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:

بحة العطرة
طويل الزهرة

الموضوع

# تحضير وتشخيص مادة مازة انطلاقا من مخلفات النخيل (السعف) وتطبيقها في ازالة ثلوث الماء بصبغة أزرق الميثيلين

نوقشت يوم: /2018/06

لجنة المناقشة:

| | | | |
|---|---|---|---|
| شعبية ناصر | أستاذ مساعد أ | جامعة الوادي | رئيسا |
| بودوح عصام | أستاذ مساعد أ | جامعة الوادي | مناقشا |
| زغود العيد | أستاذ مساعد أ | جامعة الوادي | مشرفا |

2019/2018

# شكر وعرفان

الحمد لله الذي وفقنا إلى إتمام هذا البحث، وأمدنا بالعون والتوفيق لإنجازه فنحمده سبحانه وتعالى أولا وآخرا.

ونتقدم بوافر الشكر في حق من بذل معنا جهدا، وأفادنا بخبرته وعلمه الواسع الأستاذ المشرف **"زغود العيد"** والذي زاد إشرافه علينا في رسالتنا جمالا وشرفا، ونسأل الله العظيم أن يجزيه عنا كل الخير ويجعل عمله في ميزان حسناته.

ونتقدم بجميل الشكر والتقدير إلى جميع أساتذتنا الكرام الذين علمونا الأدب قبل العلم، نسأل الله أن يبارك فيهم وفي علمهم وأن يرعاهم ويحفظهم بحفظه.

كما لا ننسى أعضاء لجنة المناقشة الذين قطعوا جزءا من وقتهم الغالي للنظر في ما يصلح هذه المذكرة، جعل الله جهدهم في ميزان حسناتهم.

ونتوجه بجزيل الشكر لكل زملائنا الطلبة الذين آزرونا وساندونا في إتمام هذا البحث وفي المسار الدراسي ككل ولكل من ساعدنا في إخراج هذا البحث سواء بالإرشاد والنصح أو بالمراجعة، ونسأل الله للجميع الإخلاص والتوفيق والسداد والقبول.

وصلى الله على محمد وعلى آله وصحبه وسلم.

# قائمة الجداول

الجدول (1.II): الخصائص الكيميائية-الفيزيائية الرئيسية لصبغة أزرق الميثيلين ..... 32

الجدول (1.III): المجموعات الوظيفية المميزة لأسطح المادة المدروسة مع طبيعتها والعدد الموجي..... 42

الجدول (2.III): $\lambda_{max}$ للصبغة ..... 42

الجدول (3.III): ثوابت نماذج حركية إدمصاص صبغة أزرق المثلين بواسطة المادة المازة (الطبيعية والمعالجة) ..... 50

الجدول (4.III): ثوابت النماذج المختلفة لإيزوتارم إدمصاص صبغة أزرق الميثيلين بواسطة المادة المازة المعالجة . ..... 54

الجدول (5.III): المعلمات الديناميكية الحرارية للإدمصاص أزرق الميثيلين بواسطة المادة المازة المعالجة. 55

# قائمة الأشكال

الشكل (1.I): الصيغة الكيميائية لأصباغ الأزو. ..... 8
الشكل (2. I): الصيغة الكيميائية لأصباغ أنتراكينيون. ..... 8
الشكل (3. I): الصيغة الكيميائية لأصباغ منترنة والنيتروزية . ..... 8
الشكل (4. I): الصيغة الكيميائية لأصباغ الزانثين. ..... 9
الشكل (5. I): الصيغة الكيميائية لأصباغ ثلاثي فينيل ميثان. ..... 9
الشكل (6.I): الصيغة الكيميائية للأصباغ النيلية. ..... 10
الشكل (7.I): رسم تخطيطي لشجرة نخلة التمر (Phoenix dactylifera). ..... 14
الشكل (8.I): رسم توضيحي للبنية العيانية للسيليلوز (Supramolecular structure).. ..... 14
الشكل (9.I): رسم توضيحي للبنية الكيميائية للسليلوز. ..... 15
الشكل (10.I): بعض الوحدات البنائية للهميسيليلوز. ..... 15
الشكل (11.I): الوحدات البنائية للجنين. ..... 16
الشكل (12.I): مناطق وجود المادة الممتزة أثناء الإمتزاز على المواد المازة. ..... 18
الشكل (13.I): التصنيفات الأربعة لإيزوتارم الإدمصاص. ..... 22
الشكل (1.III): طيف الأشعة تحت الحمراء للمادة المازة (السعف الطبيعي والمعالج) ..... 41
الشكل (2.III): منحنى المعايرة لأزرق الميثيلين في $\lambda_{max}$ = 665nm ..... 43
الشكل (3.III): تأثير زمن التلامس على إدمصاص أزرق الميثيلين بواسطة المادة المازة (المعالجة والطبيعية) ..... 43
الشكل (4.III): تأثير التركيز الأولي على إدمصاص أزرق الميثيلين بواسطة المادة المازة المعالجة بـ NaOH. ..... 45
الشكل (5.III): تأثير درجة الحرارة على إدمصاص أزرق الميثيلين بواسطة المادة المازة المعالجة بـ NaOH. ..... 46
الشكل (6.III): تأثيرالـ pH على إدمصاص أزرق الميثيلين بواسطة المادة المازة المعالجة بـ NaOH. .... 46
الشكل (7.III): نموذج الرتبة الأولى الوهمية. ..... 47
الشكل (8.III): نموذج الرتبة الثانية الوهمية. ..... 48
الشكل (9.III): نموذج الانتشار داخل الجسيمات. ..... 49
الشكل (10.III): نموذج إيلوفيش. ..... 50
الشكل (11.III): نموذج لنجمير. ..... 52
الشكل (12.III): نموذج فرندليش. ..... 52

الشكل (13.III): نموذج تمكن. ..... 53
الشكل (14.III): نموذج إيلوفيش. ..... 54
الشكل (15.III): تأثير درجة الحرارة على ثابت التوزيع لظاهرة الإدمصاص. ..... 55

# قائمة الصور

الصورة (1.II): تبين أوراق النخيل. ..... 28
الصورة (2.II): المادة المازة بعد عملية الغسل والتقطيع. ..... 29
الصورة (3.II): المادة المازة بعد عملية الغربلة. ..... 29
الصورة (4.II): توضح عملية المعالجة الكيميائية. ..... 31
الصورة (5.II): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR Thermo iS5) ..... 31
الصورة (6.II): جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (Spectrophotometre-UV-500DB) ..... 35
الصورة (1.III): توضح صبغة أزرق الميثيلين مع المادة المازة الطبيعية والمعالجة بواسطةNaOH قبل عملية الإدمصاص وبعد عملية الإدمصاص ..... 44
الصورة (2.III): تجربة إدمصاص أزرق الميثيلين (A) قبل عملية الإدمصاص (B) بعد عملية الإدمصاص ..... 44

# قائمة الرموز

$K_1$: ثابت الرتبة الأولى الوهمية ($min^{-1}$).

t: زمن الإمتزاز (min).

$q_t$: كمية المادة الممتزة عند اللحظة t (mg/g).

$q_{er}$: كمية مادة ممتزة مرجعية (mg/g).

$k_2$: ثابت الرتبة الثانية الوهمية (g/mg.min).

$K_i$: ثابت الانتشار داخل الجسيمات ($mg/g.min^{1/2}$).

I: ثابت (mg/ g).

$g_e$: سرعة الإمتزاز الأولي (mg / g.min).

r: ثابت الإمتزاز (g/mg).

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

Ce: تركيز المادة الممتزة في المحلول عند التوازن (mg /L).

qe: كمية المادة الممتزة (mg/g).

m: كتلة المادة المازه (g).

V: حجم المحلول (L).

$K_L$: ثابت LANGMUIR (L/mg).

$q_m$: السعة العظمى للإمتزاز ($mg.g^{-1}$).

X: كمية المادة الممتزّة (mg أو mmol).

M: كتلة الممتزات (g).

X / M: مقدار النقاوة الممتزّة لكل وحدة كتلة من الممتز (mg / g).

Ce: التركز المتبقي للمادة عند التوازن (mg /L أوmmol/L).

$n_F$, $K_F$: ثوابت FREUNDLICH.

B: ثابت تمكن المرتبط بحرارة الإمتزاز (J / mol).

A: ثابت إيزوتارم تمكن (L/ g).

R: ثابت الغاز المثالي (J / mol. K).

$b_T$: وظيفة حرارة الإمتزاز.

$K_e$: ثابت ELOVICH ($L.mg^{-1}$).

θ: زمن الاسترجاع (min).

ΔG: الاختلاف في الطاقة الحرة ($kJ.mol^{-1}$).

ΔH: الاختلاف في الأنطالبي (*K*J/mol).

ΔS:الاختلاف في الأنتروبي (J/mol.K).

R: ثابت الغازات المثالية ( 8.314 J. $mol^{-1}.K^{-1}$).

T: درجة الحرارة المطلقة (K).

Kc: ثابت التوزيع (L/g).

NaOH : هيدروكسيد الصوديوم.

pH: الرقم الهيدروجيني.

FTIR: مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

BM: أزرق الميثيلين.

λmax: الطول الموجي (nm).

UV-visible: مطيافية الأشعة فوق البنفسجية.

$V_{agi}$: سرعة الدوران (tr/min).

$R^2$: معامل الارتباط.

# الفهرس

# الفهرس

شكر وعرفان

قائمة الجداول

قائمة الأشكال

قائمة الصور

قائمة الرموز

الفهرس

مقدمة عامة ..... 1

**الفصل الأول (I): بحث توثيقي (Etude bibliographique)**

I.1. تلوث المياه (La pollution de l'eau): ..... 4
I.1.1. تعريف (Définition): ..... 4
I.1.2.مصادر تلوث المياه (Les sources de la pollution): ..... 4
I.1.3. أنواع تلوث المياه (Type de pollution de l'eau): ..... 5
I.1.4. عواقب أو نتائج التلوث المائي (Conséquences de la pollution): ..... 6
I.2. الأصباغ (Les colorants): ..... 7
I.2.1. نبذة تاريخية حول الأصباغ (Historique des colorants): ..... 7
I.2.2. تعريف الأصباغ (Définition de colorants): ..... 7
I.2.3. تصنيف الأصباغ (Classification des colorants): ..... 7
I.2.3.1. التصنيف الكيميائي (Classification chimique): ..... 7
I.2.3.2. تصنيف الأصباغ حسب مجال الاستعمال (Classification selon application): .... 10
I.2.4. سمية الأصباغ (Toxicité des colorants): ..... 10
I.2.5. سمية ازرق الميثيلين (Toxicité du bleu de méthylène): ..... 11
I.2.6. تقنيات المعالجة (Techniques des traitement): ..... 11
I.3. نخيل التمر: ..... 12
I.3.1. تمهيد: ..... 12
I.3.2. تصنيف نخيل التمر: ..... 12
I.3.3. مورفولوجيا نخيل التمر: ..... 12
I.3.4. مكونات مخلفات النخيل: ..... 14
I.4. الإدمصاص (L'adsorption): ..... 17
I.4.1. تعريف الإدمصاص (Définition de l'adsorption): ..... 17
I.4.2. أنواع الإدمصاص (Types d'adsorption):..... 17
I.4.3. وصف آلية الإدمصاص (Description du mecanisme d'adsorption): ..... 17
I.4.4.العوامل المؤثرة على الإدمصاص (Facteurs influençant d'adsorption): ..... 18
I.4.4.1. مساحة السطح (Surface spécifique): ..... 18
I.4.4.2. الرقم الهيدروجيني (pH): ..... 18

I.3.4.4. درجة الحرارة (Température): ..... 19
I.5.4. حركية الإدمصاص (Cinétique d'adsorption): ..... 19
I.1.5.4. نموذج الرتبة الأولى الوهمية (Modèle du pseudo premier ordre): ..... 19
I.2.5.4. نموذج الرتبة الثانية الوهمية (Modèle du pseudo deuxième ordre): ..... 19
I.3.5.4. نموذج الانتشار داخل الجسيمات (Modèle de diffusion intra-particulaire): ..... 20
I.4.5.4. نموذج إيلوفيش (Modèle d'ELOVICH): ..... 20
I.6.4. إيزوتارم الإدمصاص (Isotherme d'adsorption): ..... 21
I.7.4. تصنيفات إيزوتارم الإدمصاص (Classification des isotherme d'adsorption): ..... 22
I.8.4. نماذج الإدمصاص (Modèle d'adsorption): ..... 23
I.1.8.4. نموذج لنجمير (Modèle de LANGMUIR): ..... 23
I.2.8.4. نموذج فروندليش (Modèle de FREUNDLICH): ..... 23
I.3.8.4. نموذج تمكن (Modèle de TEMKIN): ..... 24
I.4.8.4. نموذج إيلوفيش (Modèle d'ELOVICH): ..... 25
I.9.4. ترموديناميك الإدمصاص (Thermodynamique de l'adsorption): ..... 25

**الفصل الثاني (II): المواد والطرق (Matériels et méthodes)**

II.1. تمهيد: ..... 28
II.2. تحضير المادة المازة (Préparation du matériau adsorbant): ..... 28
II.1.2. أصل المادة (Origine du matériaux): ..... 28
II.2.2. مراحل المعالجة الطبيعية (Etapes de traitement naturelle): ..... 29
II.1.2.2. الطحن (Broyage): ..... 29
II.2.2.1. الغربلة (Tamisage): ..... 29
II.3.2.2. الغسل (Lavage): ..... 30
II.4.2.2. التجفيف (Séchage): ..... 30
II.3.2. مرحلة المعالجة الكيميائية (Traitement chimique): ..... 30
II.3. خصائص المادة (Caractérisation de matériaux): ..... 31
II.1.3. طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR): ..... 31
II.2.3. pH: ..... 32
II.4. الصبغة المدروسة (Présentation de colorant) ..... 32
II.5. تحضير المحاليل (Préparation des solutions): ..... 33
II.6. اختبارات إمتزاز الصبغة (Essais d'adsorption du colorant):33 .....
II.1.6. تأثير زمن التلامس (Effet du temps de contact): ..... 33
II.2.6. تأثير التركيز الإبتدائي (Effet de la concentration initiale): ..... 33
II.3.6. تأثير درجة الحرارة (Effet de la température): ..... 34
II.4.6. تأثير الـ pH (Effet de pH): ..... 34
II.7. تحليل صبغة أزرق الميثيلين بواسطة جهاز مطيافية UV-VISIBLE: ..... 34
II.8. نمذجة الإمتزاز (Modélisation de l'adsorption): ..... 35
II.1.8. إيزوتارم الإمتزاز (Isotherme d'adsorption): ..... 35
II.1.1.8. نموذج لنجمير (Modèle de LANGMUIR): ..... 35

2.1.8.II. نموذج فرندليش (Modèle de FREUNDLICH):..... 36
3.1.8.II. نموذج تمكن (Modèle de TEMKIN): ..... 36
4.1.8.II. نموذج إلوفيش (Modèle d'ELOVICH): ..... 37
2.8.II. الدراسة الحركية (Etude cinétique):..... 37
1.2.8.II. نموذج الرتبة الأولى الوهمية (Modèle du pseudo premier ordre): ..... 37
2.2.8.II. نموذج الرتبة الثانية الوهمية (Modèle du pseudo second ordre): ..... 37
3.2.8.II. نموذج الانتشار داخل الجسيمات (Modèle de diffusion intra-particulaire):.... 38
4.2.8.II. نموذج إيلوفيش (Modèle d'ELOVICH): ..... 38
9.II. الدراسة الترموديناميكية (Etude thermodynamique): ..... 38

**الفصل الثالث (III): النتائج والمناقشة (Résultats et discussions)**

1.III. تمهيد:..... 41
2.III. نتائج الخصائص الكيميائية-الفيزيائية للمادة المازة (السعف): ..... 41
3. III. نتائج الإدمصاص (Résultats d'adsorption): ..... 42
3.III. 1. منحنى المعايرة (Courbe d'étalonnage): ..... 42
2.3.III. تأثير زمن التلامس (L'effet du temps de contact): ..... 43
3.3.III. تأثير التركيز الإبتدائي (L'effet de la concentration initiale): ..... 45
4.3.III. تأثير درجة الحرارة (L'effet de la température): ..... 46
5.3.III. تأثيرالـ pH (L'effet de la pH): ..... 46
4.III. نمذجة النتائج (Modélisation des résultats): ..... 47
1.4.III. النمذجة الحركية (Modélisation de la cinétique): ..... 47
2.4.III. نمذجة إيزوتارم الإمتزاز (Modélisation de l'isotherme d'adsorption):..... 51
5.III. الدراسة الترموديناميكية (Etude thermodynamique):..... 55
الخاتمة ..... 58
المراجع ..... 60
الملخص

# مقدمة عامة

# مقدمة عامة

يعد التلوث من المشاكل التي تواجه الإنسان والبيئة خاصة بعد التطور التكنولوجي المرافق للحياة المعاصرة، ويحدث التلوث بأشكاله المختلفة سواء كان تلوث الهواء أو الماء أو التربة نتيجة وجود بعض المواد العضوية واللاعضوية الضارة أو بسبب الازدياد أو النقص في نسب بعض المركبات الأساسية في البيئة عن النسب الطبيعية لها، يحصل ذلك من جراء تدخلات الإنسان أو بفعل بعض الظواهر الطبيعية **[01]**.

يعتبر التلوث المائي من أهم وأخطر الملوثات البيئية وذلك لأجل حاجة الإنسان الماسة للماء، ويرتبط بقائه ببقاء الماء ونقائه. إلا انه على الرغم من ذلك لم يحسن التعامل معه نتيجة ازدياد الأنشطة السكانية والزراعية والصناعية خاصة في المناطق القريبة من مصادر هذه المياه، مما قلل من خواصها الطبيعية والكيميائية نتيجة ازدياد تركيز العديد من الملوثات في هذه المياه **[02]**.

أصبحت مشكلة تنقية المياه تشغل العديد من الباحثين ومؤسسات حماية البيئة، فقد وجد أن اغلب ما يلوث المياه هي المواد الكيميائية الداخلة في الصناعات المختلفة وخاصة الأصباغ والمواد الكيميائية الناتجة من تحلل الأصباغ المستخدمة في الصناعات النسيجية، إذ تعد الأصباغ واحدة من اكبر وأهم المركبات العضوية المستخدمة في الصناعات الكيميائية في العالم **[03]**.

