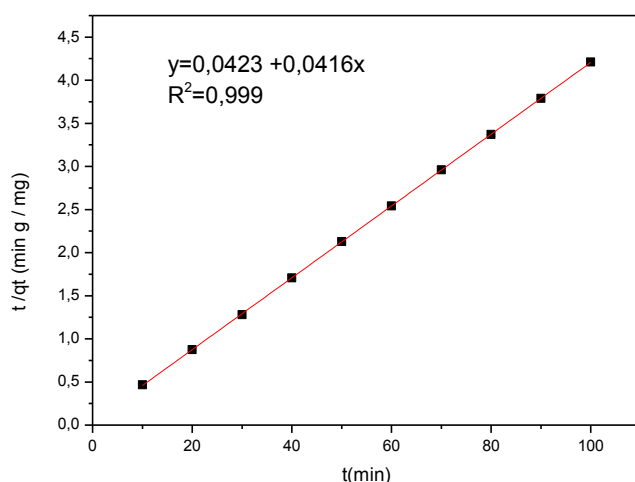


الشكل (7.III): نموذج الرتبة الأولى الوهمية.

❖ نموذج الرتبة الثانية الوهمية (Le modèle du Pseudo deuxième ordre) :

المعادلة الحركية من الرتبة الثانية الوهمية تعطى بالمعادلة التالية:

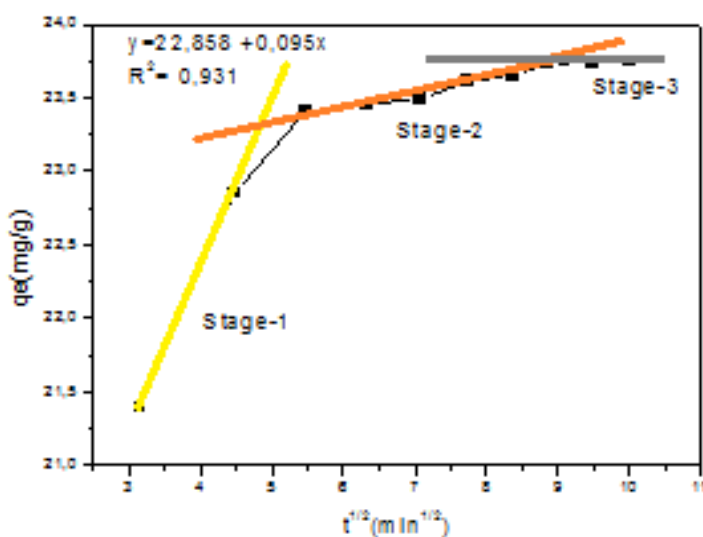
$$t / q_t = 1 / (K_2 \cdot q_e^2) + 1 / q_e \cdot t$$



الشكل (8.111): نموذج الرتبة الثانية الوهمية.

❖ نموذج الانتشار داخل الجسيمات (Le modèle de diffusion intraparticulaire) :

تمت دراسة إمكانية مقاومة الانتشار داخل الجسيمات التي تؤثر على الإدمصاص باستخدام نموذج الانتشار داخل الجسيمات الذي سبق ذكره (الفصل الثاني II).



الشكل (9.111): نموذج الانتشار داخل الجسيمات

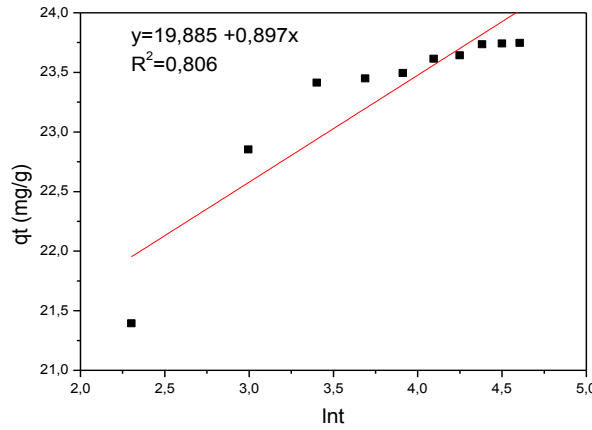
الجزء الأول والأكثر وضوحاً هو امتزاز السطح الخارجي أو مرحلة الامتزاز الفوري، الجزء الثاني هو مرحلة الامتزاز التدريجي، حيث يتم التحكم في الانتشار داخل الجسيم. الجزء الثالث هو مرحلة التوازن النهائي حيث يبدأ الانتشار عبر الجسيم في التباطؤ بسبب تركيزات الممتز المنخفضة للغاية في المحلول.

