جامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي
كلية التكنولوجيا
قسم: هندسة الطرائق والبتروكيمياء

مذكرة مقدمة لاستكمال متطلبات نيل شهادة

ماستر أكاديمي

الميدان: علوم وتكنولوجيا

الشعبة: هندسة الطرائق

التخصص: هندسة كيميائية

الموضوع:

تعديل المخلفات الزراعية لإزالة تلوث الماء بتقنية الإمتزاز - دراسة نظرية -

اعداد الطلبة:

- بكاري اية
- بن عوالي نور الهدى
- بن قدور نور الوئام
- احميداتو خدوج
- حملاوي ايمان

إشراف الأستاذ:

- د. زغـود العيـد

نوقشت يوم :2023/06/05

لجنة المناقشة:

د. بن الصغير بشير	أستاذ محاضر ب	جامعة الوادي	رئيسا
د. بوهريرة عبد العزيز	أستاذ محاضر ب	جامعة الوادي	مناقشا
د. زغود العيد	أستاذ محاضر ب	جامعة الوادي	مشرفا

السنة الجامعية : 2023/2022

الاهداء

الحمد الله وكفى والصلاة على الحبيب المصطفى وأهله ومن وفى أما بعد

الحمد لله الذي وفقا لتثمين هذه الخطوة في مشوارنا الدراسي بمذكرتنا هذه ثمرة الجهد والنجاح مهداة إلى الولدين الكريمين حفظهما الله واداماهما، إلى والدي الذي وهبني كل ما يملك حتى أحقق له أماله، الانسان الذي سهر على تعليمي بتضحيات جسام، إلى مدرستي الأولى في الحياة *أبي الغالي* أطال الله في عمره

مدرستي الأجيال ورمز التضحية والعطاء، إلى من جرعت الكأس فارغا لتسقيني

قطرة حب، إلى من وضعتني على طريق الحياة وكان دعائها سر نجاحي، الى نبع الحب وبحر الحنان *أمي العزيزة* طيب الله ثراها

والى الإخوة والاخوات الكتابة لا تكفي لأصف كيف أحبكم.. والعمر قصير لأكتب يامن أشد بكم أزري وتقوى بكم ..حبكم.. أراكم بسمتي.. وأرى جمال الأيام أنتم ...عزيمتي

إلى رفيقاتي المشوار اللاتي قاسمنني لحظاته رعاهم الله ووفقهم.

والى كل الأساتذة الذين ساندوني في اصعدة كثيرة، إلى كل من لهم أثر على حياتي، وإلى كل من أحبهم قلبي ونسيهم قلمي.

احميداتو خدوج بكاري اية

بن عوالي نور الهدى حملاوي إيمان

بن قدور نورالوئام

الشكر والعرفان

قال رسول الله صلى الله عليه وسلم

(من لم يشكر الناس، لم يشكر الله عز وجل)

الحمد الله الذي وفقنا إلى إتمام هذا البحث، وأمدنا بالعون والتوفيق لإنجازه فنحمده سبحانه وتعالى أولا واخرا. تتناثر الكلمات حبرا وحبا على صفائح الأوراق لكل من علمنا ومن أزال غيمة جهل مررنا بها برياح العلم الطيبة ولكل من أعاد رسم ملامحنا وتصحيح عثراتنا نبعث تحية شكر واحترام ونثني ثناءا حسنا إلى مساندينا وأيضا وفاءا وتقديرا واعترافا منا بالجميل نتقدم بجزيل الشكر لأولئك المخلصين الذين لم يبخلوا جهدا في مساعدتنا في مجال البحث العلمي .

والشكر موصول الى كل معلم افادنا بعلمه، من اول مراحل الدراسة حتى هده اللحظة كما نرفع شكر الى الأستاذ المشرف "زغود العيد" الذي ساعدنا على انجاز بحثنا وعلى ما بذله معنا من مجهودات للارتقاء والتقدم لإتمام الرسالة، كما نشكر أعضاء اللجنة المناقشة الأستاذ بن الصغير بشير على تراسه اللجنة والاستاد بوهريرة عبد العزيز على مناقشته لهذه الاطروحة

كما نشكر كل من مدا لنا يد العون من قريب او بعيد، ونشكر كل أساتذة

وفي الأخير لا يسعنا إلا ان ندعو الله عز وجل ان يرزقنا السداد، والعفاف والغنى وان يجعلنا هداة مهتدين.

الملخص:

احدى التقنيات الممكنة لمعالجة المياه الملوثة هي عملية الإمتزاز بالممتزات الصلبة، وتعتبر من أهم الطرق الفعالة لإزالة الملوثات العضوية والغير العضوية من المياه الملوثة. تتضمن هذه الدراسة بحث في مجال تعديل المخلفات الزراعية ككتلة حيوية لأجل تحضير مواد مازة معدلة واستخدامها لإزالة الملوثات المختلفة من المياه الملوثة، خاصة وأن المخلفات الزراعية مواد متاحة ومتنوعة إضافة إلى تجددها وقلة تكلفتها. طرق التعديل متعددة أبرزها طرق فيزيائية، طرق كيميائية وتحضير مواد مركبة، من خلال الأبحاث العلمية التي عالجت هذا الموضوع تبين أن تعديل المخلفات الزراعية يمكن من الحصول على مواد مازة أكثر كفاءة في الامتزاز بالنظر إلى التغيرات التي حصلت على هذه المواد وأبزها زيادة مساحة السطح والمسامات وكذا تنوعها إضافة إلى تغيير في الوظائف السطحية.

الكلمات المفتاحية: تلوث المياه، الإمتزاز، المخلفات الزراعية، التعديل

:Summary

One of the possible techniques for treating polluted water is the adsorption process with solid adsorbents, and it is considered one of the most effective methods for removing organic and inorganic pollutants from polluted water. This study includes research in the field of modifying agricultural waste as a biomass in order to prepare modified adsorbents and use them to remove various pollutants from polluted water, especially since agricultural waste is available and diverse materials in addition to its renewal and low cost. The methods of modification are multiple, the most prominent of which are physical methods, chemical methods and the preparation of composite materials. Through scientific research that dealt with this issue, it was found that the modification of agricultural residues enables obtaining adsorbent materials that are more efficient in adsorption, given the changes that occurred on these materials, most notably the increase in surface area and pores, as well as Their diversity in addition to the change in surface functions.

Keywords: water pollution, adsorption, agricultural waste, modification

قائمة الاختصارات

q_e : كمية المادة الممتزة (mg/g).

C_e : التركيز عند الاتزان(mg/L).

K_L : ثابت اتزان لانجمير.

q_m : الكمية العظمى للامتزاز (mg/g).

K_f : ثابت فروندليش.

n : ثابت.

R : ثابت الغازات المثالية(j/mol.k).

q_T : سعة الامتزاز عند اللحظة (mg/g).

K: ثابت التوازن

K_a :قيمة ثابتة

k_1 : ثابت معدل الامتزاز(min^{-1}).

K_2 : ثابت معدل الامتزاز (g/mg.min).

C : ثابت.

k_{id} : هو ثابت معدل الانتشار داخل الحبيبات.

ΔH : الأنتالبي.

ΔG : قيمة التغير في الطاقة الحرة القياسية.

ΔS : الأنتروبي.

فهرس الاشكال

الرقم	عنوان الشكل	الصفحة
الفصل الاول		
(1-1)	التلوث الحراري للمياه عن طريق محطات توليد الطاقة والبراكين	10
الفصل الثاني		
(2-2)	الامتزاز الفيزيائي	18
(3-2)	الامتزاز الكيميائي	19
(4-2)	آلية انتقال الممتزة في عملية الامتزاز	20
(5-2)	تصنيف الامتزاز متساوي الحرارة	22
(6-2)	الأنواع الرئيسية من متساوي درجة حرارة الامتزاز	23
(7-2)	تصنيف (Brunauer) لايزوثيرمات الامتزاز	24
الفصل الثالث		
(1-3)	المجموعات الكيميائية الشائعة في النفايات الزراعية المشتقة من النباتات	30
(2-3)	جدار خلوي من الخشب	32
(3-3)	التركيب الجزيئي للسيليلوز	32
(4-3)	الوحدات البنائية للجنين	33

فهرس الجدول

رقم الجدول		الصفحة
الفصل الثاني		
(1-2)	الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي	19
الفصل الثالث		
(1-3)	تكوين الكتلة الحيوية للجنوسليلوز (Lignocellulosic)	31
الفصل الرابع		
(1-4)	ازالة الاصباغ والمعادن الثقيلة باستخدام مواد مازة زراعية معدلة فيزيائيا	39
(2-4)	ازالة الاصباغ والمعادن الثقيلة باستخدام مواد مازة زراعية معدلة كيميائيا	42
(3-4)	ازالة الاصباغ والمعادن الثقيلة باستخدام مركبات أكسيد المعادن النباتية	43
(4-4)	ازالة الاصباغ والمعادن الثقيلة باستخدام المركبات المغناطيسية النباتية	44
(5-4)	ازالة الاصباغ والمعادن الثقيلة باستخدام مركبات LDH النباتية	45

فهرس المحتويات

قائمة المحتويات	الصفحة
الاهداء	-
الشكر والعرفان	-
الملخص	-
قائمة الاختصارات	-
فهرس الاشكال	-
فهرس الجداول	-
فهرس المحتويات	-
المقدمة العامة	1
الفصل الأول: ثلوث المياه	
تمهيد	4
1- تعريف تلوث الماء	4
2- أنواع تلوث المياه	4
2-1- ملوثات كيميائية	4
2-2- الملوثات البيولوجية	5
2-3- الملوثات الفيزيائية	5
3 ملوثات المياه	5
3-1 تلوث المياه بفعل المخلفات الصناعية	5
3-2- تلوث المياه بفعل النفايات المنزلية	6
3-3- تلوث المياه بفعل الصرف الزراعي	6
3-4- التلوث بالمبيدات	7
3-5- التلوث بالأسمدة	7
3-6- التلوث بالمخلفات النفطية	7
3-7- التلوث بالأمطار الحمضية	8
4- مصادر تلوث المياه	8
4-1- النفط وتلوث المياه	8