إن معظم الأصباغ تصنع لتكون مقاومة للبيئة مثل ضوء الشمس لذلك فإن وجودها في المياه يسبب مشكلة حيث يصبح من الصعب تحللها وإزالتها، إن إزالة مثل هذه المركبات من الأنظمة المائية يعد من المسائل الصعبة.

لذلك يعد الإمتزاز من أهم هذه التقنيات لكفاءته العالية في هذا المجال وبساطة التكنولوجيا المستخدمة لهذا الغرض مقارنة مع الطرق الأخرى، فضلا عن كلفته الاقتصادية الأقل، وقد اتجه العديد من الباحثين حديثاً إلى تطوير مواد مازه جديدة بالاستعانة ببعض المواد ذات المنشأ الطبيعي ولا تكاد تخلو أي صناعة في وقتنا الحاضر من وحدات معالجة مخلفات الحياة قبل طرحه إلى البيئة **[01]**.

ولكون منطقتنا تزخر بأعداد هائلة من النخيل، وتخلف سنويا كميات معتبرة من المواد الليجنوسيليلوزية (ندعوها مخلفات النخيل:وهي عبارة عن سعف وكرناف وعراجين وجذوع وليف)،فحرقها مضر بالبيئة، وتكدسه بالمزارع يشغل الأماكن المخصصة للزراعة، كما أنها تعد نفايات صلبة.

انطلاقا من هذا وبالمكافئة مع الأبحاث المتنوعة هنا وهناك على المواد الليجنوسيليلوزية، رأينا أن نخوض بحثنا هذا في غمار تشخيص وتثمين مخلفات النخيل (السعف). وسنتطرق في هذا البحث إلى ثلاثة فصول:

الفصل الأول: بحث توثيقي حول تلوث المياه، الأصباغ، نخيل التمر، الإدمصاص.

الفصل الثاني: دراسة تجريبية حول إدمصاص صبغة أزرق الميثيلين بواسطة مخلفات النخيل، وتشخيص الخصائص الفيزيائية والكيميائية

الفصل الثالث:عرض النتائج المتحصل عليها ومناقشتها.

# الفصل الأول(I):

## بحث توثيقي

## (Etude bibliographique)

## 1.I.تلوث المياه (La pollution de l'eau):

### 1.1.I.تعريف (Définition):

تلوث المياه هو أي تغير فيزيائي أو بيولوجي 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، حيث يقلل من قدراتها على أداء دورها الطبيعي ويجعلها ضارة عند الاستعمال، ويفقدها الكثير من قيمتها الاقتصادية **[04]**.

### 2.1.I.مصادر تلوث المياه (Les sources de la pollution):

هناك عدة مصادر لتلوث المياه بالاعتماد على أصل التلوث نذكرها:

- **المصدر الحضري(La source urbaine):**

يتم توليد (4/3) من مياه الصرف الصحي من طرف السكان في المناطق الحضرية. هذه النفايات السائلة هي خليط من مياه تحتوي على مياه الغسيل والتنظيف ومياه المخلفات الصناعية.

- **المصدر الصناعي (La source industrielle):**

وهو يمثل النفايات السائلة التي تم الحصول عليها أثناء استخراج ومعالجة المواد الخام في المنتجات الصناعية. حيث تأتي مياه الصرف بشكل رئيسي من المياه المستهلكة في العديد من عمليات التصنيع الرطبة.

كما يمكن أن يكون التلوث ناتجًا عن تسرب المنتجات السامة سيئة التخزين أو التسربات في الخزانات أو الحوادث أثناء نقل المواد الخطرة مما يؤدي إلى تركيز في الماء يمكن أن يصل بسهولة إلى 1 غ / لتر.

- **المصدر الزراعي (La source agricole):**

ويأتي التلوث من أصل زراعي أساسا من الاستخدام المكثف للأسمدة الكيميائية والمبيدات الحشرية التي تنتشر في التربة في مكان قريب أو لا لمجرى مائي. كما تتسبب الحيوانات في الملوثات العضوية وغير العضوية التي تغذى بها في نهاية المطاف الأنهار والمياه الجوفية حيث تشمل هذه الملوثات مشتقات النتروجين ومركبات الفسفور، وبالتالي تشجيع مصدر التلوث البكتريولوجي.

- **المصدر الطبيعي (La source naturelle):**

هذه الظاهرة لأي مياه في اتصال مع الغلاف الجوي لأنها تحتوي على ثاني أكسيد الكربون $CO_2$ والقابل للذوبان في الماء لتكوين حمض الكاربونيك $H_2CO_3$ ومن ثم فإن تركيز ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي يؤدي إلى تحمض الماء عند الاتصال. لذلك حتى قبل وجود المطر الحمضي كانت الأمطار الطبيعية حمضية قليلاً، وهذا ما يحدث دائمًا في المناطق المحمية مثل غابات الأمازون.

- **المصدر الميكروبيولوجي (Source microbiologique):**

يمكن للجودة الميكروبيولوجية للمياه أيضا أن تسبب مشاكل، كما يمكن أن تحدث حوادث أثناء سوء تطهير خطوط الأنابيب، مما يعطي مياه ميكروبيولوجية سيئة التي قد تكون عامل خطر يسبب العديد من الأمراض، وخاصة أمراض الجهاز الهضمي **[05]**.

### I.3.1. أنواع تلوث المياه (Type de pollution de l'eau):

في مجال المياه نجد أربعة أنواع من التلوث بالنضر إلى نوع الملوثات:

- **التلوث الفيزيائي (La pollution physique):**

ينتج عنه اضطراب أو تلوين أكثر أو أقل وضوحا. بسبب وجود المواد الصلبة المعلقة وأحيانا الغروانيه.

- **التلوث الكيميائي (La pollution chimique):**

ينتج هذا النوع من التلوث من وجود مواد كيميائية معينة في المياه بمعدلات يمكن أن تسبب تغيير نكهته أو لونه أو ظهور طبيعة سامة للماء. وكذلك التلوث الإشعاعي هو الأخطر بسبب سرعة انتشاره العالية في المياه.

- **التلوث البيولوجي (Pollution biologique):**

يتجلى من خلال وجود أنواع معينة من الكائنات الحية الدقيقة القادرة على الانتشار في الماء.

- **التلوث الحراري (La pollution thermique):**

ناجم عن الزيادة المفرطة في درجة حرارة المياه نتيجة لتصريف مياه دوائر التبريد للمؤسسات الصناعية وخاصة محطات الطاقة **[06]**.

### I.4.1. عواقب أو نتائج التلوث المائي (Conséquences de la pollution):

يمكن تصنيف عواقب تلوث المياه إلى أربعة فئات رئيسية: صحية، بيئية، زراعية، صناعية.

- **العواقب الصحية (Conséquences sanitaires):**

العواقب الصحية هي تلك التي يجب مراعاتها كأولوية. تكون مرتبطة باستهلاك المنتجات الغذائية الملوثة بالمياه أو بتناول المياه نفسها والأسماك وما إلى ذلك، وأيضا بمجرد اتصال مع البيئة المائية.

- **العواقب الزراعية (Conséquences agricoles):**

تستخدم المياه بشكل واسع في عملية الري بشكلها الخام (غير المعالج)، فغالبا ما تحتوي هذه المياه على مواد سامة ومعادن ثقيلة تكون مصدر لتلوث التربة حيث أن التربة والنباتات والمحاصيل الزراعية حساسة لجودة المياه.

- **العواقب البيئية (Conséquences écologiques):**

تظهر هذه العواقب من خلال تدهور النظام البيئي، وظهور نتائج بيئية سيئة تتمثل في التقليل من الاستغلال الأمثل لإمكانيات البيئة (الصيد، تربية الأحياء المائية، السياحة، الخ ).

- **العواقب الصناعية (Conséquences industrielles):**

تعتبر الصناعة المستهلك الكبير للمياه فهي تأخذ على سبيل المثال 1\3 من المياه لإنتاج 1 كغ من الألمنيوم حيث تكون جودة المياه المطلوبة في الصناعات عالية جدا سواء كيميائيا (للحد من التمعدن والتآكل) وبيولوجيا (مشكلة الوقود الحيوي، أي تلوث الأنابيب بواسطة الكائنات الحية). وبالتالي يمكن إيقاف أو تأخير التنمية الصناعية عن طريق التلوث **[07]**.

## 2.I. الأصباغ (Les colorants):

### 1.2.I. نبذة تاريخية حول الأصباغ (Historique des colorants):

لقد تم تطبيق الأصباغ في جميع مجالات حياتنا اليومية تقريباً من أجل طلاء وصباغة الورق والجلد والملابس، وما إلى ذلك. حتى منتصف القرن التاسع عشر، كانت الأصباغ المطبقة ذات أصل طبيعي. تم استخدام أصباغ غير عضوية مثل أكسيد المنجنيز والهيماتيت والحبر.

بالإضافة إلى ذلك، تم تطبيق الأصباغ العضوية الطبيعية، وخاصة في صناعة النسيج. هذه الأصباغ هي جميع المركبات العطرية التي تأتي أساسا من النباتات، مثل (اليزارين والنيلي). ولدت صناعة الأصباغ الاصطناعية في عام 1856 عندما كان الكيميائي الإنجليزي "وليام هنري بيركين"، في محاولة لتجميع الكينيين الاصطناعي لعلاج الملاريا، حصل على أول صبغ اصطناعي يدعى "البنفسجي" (الأنيلين، الصبغة الأساسية). قام براك ببراءة اختراعه وقام بتأسيس خط إنتاج، سيتبعه الآخرون قريباً. تم تحفيز هذه العملية من خلال اكتشاف الهيكل الجزيئي للبنزين في عام 1865 من قبل "Kekulé". ونتيجة لذلك، في بداية القرن العشرين، كانت الأصباغ الاصطناعية تقريبًا تحل محل الأصباغ الطبيعية تمامًا **[08]**.

### 2.2.I. تعريف الأصباغ (Définition de colorants):

هي عبارة عن منتج قادر على صبغ مادة ما، لديها مجموعات تعطيها لونا يسمى "chromophores" والمجموعات التي تسمح بتثبيتها تدعى auxochromes حيث تتميز الأصباغ بقدرتها على امتصاص الاشعاع الضوئي في الطيف المرئي من 380 إلى 750 **[09]**.

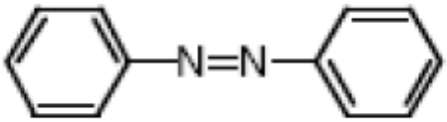
### 3.2.I. تصنيف الأصباغ (Classification des colorants):

يمكن أن تكون الأصباغ غير عضوية أو عضوية، من أصل طبيعي أو اصطناعي. حيث يمكن تصنيف الأصباغ وفقا لتركيبها الكيميائي، أو وفقا لمجال تطبيقها.

#### 1.3.2.I. التصنيف الكيميائي (Classification chimique):

**أ. أصباغ لأزو (AZO):**

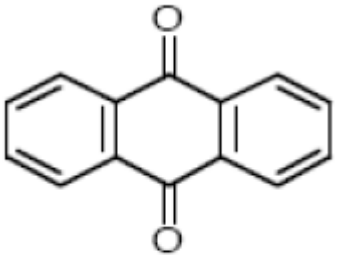
تتميز الأصباغ "azoïques" بالمجموعة الوظيفية (-N = N-) حيث تجمع بين مجموعتينA وB ألكيل أو أريل متطابقة أو غير متطابقة azoïque متماثلة وغير متماثلة، وتأخذ الصيغة التالية:



**الشكل (1.I):** الصيغة الكيميائية لأصباغ لأزو.

**ب. أصباغ أنثراكينون (Anthraquinone):**

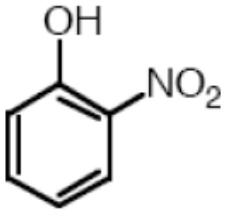
هي مشتقات 10،9 - أنثراكينون. يشكل أنثراكينون كروموجين مهم جدا، يؤدي إلى الأصباغ عن طريق إدخال جذور الأكسوكروم $NH_2,NR_2,OH$، صيغتها من الشكل **[10]**.



**الشكل (I .2):** الصيغة الكيميائية لأصباغ أنتراكنيون.

**ج. أصباغ منترنه ونيتروزية (Les colorant nitrées et nitrosés):**

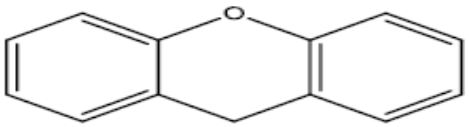
هذه الأصباغ تشكل فئة محدودة العدد وقديمة نسبيا كما لا تزال تستخدم بسبب رطوبتها المعتدلة جدا المرتبطة ببساطة تركيبها الجزيئي. تحتوي هذه الأصباغ على وجود جزيء واحد أو أكثر من مجموعات النيترو (NO-)، في حين تتميز أصباغ النيترو بوجود مجموعة واحدة أو أكثر من مجموعات النيترو ($NO_2$) **[11]**.



**الشكل (3.I):** الصيغة الكيميائية لأصباغ منترنة والنيتروزية.

**د. أصباغ الزانثين (Xanthène):**

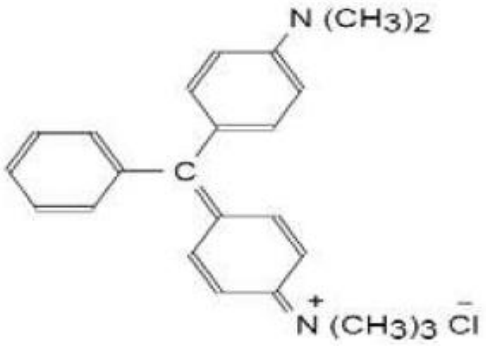
الممثل الرئيسي لهذه العائلة من الأصباغ هو فلوريسئين، يتم استخدام القليل منها كصباغ، لديها القدرة على تحديد الحوادث البحرية أو تعقب الأنهار الجوفية الراسخة.



**الشكل (4.I):** الصيغة الكيميائية لأصباغ الزانثين.

**ه. أصباغ ثلاثي فينيل ميثان (Triphenylmethanes):**

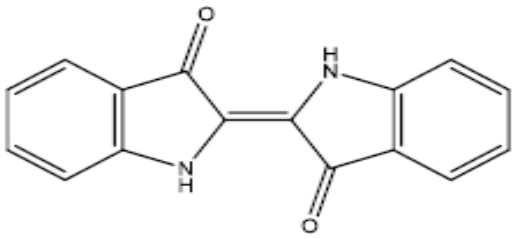
ثلاثي فينيل ميثان هي مشتقات الميثان حيث تستبدل ذرات الهيدروجين بمجموعات فينيل بديلة، واحدة منها على الأقل تحمل ذرة أكسجين أو نيتروجين في ما يخص كربون الميثان Triphenylmethane ونظائرها هي الهيدروكربونات الأساسية التي تستمد منها مجموعة متنوعة من الأصباغ.




**الشكل (I .5):** الصيغة الكيميائية لأصباغ ثلاثي فينيل ميثان.

**و. الأصباغ النيلية (Bindogoydes):**

الممثل الرئيسي للأصباغ النيلية هو النيلي نفسه. تستخدم الأصباغ النيلية على نطاق واسع في صناعة الغزل والنسيج، في صناعة المستحضرات الصيدلانية كمضافات، في الحلويات، وكذلك في التشخيص الطبي. ويوضح الشكل التالي جزيء الصبغ النيلي **[12]**.



**الشكل (I .6):** الصيغة الكيميائية للأصباغ النيلية.

### I.2.3.2. تصنيف الأصباغ حسب مجال الاستعمال (Classification selon application):

- **الأصباغ الحمضية (Les colorants acides):**

السلفونات أو الكربوكسيلات، تسمى هكذا لأنها تسمح بصبغ الألياف الحيوانية (الصوف والحرير) الحمضية قليلا. صبغة حمض السلفونيك من المجموعات الصبغية والامينية للألياف النسيجية **[13]** .

- **الأصباغ الأساسية أو الكاتيونية (Les colorants basiques):**

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

- **الأصباغ المباشرة (Les colorants directs):**

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

- **الأصباغ المرسخة (Les colorants à mordants):**

وهي لا تصبغ الألياف النباتية والحيوانية مباشرة، ولكنها تحتاج إلى مرسخ فإذا كان الصباغ حمضي، فإن المرسخ يجب أن يكون قاعديا، وإذا كان الصباغ قاعديا فالمرسخ يجب أن يكون حمضي **[14]**.

### I.2.4.2. سمية الأصباغ (Toxicité des colorants):

- **تأثير السمية على صحة الإنسان:**

أظهرت الدراسات الحديثة آثار سمية الأصباغ على صحة الإنسان حيث أن الأصباغ الأمينية غالبا ما تكون قادرة على إحداث تهيج والتهاب في الجلد، كما لوحظت آثار مشابهة للإكزيما والقرحة على عمال في مصنع صبغة ثلاثي فينيل ميثان ولوحظ أيضا أمراض الحساسية والربو والتهاب الجلد أحيانا اكزيمائي خاصة مع مختلف الأصباغ الأمنية، أزو، أنثراكينون، ومع بعض مجموعات النفتالين.

تودي الأصباغ الاصطناعية المعتمدة على الأمين إلى مخاطر السرطنة المختلفة والأورام الحميدة والخبيثة.

- **تأثير السمية على البيئة المائية:**

هناك عدد من الأصباغ سامة على البيئة المائية مما تتسبب في تدمير مباشر للمجتمعات المائية بتركيزات اكبر من 1مغ/ ل، أيضا لها تأثير بطيء على النشاط الحيوي للطحالب.

كما تؤثر أيضا في تأخير نشاط التمثيل الضوئي بفضل نفايات مصانع النسيج (الأصباغ ) الملقاة في مياه الأنهار.

- **تأثير السمية على الأسماك:**

يعتبر السمك نموذجا جيدا لاختبار السمية لأنه مؤشر جيد لظروف المياه العامة، أيضا لأنه مصدر رئيسي للتغذية بالنسبة للبشر **[15]**.