يوضح الشكل (9.III) نموذج نشر داخل الجسيم. يتم عرض الامتزاز على السطح الخارجي في المرحلة 1، الذي اكتمل قبل 20 min، ومن ثم يتم تحقيق مرحلة التحكم في انتشار الجسيمات (المرحلة 2) وتستمر من 20 إلى 70 دقيقة، أخيراً يبدأ امتزاز التوازن (المرحلة 3) بعد 70 دقيقة، يتم نقل أزرق الميثيلين ببطء عن طريق الانتشار داخل الجسيمات إلى الجسيمات ويتم الاحتفاظ بها أخيراً في المسام الصغيرة. بشكل عام، يسمى ميل المنحدر في المرحلة 2 (stage-2) ثابت معدل لانتشار الجسيمات. [43]

❖ نموذج ايلوفج (Le modèle d'Elovich) :

تستخدم معادلة ايلوفج لوصف الحركية من الدرجة الثانية بافتراض أن الأسطح الصلبة الفعلية غير متجانسة ويعطى الشكل الخطي لهذه المعادلة .

$$q_t = 1/B \ln(Ba) + 1/B \ln(t)$$



الشكل (10.III): نموذج ايلوفج.

في الواقع، هذه السلسلة من حركية الإدمصاص سمحت لنا بحساب الثوابت الحركية لكل نموذج. يتم تجميع النتائج المحصلة في الجدول (3.III).

الجدول (3.III): ثوابت النماذج المختلفة لحركية إدمصاص صبغة أزرق الميثيلين على قاعدة السعف

0.03669	$K_1(\text{min}^{-1})$	نموذج الدرجة الأولى الوهمية (Le modèle du Pseudo premier ordre)
2.0993	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	
0.914	R^2	
0.04099	$K_2(\text{g.min}^{-1}.\text{mg}^{-1})$	نموذج الدرجة الثانية الوهمية (Le modèle du Pseudo deuxième ordre)
24.0096	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	
0.999	R^2	
20.7988	$\alpha (\text{mg.g}^{-1} . \text{min}^{-1})$	نموذج ايلوفج (Le modèle d'Elovich)
0.0503	$\beta (\text{mg.g}^{-1})$	
0.806	R^2	
0.09582	$K_{\text{int}} (\text{mg/g min}^{1/2})$	نموذج انتشار داخل الجسيمات (Le modèle de diffusion) (intraparticulaire)
0.931	R^2	

من الجدول (3.III) نلاحظ أن النموذج ذو عامل ارتباط أعلى، هو نموذج الدرجة الثانية الوهمية بعامل ارتباط $R^2 = 0.999$.

يمكن استنتاج أن نموذج الرتبة الثانية الوهمية هو الذي يصف أفضل لعملية إدمصاص صبغة أزرق الميثيلين على قاعدة السعف.

2.4.III. نمذجة إيزوتارم الإدمصاص:

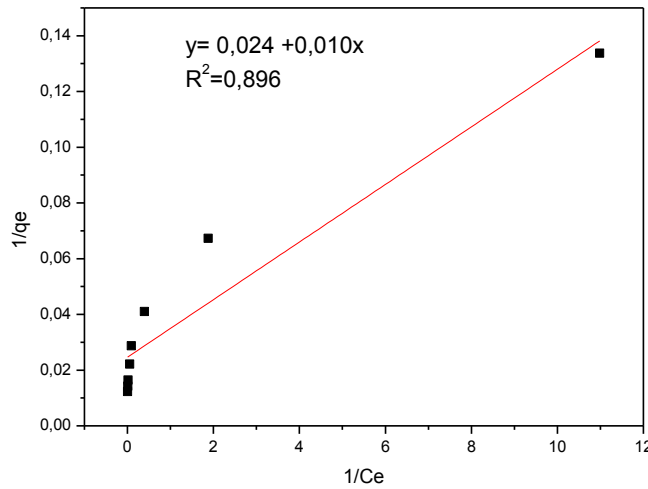
النماذج المستخدمة هي: نموذج لانجمير (le modèle Langmuir)، نموذج فرنديش (le modèle Freundlich)، نموذج ايلوفج (le modèle d'Elovich)، نموذج تمكين (le modèle Temkin)، ويتم تمثيل معادلاتها التي تحدد هذه النماذج بالإضافة إلى تحويلاتها الخطية سابقا في الفصل الأول.

❖ نموذج لانجمير (Le modèle Langmuir):

- النتائج التجريبية لإيزوتارم الإدمصاص أزرق الميثيلين على قاعدة السعف تم تصميمها بواسطة معادلة لانجمير الخطية.

$$1/q_e = 1/(K_L \cdot q_{max}) \cdot 1/C_e + 1/q_{max}$$

يظهر في الجدول (06) في الملحق ويتم تقديم المحنى في الشكل (11.III).