4-2- الصرف الصناعي	8
4-3- التلوث الحيوي (البيولوجي)	9
4-4- التلوث الكيميائي	10
4-5- الملوثات الحرارية	10
4-6- الملوثات الزراعية	10
4-7- الملوثات العضوية البكتيرية	11
4-8- الملوثات الاشعاعية	11
5- طرق معالجة المياه	11
5-1- الطرق الفيزيائية	11
5-1-1- عملية الترسيب	11
5-1-2- عملية التخثّر أو التجلط	12
5-1-3- عملية التصفية والترشيح	12
5-1-4- عملية الامتزاز	13
5-2 طرق المعالجة الكيميائية	13
5-3 طرق المعالجة البيولوجية	14
الفصل الثاني: الامتزاز	
تمهيد	16
1- تعريف الامتزاز	16
2- أنواع المواد المازة	17
2-1- الكربون النشط	17
2-2- الزيوليت	17
2-3- هلام السيليكا (Silica gel)	17
2-4- الألومينا	18
3- أنواع الامتزاز	18
3-1- الامتزاز الفيزيائي Physical adsorption (physisorption)	18
3-2- الامتزاز الكيميائي Chemical adsorption (chemisorption)	19
4- آلية الامتزاز	20

5- العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز	20
5-1- تأثير درجة الحرارة:	20
5-2- تأثير الدالة الحامضية	20
5-3- طبيعة السطح الماز	21
5-4- تأثير التركيز	21
5-5- تأثير المذيب	21
6- ايزوثارم الامتزاز	21
7- نماذج الامتزاز	24
7-1- نموذج لانجمير(Langmuir)	24
7-2- نموذج فروندليش (Freundlich)	25
7-3- نموذج تمكين (Temkin)	26
8- حركية الامتزاز	26
8-1- نموذج الدرجة الأولى	26
8-2- نموذج الدرجة الثانية	26
8-3- نموذج الانتشار داخل الجسيمات	27
9- الدراسة الترموديناميكية للامتزاز	27
الفصل الثالث: استعمال المخلفات الزراعية في ازالة الملوثات	
1- تعريف المخلفات الزراعية	30
2- المواد اللجنوسيليلوزية	30
2-1- اللجنوسيليلوز	30
2-1-1- الهميسيليلوز	31
2-1-2- السيليلوز	31
2-1-3- اللجنين	32
3-استخدام المخلفات الزراعية في إزالة تلوث الماء	33
3-1- إزالة المعادن الثقيلة	33
3-2- إزالة الملواثات العضوية	33
3-3-إزالة النيتروجين والفوسفور	33
3-4-إزالة الاصباغ	34

3-5-إزالة الادوية	34
4- تطوير المخلفات الزراعية كمواد مازة منخفضة التكلفة	34
الفصل الرابع:طرق التعديل المخلفات الزراعية	
تمهيد	37
1- التعديل الفيزيائي	37
2- التعديل الكيميائي	39
3- التعديل بتشكيل مركبات	42
3-1 مركبات أكسيد / هيدروكسيد فلز نباتي	42
3 -2 المركبات المغناطيسية النباتية	43
3-3 مركبات LDH المستندة إلى النبات	44
الخاتمة	47
المراجع	-

المقدمة العامة

مقدمة عامة:

الماء هو أثمن مورد على وجه الأرض وهو حيوي لجميع الكائنات الحية لأنه يشكل معظم الأنسجة لا يمكن فصل الحياة والفلسفة عن الماء الذي يلعب دورًا أساسيًا في الاقتصاد العالمي مع زيادة عدد السكان والتصنيع، يزداد الطلب على المياه النقية .

يعتبر تلوث المياه قضية حديثة تثير قلق العالم بأسره حيث لا يمكن الوصول إلى مياه الشرب في العديد من مناطق العالم على الرغم من أن 70% من الأرض مغطاة بالمياه، إذ يعد التلوث من أكبر المشاكل التي تواجه الأنسان في العصر الحالي والتي تحتاج إلى تظافر الجهود للحد منها ومعالجتها، إن هذه المشكلة تسبب تهديداً لا يقتصر على صحة الانسان فقط وإنما على جميع الكائنات الأخرى والبيئة، هذا يسبب اختلالاً كاملاً في النظام البيئي، إذ تتعدد أنواع التلوث منها تلوث الهواء وتلوث الجو بالغازات السامة والمواد الكيميائية وتلوث التربة الذي يقصد به تغير بعض خصائص التربة بسبب المواد الكيميائية.

من أهم مشاكل التلوث بصفة عامة هو تلوث المياه لأن الماء لهُ دور كبير في الحياة اليومية، ويعرف تلوث المياه بأنهُ أي تغير فيزيائي أو كيميائي أو بيولوجي في نوعية المياه بطريقة مباشرة أو غير مباشرة، ويؤثر سلباً على الكائنات الحية إذ يجعل المياه غير صالحة للاستخدامات المطلوبة. ويؤثر تلوث المياه تأثيراً كبيراً في حياة الفرد والأسرة والمجتمع، فالمياه مطلب حيوي للإنسان وسائر الكائنات الحية، فالماء قد يكون سبباً رئيساً في انهاء الحياة على الأرض اذا كان ملوثا.

دفع تصاعد مشاكل التلوث في العقود الأخيرة العديد من الحكومات في جميع أنحاء العالم على وجه الخصوص وسهل صناعياً تشكيل مؤسسات لحماية البيئة ، منظمات مخولة التدخل في الامور المنظمة لطرح المخلفات بأنواعها المختلفة في الهواء ،الأرض ،البحار، واصدار التشريعات التي تجبر المصانع على إجراء العديد من الفحوصات على منتوجاتها للتعرف على سرعة تحللها في الطبيعة ومعدل تركيزها ودرجة تأثيرها، لذلك أصبحت تنقية المياه من الملوثات ضرورة حتمية للمساهمة في التقليل من تلوث المياه، وهو ما أدى إلى ظهور طرق وتقنيات عديدة في هذا المجال، تتنوع هذه الطرق بين فيزيائية وكيميائية وبيولوجية، ويعود مدى تطبيق كل تقنية إلى عدة اعتبارات كنوع الملوث المقصود، كفاءة التقنية، التكلفة، التوفر وامكانية التطبيق.

من أهم التقنيات المتبعة لمعالجة تلوث المياه نجد تقنية الامتزاز بسبب الكفاءة العالية في هذا المجال، بساطة التكنولوجيا المستخدمة لهذا الغرض، سهولة الاستعمال والتكلفة الواطئة اقتصاديا مقارنة مع الطرائق الأخرى في تنقية المياه. تعتمد هذه الطريقة أساسا على توفر المواد المازة التي تلعب دور امتزاز الملوثات من المياه الملوثة، هذه المواد المازة متنوعة ومتعددة يكون مصدرها صناعي أو طبيعي أبرزها الفحم المنشط الواسع الاستخدام في مجال معالجة المياه.

تُظهر المواد المازة التجارية معدلات إزالة عالية للملوثات من المياه، ومع ذلك فإن تكلفة إنتاجها العالية وتصميمها المعقد وظروفها التشغيلية المعقدة غالبًا ما تحد من استخدامها على نطاق واسع، وبالتالي هناك حاجة واضحة لمواد امتزاز منخفضة التكلفة وفعالة لإزالة الملوثات من المياه. في الآونة الأخيرة توجه العديد من الباحثين إلى تطوير مواد مازة جديدة باستخدام بعض المواد طبيعية المنشأ، هناك اهتمام كبير باستخدام البدائل الرخيصة بناءً على إمكانات الامتزاز للنفايات الزراعية، والتي توفر خيارات اقتصادية وصديقة للبيئة. تولد الأنشطة الزراعية واسعة الانتشار كميات كبيرة من النفايات الصلبة، يُعاد استخدام بعض هذه المواد في حين أن المواد الأخرى لا تجد أي استخدام تجاري يؤدي إلى التخلص النهائي منها والذي غالبًا ما يتسبب في أضرار بيئية. النفايات الزراعية موجودة في كل مكان وتكاد تكون خالية من التكلفة في معظم الظروف، وبالتالي فإن تحويل هذه النفايات إلى مواد مازة منخفضة التكلفة لمعالجة ملوثات المياه هو بديل مقنع يحل أيضًا مشكلة التخلص من النفايات الصلبة.

عادةً ما لا تتمتع النفايات الزراعية الخام (غير المعدلة) بقدرة امتزاز عالية للملوثات بسبب تركيبها الكيميائي المتأصل، حيث تحد الهياكل الكيميائية المختلطة التي تشتمل على النفايات الزراعية والمساحة المنخفضة النوعية للنفايات الصناعية من تفاعلاتها الفيزيائية والكيميائية مع العديد من الملوثات، نتيجة لذلك أهتمت العديد من الأبحاث بدراسة تعديل المخلفات الزراعية لإنتاج مواد مازة جديدة لها القدرة على امتزاز الملوثات المختلفة. تغير عمليات التعديل العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنفايات الزراعية مثل خصائصها المحبة للماء، مساحة السطح والمسامية، المجموعات الوظيفية التفاعلية، مقاومة الهجوم الميكروبيولوجي وبالتالي تحسين أداء الامتزاز لإزالة الملوثات.

تهدف هذه المذكرة إلى دراسة بحثية نظرية حول موضوع تعديل المخلفات الزراعية لتطوير مواد مازة تستعمل في إزالة الملوثات من المياه الملوثة، حيث قسمت هذه المذكرة إلى مقدمة عامة وأربعة فصول لتنتهي بخاتمة، حملت الفصول الأربعة ما يلي :

- ✓ الفصل الأول عبارة عن عناصر أساسية متعلقة بموضوع تلوث الماء من تعريفه إلى مصادره وطرق معالجته .
- ✓ الفصل الثاني يتمحور حول تقنية الإمتزاز، المواد المازة، نماذج ودراسة الامتزاز.
- ✓ الفصل الثالث يخص المخلفات الزراعية وتركيبتها واستخدامها في ازالة تلوث الماء.
- ✓ الفصل الرابع والأخير تناولنا فيه طرق تعديل المخلفات الزراعية وعرض نتائج بعض الأبحاث التي درست هذا الموضوع.

الفصل الأول

تلوث المياه

تمهيد:

يشكل الماء غلاف يحيط بالكرة الأرضية ويسمى بالغلاف المائي الهيدروسفير Hydrosphere، ويشمل الغلاف المائي كل المياه الحرة الموجودة على سطح الكرة الأرضية أي تلك الغير المرتبطة فيزيائيا أو كيميائيا مع المعادن المشكلة للكرة الأرضية 11% من مساحة الكرة الأرضية. ولو تصورنا الأرض مسطحة وبدون جبال أو منحدرات لشكلت المياه طبقة عمقها حوالي 400م وهكذا نجد أن الغلاف المائي اقل سمكا من بقية أغلفة الكرة الأرضية الجوي والصخري كما لا تزيد كتلة الماء عن0,001 من كتلة الكرة الأرضية بالإضافة إلى أن جزءا صغيرا جدا من المياه الموجودة على سطح الكرة الأرضية ميسر وصالح للاستعمال. ويوجد الماء في الطبيعة على صورة بخار ماء في الهواء وبصورة سائلة متمثلة في الأمطار والأنهار والبحيرات والبحار والمحيطات أو على صورة صلبة متمثلة بالجليد [1].