**5.2.I.سمية ازرق الميثيلين (Toxicité du bleu de méthylène):**

قد أظهرت بيانات تحليل السمية لصبغة ازرق المثلين منذ سنوات عديدة حتى الآن إلى عدم وجود خطر يتعلق بصحة الإنسان في استعمال هذا المنتج كدواء، حيث يجب أن لا تتجاوز الجرعة الكلية 7مغ/ كغ, في حالة الزيادة يمكن أن يسبب الم في الصدر, ضيق التنفس، القلق، الارتعاش، ارتفاع ضغط الدم.

أزرق الميثيلين ليس خطير للغاية لكن له تأثير ضار على الكائنات الحية والماء.

يسبب التعرض الخارجي لصبغة ازرق المثلين إلى تهيج الجلد وضرر دائم للعيون، أما في حالة الاستنشاق يصبح التنفس سريع أو من الصعب التنفس وكذلك زيادة في معدل ضربات القلب، أما في حالة الابتلاع سيحدث تهيج للجهاز الهضمي، الغثيان والتعرق الغزير، الارتباك الذهني، الزرقة، ونخر الأنسجة البشرية **[16]**.

**6.2.I. تقنيات المعالجة (Techniques des traitement):**

يتم تحرير كميات كبيرة من الأصباغ في البيئة وبالنظر إلى سميتها المثبتة في المياه أصبح من الضروري الحد من هذه الأصباغ وإزالتها.

قد أظهرت الأبحاث العديد من طرق المعالجة الفيزيوكيميائية للمياه نذكر: (الإدمصاص، الفصل بالأغشية، التخثر والتكتل). كما نذكر الطرق الكيميائية: (التبادل الأيوني، الأكسدة بواسطة الأكسجين والأوزون) والطرق البيولوجية: (المعالجات الهوائية واللاهوائية) **[17]** .

## 3.I.نخيل التمر:

### 1.3.I.تمهيد:

شجرة النخيل هي شجرة الحياة في المناطق الصحراوية هي من أقدم الأشجار التي عرفها الإنسان وعمل على زراعتها منذ أقدم العصور، وقد كرمت الديانات السماوية شجرة النخيل واهتمت بزراعتها ورعايتها، كما ذكر القرآن الكريم النخيل و التمر في سبعة عشر سورة كما ورد ذكرها في كثير من الأحاديث النبوية ومأثورات العرب وأشعارهم.

أدخل العرب زراعة النخيل إلى الأندلس في القرنين السابع و الثامن ميلادي، وأدخلت النخلة منذ زمن بعيد إلى المكسيك، و أما في أمريكا الشمالية والجنوبية فقد دخلتها زراعة النخيل في نهاية القرن الثامن عشر ميلادي، كما أدخلت إلى الولايات المتحدة الأمريكية عام 1967.

في الجزائر عرفت زراعة النخيل مند زمن بعيد حيث تدل الدراسات والأبحاث التي أجريت في صحرائنا أن منطقة الواحات كانت تعرف نشاطاً اقتصادياً ضخما تمثله شبكة تجارية متطورة بين مختلف القبائل والأسواق التجارية. فمنطقة "عين صالح" كانت تستقبل البضائع التجارية الوافدة من نهر "السنغال " وصحراء " منغولا" وصحراء " السند " بالهند حيث كانت التمور سلع تبادلية أساسية **[18]**.

### 2.3.I.تصنيف نخيل التمر:

الاسم العلمي لنخيل التمر هو فينكس داكتيليفيرا (Phoenix dactylifera) تنقسم إلى قسمين: الأول Phoenix يقصد بها عند الإغريق في عصور ما قبل التاريخ شجرة الفينيقيين، أما القسم الثاني dactylifera مشتق من كلمة dactylos التي تعني الأصابع. تضم العائلة النخلية (Arecaceae) حوال 240 جنسا وحوالي 4000 نوعا، تنتشر في المناطق المدارية وشبه المدارية، وهي شجرة مستديمة الخضرة، وحيدة الحلقة (Monocotyledonous) وحيدة الجنس ثنائية المسكن (dioecious)، أي أن الأزهار الذكرية تحمل على الشجرة والأنثوية تحمل على شجرة أخرى، مما يستدعي التدخل بعملية التلقيح للحصول على إنتاج ثمري جيد **[19]**.

### 3.3.I. مورفولوجيا نخيل التمر:

تتكون شجرة نخيل التمر من الأجزاء الآتية:

- **النظام الجذري:**

من المعروف أن جذور النباتات تنقسم إلى جذور وتدية وجذور عرضية الأولى تنشأ من الجذير وتتميز بمحور رئيسي يعرف بالجذر الابتدائي تتفرع منه جذور جانبية أو ثانوية وجذيرات، أما الثانية وهي الجذور العرضية فتنشأ من قاعدة الساق الجانبية في النخيل البذري حديث التكوين كما تنشأ من الجذع في النخيل الفتي

والبالغ يتصف النظام الجذري للنخيل بالجذر الحزمي إذ لا يتشعب إلا قليلا مكونا الجذير الثانوي البصلة وتكون ضخمة وجزء منها يظهر فوق التربة **[20]**.

- **النظام الخضري:**

✓ **الجذع (Stipe):**

يتميز ساق أو جذع نخيل التمر بأنه غير متفرع، فهو يسمى (Stipe). هذا النوع من الساق يكون أسطواني بسيط، ذو لون بني ومتخشب. ارتفاعه وسرعة نموه يتغيران حسب الصنف، العمر ووزن الفسائل حيث يتم استعمالها خلال الغرس، يغطى الجذع بقواعد الأوراق (السعف) المسماة محليا " كرناف " التي هي نفسها جزء لا يتجزأ من الألياف (Fibrillum) المتكونة من الزوائد لقواعد السعف إجماليا بالجذع النسيج الإنشائي النهائي (Phyllophore) حيث النشاط النباتي يكون غير محدود خلال حياة النبات. طول وارتفاع الساق يمكن أن يصل إلى 20 متر، لا يزيد عرضا فيحافظ على قطر واحد طيلة حياة الشجرة **[21]**.

✓ **السعف ( الأوراق ):**

السعف مفردها السعفة هي عبارة عن ورقة مركبة ريشية كبيرة يتفاوت طولها في الشجرة البالغة من(2.20m) – (6m)، ومعدل طول السعفة نحو(4m). من الملاحظ أن السعف يترتب على رأس النخلة بصفوف أسية تميل يمينا أو يسارا يبلغ عددها (13) صفا، بالذكر أن ترتيب صفوف السعف على جذع النخلة يأخذ ثلاثة اتجاهات حسب انحدار الخطوط المعينة في:

- الاتجاه أو الخط الرأسي
- الاتجاه أو الخط إلى اليمين
- الاتجاه أو الخط إلى اليسار

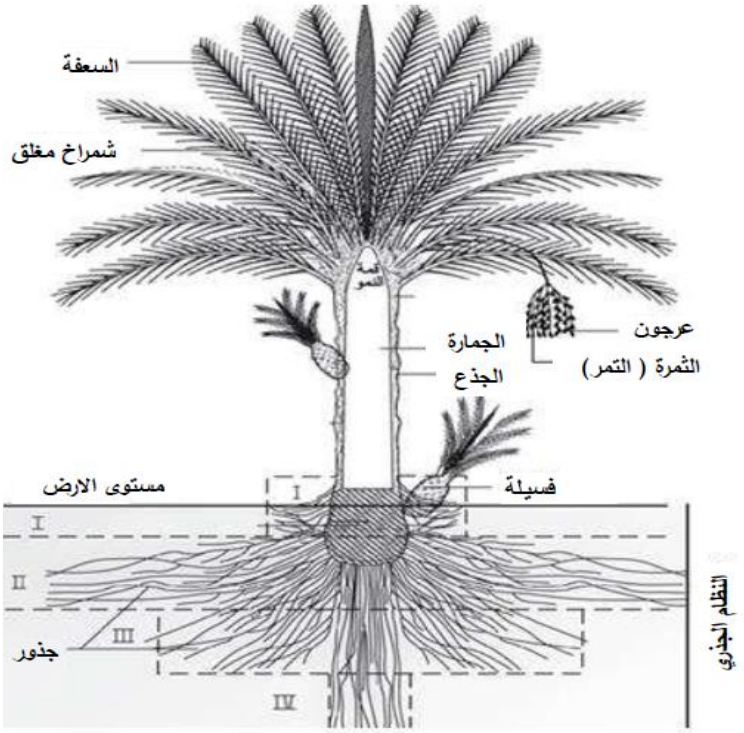
ويلاحظ أن اتجاهات ترتيب السعف تختلف باختلاف الصنف. تتكون السعفة الواحدة من الأجزاء التالية كما هي موضحة:

**1**- نصل السعفة ويمثل الجزء العلوي من السعفة، ويتكون من:

- منطقة الخوص
- منطقة الأشواك
- العرق الوسطي أو الجريدة

**2-** السويق أو عنق السعفة، ويتكون من:

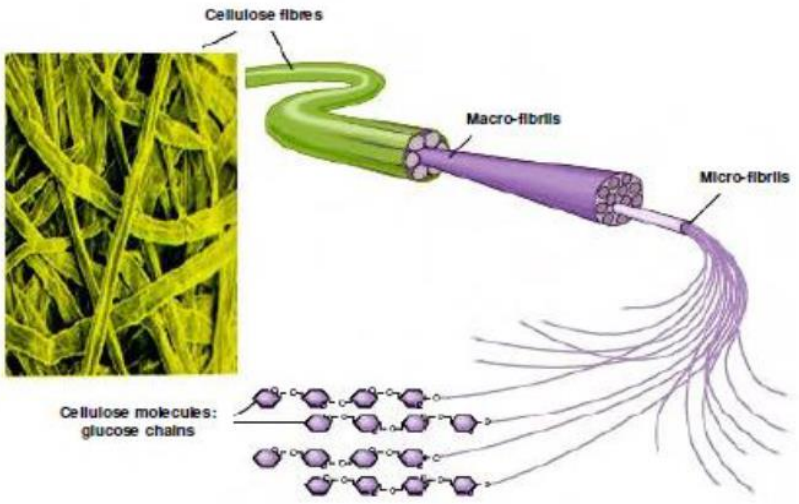
- قاعدة السعفة (الكربة أو الكرنافة)
- الغمد الليفي **[20]**.



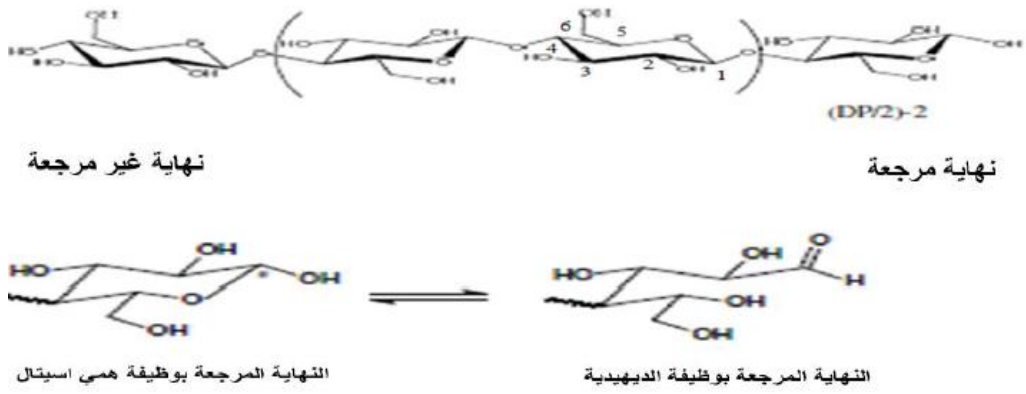

**الشكل (I-7):** رسم تخطيطي لشجرة نخلة التمر (Phoenix dactylifera).

### I.4.3.مكونات مخلفات النخيل:

***السيليلوز:**هو إحدى أوجه متعدد السكاكر (Polysaccharides) ومكون أساسي للجدار الخلوي للنبات، كما أنه مركب بنيوي مما يجعله حامي للخلية وتختلف نسبة السيليلوز في النبات حسب طبيعته، وتقدر عموما ما بين 30 – 50 بالمائة، غير أنه يمكن أن تكون أكثر من ذلك كما في القطن.

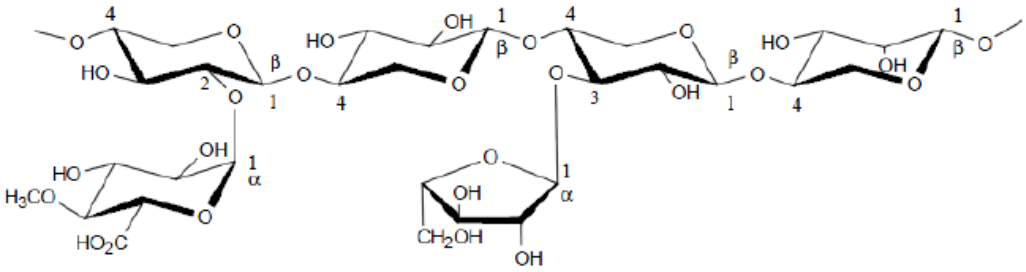



**الشكل (I-8):** رسم توضيحي للبنية العيانية للسيليلوز (Supramolecular Structure).



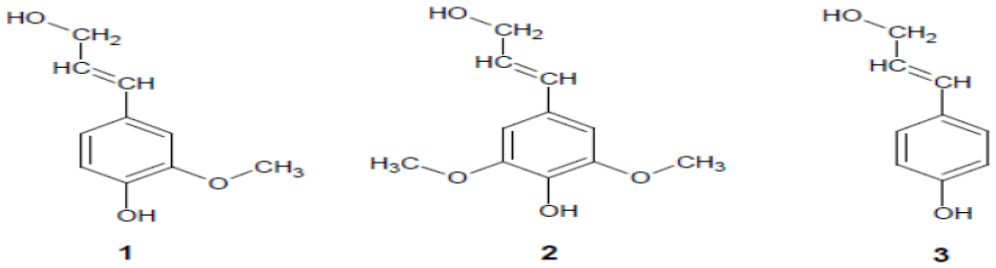

**الشكل (I-9):** رسم توضيحي للبنية الكيميائية للسليلوز.

***الهميسيليلوز:**هو عبارة عن بوليسكاريد يشكل من20 إلى40 بالمائة من الكتلة الحية (biomass)، وهو عبارة عن بوليمر متفرع هيكله مشكل من مونومير سداسي الحلقة ($C_6$:Hexosanes) مثل (mann,galactan) و/أو أخر متفرع عنه خماسي الحلقة ($C_5$:Pentosans) مثل (Araban,Xylan) عند تحليله كيميائيا نجده مقارب للسيليلوز لكن وحدة بناءه السداسية تعد اقل استقرار مقارنة بمثيلتها الغليكوز في هذا الأخير، ويتسم الهميسيليلوز ببنية لا بلورية عموما ونسبيا ذو استقرار ترموديناميكي ضعيف وسهل التحلل وفق تفاعل الحلمهة، كما أن درجة بلمرته (DP) اقل من مثيلتها في السيليلوز وتتراوح عادة بين 50 إلى 300.



**الشكل (I-10):** بعض الوحدات البنائية للهميسيليلوز.

***اللجنين:** هو ثالث المكونات الأساسية للمواد اللجنوسيليلوزية، والتي ليست من الكربوهيدرات وهو ليفي يساعد النبات في الحماية الميكانيكية (متانة الشد)، نجده دوما في شراكة مع الهميسليلوز ليس التحام فيزيائي فحسب بل حتى برابطة تكافئيه، يتشكل عموما من ثلاث وحدات بنائية (primary precursors) هي trans-Sinapyl, trans-p-Coumaryl alcohol, trans-Coniferyl alcohols) موضحة في الشكل (I -11) **[22].**




**الشكل (I-11)**: الوحدات البنائية للجنين.

## 4.I. الإدمصاص (L'adsorption):

### 1.4.I.تعريف الإدمصاص (Définition de l'adsorption):

الإدمصاص هو عملية نقل المواد من الطور الممتز (adsorbate) إلى الطور الماز (adsorbant). يمكن أن يؤدي ذلك إلى تعديل خصائص السطح الماز، وهذا يعني وجود قوى على سطح المادة المازه والتي تؤدي إلى تفاعل بين المادة الممتزة والمادة المازه **[23]**.

### 2.4.I. أنواع الإدمصاص (Types d'adsorption):

***الإدمصاص الفيزيائي (Adsorption physique):**

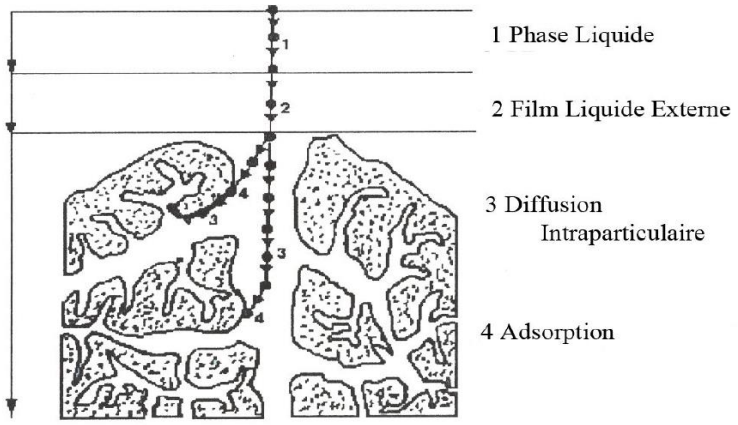
هي عملية تتميز بقوة التصاق صغيرة نسبيا (قوة فاندرفالز) لجزيئات المادة الممتزة بالسطح الماز، وهي أيضًا عملية عكسية وسريعة لا يقترن بها أي تعديل للجزيء الماز، وهو يحدث في درجات حرارة منخفضة وفي حدود طاقات (10 Kcal / mole) على الأكثر**[24]**، ومع ذلك يفضل MATSONMARK استخدام مصطلح الإمتزاز غير المحدد الذي يرجع إلى قوات فاندرفالز (الجاذبية).