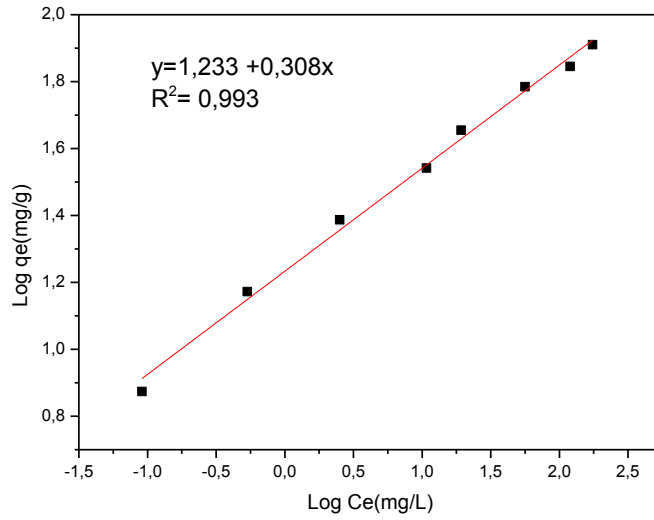
الشكل (11.III) : نموذج لانجمير

❖ نموذج فرنديش (Le modèle Freundlich):

النتائج التجريبية لإيزوتارم الإدمصاص للأزرق الميثيلين على قاعدة السعف بواسطة معادلة فرنديش الخطية.

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e$$

ممتلة في الجدول (06) في الملحق و الشكل (12.III).

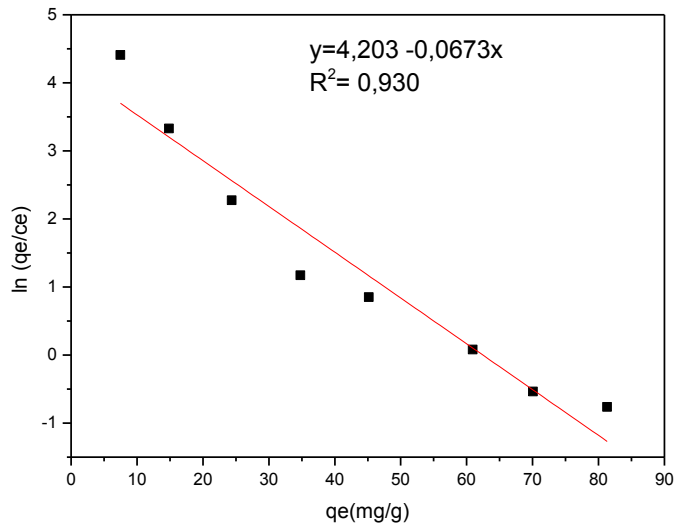


الشكل (12.111) : نموذج فرنديش.

❖ نموذج ايلوفج (Le modèle d'Elovich) :

الشكل الخطي لهذا النموذج بشكل عام

$$\ln q_e / C_e = \ln K_e q_{\max} - \frac{1}{q_{\max}} q_e$$

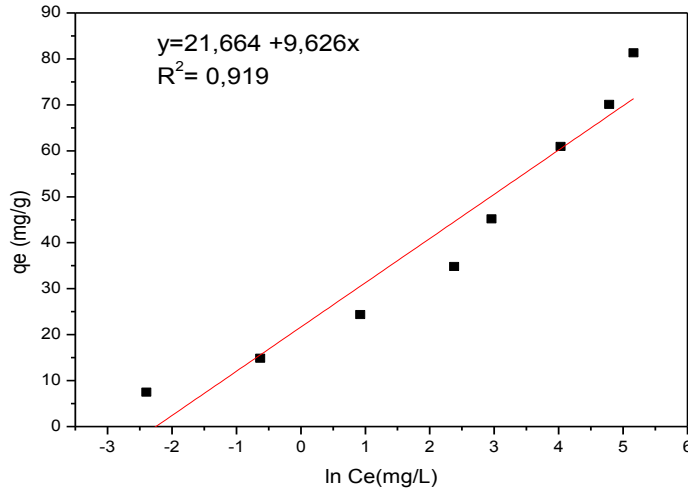


الشكل (13.111) : نموذج ايلوفج

❖ نموذج تمكين (Le modèle Temkin) :

يقترح استخدام نموذج تمكين بالمعادلة الخطية التالية :

$$q_e = B \ln A_t + B \ln C_e$$



الشكل (14.III) : نموذج تمكين.