1- تعريف تلوث الماء:

يعتبر تلوث المياه أي تغير فيزيائي أو كيميائي في حالته الطبيعية مما يسبب تلف أو افساد في نوعية المياه بطريقة مباشرة أو غير مباشرة، فهو يؤثر سلبيا على الإنسان والكائنات الحية، ويجعلها غير صالحة للاستخدامات المطلوبة[2] . كما تحتوي المياه الملوثة على مواد غريبة عن مكونها الطبيعي، قد تكون مواد صلبة ذائبة أو عالقة، مواد عضوية أو غير عضوية، مواد دقيقية مثل البكتيريا، الطحالب والطفيليات. مما يؤدي إلى تغيير خواصها الطبيعية أو الكيميائية أو الأحيائية، ويجعلها غير مناسبة للشرب أو الاستهلاك المنزلي، كذلك لا يصلح استخدامها في الزراعة والصناعة. فالمياه مطلب حيوي للإنسان وسائر الكائنات الحية، وقد تكون سببا رئيسيا في انهاء الحياة على الارض إذا كانت ملوثة [3].

2- أنواع تلوث المياه:

2-1 ملوثات كيميائية:

التلوث الكيميائي هو من أشد أنواع التلوث خطرا، وذلك لازدياد المواد الكيماوية في عصرنا الحاضر وتنوعها بدرجة خيالية، وانتشارها في أرجاء المعمورة، واختراقها لكل الحواجز كما قد تتحدد بعض هذه الكيماويات مع بعضها مكونة مركبات أكثر سمية وأشد خطورة على حياة الكائنات الحية. ومن أهم المركبات الكيماوية الملوثة للبيئة والضارة بصحة الإنسان وسلامة البيئة نجد مركبات الزئبق، مركبات الكادميوم، الزرنيخ، مركبات السيانيد، المبيدات الحشرية، الأسمدة الكيماوية، النفط وغيرها. وتشكل هذه المواد إما نفايات لأنشطة صناعية أو نواتج للاحتراق، أو النفايات النووية والمعادن الثقيلة أو جزئيات .

2-2- الملوثات البيولوجية:

يعتبر التلوث البيولوجي من أقدم صور التلوث البيئي التي عرفها الإنسان، وينشأ نتيجة وجود كائنات حية مرئية نباتية أو حيوانية في الوسط البيئي (الماء، الهواء، التربة) كالبكتيريا والفطريات وغيرها. هذه الكائنات تظهر إما على شكل مواد منحلة أو مؤلفة من ذرات، وإما على شكل أجسام حية تتطور من شكل إلى آخر في دورة متجددة باستمرار، وينجم التلوث البيولوجي عادة عن الرواسب المدنية الناتجة عن الأنشطة الصناعية أو الزراعية أو المنزلية وعن النفايات المتخلفة عن الصناعات التي تعالج مواد عضوية وما شابه ذلك [4].

2-3 الملوثات الفيزيائية:

وينتج عن تغيير المواصفات القياسية للماء عن طريق تغير درجه حرارته أو ملوحته أو ازدياد المواد العالقة به سواء كانت من أصل عضوي أو غير عضوي، وينتج ازدياد ملوحة الماء غالبا من ازدياد كمية التبخر لماء البحيرات أو الأنهار في الأماكن الجافة دون تجديد لها، أو في وجود قلة من مصادر المياه. كما أن التلوث الفيزيائي الناتج عن ارتفاع درجة الحرارة يكون في غالب الأحوال في الأماكن القريبة من المسطحات المائية، مما ينتج عنه ازدياد درجة الحرارة ونقص الأكسجين ما يؤدي إلى موت الكائنات الحية في هذه الأماكن [5].

3- ملوثات المياه:

يتلوث الماء بكل ما يفسد خواصه أو يغير من طبيعته، والمقصود بتلوث الماء هو تدنس مجاري الماء، الآبار، الأنهار، البحار، الأمطار والمياه الجوفية مما يجعل ماءها غير صالح للإنسان أو الحيوان أو النباتات أو الكائنات التي تعيش في البحار والمحيطات. ويتلوث الماء عن طريق المخلفات الإنسانية والنباتية والحيوانية والصناعية التي تلقي فيه أو تصب في فروعه، كما تتلوث المياه الجوفية نتيجة لتسرب مياه المجاري إليها بما فيها من بكتريا وصبغات كيميائية ملونة، ومن أهم ملوثات الماء ما يلي :

3-1 تلوث المياه بفعل المخلفات الصناعية:

يقصد بالمخلفات الصناعية تلك الفضلات سائلة أم صلبة تنتج عن مختلف عمليات التصنيع، تحتوي على مكونات كيماوية ضارة مثل الكبريت، الزنك، النحاس والزئبق، يتم صرفها مباشرة في مجاري الأنهار الطبيعية كالأنهار والوديان أو في البحر، و حتى سطح الأرض مما قد يؤدي إلى تسللها إلى طبقات المياه الجوفية . أغلب هذه النفايات المصرفة هي نفايات سائلة قوامها مزيج معقد من عدد كبير من المواد الضارة، ومستويات عالية من المواد السامة، وتعتبر مواد الأمونيا والسيانيد والفينول من أكثر الملوثات السامة انتشارا في البلدان الصناعية، فالأمونيا على سبيل المثال هي المادة الخام الأساسية في العديد من فروع

الصناعة الكيميائية ، ومعظم النفايات الصناعية تحتوي على مواد صلبة لا سيما تلك التي ترتبط بالتعدين واستغلال المناجم، كما تحتوي على نسب عالية من درجة الحموضة خاصة النفايات غير المعالجة ، فالتصريف المباشر للمخلفات الصناعية في الأوساط المائية المختلفة من شأنه أن يكون عاملا مباشرا لإنتشار مواد سامة أو مغذيا لإنتشارها بين كائنات الوسط المائي، فيمكن مثلا أن يترتب عن إلقاء كميات كبيرة من الفسفور والنيتروجين في المياه نمو مفرط لطحالب ينتج عنها ما يعرف بالتشبع الغذائي داخل الوسط المائي الذي من شأنه تقليل تغلغل أشعة الشمس داخل هذا الوسط فيؤدي ذلك إلى موت النباتات وتحللها إلى أجسام صغيرة في الماء، فاتحا المجال لانتشار روائح غير مرغوب فيها في الماء، مع تغير في مذاقه نتيجة انخفاض مستويات الأكسجين المذاب فيه، التي تؤدي حتما إلى قتل الكائنات الحية النباتية والحيوانية مثل الأسماك .

2-3 تلوث المياه بفعل النفايات المنزلية:

ترتبط نسب التلوث الناتج عن النفايات المنزلية ارتباطا وثيقا بتزايد النمو السكاني، وهي في مجملها إما نفايات صلبة أو عبارة عن قمامة منزلية فردية أو جماعية، وإما نفايات سائلة في شكل مياه صرف صحي أو ما يعرف بمياه المجاري، هذه الأخيرة في كثير من الأحيان تقذف في المجاري الطبيعية للمياه كالأنهار والوديان دون معالجة رغم ما تحمله من ملوثات عضوية ومواد تنظيف سامة بالإضافة إلى نفايات المستشفيات و النفايات العضوية الناتجة عن المسالخ والمذابح العمومية.

لا يستثنى أي وسط مائي من الآثار الضارة لهذه النفايات التي تجد مسارا لها نحو البحيرات أو المستنقعات أو الشطوط، أو تسلك طريقا نحو البحر، كما أن إلقاء هذه النفايات في الوسط الطبيعي على سطح الأرض يمكن أن يؤدي إلى نفاذيتها تحت التربة بفعل خاصية الجاذبية، ويستقر مسارها في طبقات المياه الجوفية المخزنة في عمق الأرض وذلك رغم عملية الترشيح القوية التي تقوم بها التربة، إلا أن البعض من هذه النفايات السامة يمكن أن تتسرب إلى طبقات المياه الجوفية القريبة من السطح. هذه النفايات عادة ما تحتوي على نسب سامة من الرصاص، الكاديوم، الزنك، مواد عضوية، منغنيز، نيكل وزئبق، و هي كلها معادن ذات سمية مرتفعة .

3-3 تلوث المياه بفعل الصرف الزراعي:

و يقصد به المياه الزائدة عن حاجة النبات والتي تتسرب إلى المصارف المنتشرة بين الحقول المعدة لامتصاص هذه المياه بصورة خاصة، هذه المياه تتلوث بصورة أخطر خلال تحميلها بالأسمدة الكيميائية والمبيدات الحشرية ، وخاصة عندما يتم استخدامها بصور مكثفة، فينتج عن ذلك زيادة تركيز مركبات النيتروجين والفوسفات والبوتاسيوم في مياه الري، هذه الزيادة من شأنها الإضرار بالأحياء المائية والإنسان والحيوان .[6]

4-3 التلوث بالمبيدات:

المبيدات هي مجموعة واسعة من المركبات العضوية وتنقسم إلى:

1- مبيدات الحشرات Insecticides مثل الهيدروكربونات الكلورية وDDT والكلورين ومركبات أخرى.

2- مبيدات الأعشاب Herbicides مثل الأميترول والبراكوت وغيرها .

تحتوي هذه المبيدات على مركبات كيمياوية معقدة غير قابلة للتفكك في الطبيعة إلا بشروط خاصة وبفترات زمنية متباينة، ينجر عنها تسمم الكائنات الحية المائية بالدرجة الأولى ثم تنتقل هذه المواد الغذائية فيصل ضررها إلى الحيوان والإنسان أوقد تصل للإنسان عن طريق الغذاء عبر سلسلة المنتجات الزراعية خاصة الألبان. بينت الدراسات أنه خلال 35 سنة الأخيرة رشت أكثر من 1.5 مليون من مادة DDT في دول حوض البحر الأبيض المتوسط نتج عنه انخفاض في احتياطي الأسماك به .