***الإدمصاص الكيميائي (Adsorption chimique):**

ينتج الإدمصاص الكيميائي عن تكوين رابطة كيميائية بين المادة الممتزة والمادة المازه.وهذه الرابطة إما أن تكون تساهمية أو أيونية، يتميز هذا النوع بطاقات التصاق كبيرة تصل إلى (100 Kcal / mole)، هذا النوع يحدث في درجات حرارة عالية **[25]**. ويفضل MATSON وآخرون استخدام مصطلح الامتزاز المحدد الذي ينتج عن وجود مجموعات وظيفية للأكسجين التي تكمن في محيط الشبكة البلورية بأكملها. وهذا التفاعل يحدث بين مختلف الجزيئات العضوية وسطح المادة المازه التي يمكن أن تؤدي إلى تشكيل معقد **[26]**.

### 3.4.I. وصف آلية الإدمصاص (Description du mecanisme d'adsorption):

الإمتزاز يحدث بشكل رئيسي في أربع مراحل، يمثل الشكل **(I-12)** المواد الممتزة مع المناطق المختلفة التي يمكن العثور عليها للجزيئات العضوية أو غير العضوية التي من المحتمل أن تتفاعل مع المادة المازه.




**الشكل (I-12):** مناطق وجود المادة الممتزة أثناء الإمتزاز على المواد المازه.

قبل عملية الإمتزاز تمر المادة الممتزة عبر عدة مراحل:

1) - انتشار المادة الممتزة من الطور السائل الخارجي إلى المنطقة القريبة من سطح المادة المازه.

2) - انتشار خارجي للحبيبات من المواد (انتقال المادة الممتزة من خلال شريط السائل نحوى سطح الحبيبات).

3) – انتقال داخلي للحبيبات من المواد (انتقال المادة داخل البنية المسامية للسطح الخارجي للحبيبات نحوى المواقع النشطة).

4) – تفاعل الإمتزاز في اتصال مع المواقع النشطة، مرة واحدة في المحلول، والجزي يعتبر غير متحرك **[27]**.

### I.4.4.العوامل المؤثرة على الإدمصاص (Facteurs influençant d'adsorption):

#### I.4.4.1.مساحة السطح (Surface spécifique):

مساحة سطح المادة المازه تتناسب طرديا مع الإمتزاز وذلك اعتماد على حركية الإمتزاز، حيث أن السطح الخارجي للجسيمات أمر أساسي بالنسبة للمادة المازه، ومع ذلك هذه المساحة السطحية الخارجية لا تمثل سوى جزء صغير من المساحة الكلية المتاحة للإمتزاز، حيث يمكن زيادة هذا المساحة وذلك بطحن الكتلة الصلبة التي ستتضاعف مساماتها.

#### I.4.4.2.الرقم الهيدروجيني (pH):

إن الأس الهيدروجيني للمحلول له تأثير على كل من المادة الممتزة والمادة المازه (المجموعات الوظيفية). خاصة للمحاليل التي ليست في أشكالها المتأينة عند الأس الهيدروجيني الذي تمت دراسته، في أغلب

الأحيان يتم الحصول على أفضل النتائج عند أدنى درجة حموضة، هذه الخاصية تنطبق خاصة على إدمصاص المواد الحمضية.

### I.3.4.4.درجة الحرارة (Température):

الإمتزاز هو ظاهرة ماصة أو ناشرة للحرارة وذلك على حسب المواد الممتزة وطبيعة الجزيئات الممتزة، ودرجة الحرارة هي التي تحدد طبيعة الإمتزاز، فقد أكد العديد من العلماء أن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى انخفاض في إمتزاز المواد العضوية وذلك راجع إلى البنية المعقدة **[28]**.

### I.5.4. حركية الإدمصاص (Cinétique d'adsorption):

### I.1.5.4. نموذج الرتبة الأولى الوهمية (Modèle du pseudo premier ordre):

التعبير الحركي للرتبة الأولى الوهمية دائما ما يتم الاستشهاد به، من نموذج (لنجمير، 1898):

$$dq_t/dt=K_1.(q_{er}-q_t).....(1.I)$$

حيث:

$K_1$: ثابت الرتبة الأولى الوهمية ($min^{-1}$).

t: زمن الإمتزاز (min).

$q_t$: كمية المادة الممتزة عند اللحظة t ( mg/g).

$q_{er}$: كمية مادة ممتزة مرجعية (mg/g).

تكامل المعادلة السابقة يعطي:

$$Ln(q_{er}-q_t)=Ln(q_e)-K_1.t..... (2.I)$$

### I.2.5.4.نموذج الرتبة الثانية الوهمية (Modèle du pseudo deuxième ordre):

التعبير الحركي لنموذج الرتبة الثانية الوهمية موضح في المعادلة التالية:

$$dq_t/dt=K_2.(q_e-q_t)^2.....(3.I)$$

باعتبار:

$k_2$: ثابت الرتبة الثانية الوهمية (g/mg.min).

يمكن أن يؤدي تكامل المعادلة السابقة إلى إعطاء المعادلة التالية **[29]**:

$$t/q_t=1/K_2q_e^2+t/q_e\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(4.I)$$

### I.3.5.4.نموذج الانتشار داخل الجسيمات (Modèle de diffusion intra-particulaire):

الإمتزاز عادة ما يكون مزيجا من الانتشار السطحي والمسامي، وتعتمد حركية إمتزاز الجزيء من قبل المادة المازه على عدة مراحل:

- يجب أن ينتشر الجزيء في الطور السائل إلى سطح المادة الممتزة التي تعرف بالنقل الخارجي.

- نقل المادة الممتزة من السطح إلى داخل المواقع عن طريق الانتشار الداخلي.

- الإمتزاز على المواقع النشطة من الممتزات إلى السطح الداخلي للمسام.

ويعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$q_t=K_i.t^{1/2}+I\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(5.I)$$

حيث:

$K_i$: ثابت الانتشار داخل الجسيمات ($mg/g.min^{1/2}$).

I: ثابت (mg/ g).

### I.4.5.4.نموذج إيلوفيش (Modèle d'ELOVICH):

وهو نموذج يستخدم على نطاق واسع لوصف الإمتزاز الكيميائي للجزيئات المازه على أسطح الممتزات الغير المتجانسة، والتعبير الحركي لنموذج إيلوفيش يعطى بالعلاقة التالية:

$$dq_t/dt=g_e.\exp(-r.q_t).....(6.I)$$

التعبير المبسط لهذا النموذج يكتب على الشكل التالي:

$$q_t=1/r\ Ln(g_e.r)+1/r\ Ln(t)..(7.I)$$

حيث:

$g_e$: سرعة الإمتزاز الأولي (mg / g.min).

r: ثابت الإمتزاز (g/mg).

يتم تقدير الثوابت الحركية $g_e$ و r من المنحدر وتقاطع الخط الذي يعطي $q_t$ كدالة لـ ln(t) **[30]**.

### 6.4.I.إيزوتارم الإدمصاص (Isotherme d'adsorption):

يمكن وصف عملية الإمتزاز باستخدام إيزوتارم الإمتزاز، لهذا فإن الإيزوتارم هو منحنى يمثل العلاقة بين كمية المادة الممتزة وتركيز المادة في المحلول عند التوازن، يتم الحصول على هذا المنحنى من نتائج الاختبارات العملية التي أجريت في درجة حرارة ثابتة،يتم حساب كمية المادة الممتزة باستخدام المعادلة التالية **[31]**:

$$q_e=(C_0-C_e).V/m\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(8.I)$$

حيث:

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

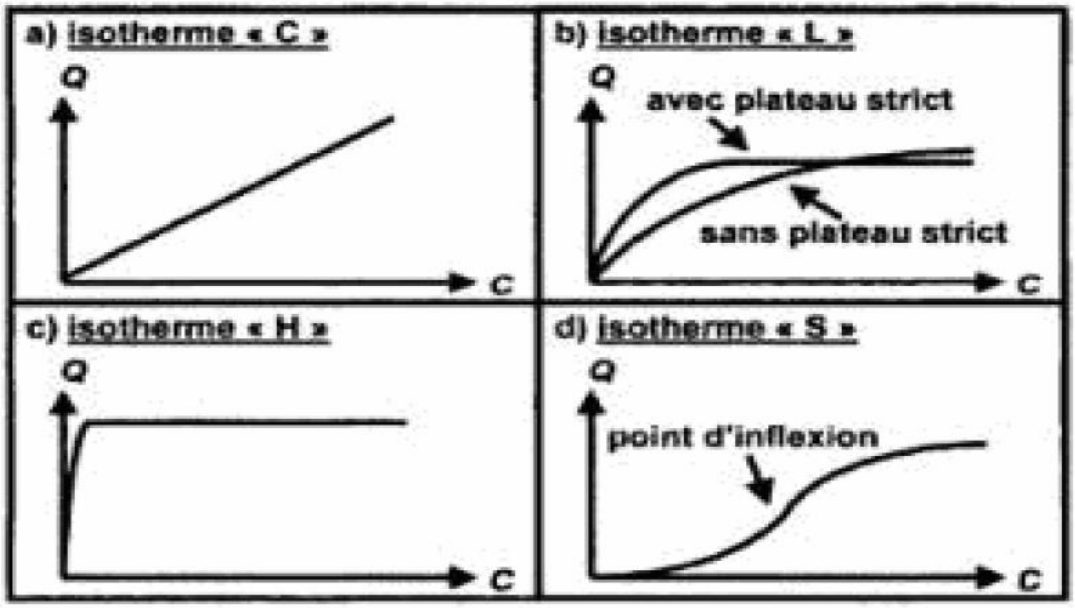
Ce: تركيز المادة الممتزة في المحلول عند التوازن (mg /L).

qe: كمية المادة الممتزة (mg/g).

m: كتلة المادة المازه (g).

V: حجم المحلول (L).

### I.7.4.تصنيفات إيزوتارم الإدمصاص (Classification des isotherme d'adsorption):




**الشكل(I-13):** التصنيفات الأربعة لإيزوتارم الإدمصاص.

**إيزوتارم النوع "C":**

المنحنى عبارة على خط مستقيم يمر عبر المبدأ، وهو يمثل النسبة بين تركيز المادة الممتزة على الطور الصلب والمتبقية في الطور السائل وهذه النسبة ثابتة مهما تغير التركيز، حيث يرمز لهذه النسبة ب $K_d$ أو ($L.kg^{-1}k_p$) وتدعى "معامل التوزيع " أو" معامل التقسيم "، غالبا ما يتم استخدام إيزوتارم النوع " C" كتقريب للواقع أثناء التعامل مع التراكيز المنخفضة.

**إيزوتارم النوع "L":**

وهو يمثل النسبة بين تركيز المادة الممتزة على الطور الصلب والتركيز المتبقي في المحلول،وهذه النسبة تتناقص مع زيادة التركيز، وتقعر المنحنى يشير إلى التشبع التدريجي للمادة المازه، عادة ما تكون هناك مجموعتان فرعيتان (مع أو دون هضبة من التشبع). ولكن غالباً ما يكون من الصعب تحديد المجموعة الفرعية التي ينتمي إليها إيزوتارم النوع "L" من البيانات التجريبية.

**إيزوتارم النوع "H":**

يمثل هذا المنحنى العلاقة القوية بين تركيز المادة الممتزة وكمية المادة الممتزة وهو يمثل حالة خاصة من النوع L، حيث أن مواقع الإمتزاز من طرف سطح المادة المازة في البداية تكون سريعة الإمتزاز وعند تشبع الجزيئات تثبت مهما زاد تركيز المادة الممتزة.

**إيزوتارم النوع "S":**

ينقسم هذا المنحنى إلى شقين الشق الأول يعبر عن بداية الإدمصاص فنجد أنه كلما زاد تركيز المادة الممتزة زادت كمية الإمتزاز وعند مرحلة التشبع الكلي لجزيئات المادة المازه ( نقطة الانعطاف )، يأتي الشق الثاني والذي تثبت فيه كمية الإمتزاز مهما زاد التركيز والذي يدل على أن نقص تركيز المحلول يؤثر على الإدمصاص بشكل كبير فكلما زاد تركيز المادة الممتزة زادت كمية الإدمصاص **[23]**.

### I.8.4.نماذج الإدمصاص (Modèle d'adsorption):

#### I.8.4.1.نموذج لنجمير (Modèle de LANGMUIR):

وهو النموذج الأكثر استخدامًا للتعليق على النتائج التي تم العثور عليها خلال إمتزاز المركبات العضوية في المحلول المائي والتي تمت في درجة حرارة ثابتة، حيث ترتبط الكمية الممتزة $q_e$ بالسعة العظمى من الإمتزاز $q_m$ عند تركيز التوازن $C_e$ للمحلول وعند ثابت تقارب K وهذا النموذج يوضح في المعادلة التالية:

$$q_e/q_m=K_L.C_e/(1+K.C_e)\text{.....(9.I)}$$

$K_L$: ثابت LANGMUIR (L/mg).

$q_m$:السعة العظمى للإمتزاز($mg.g^{-1}$).

التحويل الخطي لهذا النموذج له معادلة من الشكل:

$$1/q_e=1/q_m+1/K_L.q_m.C_e\text{.....(10.I)}$$

يتم تحديد معلمات الامتزاز$q_m$: و $K_L$ من المعادلة الخطية لإيزوتارم هذا النموذج **[32]**.

#### I.8.4.2.نموذج فروندليش (Modèle de FREUNDLICH):

يحدد هذا النموذج العلاقة بين كمية المادة الممتزة والكمية المتبقية في الطور السائل، وتعتمد هذه المعادلة على التوزيع الأسي لطاقات مواقع الإمتزاز، ويعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$X/M=K_F.C_e^{1/n_F}\text{.....(11.I)}$$

باعتبار:

X: كمية المادة الممتزّة (mg أو mmol).

M: كتلة الممتزات (g).

X / M: مقدار النقاوة الممتزّة لكل وحدة كتلة من الممتز (mg / g).

Ce: التركز المتبقي للمادة عند التوازن (mg /L أوmmol/L).

$K_F$,$n_F$: ثوابت FREUNDLICH.

خطية هذه المعادلة تعطى كالآتي:

$$Log\ q_e = Log\ K_F + 1/n_F\ Log C_e \quad \text{.....(12.I)}$$

وعموما هذا النموذج يتوافق مع الإمتزاز في المحاليل المخففة كما هو الحال للمبيدات في الماء وأيضا فهو متعدد الطبقات مقارنة مع نموذج لنجمير **[17]**.

### 3.8.4.I.نموذج تمكن (Modèle de TEMKIN):

يوضح هذا النموذج تأثير درجة الحرارة على الإمتزاز بشكل خطي فهو ينخفض خطيا مع زيادة السطح الممتز ويعبر عنه بـ :**[33]**

$$q_e = B\ Ln(A\ .C_e) \quad \text{.....(13.I)}$$

خطي في الشكل:

$$q_e = B\ Ln\ A + B\ Ln\ C_e \quad \text{.....(14.I)}$$

$$B = RT/b_T \quad \text{.....(15.I)}$$

حيث:

B: ثابت تمكن المرتبط بحرارة الإمتزاز (J / mol).

A: ثابت إيزوتارم تمكن (L/ g ).

R: ثابت الغاز المثالي (J / mol. K).

T: درجة الحرارة (K).

$C_e$: التركيز عند التوازن (mg/L).

$b_T$: وظيفة حرارة الإمتزاز.

### 4.8.4.I.نموذج إيلوفيش (Modèle d'ELOVICH):

عادة ما تكون الأشكال غير الخطية والخطية لهذا النموذج كالآتي:

$$q_e/q_m = \theta = K_e.C_e.\exp(-q_e/q_m) \quad \text{.....(16.I)}$$

$$\text{Ln } q_e/C_e = \text{Ln}(K_e.q_m) - q_e/C_e \quad \text{.....(17.I)}$$

حيث:

$K_e$: ثابت ELOVICH ($L.mg^{-1}$).

$\theta$: زمن الاسترجاع (min).

عند رسم $\ln(qe/Ce)$ بدلالة qe نحصل على مستقيم، وهذا النموذج يطبق عند التراكيز المركزة **[29]**.

### 9.4.I.ترموديناميك الإدمصاص (Thermodynamique de l'adsorption):

تعكس الدراسة الديناميكية الحرارية جدوى وطبيعة تلقائية عملية الإمتزاز. وتشمل الدراسة الترموديناميكية الطاقة الحرة (**ΔG** )، والتغير في الأنطالبي (**ΔH**) والاختلاف في الأنتروبي (**ΔS**) والتي يمكن أن تكون مقدرة من ثوابت التوازن عند درجات حرارة مختلفة، ولتقدير الاختلاف في الطاقة الحرة للتفاعل يتم إعطاء الإمتزاز بواسطة:

$$\Delta G^0 = - RT.\text{Ln}K_c \quad \text{.....(18.I)}$$

حيث:

$\Delta G$: الاختلاف في الطاقة الحرة ($kJ.mol^{-1}$).

R: ثابت الغازات المثالية ($8.314\ J.\ mol^{-1}.K^{-1}$ ).

T: درجة الحرارة المطلقة (K).

Kc: ثابت التوزيع (L/g).

يمكن حساب قيم $\Delta H^0$ و $\Delta S^0$ من معادلة Van'tHoff على النحو التالي **[34]**:

$$LnK_c = - \Delta H/RT + \Delta S/R \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (19.I)$$

# الفصل الثاني (II):

## المواد والطرق

## (Matériels et méthods)

## 1.II.تمهيد:

في هذا الجزء التطبيقي سنقوم بدراسة تجريبية حول إدمصاص صبغة أزرق الميثيلين الموجودة في الماء بواسطة مخلفات نخيل التمر، وسنقوم باستعمال أوراق النخيل وبالتحديد السعف كمادة مازه في حالة طبيعية وفي حالة معالجة بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH).

## 2.II.تحضير المادة المازة (Préparation du matériau adsorbant):

### 1.2.II.أصل المادة (Origine du matériaux):

تتمتع الجزائر بثروة كبيرة من أشجار النخيل التي تنتج سنويا العديد من المخلفات المتجددة من بينها الجريد الذي سنقوم باستعماله في هذا العمل التطبيقي.