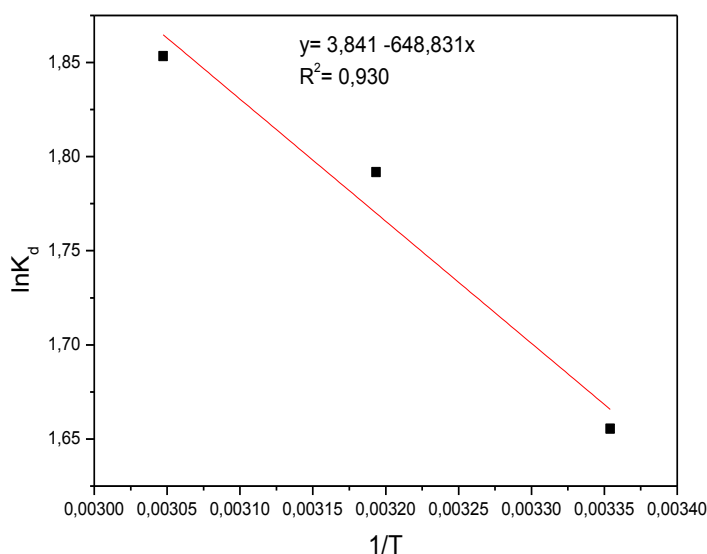
في الواقع، هذه السلسلة من إيزوتارم الإدمصاص سمحت لنا بحساب الثوابت لكل نموذج. يتم تجميع النتائج المحصلة في الجدول (4.III).

الجدول (4.III): ثوابت النماذج المختلفة للإيزوتارم الإدمصاص صبغة أزرق الميثيلين على قاعدة السعف

2.3820	$K_L(l/mg)$	نموذج لانجمير (Le modèle Langmuir)
40.6008	$q_{max}(mg/g)$	
0.899	R^2	
17.1123	K_F	نموذج فرنديش (Le modèle Freundlich)
3.2453	n_F	
0.993	R^2	
1.3268	$K_e(L.mg^{-1})$	نموذج ايلوفج (Le modèle d'Elovich)
14.8588	$q_{mqx}(mg.g^{-1})$	
0.930	R^2	
9.49143	$A_t (L.mg^{-1})$	نموذج تمكين (Le modèle Temkin)
9.62683	B	
0.919	R^2	

من النتائج التي تم الحصول عليها، بعد النمذجة للإيزوتارم الإدمصاص، لوحظ أن نموذج فرنديش هو الأكثر ملائمة لوصف إيزوتارم من قاعدة السعف.

5.III. دراسة ترموديناميكية (Etude Thermodynamique):



الشكل (15.III) : تباين ثابت الإدمصاص كدالة لدرجة الحرارة.

الجدول (5.III) : المعلمات الديناميكية الحرارية للإدمصاص أزرق الميثيلين على قاعدة السعف.

T(°K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	R ²
298.15	5.3943	-3.4062	31.1942	0.930
313.15		-4.3741		
328.15		-4.8420		

يبين الجدول (5.III) قيم المعلمات الديناميكية الحرارية ΔH° ، ΔG° ، ΔS° ، تشير النتائج التجريبية أن كمية الإمتزاز أزرق الميثيلين تزداد بزيادة درجة الحرارة وهذا يتطابق مع الخواص الترموديناميكية، نلاحظ من قيمة ΔH الموجبة أن العملية ماصة للحرارة (Endothermic process) [51]، حيث أن قيمة ΔH° الأنتالبي القياسي للإمتزاز (<40 kJ/mol) مما يدل على أنه هو فيزيائي. [42] ويبين أن قيمة ΔG° سالبة وهذا يعني أن الإمتزاز الأصباغ تلقائي (Spontaneous) ضمن هذه الظروف، الزيادة في قيم ΔG° مع إرتفاع درجة الحرارة يدل على أن الإدمصاص ملائم في درجة حرارة عالية، كما يبين أن قيم ΔS° موجبة تدل على أن الجزيئات الممتزة لاتزال في حركة مستقرة على السطح.

الخاتمة

الخاتمة

تمثل الأصباغ ولا سيما الصناعية (النسيج) مصادر للتلوث والاضطراب في الحياة المائية، وبالتالي فهي تمثل خطرًا محتملاً للتراكم البيولوجي، وقد تؤثر على الأنواع الحيوانية والنباتية بما في ذلك الإنسان عبر السلسلة الغذائية. أصبح من الضروري بعد ذلك تقليل أو إزالة هذه الأصباغ بطرق المعالجة البيولوجية أو الفيزيائية.

تعتبر مخلفات نخيل التمر (قاعدة السعف) واحدة من البقايا الطبيعية وهي جزء من مجموعة المنتجات اللجنوسيليلوزية الوفيرة والغير مكلفة يمكن أن تتنافس مع المواد التقليدية.

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تطبيق قاعدة السعف في إدمصاص بعض الملوثات الدقيقة الموجودة في مياه الصرف الصناعي، وخاصة صناعة النسيج.