5-3 التلوث بالأسمدة:

هناك ثلاث أنواع رئيسية من الأسمدة الكيميائية وهي الأسمدة النيتروجينية والفوسفاتية والبوتاسية، إلى جانب مجموعة رابعة شاع استخدامها مؤخرا وهي أسمدة العناصر الصغرى، الإسراف في استخدام هذه الأسمدة والمخصبات الزراعية بهدف زيادة الإنتاج الزراعي دون الالتزام بالمعدلات القانونية والتي لا يستفيد النبات إلا بالمعدل الطبيعي منها. أما الكميات الزائدة منها تذوب في مياه الري ومياه الصرف الزراعي ويذهب جزء كبير منها إلى المياه السطحية والمياه الجوفية مما ينجم عنه أضرار كبيرة إذ تتحول الأسمدة النيتروجينية إلى أيون النترات الذي يسبب مشاكل صحية خطيرة، وفي دراسة أجريت في كوريا لتقفي بعض أضرار التسميد في حقل أرز تبين أن التسميد بالأزوت يزيد من معدل تسرب مشتقات النتروجين كالأمونيا (NH_3) والأمونيوم (NH_4^+) والنترات (NO_3^-) والنتريت (NO_2^-)، وفي دراسات أخرى كثيرة تبين وجود علاقة وثيقة بين مياه الشرب الملوثة بمشتقات نتروجينيه ومخاطر الإصابة بسرطان البنكرياس والدماغ والمعي الغليظ والمثانة والغدة الدرقية . أما المركبات الفوسفورية فإنها تؤدى إلى ترسيب بعض العناصر النادرة الموجودة في التربة الزراعية والتي يحتاجها النبات في نموه وتحويلها إلى مواد عديمة الذوبان في الماء.

6-3 التلوث بالمخلفات النفطية:

يعد النفط من أكثر مصادر التلوث المائي انتشارا وتأثيرا، ويرجع هذا التلوث إلى عدة أسباب نذكر منها:

- ✓ الحوادث التي تحدث أثناء عمليات الحفر والتنقيب في البحار والمحيطات.
- ✓ تسرب النفط إلى البحر أثناء عمليات التحميل والتفريغ بالموانئ.
- ✓ تسرب النفط الخام بسبب حوادث التأكل في الجسم المعدني للناقلة.

- ✓ القاء ما يعرف بمياه الموازنة الملوثة بالنفط في مياه البحر.
- ✓ الحوادث البحرية بمختلف مسبباتها.
- ✓ تسرب أنابيب النفط القريبة من الشواطئ والبحيرات .

ويظهر تأثير النفط على تلوث الماء من خلال تشكيل طبقة عازلة تعيق التبادل الغازي بين الهواء والماء، مما يجعل عملية التشبع بالأوكسجين عملية صعبة جدا ومن ثم التأثير على حياة الكائنات الحية الحيوانية والنباتية، حيث تهدد التسربات النفطية الكائنات الحية البحرية بصفة عامة في المناطق المتضررة كالأسماك والسلاحف والطيور والشعاب المرجانية وغيرها من أحياء البحار والمحيطات، وقد يصل الضرر إلى الشواطئ بفعل الرياح والأمواج .

7-3 التلوث بالأمطار الحمضية:

تعد ظاهرة الأمطار الحمضية وليدة الثورة الصناعية، وتعرف على أنها تلك الأمطار الملوثة بأكاسيد النتروجين وأكاسيد الكبريت.

أكاسيد الكبريت تنتج من تحول غاز ثاني أكسيد الكبريت في الهواء إلى ثالث أكسيد الكبريت بتفاعل كيميائي ضوئي، هذا الأخير يتحد مع قطرات الماء بفعل الرطوبة الجوية ليكون حمض الكبريتيك وفق المعادلات التالية:

$$S+O_2 \rightarrow SO_2$$

$$SO_2+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$$

$$SO_3+H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

ثاني مسبب للأمطار الحمضية هي أكاسيد النتروجين واهمها أول أكسيد النتروجين NO ويتكون من اتحاد النتروجين بالأكسجين في الهواء الجوي بفعل حرارة احتراق الوقود:

$$N_2+O_2 \rightarrow 2NO$$

يتحد أول أكسيد النتروجين بالأكسجين في درجات الحرارة العالية مكونا ثاني أكسيد النتروجين:

$$2NO+O_2 \rightarrow 2NO_2$$

ثاني أكسيد النتروجين غاز بني مصفر يتفاعل مع الماء مكونا حمض النتريك HNO_3 وحمض النتروز HNO_2 اللذان يشكلان مصدر للتلوث بالأمطار الحامضية .[7]

4- مصادر تلوث المياه:

4-1 النفط وتلوث المياه:

يعتبر النفط من أكثر مصادر التلوث المائي انتشاراً، حيث تشكل الملوثات النفطية أخطر ملوثات للبحار والمحيطات، وأكثر الأماكن المعرضة للتلوث هي تلك القريبة من السواحل والشواطئ بالمدن الساحلية، وذلك لان ظروف وفرص انتشار بقع الزيت ومخلفات النفط المختلفة إلى قطاع واسع من البشر يزيد من أخطار حدوث التلوث وأثاره غير المأمونة وعادة ما يتسرب النفط إلى المسطحات المائية إما بطريقة متعمدة أو غير معتمدة، وعموماً فإن الأسباب الرئيسية لحصول التلوث بالنفط هي:

- تسرب النفط الخام بسبب حوادث التآكل في الجسم المعدني للناقلة.
- الحوادث التي تحدث أثناء عمليات الحفر والتنقيب، والتي تسبب تلوث المياه بكميات هائلة.
- تسرب النفط إلى البحر أثناء عمليات التحميل والتفريغ بالموانئ النفطية.
- إشتعال النيران والحرائق بناقلات النفط في عرض البحر.
- تسرب النفط إلى البحر أثناء الحروب كما حدث في حرب(الخليج الثانية).
- إلقاء ما يعرف بمياه الموازنة بالنفط في مياه البحر، حيث تملا الناقلة بعد تفريغ شحناتها بالمياه لا تقل عن 60% من حجمها على توازن الناقلة أثناء سيرها فهي عرض البحر

خلال العودة إلى ميناء التصدير[8].

4-2 الصرف الصناعي:

ويتمثل في كافة مخلفات المصانع التي يتم التخلص منها، وتعتبر هذه المخلفات من أكبر مصادر التلوث وتحتوى على الكثير من المواد الكيميائية السامة والتي يتم صرفها إلى المسطحات المائية، ومن المخلفات الصناعية الأحماض والمنظفات الصناعية والأصباغ وبعض مركبات الفوسفور والمعادن الثقيلة السامة مثل الرصاص والزئبق والزرنيخ مما يتسبب في تلوث شديد للمياه [9].

4-3 التلوث الحيوي (البيولوجي):

يقصد بهذا النوع من التلوث وجود ميكروبات أو جراثيم مسببة للأمراض في المياه، أو وجود نباتات كالطحالب بكميات كبيرة، بحيث تغير طبيعة المياه ونوعيتها، وتؤثر من وقت إلى آخر في سلامة استخدامها. وتمثل مياه المجاري ومخلفات المصانع التي يتم تصريفها إلى البحار مصدرا رئيسيا من مصادر تلوث الماء، حيث يؤدي إلقاء هذه المياه إلى إفساد نوعية المياه، حيث يتغير لونها ورائحتها، وتصبح مرتعا خصبا لتكاثر البكتيريا الضارة والفيروسات .

4-4 التلوث الكيميائي:

تتلوث المحيطات والبحار بالعديد من المواد الكيميائية السامة والخطرة التي تلقى في المياه، وتعتمد أنواع هذه المواد الكيميائية على نوع الصناعات المقامة على شواطئ المسطحات المائية، كما تعتمد على نوع المعالجة الكيميائية التي تجرى في كل مصنع، وإن كانت أغلبية المصانع في البلدان التي تنعدم أو تتراخى فيها الرقابة البيئية تشترك في سكبها لمواد كيميائية معينة، يتصف بعضها بالخطورة مثل الأحماض والقلويات، المنظفات الصناعية، اللدائن (البلاستيك)، بعض مركبات الفوسفور والمعادن الثقيلة السامة مثل الرصاص والزئبق والكادميوم. وهذه المواد تسبب تلوثا شديدا للمياه التي تلقى فيها، ويبقى أثرها الضار فترة طويلة نظرا لصعوبة تحللها بواسطة العوامل الحيوية كالبكتيريا [10].

5-4 الملوثات الحرارية:

يقصد بالملوثات الحرارية إطلاق الحرارة الزائدة إلى المياه، يحدث التلوث الحراري عند استخدام الماء لتبريد محطات توليد الطاقة الكهربائية ومعامل الحديد والصلب ومعامل تكرير النفط، إن هذه الكميات الكبيرة للمياه المستخدمة لأغراض التبريد والتي تعاد إلى البيئة المائية بدرجات حرارة أعلى من درجة الحرارة الأصلية تؤدي إلى نقصان مستويات الأوكسجين المذاب (OD) بالمياه بينما يزيد المتطلب الباتولوجي للأوكسجين (BOD) للأحياء المائية .

الشكل 1: التلوث الحراري للمياه عن طريق محطات توليد الطاقة والبراكين

6-4 الملوثات الزراعية:

- ✓ ملوثات مياه الصرف الزراعي تؤدي إلى زيادة تركيز أملاح الكالسيوم والمغنيسيوم والصوديوم و الكبريتات والكلوريدات و النترات.
- ✓ النفايات الحيوانية تلوث مياه الصرف بأملاح أهمها النترات.
- ✓ الأسمدة الكيماوية مثل الأسمدة النيتروجينية يتم امتصاصها جزئيا وبالتالي تكون مصدر التلوث، أما الأسمدة الفسفورية والبوتاسية قليلة التلوث.

- ✓ محسنات التربة مثل الجير والجبس والكبريت حيث يتسرب جزء منها إلى المياه الجوفية ويزيد من تركيز الأملاح.
- ✓ المبيدات الحشرية قد يمتد تأثيرها إلى الإنسان في حال وصولها إلى مصادر المياه [11].

4-7 الملوثات العضوية البكتيرية:

وينتج هذا النوع من التلوث نتيجة مرور المياه بمجاري الفضلات البشرية التي تشمل المياه المستخدمة في غسل الأواني التي ينتهي بها المصير إلى الأنهار والبحيرات والينابيع فتعمل على تلويثها وتناقص الأكسجين فيها، وثمة العديد من الأنهار في كثير من البلدان التي تلوثت بأنواع الجراثيم التي تسبب الأمراض المتنوعة مثل الحمى وشلل الأطفال وغيرها [12].

4-8 الملوثات الاشعاعية:

يعتبر التلوث الإشعاعي أحد أخطر أنواع الملوثات في العصر الحديث[13]، يتزايد خطر هذا النوع من التلوث بفعل النشاط النووي ومحاولة التخلص من النفايات النووية بتفجيرها، أو باستخدام المياه لتبريد المفاعلات النووية ثم طردها مرة أخرى للمجاري المائية مما يسبب تسرب للمواد المشعة إلى المسطحات المائيه وتلويثها.