في هذه المرحلة يتم تجميع أوراق النخيل من الحقول الزراعية ومن ثمة سيتم استغلال الجزء المراد استعماله في عملية الإدمصاص (السعف) حسب المراحل الآتية:

**الصورة (1.II):** تبين أوراق النخيل.

يتم فصل السعف عن عمود الجريد ثم يغسل عدة مرات لإزالة الغبار والأتربة العالقة والأوساخ، بعد ذلك يجفف طبيعيا بواسطة حرارة الشمس يقطع إلى قطع صغيرة للاستعداد لمرحلة المعالجة الطبيعية.

**الصورة (2.II):** السعف بعد عملية الغسل والتقطيع.

### 2.2.II.مراحل المعالجة الطبيعية (Etapes de traitement naturelle):

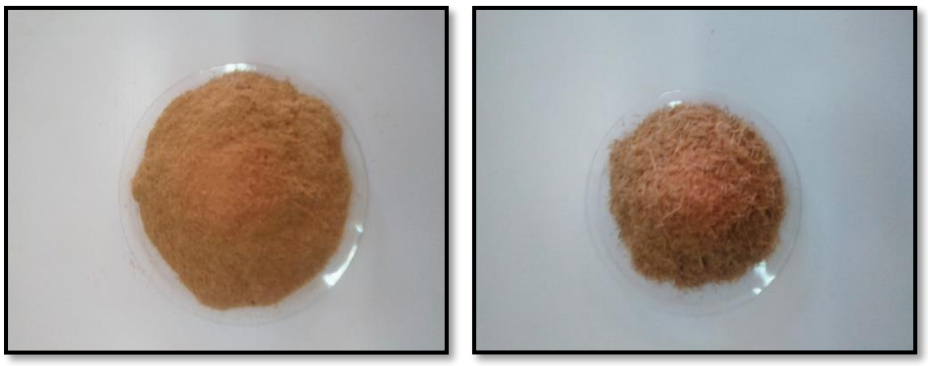
من أجل استعمال أوراق النخيل (السعف) في إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين لابد من إعداد عينات منه من أجل فهم آلية الإمتزاز حيث يتم تحضير عينات السعف حسب الخطوات التالية :

### 1.2.2.II.الطحن (Broyage):

بعد عملية الغسل الأولية للسعف وتقطيعه إلى قطع صغيرة يتم طحنه بواسطة آلة مخصصه للطحن من اجل الحصول على مادة متجانسة دقيقة.

### 2.2.1.II.الغربلة (Tamisage):

يتم غربلة المادة الناتجة المراد استخدامها في عملية الإمتزاز بواسطة غرابيل مختلفة الأبعاد من اجل الحصول على أدق النتائج حيث تحصلنا على النتائج التالية:



**الصورة(3.II):** المادة المازة بعد عملية الغربلة.

### II.3.2.2.الغسل (Lavage):

يتم غسل المادة بواسطة الماء المقطر حيث يتم تحريكها باستخدام رجاج مغناطيسي لمدة 15 دقيقة، تكرر هذه العملية عدة مرات حتى الحصول على ماء غسيل شفاف اللون وهذا من أجل القضاء على بقايا الطحن والعوالق المتبقية.

### II.4.2.2.التجفيف (Séchage):

تم تجفيف المادة في فرن وبدرجة حرارة 70 درجة مئوية لمدة زمنية محددة حتى ثبات وزنها من أجل تبخر الرطوبة، وبعدها يتم تخزين المادة في علب بلاستيكية محكمة الغلق إلى غاية استخدامها في تجربة الإدمصاص.

تقسم المادة المعالجة طبيعيا إلى جزئين: جزء يترك طبيعي وجزء نقوم بمعالجته كيميائيا بواسطة NaOH ونقوم بدراسة تجريبية حول قابلية المادة لإدمصاص صبغة أزرق الميثيلين في نفس زمن التلامس مع تغير المادة:الأولى طبيعية والثانية معالجة كيميائيا بـ NaOH. أما درجة الحرارة، التركيز، pH، فالدراسة تكون فقط على المادة المازة المعالجة كيميائيا بـ NaOH.

### II.3.2.3.مرحلة المعالجة الكيميائية (Traitement chimique):

نضع 1g من NaOH مع 125ml من الماء المقطر في بيشر سعته 500ml ونحرك إلى غاية تجانس المحلول، نضيف 5g من المادة المازة (السعف)، نقوم بتحريك المزيج بواسطة رجاج مغناطيسي لمدة 5 ساعات متواصلة.

بعد انتهاء المدة الزمنية المحددة نترك المزيج لمدة 10 دقائق ليشكل لنا بدوره طورين غير متجانسين، بعد ذلك نقوم بعملية فصل المزيج وغسل مادة السعف المعالجة كيميائيا عدة مرات حتى الحصول على ماء غسيل شفاف اللون ومعتدل درجة الحموضة pH، ثم نجفف هذه المادة بواسطة فرن درجة حرارته 70 درجة مئوية ونقوم بوزن المادة ونكرر هذه العملية عدة مرات حتى ثبات الوزن للتأكد من جفاف المادة وتبخر الرطوبة.

بعد الانتهاء تحفظ المادة في علبة بلاستيكية محكمة الإغلاق حتى زمن الاستعمال.

**الصورة (4.II):** توضح عملية المعالجة الكيميائية.

## 3.II.خصائص المادة (Caractérisation de matériaux):

### 1.3.II.طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR):

التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء (FTIR) هو تقنية تحليلية سريعة وبسيطة لتحديد وجود مجموعات وظيفية.يعتمد التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء (FTIR) على امتصاص الأشعة بواسطة المادة المراد تحليلها، حيث تسمح بالكشف عن الاهتزازات المميزة للروابط والوظائف الكيميائية الموجودة في المادة.

لقد قمنا في عملنا هذا باستخدام جهازFTIR Thermo iS5 الذي يتراوح عدده الموجي بين

.($4000\text{-}450 cm^{-1}$)

**صورة(5.II):** جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR Thermo iS5.

**pH.2.3.II:**

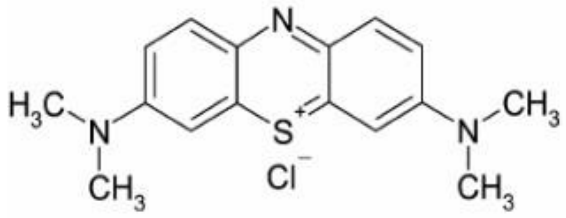
نقيس الأس الهيدروجيني بجهاز pH mètre. حيث نأخذ 1g من مادة السعف مع 35ml من الماء المقطر، تقلب المادة لمدة 16 ساعة في رجاج مغناطيسي ثم ترشح العينة ويقاس pH المحلول.

## 4.II.الصبغة المدروسة (Présentation de colorant):

صبغة أزرق الميثيلين هي صبغة كاتيونية تستخدم في العديد من التطبيقات، قابلة للذوبان في الماء وقليلة الذوبان في الكحول.

لقد اخترنا العمل مع صبغة أزرق الميثيلين في هذه الدراسة بسبب إمتزازها المعروف على المواد الصلبة، ولأنها تدخل في العديد من التطبيقات وتعتبر من الملوثات العضوية.

**الجدول (1.II):** الخصائص الكيميائية-الفيزيائية الرئيسية لصبغة أزرق الميثيلين **[17]**.

| | |
|---|---|
| الاسم | أزرق المثيلين(BM) |
| العائلة | الأصباغ الأساسية |
| الصيغة الإجمالية | $C_{16}H_{18}N_3SCl$ |
| الاسم الكيميائي | phenazathioni (odimethylamin)-bis -3,7um |
| الكتلة المولية **(g/mol)** | 320 |
| الابعاد **(A°)** | 15 (القطر) |
| $\lambda max$ | 665nm |
| الهيكل |  |

## 5.II.تحضير المحاليل(Préparation des solutions):

في هذا البحث قمنا بتحضير محلول رئيسي بتركيز 500 مغ/ ل ومن خلاله قمنا بتحضير محاليل مخففة .

## 6.II.اختبارات إمتزاز الصبغة (Essais d'adsorption du colorant):

من أجل اختبار إمتزاز الصبغة لابد من دراسة تأثير العوامل المختلفة مثل: زمن التلامس، درجة الحرارة،pH، التركيز الأولي لصبغة أزرق الميثيلين. يتم الحصول على كمية المادة الممتزة بالعلاقة التالية:

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

$q_e$: كمية المادة الممتزة: ( mg /g).

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

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

$V_{sol}$:حجم المحلول (L).

m: وزن المادة المازة (g).

### 1.6.II.تأثير زمن التلامس (Effet du temps de contact):

من أجل تحديد الزمن اللازم لحدوث التلامس قمنا بتحضير 10 عينات تحتوي كل عينة على 40 ml من محلول أزرق الميثيلين بتركيز100mg/Lمع كتله 0.08g من المادة المازة، خضعت هذه العينات لعملية الرج لفترات زمنية مختلفة من 10 دقائق إلى 100 دقيقة وهذا بالنسبة للمادة المازة الطبيعية والمعالجة كيميائيا.

### 2.6.II.تأثير التركيز الإبتدائي (Effet de la concentration initiale):

تم دراسة تأثير تركيز صبغة أزرق الميثيلين على نسبة الإمتزاز وذلك بتحضير محاليل مخففة انطلاقا من المحلول الأساسي بتراكيز مختلفة (من 30 إلىmg/L 500) حجم كل عينة 40ml، ثم نضيف كتلة 0.08g من المادة المازة المعالجة كيميائيا بواسطة NaOH في درجة الحموضة العادية pH=6.5، وقمنا بعملية الرج لمدة 60 دقيقة.

### 3.6.II.تأثير درجة الحرارة (Effet de la température):

من أجل دراسة تأثير درجة حرارة إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين قمنا بتحضير ثلاث عينات 40 ml من محلول تركيزه 100mg/L مع كتلة 0.08g من المادة المازة المعالجة كيميائيا، وتمت هذه الدراسة في درجات حرارة مختلفة °C ( 28،40،50 )، وخضعت لعملية الرج لمدة 60 دقيقة.

### 4.6.II.تأثير الـ pH (Effet de pH) :

قمنا بدراسة تأثير الدليل الهيدروجيني pH وذلك من خلال تحضير 5 عينات من المحلول حجمها 40ml وتركيزها 100 mg/L، حيث تم ضبط pH عند العينات الخمسة 3،5،7،9،11 على الترتيب وذلك باستخدام محلول حمضي HCl وقاعدي NaOH (0.1N) وفقا لدرجة الحموضة المطلوبة عند القيم المختلفة، مع كتلة 0.08g من المادة المازة المعالجة كيميائيا في درجة حرارة الغرفة، وضعت هذه العينات في جهاز الرج لمدة 60 دقيقة.

قمنا بدراسة تأثير زمن التلامس للمادة المعالجة كيمائيا والمادة المعالجة طبيعيا وتأثير التركيز الأولي وتأثير درجة الحرارة وpH بالنسبة للمادة المازة المعالجة كيميائيا بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH).

أثناء دراسة تأثير التركيز الأولي، زمن التلامس، درجة الحرارة، pH، وبعد عملية الرج فيكل دراسة قمنا بفصل المحلول عن المادة وقياس إدمصاصية كل عينة بواسطة جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية من النوع Spectrophotomètre-UV-500DB.

## 7.II.تحليل صبغة أزرق الميثيلين بواسطة جهاز مطيافية UV-visible:

الجهاز الذي استخدمناه لتحليل العينات هو جهاز المطيافية فوق البنفسجية المرئية من النوع (Spectrophotomètre-UV-500DB) وذلك في طول موجي $\lambda_{max}$=665nm.

المعايرة تتم بواسطة طريقة بسيطة، حيث يتم إعداد سلسلة من المحاليل بتراكيز محددة، ويتم إنشاء منحنى المعايرة الذي يمثل الكثافة البصرية بدلالة التركيز، لتحديد التراكيز المتبقية نستخدم المعادلة الخطية.

**صورة(6.II):** جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية Spectrophotomètre-UV-500DB.

## 8.II.نمذجة الإمتزاز (Modélisation de l'adsorption):

### 1.8.II.إيزوتارم الإمتزاز (Isotherme d'adsorption):

قمنا بدراسة أربعة نماذج لإيزوتارم الإمتزاز، وذالك لتحديد قدرة تثبيت الصبغة وتحديد نوع الإمتزاز حيث إن دراسة هذه النماذج يمكننا من حساب الحد الأقصى للإمتزاز.

#### 1.1.8.II.نموذج لنجمير (Modèle de LANGMUIR):

يعتبر في هذا النموذج أن الإمتزاز يحدث على سطح إمتزاز محدد، والذي يعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$q_e/q_m = K.C_e/(1 + K.C_e) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4.II)$$

والعلاقة الخطية لنموذج (LANGMUIR) تعطى على الشكل التالي **[32]** :

$$1/q_e = 1/q_m + 1/K_L.q_m.C_e \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5.II)$$

مع:

$C_e$: تركيز المادة الممتزة عند التوازن (mg/L).

$q_e$: كمية المادة الممتزة ( mg/g).

$q_m$: السعة العظمى للإمتزاز(mg/g).

$K_L$: ثابت LANGMUIR (L/mg).

### 2.1.8.II.نموذج فرنديش (Modèle de FREUNDLICH):

يستخدم نموذج فرنديش لتقييم الإدمصاص على السطوح غير المتجانسة. والذي يمكن وصفه بالمعادلة التالية:

$$X/M=K_F.Ce^{1/n_F}\text{.....(6.II)}$$

ومعادلة FREUNDLICH المستعملة تأخذ على الشكل اللوغارتمي الخطي التالي **[17]**:

$$\text{Log } q_e=\text{Log } K_F+1/n_F \text{ Log } C_e\text{.....(7.II)}$$

باعتبار:

$q_e$: كمية المادة الممتزّة (mg أو mmol).

$C_e$: تركيز المادة الممتزة عند التوازن (mg / L أوmmol / L).

$K_F$، $n_F$: ثوابت FREUNDLICH.

### 3.1.8.II.نموذج تمكن (Modèle de TEMKIN):

نموذج TEMKINعموما يطبق على الشكل التالي **[33]**:

$$q_e= B \text{ Ln } ( A .Ce)\text{..... (8.II)}$$

$$q_e= B \text{ Ln } A + B \text{ Ln } C_e\text{.....(9.II)}$$

$$B=RT/b_T\text{.....(10.II)}$$

حيث:

B: ثابت تمكن المرتبط بحرارة الإمتزاز(J / mol).

A: ثابت إيزوتارم تمكن (L / g).

R: ثابت الغاز المثالي (J / mol. K).

T: درجة الحرارة (K).

$b_T$: وظيفة حرارة الإمتزاز.

### II.4.1.8.نموذج إلوفيش (Modèle d'ELOVICH):

الشكل الخطي لنموذج ELOVICH يعطى على الشكل التالي **[29]** :

$$Ln\ q_e/C_e=Ln(K_e.q_m)-q_e/C_e \quad \text{.....(11.II)}$$

حيث:

$K_e$: ثابت ELOVICH ($L.mg^{-1}$).

### II.2.8.الدراسة الحركية (Etude cinétique):

### II.1.2.8.نموذج الرتبة الأولى الوهمية (Modèle du pseudo premier ordre):

في هذا النموذج يتم تحديد حركية إمتزاز المادة على الصبغة والشكل الخطي لهذا النموذج يعطى كالأتي:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k_1 .t \quad \text{.....(12.II)}$$

حيث:

$K_1$: ثابت الرتبة الأولى الوهمية.

t: زمن الإمتزاز(min).

$q_t$: كمية المادة الممتزة عند اللحظة t (mg/g ).

يتم حساب المعلمات الحركية لنموذج LAGERGREN والذي يسمى معامل الانحدار ($R^2$) ويتوافق هذا النموذج عند تقارب معامل الانحدار من الـ1.

### II.2.2.8.نموذج الرتبة الثانية الوهمية (Modèle du pseudo second ordre):

نتحصل على هذه المعادلة وذالك بعد التكامل وتطبيق الشروط الابتدائية لمعادلة هذا النموذج **[29]**:

$$t/q_t=1/K_2.q_e^2+1/q_e \quad \text{.....(13.II)}$$

باعتبار:

$K_2$: ثابت الرتبة الثانية الوهمية (g/mg.min).

### 3.2.8.II.نموذج الانتشار داخل الجسيمات (Modèle de diffusion intra-particulaire):

ويعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$q_t=K_i.t^{1/2}+I \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (14.II)$$

حيث:

$K_i$: ثابت الانتشار داخل الجسيمات ($mg/g.min^{1/2}$).

I: ثابت ($mg/g$).

### 4.2.8.II.نموذج إيلوفيش (Modèle d'ELOVICH):

التعبير المبسط لهذا النموذج يكتب على الشكل التالي **[30]**:

$$q_t=1/r\ Ln(g_e.r)+1/r\ Ln(t) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (15.II)$$

حيث:

$g_e$: سرعة الإمتزاز الأولي ($mg/g.min$).

r: ثابت الامتزاز($g/mg$).

## 9.II.الدراسة الترموديناميكية (Etude thermodynamique):

يعتبر الإمتزاز ظاهرة يمكن أن يكون ماص للحرارة أو ناشر للحرارة وذلك اعتمادا على المواد المازة وطبيعة الجزيئات الممتزة. ومن أجل فهم ظاهرة الديناميكا الحرارية لإمتصاص الأصباغ قمنا بدراسة المعلمات الديناميكية الحرارية والتي شملت الاختلاف في الطاقة الحرة ($\Delta G$) والاختلاف في الانطالبي ($\Delta H$) والاختلاف في الانتروبي ($\Delta S$) وهذه الدراسة تمكننا من معرفة طبيعة الإمتزاز ما إذا كان فيزيائي أو كيميائي. كما يمكن ترجمت هذه الدراسة بالمعادلات التالية **[34]**:

$$\Delta G_{ads}=\Delta H_{ads}-T\Delta S_{ads} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (16.II)$$

$$\Delta G^{0} = - RT.LnK_c \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (17.II)$$

حيث:

$\Delta G$: الاختلاف في الطاقة الحرة ($kJ.mol^{-1}$).

$\Delta H$: الاختلاف في الأنطالبي ($KJ/mol$).

$\Delta S$: الاختلاف في الأنتروبي ($J/mol.K$).

R: ثابت الغازات المثالية ($8.314\ J.\ mol^{-1}.K^{-1}$ ).