كنا مهتمين بالخصائص المتميزة لقاعدة السعف الذي يمكن استخدامه في معالجة تلوث المياه. إن استخدام قاعدة السعف في هذه العملية من شأنه أن يلائم إطار التنمية المستدامة، من خلال الجانب البيئي والمجتمعي من جهة، لاستخلاص بعض الإستنتاجات فيما يتعلق بالأهمية في إدمصاص الأصباغ، وطبيعة قاعدة السعف المتميزة.

قبل دراسة إمكانية القضاء على اللون، المادة المازة تم تشخيصها بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، حساب نسبة الرطوبة، قياس الدليل الهيدروجيني pH، تقدير الكتلة الحجمية الظاهرية، نسبة السيليلوز، نسبة الهيميسيليلوز ونسبة لجنين.

لدراسة إدمصاص أزرق الميثيلين على قاعدة السعف إتبعنا عدة معايير فيزيائية وكيميائية مختلفة مثل تأثير pH، زمن التلامس، التركيز الأولي، درجة الحرارة. كما أجريت نمذجة لمتابعة عملية إدمصاص أزرق الميثيلين لنماذج رياضية مختلفة مثل: فرنديش، لانجمير، ايلوفج، تمكن، الرتبة الأولى الوهمية، الرتبة الثانية الوهمية، الإنتشار داخل الجسيمات و ايلوفج. أظهرت النتائج الرئيسية لهذه الدراسة مايلي:

- ✓ الرقم الهيدروجيني الأكثر ملائمة لإدمصاص أفضل هو pH=6.
- ✓ يمكننا أن نرى من نتائج تأثير الزمن أنه يتكون من مرحلتين متميزتين، المرحلة الأولى سريعة بينما الثانية مستقرة، زمن التلامس الذي يحقق التوازن هو 90 دقيقة.
- ✓ النتائج التي تم الحصول عليها من ايزوتارم قاعدة السعف هي من النوع L.
- ✓ تظهر النتائج التي تم الحصول عليها من تأثير التركيز الأولي أن نسبة الإدمصاص تزداد بزيادة تركيز الصبغة.

- ✓ توضح نتائج تأثير درجة الحرارة أن كمية الإدمصاص تزداد بزيادة درجة الحرارة.
 - ✓ نمذجة إيزوتارم أظهرت أن نموذج فرنديش هو نموذج أفضل لوصف إيزوتارم إدمصاص قاعدة السعف، في هذا النموذج يكون معامل الارتباط $R^2=0.998$.
 - ✓ النمذجة الحركية للإدمصاص أظهرت أن نموذج الرتبة الثانية الوهمية هو أنسب لوصف حركية الإدمصاص لقاعدة السعف، في هذا النموذج يكون معامل الارتباط $R^2=0.999$.
 - ✓ بينت النتائج الترموديناميكية أن الإدمصاص فيزيائي وماصة للحرارة.
- وقد أظهرت نتائج اختبارات الامتزاز أنه في ظل الظروف التجريبية ($pH = 6, C = 100 \text{ mg/L}$) يكون نسبة إزالة 95% من صبغة أزرق الميثيلين. ($T = 25^\circ \text{C}, t = 90 \text{ min}$)
- وأخيراً، بعد هذه التجارب التي اثبتت كفاءة هذه المادة (قاعدة السعف) في إزالة صبغة أزرق الميثيلين من الماء يمكن تطوير هذه المادة لزيادة كفاءتها واستخدامها لإزالة ملوثات أخرى عضوية أو غير عضوية.

المراجع

- [1] Xunjun Chen. Modeling of experimental adsorption isotherm data . article . 6, 14-22; doi:10.3390/info6010014. information 2015.
- [2] O. Amrhar, H. Nassali, M. S. Elyoubi. Adsorption of a cationic dye, methylene blue, onto Moroccan illitic clay. article. Laboratory of the Engineering of Materials and Environment, IbnTofail University B.P:133, Kenitra 14000, Morocco. Journal of JMESCEN. received 29 Jan 2015.
- [3] Patrícia N. M. Vasconcelos¹, Wellington S. Lima¹, Marta L. P. Silva², André L. F. Brito¹, Hervé M. Laborde¹, Meiry G. F. Rodrigues¹. American Journal of Analytical Chemistry, 2013.
- [4] Yeddou Mezner N., Bensaadi Z., Lagha H. Bensmaili A. Etude de l'adsorption d'une mixture de compose biorecalcitrants en milieu aqueux. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène. article. Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°11, Novembre 2012.
- [5] Sana Nouacer. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau. Doctorat-LMD. جامعة باجي مختار-عنابة. 2015
- [6] Chawki Djelloul. Expérimentation , Modelisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles. Doctorat. Université mohamed khider de biskra. 10/04/2014.
- [7] علي محسن غافل. الامتزاز على السطح الصلب والمحاليل. جامعة القادسية. 2012
- [8] Mlle: Benamraoui Faouzia. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthésisés à partir des résidus de l'agriculture. Magister. Université Ferhat Abbas Setif-1. 2014.
- [9] Boulaajoul Soumia. Etude cinétique de l'adsorption statique du 4-Nitrophénol sur charbon actif commercial (NC60). Master academique. Université Kasdi Merbeh Ouargla. 15/06/2013.
- [10] زهراء أسماعيل حسن. التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الامتزاز. درجة البكالوريوس في علوم الكيمياء. جمهورية العراق وزارة التعليم العالي والبحث العلمي جامعة القادسية - كلية العلوم قسم علوم الكيمياء. 2017.
- [11] larbi fatma. Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles .magister. Université d'oran es-senie. 2008.
- [12] Mlle: Boukhalfa Nadia. Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile: Elimination du diclofénac . magister .Université Ferhat Abbas Setif-1. 01 / 12 / 2014.
- [13] Ikhlass Marzouk Trifi. Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée. Docteur en Chimie. جامعة تونس المنار. 22/12/2012.