يتضح من ذلك أن تلوث المياه قد يكون بسبب المخلفات الصناعية، مياه الصرف الصحي والمخلفات الزراعية من مبيدات حشرية وأسمدة كيميائية. الحوادث التي تتعرض لها ناقلات البترول وينتج عنها تسرب للمواد البترولية، إلقاء النفايات النووية والخطرة في البحر. ويمكن أن يحدث تلوث للمياه السطحية والجوفية إذا كانت بجوار مصدر من مصادر التلوث الأخرى، أو نتيجة لتسرب مياه المطر الملوثة إلى طبقات الأرض أو المياه الناتجة عن مخلفات الزراعة الملوثة بالمبيدات والأسمدة [14].

5- طرق معالجة المياه:

5-1 الطرق الفيزيائية:

5-1-1 عملية الترسيب:

هي إحدى طرق معالجة المياه عن طريق الاعتماد على الجاذبية، وتتم بواسطة ترك المياه تحت ظروف هادئة (ساكنة)، إلى أن تستقر الجسيمات ذات الكثافة العالية (أكثر كثافة من الماء) تدريجياً في قاع الحوض أو الخزان، وتُسمّى هذه العملية بالترسيب العادي. وتتم هذه العملية في محطات المعالجة عن طريق بناء صهاريج الترسيب المستقرة التي تتدفق المياه عبرها ببطء وبشكل منتظم، وتكون هذه الصهاريج مستطيلة الشكل أو دائرية بعمق 3 أمتار، وتمر المياه أثناء معالجتها بما يسمى بالسدود التي تعمل على إزالة الشوائب

الكبيرة، وتُسمّى طبقة المواد الصلبة المترسّبة في قاع الخزان بالحمأة، وتم تجهيز صهاريج الترسيب الحديثة مع كاشطات ميكانيكية لدفع الرواسب في قاع الخزان باستمرار نحو خزّان تجميع آخر.

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

2-1-5 عملية التخثّر أو التجلط:

لتجميع المواد العالقة حيث لا يمكن إزالة الجسيمات الدقيقة جداً عن طريق عملية الترسيب، حيث إن الجسيمات الكبيرة والثقيلة تستقر في القاع بسهولة، ولكن الجسيمات الأصغر حجماً تحتاج لوقت طويل جداً لتستقر، وفي بعض الحالات لا تستقر على الإطلاق. ولهذا يجب أن تسبق عملية الترسيب عملية كيميائية تُعرف بالتخثّر وهي عملية يتم عبرها إضافة مواد كيميائية إلى الماء لتجميع الجسيمات غير الناضجة معاً في كتل أكبر من المواد الصلبة. وتُعد كبريتات الألومنيوم من أكثر مواد التخثر المستخدمة لتنقية المياه شيوعاً، كما يمكن استخدام مواد كيميائية أخرى مثل كبريتات الحديد أو ألومينات الصوديوم. عادة ما تتم عملية التخثر على مرحلتين هما الاختلاط السريع والاختلاط البطيء. حيث يعمل الاختلاط السريع على توزيع مواد التخثّر بشكلٍ منتظم ومتساوٍ في جميع أنحاء الماء لضمان حدوث تفاعل كيميائي كامل، بعد ذلك يكون هناك حاجة إلى فترة أطول من التخثر البطيء، ويتم ذلك عن طريق عملية الاختلاط البطيء لتعزيز تصادمات الجسيمات وتعزيز نمو الكتل.

3-1-5 عملية التصفية والترشيح :

هي العملية التي تلي عملية التخثر، حيث تتم عبر ما يُسمّى بعملية الترشيح وهي عملية فيزيائية يتم عن طريقها إزالة الشوائب من الماء عن طريق رشها للأسفل ومرورها بطبقة من المواد المسامية الحبيبية مثل الرمل، بحيث تصبح الجسيمات العالقة محصورة داخل المسام في وسائل الترشيح، كما أنها تزيل الأوّليات والألوان الطبيعية الضارة. وغالباً ما تتم عملية الترشيح للمياه السطحية الملوّثة بعد خطوات التخثر والترسيب، أما بالنسبة للمياه السطحية ذات التعكر المنخفض نسبياً، فيمكن استخدام عملية الترشيح المباشر دون الحاجة للمرور بعملية الترسيب. وهناك نوعان من المرشحات الرملية التي تستخدم في عملية الترشيح هما المرشحات البطيئة والمرشحات السريعة، حيث تتطلب المرشحات البطيئة وجود مساحة سطحية أكبر بكثير من المرشحات السريعة، وتتكون المرشحات البطيئة بشكل أساسي من طبقة من فحم الأنثراسايت ويقع أسفلها طبقة أخرى من الرمال الناعمة، حيث تعمل طبقة الفحم على تصفية الكتل الكبيرة، وتعمل طبقة الرمال الناعمة على تصفية الشوائب الأصغر وهذا ما يسمى بالترشيح المتعمق. وفي بعض محطات

المعالجة الحديثة يتم إضافة طبقة ثالثة من معدن كثيف محبّب يدعى العقيق لزيادة الدقة في التصفية والترشيح. من ناحية أخرى، توجد المرشحات السريعة في هياكل خرسانية تشبه الصندوق، وعادةً ما يتم بناء خزان كبير يسمى بئراً تحت المرشحات مباشرةً ليتم حفظ الماء مؤقتاً بعد الترشيح. كما يوجد طبقة من الحصى الخشنة لاستكمال عملية الترشيح، ويجب تنظيف مجرى المرشّح باستمرار عن طريق الغسيل العكسي بدفع المياه النظيفة صعوداً، مما يؤدي إلى توسعة طبقة المرشّح قليلاً وحمل الشوائب في أحواض الغسيل [15].

4-1-5 عملية الامتزاز:

أثبتت تقنية الامتزاز أنها طريقة فعالة ومنخفضة التكلفة لإزالة الملوثات غير العضوية (أي المعادن الثقيلة) والأصباغ الاصطناعية والملوثات العضوية (مثل الفينولات، الميثيلين الأزرق، الميثيل البرتقالي، البنزين ...) من المياه الملوثة [16]. وهي ظاهرة تجمع مادة سائلة أو غازية بشكل ذرات أو جزيئات أو أيونات لمادة ما، تمتز المادة على سطح مادة أخرى صلبة مسامية تسمى المادة المازة مثل الكربون المنشط، ويكون الارتباط بين المادتين في المواقع الفعالة للسطح الماز إما بقوى فاندر فالس فيسمى إمتزازا فيزيائيا أو من خلال تكوين روابط كيميائية مع المواقع الفعالة فيسمى إمتزازا كيميائيا.

يقوم الكربون المنشط بإمتزاز الملوثات من خلال المجموعات المنتشرة على السطح (بخاصية الإمتزاز الكيميائي) وهنا تتكون رابطة بين المادة المازة (الكربون المنشط) والمادة الممتزة (الملوثات) أو من خلال الفراغات و الفجوات الموجودة (بخاصية الإمتزاز الفيزيائي) حيث تنتقل المادة الممتزة بين الفراغات حتى تصل إلى السطوح الداخلية للفجوات، في هذه الحالة نجد أن القوة الإمتزازية تعتمد على نوع الفجوات و المساحة السطحية المتاحة لعملية الإمتزاز بالإضافة إلى حجم الجزيئات الممتزة (الملوثات) [17].

2-5 طرق المعالجة الكيميائية:

تتم المعالجة الكيميائية لمياه الصرف الصناعي بإجراء تفاعلات كيميائية وذلك بإضافة مواد كيميائية من أجل التخلص من أو تحويل الملوثات إلى مواد يسهل فصلها، ومن أكثر الطرق الكيميائية شيوعا في هذا المجال نجد الترسيب، الأكسدة والتعقيم.

تكون المعالجة بالترسيب الكيميائي بتكوين راسب كيميائي، وغالبا ما يحتوي هذا الراسب على المكونات التي تفاعلت مع المواد الكيماوية المضافة إلى جانب المكونات الأخرى التي قد تفصل أثناء الترسيب [20].

تستخدم عملية الأكسدة المتقدمة لمعالجة مياه الصرف لإزالة الملوثات الدقيقة من المياه. هذه التقنية متقدمة للغاية واتجاه ناجح ناشئ يستخدم لمعالجة المياه الملوثة التي تحتوي على كمية عالية من المواد العضوية ودرجة حموضة منخفضة تجعل هذه الظروف من المستحيل معالجتها بطرق بيولوجية أخرى. كما أنها

تستخدم لتعطيل مسببات الأمراض التي لم تتم إزالتها في العلاج الثانوي. تتم الأكسدة بإطلاق أنواع الأكسجين التفاعلية مثل أيونات الهيدروكسيل بكميات كافية لمعالجة النفايات السائلة. الأنواع التفاعلية هي الجذور الحرة التي لديها إمكانات عالية للأكسدة والاختزال، هذه الجذور هي المفتاح لبدء عملية الأكسدة المتقدمة، حيث تحول الملوثات السامة المعقدة إلى مواد بسيطة غير سامة.[18]

تعقيم المياه طريقة معالجة ينتج عنها القضاء على الجراثيم وأكسدة (حرق) المواد العضوية التي تستخدمها الجراثيم كغذاء. يعتمد التعقيم على الحرارة، التشعيع بواسطة الأشعة فوق البنفسجية، استخدام أيونات الفضة، الأحماض أو القلويات والمواد الكيميائية المؤكسدة مثل (برمنجنات البوتاسيوم والأوزون والهالوجينات، ثاني أكسيد الكلور والكلورامين) وغيرها. اعتقد سابقا بأن عملية التعقيم هي عملية أكسدة فقط، ولكن تبين لاحقا أن العديد من الكيماويات المؤكسدة ليست لها فعالية الكلور في قتل الممرضات، ويعلل ذلك بأن حمض الهيبوكلور يدمر بالأخص أغشية خلايا الأحياء الدقيقة، ويهاجم الأنزيمات الأساسية لها، ليصبح أداؤها غير وضيفي. الكلور و الأوزون والأشعة فوق البنفسجية هي أكثر المطهرات شيوعاً، وقد ظهر مؤخرا دمج اثنين أو أكثر من هذه الطرق لتحقيق كفاءة تطهير أعلى والتقليل من النواتج الثانوية المصاحبة للتطهير بالكلور. [19]

3-5 طرق المعالجة البيولوجية:

في المعالجة البيولوجية نعتمد على النشاط البيولوجي للتخلص من الملوثات (المواد العضوية الرغوية أو الذائبة القابلة للتحلل بيولوجياً). تحدث هذه العملية من خلال تحويل الملوثات إلى غازات تتسرب إلى الهواء الخارجي، أو تتحول إلى نسيج من الخلايا البيولوجية والتي نتخلص منها عن طريق الترسيب وللتخلص أيضاً من المغذيات (النيتروجين، الفسفور). تعاد الحماة المترسبة في أحواض الترسيب النهائي إلى أحواض التهوية مرة أخرى لتكون الوسط الذي يتم بواسطتة عملية الأكسدة العضوية، مع التقليب المستمر لمنع حدوث أي ترسيب داخل الحوض حتى لا تتراكم الرواسب مما يقلل من كفاءة عملية الأكسدة وتنشيط البكتريا اللاهوائية في منطقة الترسيب، ويلي وحدات المعالجة البيولوجية أحواض ترسيب نهائية لإزالة المواد العالقة المؤكسدة، وتنتج مياه خارجة من هذه العمليات تحتوي على كميات قليلة من المواد العالقة وقيم منخفضة من طلب الأكسجين الحيوي [20].