T: درجة الحرارة المطلقة ($K$).

$K_c$: ثابت التوزيع ($L/g$).

# الفصل الثالث (III):

## النتائج و المناقشة

## (Résultats et discussions)

## 1.III.تمهيد:

في هذا الفصل قمنا بتقديم النتائج التي تحصلنا عليها لوصف المادة المازة (السعف) ودراسة إدمصاص صبغة أزرق الميثيلين، إضافة إلى المقارنة بين المادة المازة الطبيعية والمادة المازة المعالجة بـ NaOH.

بالنسبة للتقنيات التي استخدمناها لوصف المادة المازة هي:

- pH - مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR thermo iS5).

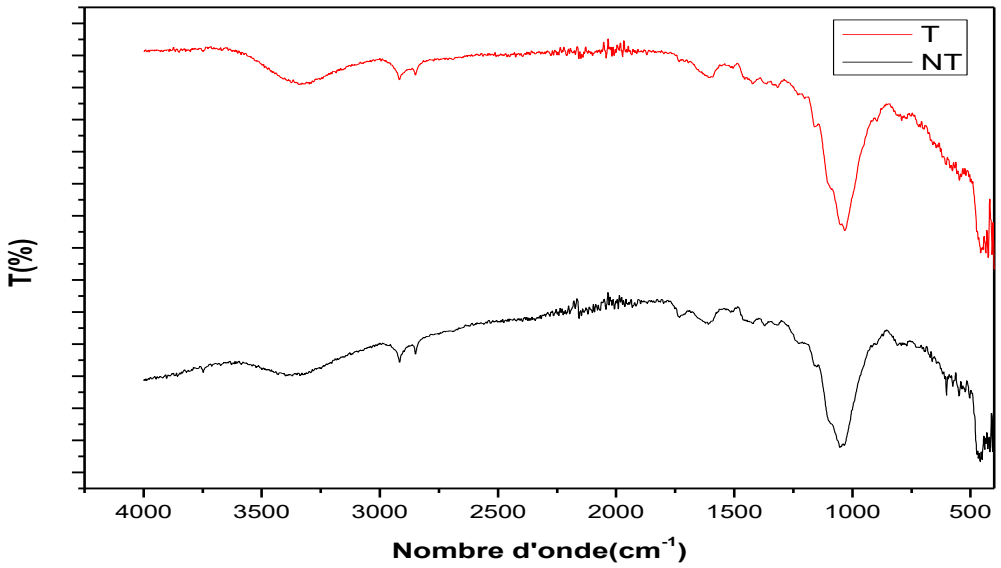
كما قدمنا نتائج إزالة أزرق الميثيلين باستعمال السعف، وأجريت هذه الدراسات وفقا للمعايير التالية:

- زمن التلامس- التركيز الأولي- pH- درجة الحرارة.

## 2.III. نتائج الخصائص الكيميائية-الفيزيائية للمادة المازة (السعف):

- درجة حموضة المادة المازة (السعف) الطبيعية: pH= 6.10
- درجة حموضة المادة المازة (السعف) المعالجة بـ NaOH : pH= 7.5
- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR thermo iS5):

أجريت دراسات التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء للسعف المعالج والطبيعي على مطيافية FTIR thermo iS5 بين عدد موجي ($4000 - 450cm^{-1}$).




**الشكل (1.III):** مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمادة المازة (السعف الطبيعي والمعالج)

من خلال الشكل (1.III) تبين لنا أن معالجة السعف بـ NaOH لم تغير من الوظائف الكيميائية الرئيسية الموضحة في الجدول التالي.

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

| | الرابطة | العدد الموجي ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|
| السعف (الطبيعي والمعالج ) | H-O | 3000-3500 |
| | C-H | 2800-2900 |
| | C=O/ C=C | 1600-1700 |
| | C-O/C-C | 1050 |

## III .3.نتائج الإدمصاص (résultats d'adsorption):

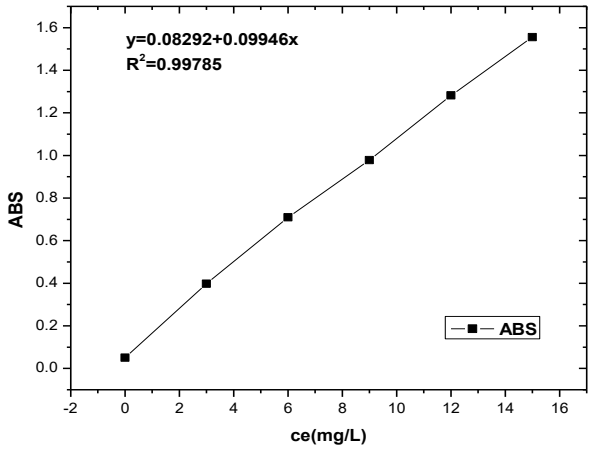
### III.3. 1. منحنى المعايرة (Courbe d'étalonnage):

تم إجراء تحليل صبغة أزرق الميثيلين بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية (U.V-Visible).

**الجدول (2.III)** $\lambda_{max}$ **:** للصبغة

| **الصبغة** | أزرق الميثيلين |
|---|---|
| $\lambda_{max}$**(nm)** | 665 |

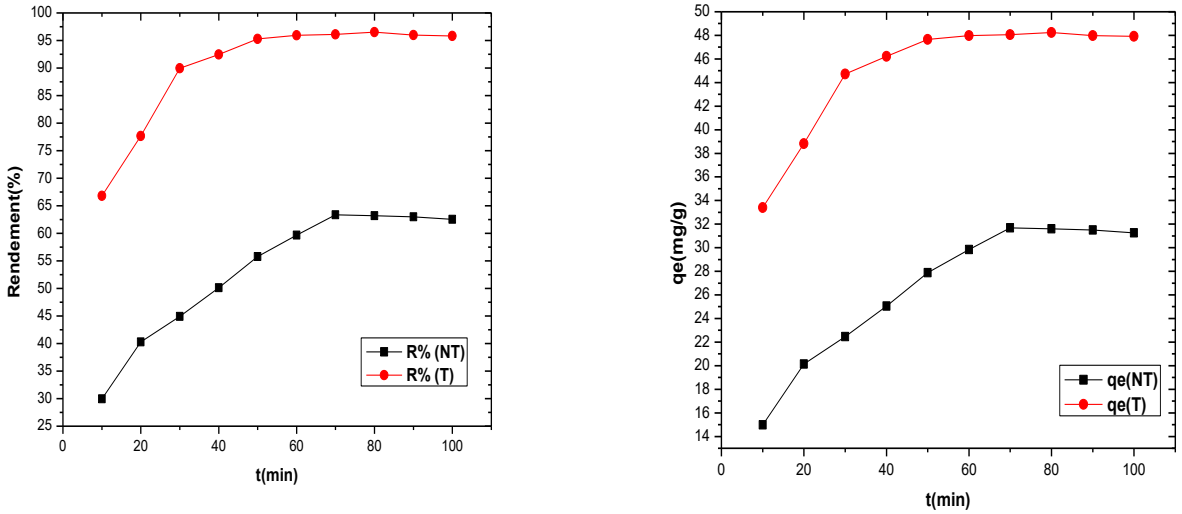
قمنا برسم منحنى المعايرة وذلك من خلال المحاليل المخففة للصبغة المدروسة على أساس الطول الموجي الموضح في الشكل (2.III) والجدول (01) في الملاحق، كما يظهر هذا المنحنى الإمكانية الجيدة لتحليل هذه الصبغة بهذه الطريقة وذلك من خلال خطيته الواضحة، كما يحترم في رسم هذا المنحنى قانون بير (La loi de Beer-Lambert).




**الشكل (2.III):** منحنى المعايرة لأزرق الميثيلين في $\lambda_{max}$=665 nm

### 2.3.III. تأثير زمن التلامس (L'effet du temps de contact):

الهدف من هذه الدراسة هو معرفة الوقت اللازم لإدمصاص صبغة أزرق الميثيلين بواسطة المادة المازة الطبيعية والمادة المازة المعالجة، والمقارنة بينهما كما هو موضح في الشكل (3.III) والجداول (02) (03) في الملاحق توضح النتائج المتحصل عليها.

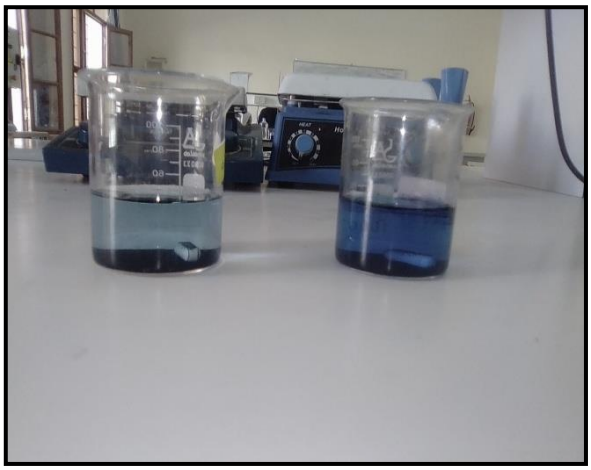
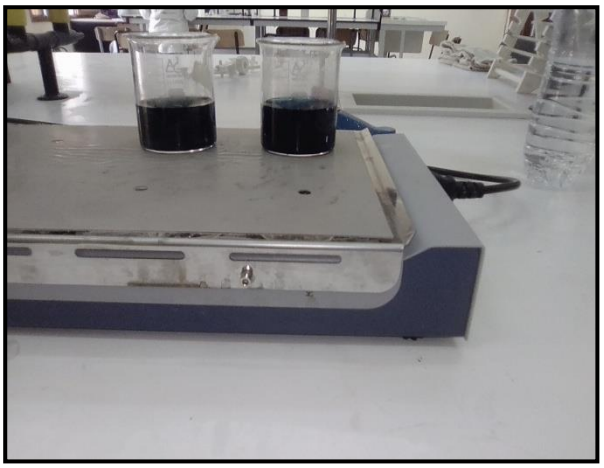



**الشكل (3.III):** تأثير زمن التلامس على إدمصاص أزرق الميثيلين بواسطة المادة المازة ( المعالجة والطبيعية).

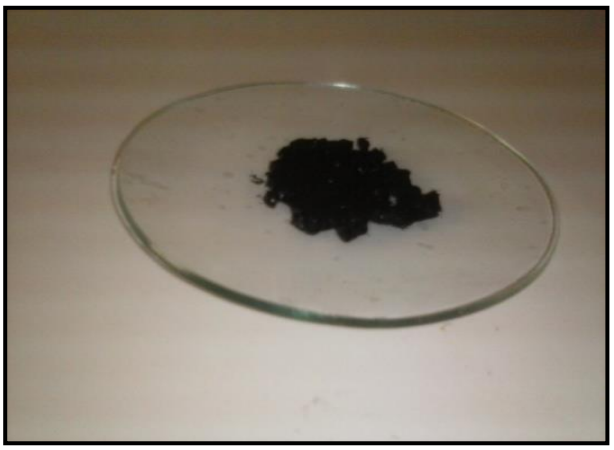
m=0.08g, V=40ml, T=25$^0$C, $V_{agi}$=400tr/min, C=100mg/L, pH=6.5

من خلال البيان نلاحظ زيادة قدرة إدمصاص الصبغة المدروسة بزيادة زمن التلامس حتى الوصول إلى مرحلة التشبع في كلا المنحنيين .

كما يمكننا المقارنة بين المنحنيين من حيث زمن الثبات فنلاحظ أن منحنى المادة المازة المعالجة بدأ الثبات في t=60min بينما منحنى المادة المازة الطبيعية حصل الثبات عند t=80min، وهذا يدل على أن معالجة السعف بـ NaOH تسرع من عملية الإدمصاص من جهة ومن جهة أخرى تزيد من مردود الإدمصاص.

**الصورة(1.III):** توضح صبغة أزرق الميثلين مع المادة المازة الطبيعية والمعالجة بواسطة NaOH قبل عملية الإدمصاص وبعد عملية الإدمصاص



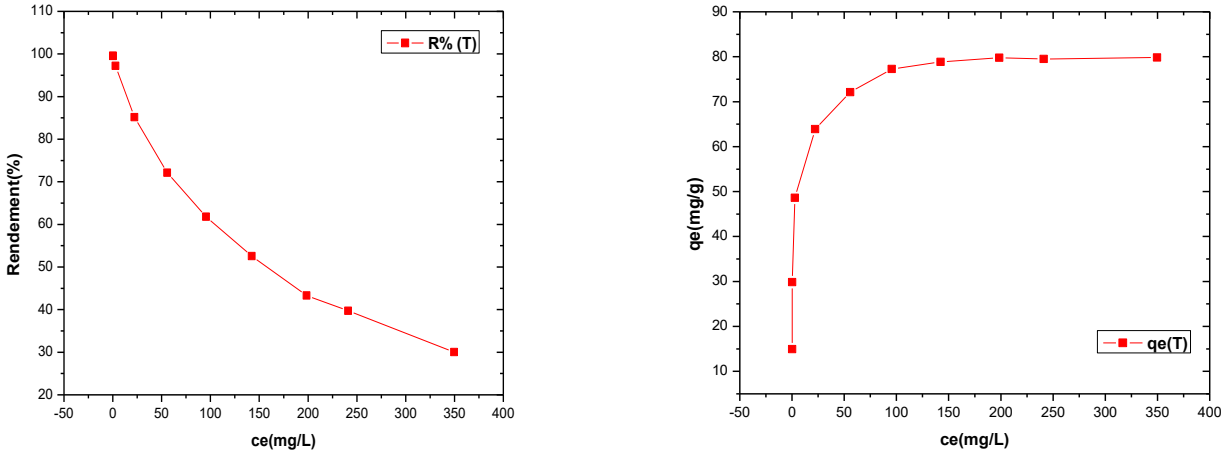
(A) (B)

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

تبين لنا في دراسة تأثير زمن التلامس فاعلية المادة المازة المعالجة بواسطة NaOH حيث سرع من عملية الإدمصاص وتحسن من مردود الادمصاص، لذلك درسنا تأثير التركيز الأولي، pH ودرجة الحرارة على عملية الادمصاص بالنسبة للمادة المازة المعالجة كيميائيا فقط.

### 3.3.III.تأثير التركيز الإبتدائي ( L'effet de la concentration initiale):

نتائج دراسة تأثير التركيز الأولي على إدمصاص صبغة أزرق الميثيلين باستعمال المادة المازة المعالجة بـ NaOH موضحة في الشكل (4.III) والجدول (04) في الملاحق.

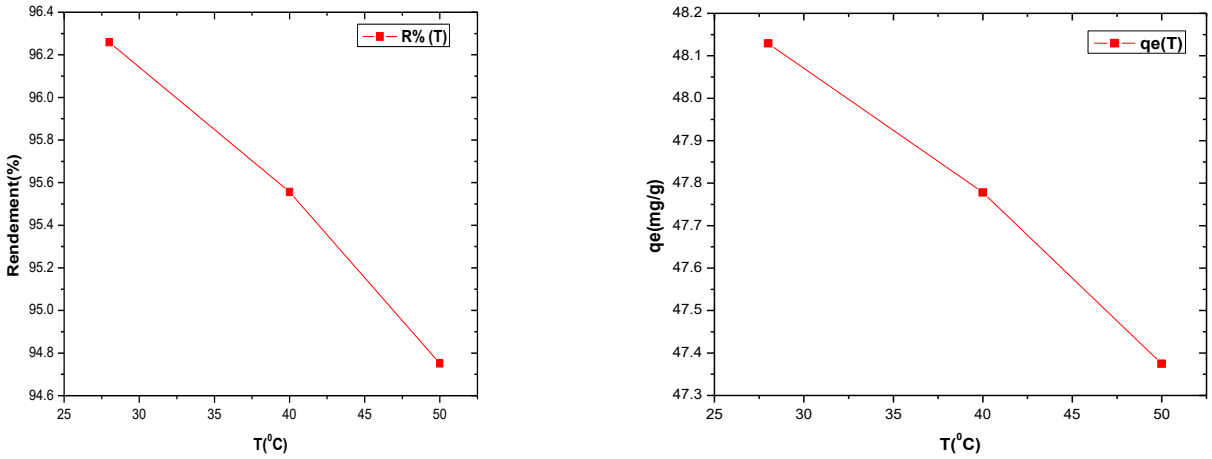



**الشكل (4.III):** تأثير التركيز الأولي على إدمصاص أزرق الميثيلين بواسطة المادة المازة المعالجة بـ NaOH.

$m=0.08g, V=40ml, T=25^0C, V_{agi}=400tr/min , t=60min, pH=6.5$

يوضح البيان المتحصل علية أن نسبة الإدمصاص تزداد بزيادة تركيز الصبغة، وهذه الزيادة نتيجة عدد الجزيئات الموجودة بكثرة والمهيأة للإدمصاص مع المادة المازه، كما نلاحظ ثبات كمية الإدمصاص ابتداء من التركيز الأولي 300mg/L وهذا يعود إلى تشبع المادة المازة.

### 4.3.III.تأثير درجة الحرارة (L'effet de la température):

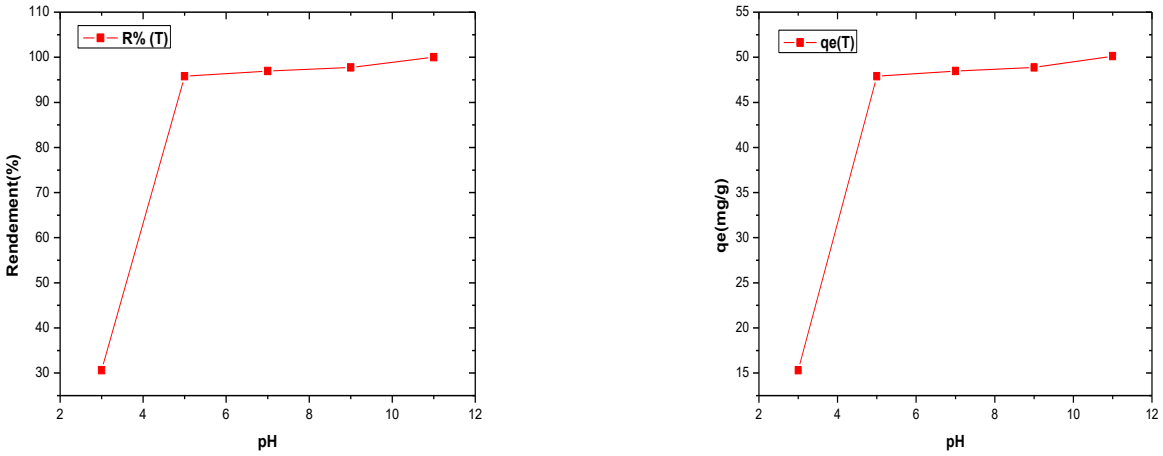



**الشكل(5.III):**تأثير درجة الحرارة على إدمصاص أزرق الميثيلين بواسطة المادة المازة المعالجة بـ NaOH.

m=0.08g, V=40ml, t=60min, $C_0$=100mg/L, $V_{agi}$=400te/min, pH=6.5

تظهر نتائج تأثير درجة الحرارة على إدمصاص صبغة أزرق الميثيلين باستعمال المادة المازة المعالجة بـ NaOH في الشكل (5.III) والجدول (05) في الملاحق أن كمية الإدمصاص تتناقص بزيادة درجة الحرارة.