- [14] Fadi Al mardini. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles .Master en Chimie et Microbiologie de l'Eau .L'universite de Poitiers. 16 septembre 2008.
- [15] Khaled Cheikh Nebaghe. Adsorption de Cu(II) par le sable de Martil : Études des paramètres influençant la réaction d'adsorption et modélisation .doctorat. Universite abdemalek essaadi. 11 Juillet 2016.
- [16] Messemèche Faiza. Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif.master. Université Med Khider Biskra. 2013-2014.
- [17] Tarek Ismail Kakhia. Organic Dyes. Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. <http://tarek.kakhia.org>.
- [18] Djebri Manel Yasmine. préparation de membranes chitosane/montmorillonite application à la rétention du vert de malachite. Université Abou bekr belhayd –tlemcem.(2014) .
- [19] Nait Merzoug Nesrine. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Magister. جامعة محمد الشريف مساعديّة سوق. (2013-2014). أهراس.
- [20] Bendjelloul Meriem. Conception d'adsorbants a proprietes de surface modulables per des procédés de modifications chimiques pour l'elimination de colorants acides en solution aqueuses. DOCTEUR. Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem.2017.
- [21] Alaounia Nadjette. Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange, Pentachlorophénol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. Magister. جامعة باجي مختار – عنابة. (2009).
- [22] Soumia Fassi. Elimination de deux colorants (Vert de Bromocrésol et Rouge de Crésol) de structure semblable, par des techniques photochimiques et sonochimiques en milieu aqueux homogène et hétérogène. Doctorat. Université Constantine 1.(2014).
- [23] Lamri Naidja. Elimination du colorant orange il en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Université mentouri de constantine . Magister .2010 .
- [24] Khalfaoui Amel Épouse Derbal. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane. Doctorat. Université mentouri de constantine.2012.
- [25] Oubagha Noura. Décontamination des eaux contenant contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Magister.2011 .
- [26] كافي فريدة ،ايمان بوشنقىر. ادارة مشكلة تلوث المياه بالمخلفات الصناعية و تحقيق التنمية المستدامة بين النظري و التطبيقي. جامعة باجي مختار عنابة. bouchenkirimen@yahoo.fr.

- [27] Farida harrlekas . Couplage des procédés membranaires aux technique physico -chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. جامعة القاضي عياض .مراكش. 2008.
- [28] Oubagha Noura. Décontamination des eaux contenant contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Magister.2011 .
- [29] Chaouch Noura. Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées. Doctorat. Uniersite hadj lakhader – Batna.14/ 05 / 2014 .
- [30] عيسى جروني .دراسة مقارنة لتأثير حبوب لقاح نخيل التمر(Phoenixdactylifera L).الذكرية على صفات ثمار بعض الأصناف الأنثوية. أطروحة دكتوراه. جامعة الإخوة منتوري- قسنطينة.(2015\2016).
- [31] بلال بن عمر.انتخاب أشجار النخيل المذكورة بمحطة الضاوية (واد سوف، الجزائر) دراسة ميدانية و مخبرية، أطروحة دكتوراه. جامعة باجي مختار – عنابة.(2015/2016).
- [32] محمد علي الخوري. كتاب أشجار قطر.
- [33] قواميد مسعود. المساهمة في دراسة تشخيص و تميم مخلفات نخيل الغرس .أطروحة دكتوراه. جامعة قاصدي مرباح ورقلة. (2015).
- [34] مصطفى احمد القاسم . كتاب اشجار نخيل البلج.(1997).
- [35] Chongrak Kaewprasit,* Eric Hequet, Nouredine Abidi, and Jean Paul Gourlot. article. Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement: Part I. Methodology. The Journal of Cotton Science 2:164-173 (1998)
- [36] A. Aarfane a, A. Salhi a, M. El Krati *,a, S. Tahiri a, M. Monkade b,E.K. Lhadi a, M. Bensitel. article. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium). Journal of jmescn. 22 July 2014
- [37] Gautham P. Jeppua, T. Prabhakar Clementa. article. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. Journal of elsevier. 5 December 2011.
- [38] Amjad Hussain, Abdul Ghafoor, M.Anwar-ul-haq and Muhammad Nawaz. article. Application of the Langmuir and Freundlich Equations for P Adsorption Phenomenon in Saline-Sodic Soils. International journal of agriculture and biology . 2003.
- [39] Patrícia N. M. Vasconcelos¹, Wellington S. Lima¹, Marta L. P. Silva², André L. F. Brito¹,Hervé M. Laborde¹, Meiry G. F. Rodrigues¹.artil. Adsorption of Zinc from Aqueous Solutions Using Modified Brazilian Gray Clay. American Journal of Analytical Chemistry. July 15, 2013.