الفصل الثاني

تقنية الامتزاز

تمهيد:

تم اكتشاف ظـاهرة الإمتزاز مند أكثر من قرن ونصف. تم وصف امتصاص الغازات بالفحم لأول مرة من قبل العـالم السويدي شيلي في 1773م ومن قبل العـالم الفرنسـي فونتانـا (Fontana) عـام 1777م [21].

تعتبر تقنية الإمتزاز من أهم التقنيات المتاحة لإزالة الملوثات من الماء نظرا لقدرتها العالية لإزالة العديد من الملوثات، اضافة لسهولة تشغليها وخفض تكلفتها، وفي بعض الأحيان تكون مكلفة، لهذا أصبح من الضروري البحث عن مواد مازة قليلة التكلفة وتطويرها، ولقد لجا بعضهم إلى المخلفات الزراعية كمواد خام لتحضير مواد مازة نظرا لوفرتها [22].

1- تعريف الامتزاز:

الإمتزاز هو ظاهرة سطحية يلتصق بها الغاز أو الجزيئات السائلة بالأسطح الصلبة للمواد المازة وفقا لعمليات مختلفة أكثر أو أقل كثافة، الظاهرة المعاكسة التي تنفصل بها الجزيئات هي الانتزاز. الامتزاز هو ظاهرة عفوية ويحدث بمجرد أن يتلامس سطح صلب مع غاز أو سائل، يطلق على الجزيء الذي يتم امتزازه بشكل عام اسم Adsorbate ويطلق على المادة الصلبة التي يتم امتصاص الجزيء عليها اسم الماز Adsorbent.

تفسر هذه الظاهرة بحقيقة أن أي سطح يتكون من ذرات لم يتم إنشاء روابط كيميائية معينة لها. هذه الحالات الشاذة الموضعية هي أصل التفاعلات بين ذرات السطح ومكونات البيئة السائلة أو الغازية، حيث يتم احتجاز جزيئات السائل أو الغاز وتثبيت النظام. وبالتالي، عندما يتلامس الطور السائل أو الغازي مع مادة صلبة، يزداد تركيز السائل أو أحد مكونات (الأكثر حساسية للتفاعلات) عن السطح [23].

الإمتزاز هو عملية تلقائية تحدث عند ظروف مناسبة من ضغط ودرجة حرارة، عادة ما يصاحب نقصان في الطاقة الحرة ΔG للسطح الذي يحدث عليه ويرافقه في الانتروبي ΔS لآن الجزيئات التي تعاني الإمتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بذرات السطح، وبذلك تفقد بعض درجات حريتها قياسا بالحالة التي كانت عليها قبل الامتزاز [24].

بسب تناقص الطاقة الحرة وحالة اللانتظام الانتروبي عند الوقت نفسه يؤدي إلى نقصان المحتوى الحراري (ΔH)حسب العلاقة التالية [25]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (1)$$

2- أنواع المواد المازة:

المواد المازة الرئيسية المستخدمة في الصناعة هي الكربون المنشط، الزيوليت، هلام السيليكا، الألومينا وبالتالي فان المواد العضوية الجديدة استخدمت في العقود الأخيرة وأثارت اهتماما متزايد ملحوظا [26].

2-1- الكربون النشط:

الكربون النشط (AC) هو أكثر المواد المازة استخداما في الصناعة، ويستخدم لاستعادة المذيبات والأبخرة الهيدروكربونية وتنقية المياه والتخلص من الروائح الكريهة. يمكن الحصول عليها من أي مادة تحتوي على الكربون مثل الفحم، الخشب وقشرة جوز الهند، بالإضافة إلى استخدام المنتجات الثانوية الصناعية مثل مخلفات تصنيع البن، والنفايات الزراعية التي تعتبر خطوة للتنمية المستدامة والتعافي [27].

2-2- الزيوليت:

الزيوليت عبارة عن ألومينو سيليكات بلورية مسامية تتكون من تجمعات SiO_4 و AlO، متراصة رباعي السطوح معا من خلال مشاركة ذرات الأكسجين. توجد التجاويف (أو الأقفاص) داخل إطار الزيوليت ومتصلة بقنوات منتظمة (مسام) ذات أبعاد جزيئية والتي يمكن لجزيئات الامتصاص اختراقها. في الشكل البلوري لا يوجد توزيع لحجم المسام لأن الشبكة البلورية التي يمكن أو لا تستطيع جزئيات الامتزاز الدخول إليها تكون موحدة بدقة. المسامية الداخلية عالية وبالتالي فان غالبية الامتزاز يحدث داخليا. لهذا السبب فان الزيوليت قادرة على الفصل بشكل فعال على أساس الحجم وقد تم تخصيص الوصف الشائع لها للمناخل الجزيئية. تعتمد عمليات الامتزاز وامتصاص الجزيئات في الزيوليت على الاختلاف الجزيئي والشكل والخصائص الأخرى مثل القطبية. [28].

2-3- هلام السيليكا (Silica gel):

هلام السيليكا هو واحد من أكثر الممتزات شيوعا بسبب طبيعته القطبية العالية المحبة للماء. يحتوي على مسام نشطة ومترابطة من مساحة سطحية شاسعة تجذب المياه وتحافظ عليها من خلال الامتزاز والتأثير الشعري، مما يسمح لها بامتصاص ما يصل إلى40 %(وزن/وزن) من كتلته الجافة في بخار الماء، كما يستخدم هلام السيليكا على نطاق واسع في الصناعة كمرشحات ودعامات محفزة وعوامل تجفيف وتكييف هواء وتبريد. يمكن الاحتفاظ بالماء على سطح هلام السيليكا بواسطة قوى التشتت والقوى القطبية كما في حالة آليات الترابط الهيدروجيني [29].

2-4- الألومينا:

الألومينا المنشطة عبارة عن شكل مسامي عالي المساحة من أكسيد الألمنيوم، يتم تحضيره إما مباشرة من البوكسيت ($Al_2O,3H_2O$) أومن أحادي الهيدرات عن طريق التجفيف وإعادة التبلور عند درجة حرارة مرتفعة. يكون السطح قطبيا بقوة أكبر من سطح هلام السيليكا وله خاصية حمضية وأساسية، مما يعكس الطبيعة المتذبذبة للمعدن [30]. سطح المسام مغطى بمجموعات Al-OH، ويتم الامتصاص بشكل تفضيلي عن طريق الرابطة الهيدروجينية. الألومينات المنشطة هي مواد مازة غير متبلورة، قطبية معتدلة ومحبة للماء [31].

3- أنواع الامتزاز:

يمكن تقسيم الامتزاز إلى نوعين استنادا إلى طبيعة القوى التي تعمل على تماسك جزيئات الغاز بسطح المادة المازة والحرارة التي تصاحب عملية الامتزاز.

3-1- الامتزاز الفيزيائي Physical adsorption (physisorption):

نتيجة الروابط التي تمتلكها تلك الذارات مع الذارات المجاورة لنفس المادة، يتم الامتزاز على هذه الأسطح من خلال قوى الجذب الطبيعية أو ما يسمى بقوى فاندرفالس (Vander Waals). يمكن أن يكون هذا النوع من الامتزاز على شكل طبقات متعددة من المادة الممتزة على السطح عندما تتوفر ظروف الضغط ودرجة الحرارة المناسبة. هذا النوع من الامتزاز لا يحتاج لدرجات حرارة عالية ولا يتطلب طاقة تفعيل ويحدث عند درجات منخفضة مشابهة لعملية تكثيف الأبخرة على أسطح المواد السائلة [32].

الشكل 2-1: الامتزاز الفيزيائي [33]

2-3- الامتزاز الكيميائي Chemical adsorption (chemisorption):

يحدث هذا النوع من الامتزاز على الأسطح غير المشبعة الكترونيا، حيث تميل هذه الأسطح إلى تكوين روابط كيميائية مع الذارات أو الجزيئات التي تم امتزازها. كخطوة أولى في التفاعل الكيميائي الذي يحدث بين سطح الممتزات والمادة الممتزة، يحتاج هذا النوع من الامتزاز إلى طاقة تنشيط عالية، كما أن درجات الحرارة المصاحبة مرتفعة ومقدرة بكمية أكبر من 40 كيلو جرام/مول، وهذا النوع من الامتزاز محدد ولا ينعكس ويحد من طبقة امتصاص الأكسجين على سطح الفحم وامتصاص كلوريد الهيدروجين على سطح الحديد العوامل المؤثرة على الامتزاز [32].

الشكل 2-2: الامتزاز الكيميائي [33].

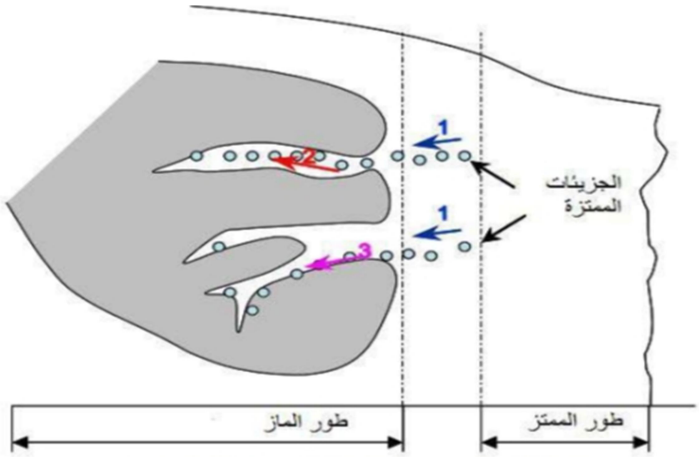
يختلف الإمتزاز الفيزيائي في بعض خواصه عن الامتزاز الكيميائي، ويمكن الاستعانة بأوجه الاختلاف هذه في تحديد نوع الامتزاز الذي يحدد على سطح ما تحت ظروف معينة [34].