### 5.3.III.تأثيرالـ pH (L'effet de la pH):




**الشكل (6.III):**تأثيرpH على إدمصاص أزرق الميثيلين بواسطة المادة المازة المعالجة بـ NaOH.

m=0.08g,V=40ml, T=25$^0$C, t=60min, $C_0$=100mg/L, $V_{agi}$=400tr/min

من خلال الشكل (6.III) والجدول (06) في الملاحق نلاحظ أن كمية الادمصاص تزداد مع زيادة قيمة الـ pH وتكون كبيرة عندpH=11 وعموما تكون جيدة في الوسط القاعدي عكس الوسط الحمضي.

## 4.III.نمذجة النتائج (Modélisation des résultats):

### 1.4.III.النمذجة الحركية (Modélisation de la cinétique):

الهدف الرئيسي من دراسة النمذجة الحركية هو تحديد النموذج الحركي الذي يتوافق مع إدمصاص هذه الصبغة ومعرفة أثر المعالجة الكيميائية للمادة لمازه على حركية الإدمصاص، وهذه النماذج هي:

نموذج الرتبة الأولى الوهمية، نموذج الرتبة الثانية الوهمية، نموذج الانتشار داخل الجسيمات ونموذج إيلوفيش.

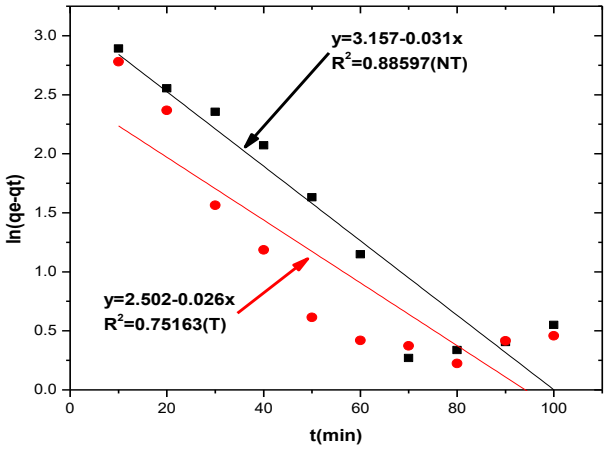
وبعد إجراء هذه الدراسة تحصلنا على ثوابت مختلفة من نماذج الإدمصاص وهي ثوابت السرعة والحد الأقصى للكميات الممتزة النظرية والتجريبية ومعامل الارتباط$R^2$.

وبالنسبة لتصنيف النموذج الحركي الأحسن يتم وفق معامل الارتباط $R^2$ حيث كلما كان معامل الارتباط $R^2$ قريبا من الـ1 كان النموذج أكثر ملائمة لعملية الإدمصاص.

- **نموذج الرتبة الأولى الوهمية (Modèle du pseudo premier ordre):**

المعادلة الحركية لنموذج الرتبة الأولى الوهمية تعطى بالمعادلة التالية:

$$\ln (q_{er} - q_t) = \ln (q_e) - k_1 .t$$

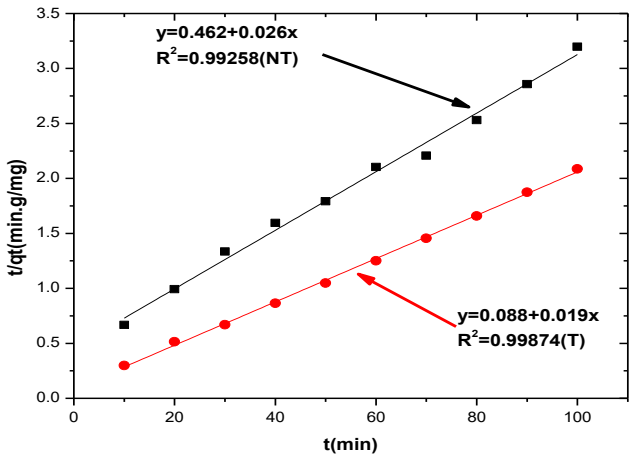



**الشكل (7.III):** نموذج الرتبة الأولى الوهمية.

- **نموذج الرتبة الثانية الوهمية (Modèle du pseudo deuxième ordre):**

المعادلة الحركية لنموذج الرتبة الثانية الوهمية تعطى بالعلاقة التالية:

$$t/q_t=1/K_2.q_e^2+1/q_e$$

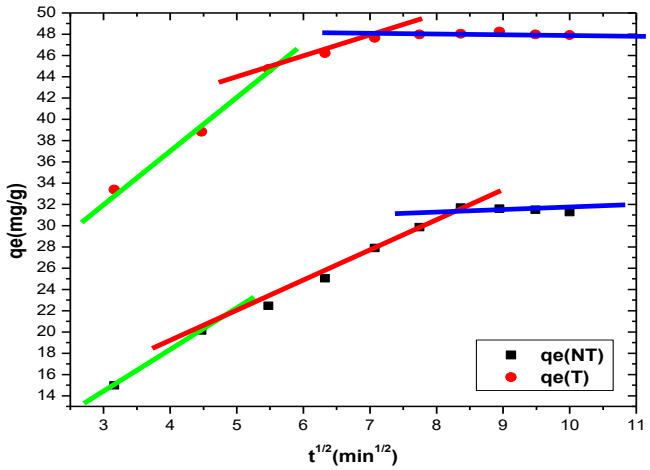



**الشكل (8.III):** نموذج الرتبة الثانية الوهمية.

- **نموذج الانتشار داخل الجسيمات (Modèle de diffusion intra-particulaire):**

يستعمل هذا النموذج لدراسة إمكانية مقاومة الانتشار داخل الجسيمات التي تؤثر على الإدمصاص ويعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$q_t=K_i.t^{1/2}+I$$




**الشكل (9.III):** نموذج الانتشار داخل الجزيئات.

يوضح الشكل (9.III) نموذج الانتشار داخل الجسيمات والقيم مدرجة في الجدول (09) في الملاحق، فكلا المنحنيين يمرا بثلاث مراحل:

المرحلة (1): تمثل عرض الإمتزاز على السطح الخارجي والتي اكتملت قبل 20min بالنسبة لمنحنى المادة المازة الطبيعية وقبل 30min بالنسبة لمنحنى المادة المازة المعالجة بـ NaOH.

المرحلة (2): تمثل مرحلة التحكم في انتشار الجسيمات والتي استمرت من 20min إلى 70min في منحنى المادة المازة الطبيعية، ومن30min إلى50min في منحنى المادة المازة المعالجة بـ NaOH.

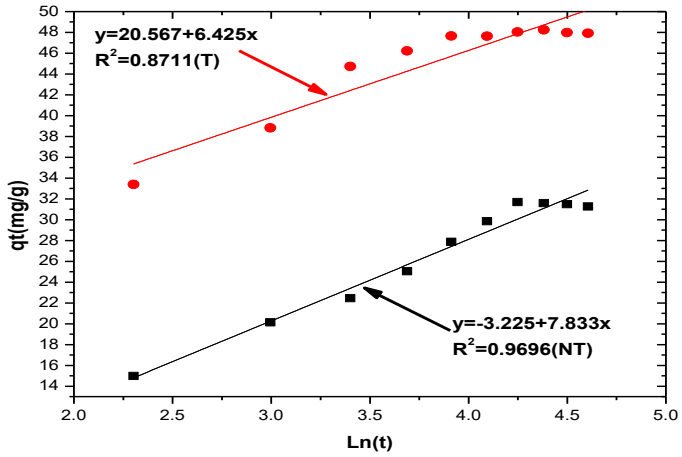
المرحلة (3): تمثل مرحلة إمتزاز التوازن وهي بعد 70min بالنسبة إلى منحنى المادة المازة الطبيعية وبعد 50minفي منحنى المادة المازة المعالجة بـ NaOH والتي يتم فيها نقل أزرق الميثيلين ببطء عن طريق نشر الجسيمات داخل الجزيئات ويتم الاحتفاظ بها أخيرا في المسام الصغيرة.

بشكل عام يتم أخذ ثابت معدل الانتشار للجسيمات والذي يسمى ميل المنحدر من المرحلة (2) **[35]** .

- **نموذج ايلوفيش (Modèle d'ELOVICH):**

يستخدم هذا النموذج لوصف حركية الإدمصاص من الدرجة الثانية مع افتراض أن السطوح الصلبة الفعلية غير متجانسة والشكل الخطي لهذه المعادلة هو:

$$q_t = 1/r\ Ln(g_e.r) + 1/r\ Ln(t)$$




**الشكل (10.III):** نموذج ايلوفيش.

بعد إتمام الدراسة الحركية للإدمصاص تمكنا من حساب الثوابت الحركية لكل نموذج، والنتائج المحصل عليها موضحة في الجدول(3.III).

**الجدول(3.III):** ثوابت نماذج حركية إدمصاص صبغة أزرق الميثيلين بواسطة المادة المازة (الطبيعية والمعالجة)

| المادة المازة المعالجة | المادة المازة الطبيعية | ثوابت النماذج | النماذج الحركية |
|---|---|---|---|
| 0.026 | 0.031 | $K_1(min^{-1})$ | نموذج الدرجة الأولى الوهمية (Modèle du pseudo-premier ordre) |
| 12.206 | 23.499 | $qe(mg.g^{-1})$ | |
| 0.75163 | 0.88597 | $R^2$ | |
| 0.004 | 0.001 | $K_2(g.min^{-1}.mg^{-1})$ | نموذج الدرجة الثانية الوهمية (Modèle du pseudo-deuxième ordre) |
| 52.631 | 38.461 | $qe(mg.g^{-1})$ | |
| **0.99874** | **0.99258** | $R^2$ | |
| 1.834 | 3.051 | $K_i(mg/g.min^{1/2})$ | نموذج الانتشار داخل الجسيمات |

| | | | |
|---|---|---|---|
| (Modèle de diffusion intra-particulaire) | $R^2$ | 0.99421 | 0.99901 |
| نموذج ايلوفيش (Modèle d'ELOVICH) | $(mg.g^{-1}.min^{-1})\alpha$ | 0.127 | 0.155 |
| | $(mg.g^{-1})\beta$ | 5.230 | 156.230 |
| | $R^2$ | 0.9696 | 0.8711 |

من الجدول (3.III) نلاحظ أن نموذج الرتبة الثانية الوهمية في تجربة المادة المازة المعالجة بـ NaOH قدم لنا أفضل معامل ارتباط $R^2=0.99874$ في حين تجربة المادة المازة الطبيعية أعطى معامل ارتباط $R^2=0.99258$.

إضافة إلى هذا نجد تقارب في كمية الادمصاص النظرية والتجريبية لتجربة المادة المازة المعالجة والطبيعية على التوالي ($qe_{p(T)}=48.25$ , $qe_{t(T)}=52.631$ ; $qe_{p(NT)}=33.5$ , $qe_{t(NT)}=38.461$), ومنه نستنتج أن نموذج الرتبة الثانية الوهمية يصف لنا حركية الإدمصاص لصبغة أزرق الميثيلين بواسطة المادة المازة المعالجة بـ NaOH والمادة المازة الطبيعية مقارنة بالنماذج الأخرى.

### 2.4.III.نمذجة إيزوتارم الإمتزاز(Modélisation de l'isotherme d'adsorption):

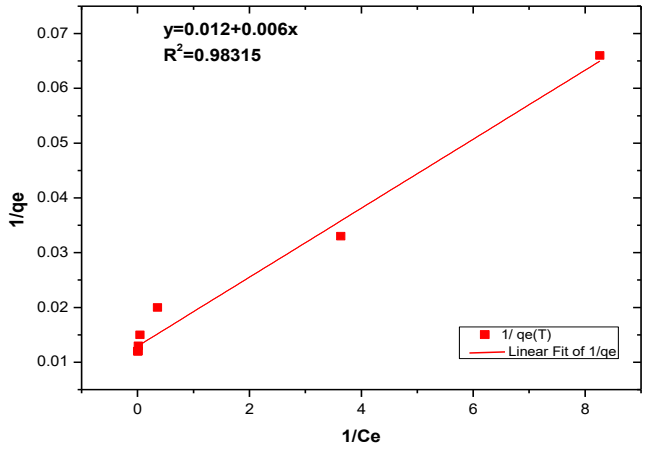
بالنسبة للنماذج التي درسناها هي:نموذج لنجمير، نموذج فرندليش، نموذج تمكن ونموذج إلوفيش، وتطبق هذه النماذج على تجارب إدمصاص أزرق الميثيلين بواسطة المادة المازة المعالجة بـ NaOH.

❖ **نموذج لنجمير (Modèle de LANGMUIR):**

العلاقة الخطية لهذا النموذج تعطى كما يلي :

$$1/q_e=1/q_m+1/K_L.q_m.Ce$$

كما يظهر الجدول (11) في الملاحق القيم المتحصل عليها والشكل (11.III) يوضح المنحنى المرافق لهذا النموذج.

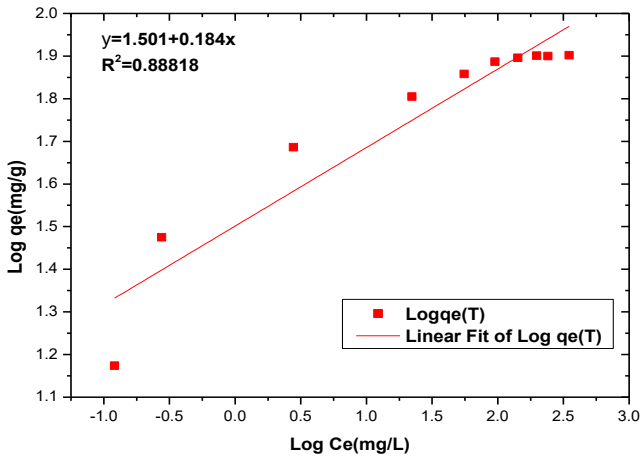



**الشكل (11.III):** نموذج لنجمير.

❖ **نموذج فرندليش (Modèle de FREUNDLICH):**

تعطى معادلة نموذج فرندليش على الشكل الخطي الآتي:

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + 1/n_F \text{ Log } C_e$$




**الشكل (12.III):** نموذج فرندليش.

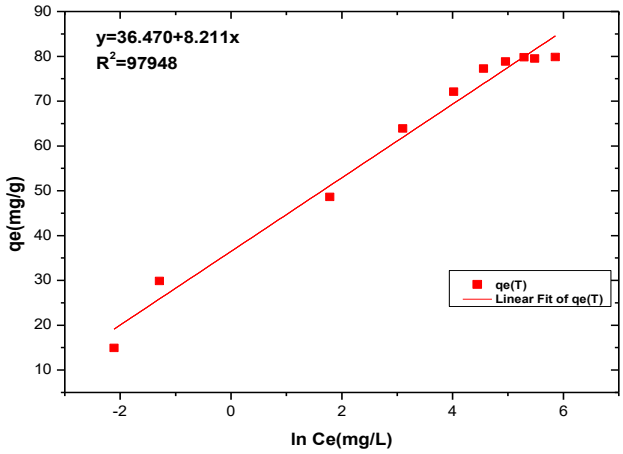
والجدول (11) في الملاحق يوضح القيم المتحصل عليها.

### ❖ نموذج تمكن (Modèle de TEMKIN):

عموما يستخدم نموذج تمكن بالمعادلة الخطية التالية:

$$q_e = B \, Ln \, A + B \, Ln \, C_e$$

والنتائج التجريبية المتحصل عليها موجودة في الشكل (13.III) والجدول (11) في الملاحق.



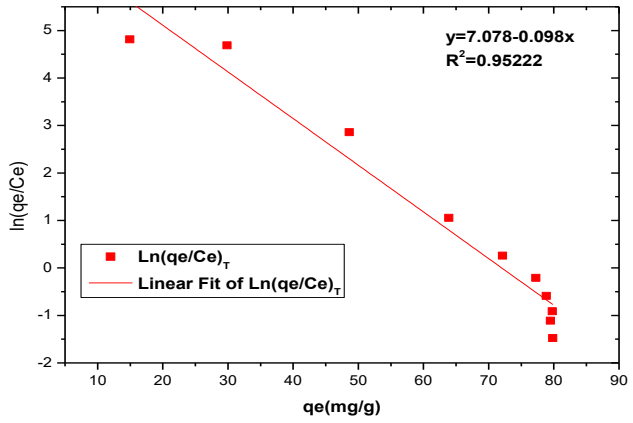

**الشكل (13.III):** نموذج تمكن.

### ❖ نموذج إيلوفيش (Modèle d'ELOVICH):

يطبق نموذج إيلوفيش على الشكل الخطي التالي:

$$Ln \, q_e/C_e = Ln(K_e.q_m) - q_e/C_e$$

كما يعطي الجدول (11) في الملاحق القيم التجريبية الخاصة بهذا النموذج والشكل (14.III) يوضح المنحنى المحصل عليه.




**الشكل (14.III):** نموذج إيلوفيش.

من خلال دراسة هذه السلسلة من إيزوتارم الإدمصاص تمكنا من حساب الثوابت لكل نموذج والجدول (4.III) يوضح هذه الثوابت.