-
- [40] M. Kadja, A. Zaatri, Z.Nemouchi, R.Bessaih, S.Benissaad and K. Talbi (Eds.).articl. Étude de l'élimination du paracétamol par le charbon actif en milieu aqueux. Journal of icemaep 2016.
- [41] Mohamed Laabd, Abdelhadi EL Jaouhari, Hafsa Chafai, Nouh Aarab, Mohammed Bazzaoui, Abdallah Albourine. article. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline (Title). Journal of jmescn. Accepted 2 Jan 2015.
- [42] A. Aarfane a, A. Salhi a, M. El Krati *,a, S. Tahiri a, M. Monkade b, E.K. Lhadi a, M. Bensitel c.articl. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium). Journal of jmescn. 22 July 2014.
- [43] M. Gouamida*, M.R. Ouahranla, M.B. Bensaclb. article. Adsorption Equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using Date Palm Leaves. Journal of elsevier. 2013.
- [44] Bouzid Samia. Soutenu le : Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums. Doctorat. Univerdite des sciences et de la technologie d'oran mohamed boudiaf. 10/06/15.
- [45] M.C. Somasekhara Reddy a, L. Sivaramakrishna b, A. Varada Reddy b. article. The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium. Journal of elsevier. 30 June 2011.

الملاحق

الجدول(01): معايرة المحلول

C (mg/l)	3	6	9	12	15
ABC	0.508	0.736	1	0.222	1.484

الجدول(02): معطيات التجريبية عن تأثير PH على إدمصاص ازرق الميثيلين على قاعدة السعف

PH	2	4	6	8	10
Ce	24.5305	6.5140	6.5140	4.5207	4.6653
qe	18.867	23.3714	23.371	23.869	23.833
R%	75.469	93.4859	95.4792	95.3346	95.0732

الجدول(03): معطيات التجريبية عن تأثير الزمن على إدمصاص ازرق الميثيلين على قاعدة السعف

t(min)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Ce	14.25	8.586	6.341	6.205	6.019	5.542	5.431	5.059	5.029	5.012
qe	21.393	22.853	23.414	23.448	23.495	23.614	23.642	23.735	23.742	23.746
R %	85.574	91.413	93.658	93.794	93.980	94.457	94.568	94.940	94.970	94.987

الجدول(04): معطيات تجريبية عن تأثير التركيز الاولي على إدمصاص ازرق الميثيلين على قاعدة السعف

C(mg/l)	30	60	100	150	200	300	400	500
Ce	0.091	0.532	2.511	10.796	19.302	56.301	119.695	174.695
qe	7.477	14.866	24.372	34.800	45.147	60.924	70.076	81.326
R %	99.692	99.112	97.488	92.802	90.348	81.232	70.076	65.060

الجدول(05): معطيات التجريبية عن تأثير درجة الحرارة على إدمصاص ازرق الميثيلين على قاعدة السعف

T(C°)	25	40	55
Ce	4.557	3.967	3.754
qe	23.860	24.008	24.001
R %	95.442	96.032	96.245

الجدول(06): تحديد ايزوتارم لنموذج لانجمير فرنديش ايلوفج و تمكن

C(mg/l)	0.091	0.532	2.511	10.796	19.302	56.302	119.695	174.695
qe(mg/g)	7.477	14.866	24.372	34.800	45.174	60.924	7.076	81.326
Log Ce	-1.040	-0.273	0.399	1.033	1.285	1.750	2.078	2.242
Log qe	0.873	1.172	1.386	1.541	1.654	1.784	1.845	1.910
1/qe	0.133	0.067	0.041	0.028	0.022	0.016	0.014	0.012
1/Ce	10.982	1.877	0.938	0.092	0.051	0.017	0.008	0.005
Ln(qe/Ce)	4.408	3.329	2.272	1.170	0.850	0.078	-0.535	-0.764
LnCe	-2.396	-0.629	0.920	2.379	2.960	4.030	4.784	5.163