الجدول 2-1: الفرق بين الامتزاز الفيزيائي و الامتزاز الكيميائي [35]

الخصائص	الامتزاز الفيزيائي	الامتزاز الكيميائي
النوعية	غير محدد	محددة للغاية
طبيعة الامتزاز	يعتمد على طبيعة الممتزات	يعتمد على طبيعة الممتزات
الانعكاس	عملية عكسية	لا عكسية
طبقة امتزاز المنطقة البينية (التشبع)	متعدد الطبقات	طبقة واحدة
طاقة التفعيل	لا يتطلب طاقة تنشيط عالية	تتطلب طاقة تنشيط عالية
الطاقة الداخلية الكامنة	منخفض (20-40 كيلو جول/مول)	أعلى من الامتزاز العادي (40-300 كيلوجول/مول)
أنواع الروابط	روابط فندرفالس	روابط كيمائية

4- آلية الامتزاز:

أثناء امتزاز نوع ما على مادة صلبة، يحدث انتقال الكتلة للجزيئات من الطور المائع باتجاه مركز المادة المازة، تتم هذه العملية داخل قمح المادة المازة على عدة مراحل: [36]



1- انتشار خارجي 2- انتشار داخلي 3- انتشار سطحي

الشكل 2-3: آلية انتقال الممتزة في عملية الامتزاز[22]

- ✓ مرحلة الانتشار الخارجي: وتتوافق مع نقل جزيئات الطور السائل إلى السطح الخارجي للطور الصلب.
- ✓ مرحلة الانتشار الداخلي: حيث تنتشر الجزيئات من سطح الصلب الخارجي إلى مركزه عبر المسامات.
- ✓ مرحلة الانتشار السطحي: بالنسبة لبعض المواد المازة قد يكون هناك أيضا مساهمة في نشر الجزيئات الممتزة على طول أسطح المسام [22]

5- العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز:

5-1- تأثير درجة الحرارة:

الامتزاز عملية ناتجة عن العديد من العمليات في الواجهة الصلبة والسائلة. تكون معظمها باعثة للحرارة (Exothermic) ولهذا فان كمية المادة الممتزة تتناقص بزيادة درجة الحرارة عند حالة اتزان معينة، وان ارتفاع درجة الحرارة يعمل على زيادة طاقة الجزيئية الممتزة مما يساعد على انفصالها من السطح الماز وعودتها إلى داخل المحلول[11].

2-5- تأثير الدالة الحامضية:

يؤدي اختلاف تأثير الدالة الحامضية في سعة الامتزاز باختلاف السطوح المازة وطبيعة المادة الممتزة، حيث أن الدالة الحامضية قد يؤدي تغيرها إلى زيادة ذوبانية المادة الممتزة في المحلول لتقلل من كمية الامتزاز، بالعكس من التغيرات التي تؤدي إلى تقليل ذوبانية الجزيئات الممتزة. فمن المعروف أن السطح الحاوي على أوكسيد يخلق شحنة (سالبة أو موجبة) على سطحه. نوع هده الشحنة يحدد نسبة للدالة الحامضية للمحلول المحيط بجزيئات الأوكسيد [34]. حيث تزداد كمية الامتزاز إذا اكتسب السطح شحنة مخالفة لشحنة الدقائق الممتزة من خلال تأثير الدالة الحامضية وبالعكس تقل كمية الامتزاز إذا اكتسب السطح أو الدقائق الممتزة شحنة سالبة [11].

3-5- طبيعة السطح الماز:

يتأثر الامتزاز بطبيعة السطح الماز ووجود المجاميع القطبية على السطح وكذلك مساحة السطح والحجم والمسامات وتوزيعها على السطح من حيث الانتظام أو التجانس أو عدم وجودها، فقد أثبتت العديد من الدراسات أن الأسطح المسامية توفر مساحة سطح امتزاز أكبر من الأسطح الغير المسامية [11].

4-5- تأثير التركيز:

بشكل عام تزداد كمية المادة الممتزة في المحلول مع زيادة تركيزها، وفي بعض الحالات تتوقف عملية الامتزاز عندما تشكل طبقة أحادية من المادة الممتزة على السطح، ولكن في حالات أخرى قد يستمر تكوين عدة طبقات من المادة الممتزة على سطح المادة المازة. فان كمية المادة الممتزة أكبر من امتزاز أحادي الطبقة. الشكل الذي يوضح العلاقة بين كمية المادة الممتزة وتركيز التوازن يسمى ايزوثيرم، ومن شكل متساوي الحرارة يمكننا التنبؤ بالعلاقة بين كمية الامتزاز وتركيز الممتزات في المحلول [11].

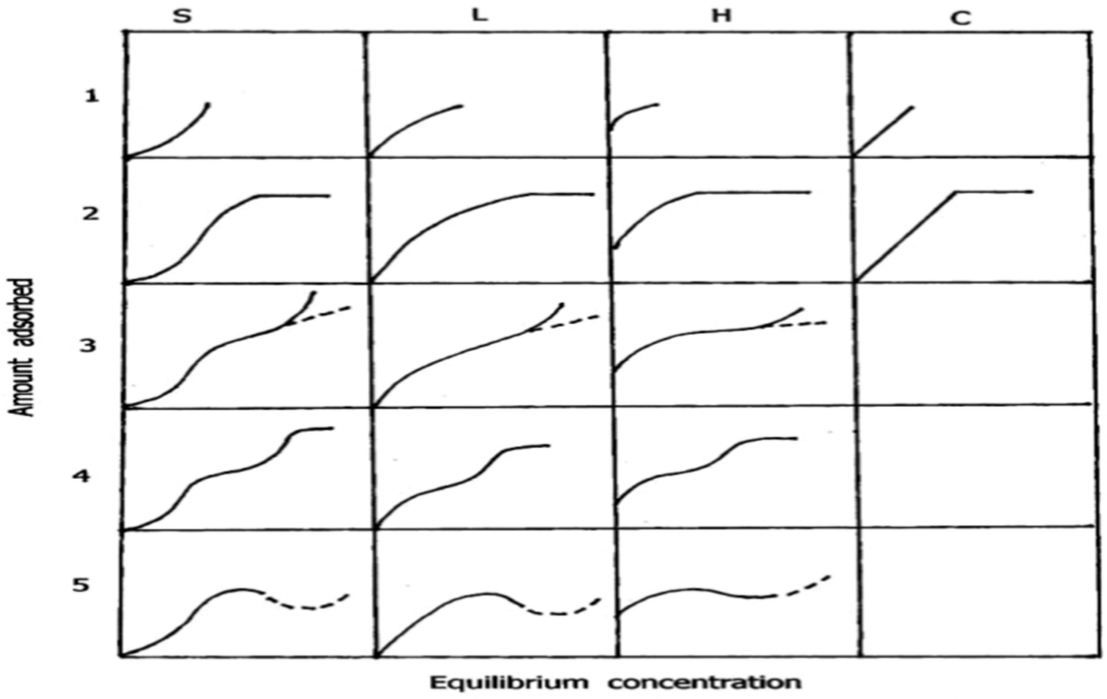
5-5- تأثير المذيب:

يؤثر المذيب على السلوك عملية الامتزاز من خلال التفاعل مع المذاب في المحلول، فكلما قلت قابلية ذوبان المادة في المذيب تزداد قوة الامتزاز على سطح المادة المازة ويتداخل المذيب مع السطح الماز، والتفاعل يعتمد على التركيب الكيميائي، تتداخل المذيبات أيضا مع سطح الأنواع الذائبة في طبقة الممتزات. هناك قاعدة عامة ومعروفة تحكم امتزاز العديد من الأنظمة من المحلول (يتم امتزاز الأنواع القطبية المازة بشكل تفضيلي فوق المكونات الأكثر قطبية في المحلول غير قطبية) [11].

6- ايزوثارم الامتزاز:

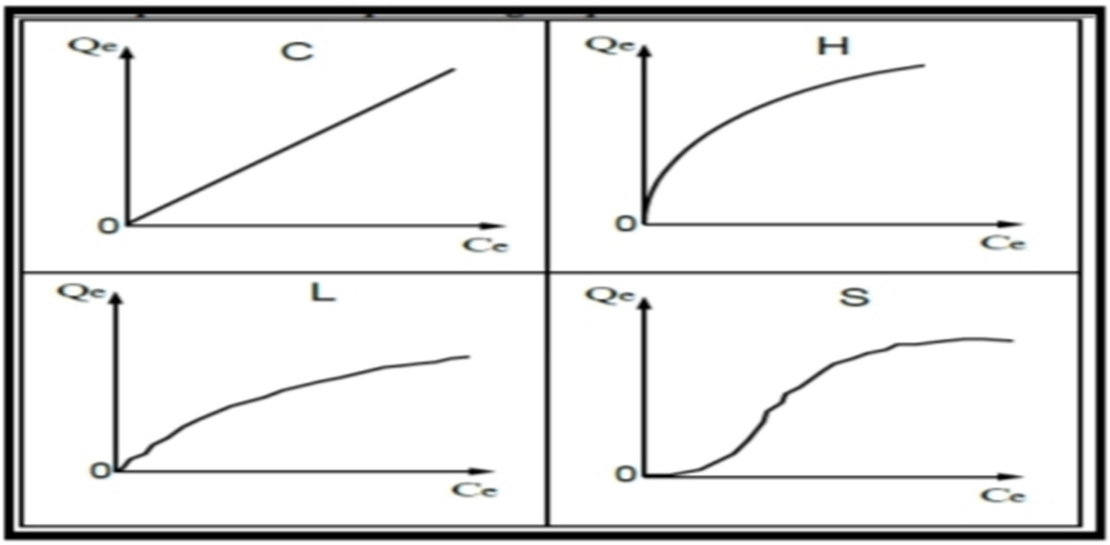
يصف متساوي درجة حرارة الامتزاز (Isotherm) العلاقة بين الكمية الممتزة عند التوازن (q_e) والتركيز الذي حدث تحته (C_e) عند درجة حرارة معينة، من خلال متساوي الحرارة من الممكن تحديد قدرة امتزاز المادة الصلبة للمذاب ولذلك فأنها تجعل من الممكن إثبات ما إذا كان التطهير ممكنا أم لا. كما أنه من الممكن تقدير كمية المواد الصلبة اللازمة تقريبا لتحقيق كفاءة المعالجة. يتطلب متساوي درجة حرارة الامتزاز أن يتم الوصول إلى جميع توازنات التفاعل ولذلك يتم الاحتفاظ بجميع معلمات الامتزاز التجريبية ثابتة [37].