**الجدول (4.III):** ثوابت النماذج المختلفة لإيزوتارم إدمصاص صبغة أزرق الميثيلين بواسطة المادة المازة المعالجة.

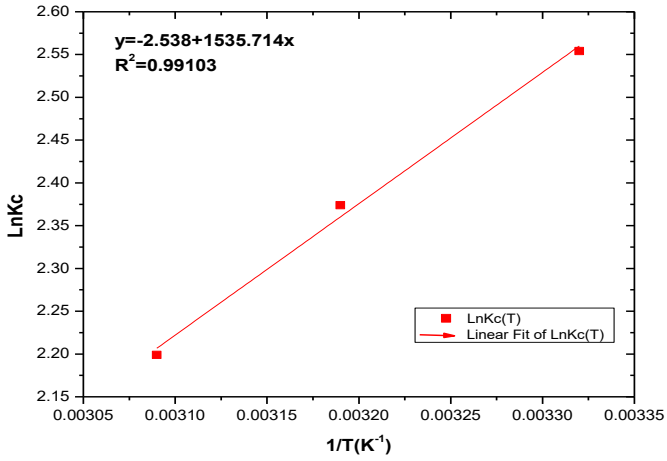
| | | |
|---|---|---|
| 2.000 | $K_L$(L/mg) | **نموذج لنجمير** (Modèle de LANGMUIR) |
| **83.333** | $q_m$(mg/g) | |
| **0.98315** | $R^2$ | |
| 31.695 | $K_F$ | **نموذج فرندليش** (Modèle de FREUNDLICH) |
| 5.434 | $n_F$ | |
| 0.88818 | $R^2$ | |
| 8.400 | A(L/g) | **نموذج تمكن** (Modèle de TEMKIN) |
| 8.211 | B(J/mol) | |
| 0.97948 | $R^2$ | |
| 2.001 | Ke(L.mg$^{-1}$) | **نموذج إيلوفيش** (Modèle d'ELOVICH) |
| 10.204 | $q_m$(mg/g) | |
| 0.95222 | $R^2$ | |

بعد دراسة نمذجة إيزوتارم الإدمصاص تبين أن النموذج الأكثر ملائمة لوصف إيزوتارم إدمصاص صبغة أزرق الميثيلين بواسطة المادة المازة المعالجة بـ NaOH هو نموذج لنجمير (LANGMUIR).

## 5.III.الدراسة الترموديناميكية (Etude thermodynamique):

يعطى الشكل الخطي للعلاقة الترموديناميكية كما يلي:

$$LnKc = -\Delta H/RT + \Delta S/R$$




**الشكل (15.III):** تأثير درجة الحرارة على ثابت التوزيع لظاهرة الإدمصاص.

كما يبين الجدول (5.III) النتائج التجريبية لقيم المعلمات الديناميكية الحرارية المتحصل عليها.

**الجدول (5.III):** المعلمات الديناميكية الحرارية للإدمصاص أزرق الميثيلين بواسطة المادة المازة المعالجة.

| $T(^0K)$ | $H^0(KJ/mol)\Delta$ | $G^0(KJ/mol)\Delta$ | $S^0(J/mol.K)\Delta$ | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|
| 301.15 | 12.7679 | -6.3946 | -21.1060 | 0.99103 |
| 313.15 | | -6.1807 | | |
| 323.15 | | -5.9079 | | |

تبين النتائج التجريبية أن كمية إمتزاز أزرق الميثيلين تتناقص بزيادة درجة الحرارة، وفي ما يخص المعلمات الترموديناميكية نلاحظ أن قيمة $H^0\Delta$ موجبة مما يفسر أن العملية ماصة للحرارة (Endothermique procès)، كما أن قيمة $H^0\Delta$ للإمتزاز (40KJ/mol>) تدل على أن الإدمصاص فيزيائي **[34]**، وبالنسبة إلى قيمة $G^0\Delta$ السالبة تعني أن إمتزاز الصبغة تلقائي (Spontané) **[36]** ، كما تدل قيمة $S^0\Delta$ السالبة على انخفاض في العشوائية عند جهة التعامل صلب/سائل **[37]**.

# الخاتمة

# الخاتمة

تعد الأصباغ من بين المواد العضوية المتعددة الملوثة للمصادر المائية ويعود السبب في ذلك إلى أهميتها الكبيرة واستخدامها الواسع في الصناعات المتنوعة، وخاصة الصناعات النسيجية وبالتالي فإن وجودها في المياه هو أمر غير مرغوب فيه ويعد مصدر من مصادر التلوث والاضطراب في الحياة المائية لذلك يفضل التخلص من هذه الأصباغ في المياه قبل دفعها إلى البيئة نضرا لسمية هذه الأصباغ وتأثيراتها الطويلة الأمد على البيئة والإنسان.

تعتبر مخلفات نخيل التمر (السعف) واحدة من البقايا الطبيعية فهي تمثل جزء من مجموعة المنتجات اللجنوسيليلوزية الوفيرة والغير مكلفة.

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تحضير مادة مازة انطلاقا من أوراق النخيل (السعف) طبيعية وأخرى معالجة كيمائيا بواسطة NaOH وتطبيقها في إدمصاص صبغة أزرق الميثيلين الموجودة في مياه الصرف الصناعي وخاصة الصناعة النسيجية.

قبل دراسة إمكانية القضاء على اللون، تم تشخيص المادة المازة المعالجة كيميائيا بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء وقياس الرقم الهيدروجيني.

من أجل دراسة إدمصاص أزرق الميثيلين على أوراق النخيل (السعف) اتبعنا عدة معايير فيزيائية وكيميائية مختلفة مثل زمن التلامس، التركيز الأولي، درجة الحرارة، pH.

قمنا بإجراء نمذجة لمتابعة عملية إدمصاص أزرق الميثيلين لنماذج رياضية مختلفة مثل لنجمير، تمكن، فرندليش، إلوفيش، الرتبة الأولى الوهمية، الرتبة الثانية الوهمية، الانتشار داخل الجسيمات. أظهرت النتائج الرئيسية لهذه الدراسة ما يلي :

- الرقم الهيدروجيني الأكثر ملائمة لإدمصاص أفضل للمادة المازة المعالجة يكون في المجال القاعدي.
- يمكننا أن نرى من نتائج تأثير الزمن أنه يتكون من مرحلتين متميزتين، المرحلة الأولى سريعة بينما الثانية مستقرة بالنسبة لكلا المادتين، زمن التلامس الذي يحقق التوازن بالنسبة للمادة المازة لطبيعية هو 80min وبالنسبة للمادة المعالجة كيميائيا 60min.
- النتائج التي تم الحصول عليها من إيزوتارم السعف المعالج هي من النوع L.
- تظهر النتائج التي تم الحصول عليها من تأثير التركيز الأولي أن نسبة الإدمصاص لكلتا المادتين الطبيعية والمعالجة تزداد بزيادة تركيز الصبغة.

- توضح نتائج تأثير درجة الحرارة أن كمية الإدمصاص تتناقص بزيادة درجة الحرارة بالنسبة للمادة المازة المعالجة كيميائيا.
- نمذجة إيزوتارم الإدمصاص للسعف المعالج كيميائيا أظهرت أن نموذج لنجمير هو أفضل نموذج لوصف إيزوتارم حيث يكون معامل الارتباط $R^2=0.983$. أما كمية الإدمصاص العظمى ($q_{max}$) وفق هذا النموذج هي 83.333mg/g.
- النمذجة الحركية لإدمصاص السعف المعالج كيميائيا أظهرت أن نموذج الرتبة الثانية الوهمية هو أنسب لوصف حركية الإدمصاص، يكون معامل الارتباط $R^2= 0.998$
- بينت النتائج الترموديناميكية أن الإدمصاص فيزيائي وماصة للحرارة.

وأخيرا بعد هذه التجارب التي أثبتت كفاءة هذه المادة (السعف) في إزالة صبغة أزرق الميثيلين من الماء يمكن تطوير هذه المادة لزيادة كفاءتها واستخدامها لإزالة ملوثات أخرى عضوية أو غير عضوية.

# المراجع

**[01] ز. أسماعيل حسن.** التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الإمتزاز. درجة البكلوريوس. جامعة القادسية. 2017.

**[02] ن. خضير كاظم.** الخصائص المناخية في محافظة النجف وأثرها في تلوث مياه شط الكوفة خلال سنة (2008). كلية التربية للبنات.

**[03] ر. محمد الشمري، ن. جواد الزركاني، ح. محمد الشمري، م. كريم عبد علي.** مقارنة امتزاز صبغة السفرانين (Safranine O) القاعدية من محاليلها المائية على سطحي السيليلوز النقي ونخالة الرز. جامعة الكوفة.

**[04] ف. كافي, إ. بوشنقير.** إدارة تلوث المياه بالمخلفات الصناعية وتحقيق التنمية المستدامة بين النظري والتطبيقي. جامعة باجي مختار عنابة.

**[05] M. Abbas, A. Messaad.** Utilisation de l'électrocoagulation pour l'élimination de colorants des eaux usées de l'industrie textile. Mémoire de Master Académique. 2017.

**[06] N. Chaouch.** Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physicochimique des eaux polluées. Thèse du Doctorat. Université HADJ LAKHDAR – BATNA. 2014.

**[07] A. Bouteiba.** Elaboration des électrodes Pb/PbO2 par anodisation, application dans l'oxydation électro catalytique du Cristal. Mémoire de Magister. Université des science et de la technologie d'ORAN Mohamed Boudiaf. 2014.

**[08] N. Oubagch.** Décontamination des eaux contenant les colorants. Textles et adjuvnts bar des matériaux naturels et synthétique. Mémoire de Magister. 2011.

**[09] H. Sahraoui, H. Yahia mohammed.** Étude da la dégradation du colorant bleu de méthylène Par l'électrocoagulation. Mémoire de Master. Université Djilali Bounaama de khemismiliana. 2018.

**[10] F.Z. Saidi.** Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Mémoire de Magister. Université Abou Bakr Belkaid TLEMCEN . 2014.

**[11] F. Larbi.** Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles. Mémoire de magister. Université d'Oran es- senia. 2008.

**[12] H. Khoussa.** Elimination des composés organiques par procédés d'oxydation avancée. Mémoire de Magister. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF. 2015.

**[13] S. Guergour.** Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton. Mémoire de Magister. Université FERHAT ABBAS-SETIF-1 UFAS (Algérie). 2014.

**[14] T.I. kakhia.** Organic Dyes. Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek. kakhia. org.

**[15] A. Madani.** Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite). Mémoire de Master. Université Mohamed Khaider – Biskra. 2014

**[16] Ch. Laoubi.** Ladégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène (TiO2/Ultraviolet). Mémoire de Master. Université Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi. 2017

**[17] N. Merzoug.** Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Mémoire de Magister. Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras. (2013-2014).

**[18] خ. عزري.** دراسة اليبيدات والفينولات في بعض أنواع التمر المحلي. مذكرة تخرج لنيل شهادة الماجستير في الكيمياء. جامعة قاصدي مرباح ورقلة. 2013.

**[19] ع. جروني.** دراسة مقارنة لتأثير حبوب لقاح نخيل التمر (Phoenix dactylifera L.) الذكرية على صفات ثماربعض الأصناف الأنثوية. أطروحة دكتوراه الطور الثالث. جامعة الإخوة منتوري - قسنطينة 2016.

**[20] ش. بن ساسي.** تقييم الفعالية المضادة للأكسدة والمضادة للبكتيريا للمركبات الفينولية لبعض أصناف التمور من منطقة وادي ريغ بطرق مختلفة. رسالة محضرة لنيل شهادة الدكتوراه جامعة قاصدي مرباح ورقله 2018

**[21] ب. بن عمر.** انتخاب أشجار النخيل المذكرة بمحطة الضاوية ( واد سوف،الجزائر) دراسة ميدانية ومخبريه.رسالة لنيل شهادة الدكتوراه الطور الثالث. جامعة باجي مختار – عنابة2016.

**[22] م. قواميد.** المساهمة في دراسة تشخيص وتثمين مخلفات نخيل الغرس. اطروحة دكتوراه. جامعة قاصدي مرباح ورقلة. 2014 .

**[23] A. Reffas**. Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylene) sur des charbons actifs préparés à partir dumarc de café. Thèse du doctorat. université mentouri-constatine. 2010.

**[24] B.D. Epstein, E. Dalle-molle, J. SMATTSON.** Electrochemical investigations of surface functional groups on isotropic pyrolytic carbon. Received 14 September1970. Vol 9 (1971), pp. 609-615.

**[25] J. Mattson, H. MARK, JR., M. Malbin, I.J. WEBER, JR, A.C. Crittenden.** Surface Chemistry of Active Carbon: Specific Adsorption of Phenols. VoL 31,No 1 (1969).

**[26] B.G. Daniel.** The adsorption on metal surfaces of long chain polar compounds from hydrocarbon solutions. Received 28 May 1951.

**[27] N. Lamri.** Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Mémoire du magister. Université Mentouri de Constantine . 2010.

**[28] N. Ladjal.** Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques. Mémoire de Magistère. Université de M'sila. 2013.

**[29] F. Al mardini.** Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Thèse du doctorat. Université de Poitier. 2008.

**[30] K.C. Nebaghe.** Adsorption de Cu (II) par le sable de Martil: Études des paramètres influençant la réaction d'adsorption et modélisation. Thèse de doctorat. Université Abdelmalek Essaadi. 2016.

**[31] N. Sedira.** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de Magister. Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras. 2013.

**[32] P. Pascaud.** Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse: Etude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate. Thèse du doctorat. Université de Toulouse. 2012.

**[33] Z. Smahi.** Essais de valorisation d'un déchet cellulosique : tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueusessynthétiques. Thèse du doctorat. Université abou- bekr belkaïd – tlemcen. 2017

**[34] A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E.K. Lhadi, M. Bensitel.** 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 thermodynamicstudy of the adsorption of Red195 and Methylen ebluedyes on flyash and bottomash in aqueous medium). Received 2014, Revised 22 July 2014, Accepted 22 July 2014 .

**[35] M. Gouamid, M.R. Ouahrani, M.B. Bensaci.** Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using date palm leaves. Energy Procedia 36 ( 2013 ) 898 – 907.

**[36] N. Tazerouti , M. Amrani .** Adsorption du Cr (VI) sur la lignine active. vol. 23, N° 3( 2010) p. 233-245.

**[37] E.S. Gamal owes.** Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber. Received 10 September 201, Received in revised form 7 January 2011, Accepted 11 January 2011. Desalination 272 (2011) 225–232.

**الملخص**:

هذا العمل يتمحور حول دارسة تشخيص وتثمين مخلفات نخيل التمر(السعف)، هذه المخلفات تنتمي إلى مجموعة المنتجات اللجنوسيلوليزية الوفيرة والاقتصادية، حيث يمكن استعماله كمواد مازة للملوثات العضوية في المياه. الهدف من هذه الدراسة هو تطوير المخلفات الطبيعية لنخيل التمر عن طريق معالجتها طبيعيا وكميائيا بـ NaOH وتطبيقها في إزالة صبغة أزرق الميثيلين بواسطة تقنية الإدمصاص.

قمنا بدراسة تحليلية للمادة المازة بواسطة الأشعة تحت الحمراء وpH، ثم دراسة تأثير مختلف المعايير على عملية الإدمصاص والتي أظهرت أن هذه العملية تتم في زمن تلامس قدره 80 و60 دقيقة بالنسبة للمادة المازة الطبيعية والمعالجة على التوالي، وهذا بين أن المادة المازة المعالجة كميائيا تعطي نتائج أفضل في عملية الإدمصاص من ناحية الزمن والمردود. نمذجة نتائج المادة المازة المعالجة كميائيا أظهرت تطابق نموذج الرتبة الثانية الوهمية حركيا، كما تبين في الدراسة الترموديناميكية على أن الإدمصاص فيزيائي وماص للحرارة، وكانت نتائج إيزوتارم الإدمصاص مطابقة لنموذج لنجمير (LANGMUIR) مع كمية إدمصاص عظمى $q_{max}$ =83.33mg/g.

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

**Rèsumè:**

Ce travail porte sur l'étude du diagnostic et de l'évaluation des déchets de palmiers dattiers, qui appartiennent au groupe des produits de lignosililose abondants et économiques, pouvant être utilisés comme matériaux de la biomasse pour les polluants organiques dans l'eau. Le but de cette étude est de développer les ressources naturelles. déchets de palmier dattier en le traitant naturellement et chimiquement par NaOH et appliqué à l'élimination du colorant bleu de méthylène par la technique d'adsorption .

Nous avons examiné l'effet de différents paramètres sur le processus d'adsorption, ce qui a montré que ce processus s'effectuait à un temps de contact de 80 et 60 minutes, respectivement, pour le traitement naturel d'adsorbant et celle qui est traité qui donnait des meilleurs résultats d'adsorption en termes de temps et de rendement. La modélisation des résultats du matériau adsorbant traité chimiquement a montré que le modèle du pseudo deuxième ordre était identique. L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption était physique et endothermique, et les résultats de l'absorption isothermique étaient identiques à ceux de LANGMUIR avec une grande quantité d'adsorption $q_{max}$ =83.33mg/g .

**Mots-clés:** adsorption, bleu de méthylène, palmier dattier, isotherme, cinétique.

**Abstract:**

This work is articuled autour de the diagnostic and the waste of the palmier dattiers, grouped rich and économique of lignosolyse They can be used as biomass materials for organic pollutants in water. The objective of this study is to develop natural date palm residues by treating them naturally and chemically with NaOH and applying them to eliminate methylene blue by adsorption technique.

We conducted an analytical study of the adsorbent material by infrared and pH; And then, study the effect of different standards on the adsorption process, which showed that this process is carried out in a contact time of 80 and 60 minutes for the natural adsorbent substance and the treatment, respectively, This has shown that the chemically treated catalyst is better in the adsorption process in terms of time and yield. The modeling of the results of the chemically treated adsorbent material showed that the second level model of the phantom kinetics, As the thermodynamic study shows, the absorption is physical and thermo-absorbent, and the results of the isothermic absorption were identical to those of the LANGMUIR model with a maximum absorption of $q_{max}$=83.33mg/g

**Keywords:** adsorption, methylene blue, date palm, isotherm, kinetics