الجدول(07): معاملات معادلة نموذج الرتبة الاولى الوهمية

t(min)	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Ln(qe-qt) (mg/g)	0.855	-0.112	-1.101	-1.209	0.251	-2.022	-2.257	-2.296	-2.373

الجدول(08): معاملات معادلة نموذج الرتبة الثانية الوهمية

t/qe	0.467	0.875	1.281	1.705	2.128	2.540	2.960	3.370	3.790	4.211
t (min)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

الجدول(09): معاملات معادلة نموذج الانتشار داخل الجسيمات

$t^{1/2} \text{ min}^{1/2}$	3.162	4.472	5.477	6.325	7.071	7.745	8.366	8.844	9.486	10
qt(mg/g)	21.393	22.853	23.414	23.448	23.495	23.614	23.642	23.735	23.742	23.746

الجدول(10): معاملات معادلة ايلوفج

Lnt(min)	2.302	2.995	3.401	3.688	3.912	4.094	4.248	4.382	4.499	4.605
qt(mg/g)	21.393	22.853	23.414	23.448	23.495	23.614	23.642	23.735	23.742	23.746

الجدول(11): معاملات ترموديناميكية

Ce(mg/l)	4.557	3.967	3.754
qe (mg/g)	23.860	24.008	24.061
k	5.235	6.051	6.407
lnk	1.655	1.800	1.857
T(k°)	298.15	313.15	328.15

المخلص:

أصبح تلوث المياه لاسيما المياه السطحية الناتج عن التطور وانتشار بعض صناعات الغزل والنسيج من بين المخاطر الأساسية على البيئة، هناك عدة طرق وتقنيات لمعالجة المياه استعملت للتخلص من الملوثات من بينها الإدمصاص. الهدف من هذه الدراسة هو تطوير المخلفات الطبيعية وتطبيقها في إزالة صبغة أزرق الميثيلين بواسطة الإدمصاص. هذه المخلفات الطبيعية تتبع من مخلفات نخيل التمر (قاعدة السعف) التي تنتمي إلى مجموعة المنتجات اللجنوسيلوليزية الوفيرة والإقتصادية.

قمنا بدراسة تحليلية للممتص بواسطة الأشعة تحت الحمراء وبدراسة نسبة الرطوبة، الكتلة الحجمية الظاهرية، نسبة السلسلوز، نسبة الهيميسليلوز، نسبة لجنين. وقد أظهرت إختبارات الإدمصاص في ظل الظروف التجريبية نسبة إزالة 95% من هذه الصبغة بتركيز أولي 100(mg/L)، زمن التلامس 90 دقيقة، ودرجة الحرارة 25°C، pH= 6، أظهرت دراسة تأثير درجة الحرارة على أن الإدمصاص ماصة للحرارة وفيزيائي. تجارب الإدمصاص مطابقة لنماذج فرنديش والرتبة الثانية الوهمية لصبغة المستعملة.

الكلمات المفتاحية: الإدمصاص، الصبغة، نخيل التمر، أزرق الميثيلين، إيزوتارم، حركية.

Résumé

La pollution des eaux, en particulier les eaux de surfaces, due au développement des industries du textile est devenue un problème majeur pour l'environnement. Plusieurs méthodes et techniques de traitement de ces eaux polluées sont utilisées pour les décontaminés. Parmi ces techniques, l'adsorption. L'objectif de cette étude est la valorisation d'un résidu naturel et son application à l'élimination du colorant de Bleu de méthylène (BM) contenus dans l'eau par adsorption. Ce déchet naturel expérimenté est des sous produits du palmier dattier (*Rachis base*) qui rentrent dans la gamme de produits ligno-cellulosiques abondants et économique.

Les adsorbants ont été caractérisés par IR, les taux d'humidité, la masse volumique, le pH, les cellulose, les hémicellulose et les lignine. les essais d'adsorption, ont montré que dans des conditions expérimental le taux d'élimination est supérieur à 95% de cette colorant pris à des concentration initiale 100 (mg/L), la température de 25°C, et le temps de contact de 90 min, pH = 6. L'étude de l'influence de la température a montré que l'adsorption est endothermique et physique. La modélisation des isothermes d'adsorptions obtenues, concorde bien avec les modèles de Freundlich et Pseudo deuxième ordre pour de colorant étudié.

Mots clés: adsorption, colorant, palmier dattier, bleu de Méthylène, isotherme, cinétique.