قام جيلز وجماعته على وضع تصنيف للايزوثيرمات يعتمد على هيئة المقاطع الابتدائية للايزوثيرمات للمساعدة في فهم عمليات الامتزاز وأعطى هذا التصنيف رموز هي (S.L.H.C) وتوجد ضمن هذه الأصناف الرئيسية أصناف ثانوية يشار إليها بـ (..1.2.3) كما موضح في الشكل[33].



الشكل 2-4: تصنيف الامتزاز متساوي الحرارة [35].

تتوافق الأشكال المختلفة من متساوي درجة حرارة الامتزاز مع أنواع مختلفة من الامتزاز (الشكل 2-4). تجريبيا، يتم تمييز أربع فئات رئيسية (S: سينمي، L: لانجمير، H: تقارب عالي، C: التقسيم المستمر)[38] .



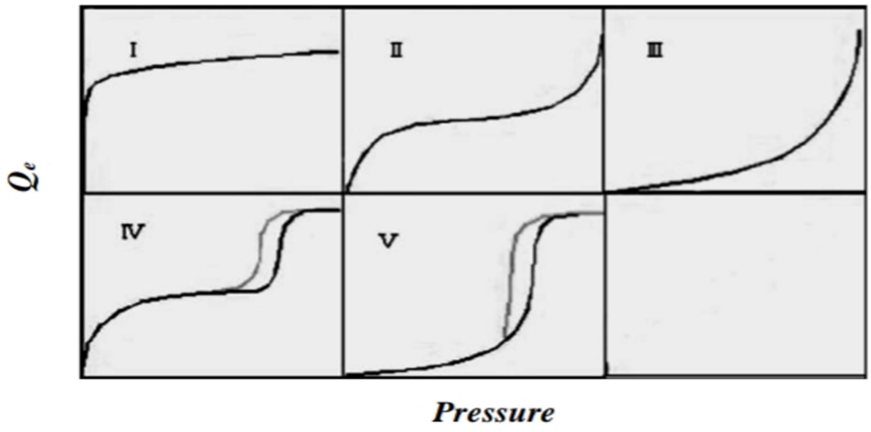
الشكل 2-5: الأنواع الرئيسية من متساوي درجة حرارة الامتزاز [37].

- ✓ الصنف S: يتنافس المذاب مع المذيب لاحتلال مواقع الربط الموجودة في الطور الصلب. هذه المنحنيات مميزة للجزيئات العضوية ذات عوامل الجذب المتوسطة بين الجزيئات.
- ✓ الصنف L : يمكن وصف هذه المنحنيات رياضيا بواسطة معادلة Langmuir أو Freundlich. كلما زاد عدد المواقع التي تشغلها الجزيئات الذائبة، زادت صعوبة امتزاز الجزيئات الجديدة. ترتب الجزيئات نفسها في طبقة أحادية على السطح الصلب.
- ✓ الصنف H : منحى تقارب عال، هذه حالة خاصة من تساوي الحرارة من النوع L حيث يتم امتزاز جميع الجزيئات الذائبة في المحلول الأولي المخفف تقريبا على المادة الصلبة الممتزة.
- ✓ الصنف C : التقسيم للمذاب من الطور السائل والمرحلة الصلبة [39].

وحسب (Brunauer) يمكن تصنيف الحالات المختلفة لأزو ثارم الامتزاز في خمسة أنواع هي:

- ✓ النوع الأول : الذي يتم ملاحظته فقط مع الممتزات الدقيقة (الكربون أو المنخل الجزيئات)، حيث يكون الامتزاز محدودا بتأثير المانع الفاصل لطبقة واحدة أو طبقتين من الجزيئات (أربع طبقات كحد أقصى).
- ✓ النوع الثاني: هو منحى S يتوافق مع امتزاز عدة طبقات جزيئية، عدد هذه الطبقات غير محدود من حيث المبدأ. يصادف هذا الشكل في حالة المواد الصلبة غير مسامية أو ذات المسام الكبيرة التي يكون جاذبيتها بواسطة الممتزات أكبر من عوامل الجذب المتبادلة بين الجزيئات، في هذه الحالة تتجمع الجزيئات على السطح لتشكيل طبقة يزيد سمكها عندما يقترب ضغط التوازن من ضغط بخار التشبع.

- ✓ النوع الثالث: الذي يتميز بجاذبية ضعيفة ولكن كافية بين المادة المازة والجزيئات الممتزة لزيادة ميل الجزيئات للتجمع على السطح. تم العثور عليها في نفس الحالات مثل النوع الثاني
- ✓ النوعان الرابع والخامس يمثلان امتزاز متعدد الطبقات مع تكاثف شعري في مسام المادة المازة، الأجزاء السلفية من هذه المنحنيات مماثلة لتلك الموجودة في النوعين الثاني والثالث، وهذا لنفس الأسباب، لكن يمكن تفسير أجزائها العلوية بملء الشعيرات الدموية نتيجة لقوى الجذب المتطور للغاية التي تسود فيها والتي تسبب تكاثفا سريعا [40].تظهر هذه المنحنيات في الشكل التالي:



الشكل 2-6: تصنيف (Brunauer) لايزوثيرمات الامتزاز [11]

7- نماذج الامتزاز:

لفهم سلوك الامتزاز وأليته لعبت نماذج متساوي الحرارة دورا مهما لأنها تقدم معلومات عن التفاعلات التي تعمل بين المواد المازة والممتزات في أي نظام، نموذج لانجمير وفروندليش هو أكثر نماذج الامتزاز كلاسيكية كما تمثلها المعادلات:

7-1- نموذج لانجمير(Langmuir) :

وفقا لنموذج Langmuir، يحدث الامتزاز بشكل موحد على الجوانب النشطة من الممتزات، يتم وصف نموذج متساوي الحرارة Langmuir بالصيغة التالية [41] :

$$q_{e=}\frac{q_m+K_L+C_e}{1+K_L C_e} \qquad (2)$$

يعرف نموذج Langmuir بنموذج أحادي الطبقة المثالي، الافتراضات الأساسية لهذا النموذج هي عدد ثابت من المواقع التي يمكن الوصول إليها ذات طاقة متساوية، سطح متجانس وانعكاس عملية الامتزاز. عندما يصبح معدل الامتزاز مساويا لمعدل امتزاز الجزيئات من السطح يتم الوصول إلى التوازن. تعطى معادلة Langmuir بالشكل الخطي التالي:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \qquad (3)$$

q_e: كمية المادة الممتزة (mg/g)

C_e: التركيز عند الاتزان (mg/l)

q_m: الكمية العظمى للامتزاز(mg/g)

K_L: ثابت اتزان لانجمير

يتم الحصول على قيم K_Lو q_m بدءا من التقاطع مع الاحداثي في البداية ومنحدر الجانب الأيمن [42].

$$\frac{C_e}{q_e} = F(C_e) \qquad (4)$$

2-7- نموذج فروندليش (Freundlich):

متساوي الحرارة Freundlich هو نموذج تجريبي يعتمد على الامتزاز على أساس غير متجانس السطح (السطح بخصائص مختلفة)، أي يتم توزيع أي خصائص سطحية بشكل غير متساوي، على سبيل المثال تختلف نقاط السطح في نقاط معينة. هذا ينطبق على عملية امتزاز غير مثالية وكذلك عملية امتزاز متعددة الطبقات. يتم إعطاء نموذج Freundlich بالمعادلة التالية:

$$q_{e=K_f\, Ce^{1/n}} \qquad (5)$$

حيث K_f و n هما ثابت فروندليش وثابت على التوالي. إن متساوي الحرارة Freundlich هي معادلة وليست مبدأ فيزيائيا أو كيميائيا حراريا، يتم عرضه في مقياس لوغاريتمي، تمثل دالة الصيغة على أنها معادلة خطية [43].

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n}\log c_e \qquad (6)$$

3-7- نموذج تمكين (Temkin):

يفترض نموذج Temkin أن تنخفض حرارة الامتزاز خطيا مع تغطية الامتصاص بسبب الممتزات - كثف التفاعلات، معادلة تمكين تعطى على النحو التالي [44]:

$$q_e = \frac{RT}{bt}\ln(K_T C_e) \quad (7)$$

والتي يمكن تمثيلها خطيا بالمعادلة التالية:

$$q_e = \frac{RT}{b}\ln K_T + \frac{RT}{b}\ln C_e \quad (8)$$

8- حركية الامتزاز:

تعطي الدراسة الحركية لعمليات الامتزاز معلومات عن آلية الامتزاز وحول طريقة نقل المواد المذابة من الطور السائل إلى الطور الصلب، توجد العديد من النماذج الحركية والنماذج الأكثر استخداما لامتزاز المواد المذابة في المحاليل السائلة هي [45]:

8-1- نموذج الدرجة الأولى:

عادة ما يتم التعبير على هذا النموذج على النحو التالي:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(qe - qt) \quad (9)$$

q_e: سعة الامتزاز عند التوازن (mg/g)

q_t: سعة الامتزاز عند اللحظة t (mg/g)

K_1: ثابت معدل الامتزاز (min^{-1})

بعد التكامل بين t=0 وt، من ناحية وq=0 تصبح المعادلة:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303}t \quad (10)$$

8-1- نموذج الدرجة الثانية:

عادة ما يتم التعبير عن هذا النموذج على النحو التالي:

$$\frac{dq}{dt} k_2 (qe - qt)^2 \qquad (11)$$

K_2: هو ثابت معدل الامتزاز(g/mg.mn)

بعد التكامل نحصل على الشكل الخطي:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 . q_e{}^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad (12)$$

8-3- نموذج الانتشار داخل الجسيمات:

الشكل الخطي للنموذج الحركي للانتشار داخل الجسيمات:

$$q_t = K_{id} . t^{1/2} + c \qquad (13)$$

K_{id} هو ثابت معدل الانتشار داخل الحبيبات و C ثابت [46].

9- الدراسة الترموديناميكية للامتزاز :

وهي مقياس للطاقة اللازمة لاستعادة المادة الممتزة من السطح الصلب خاصة في التطبيقات التي تحتوي على امتزاز من النوع الغاز أو الصلب، وفي هذه الحالة تكون القيمة الواطئة لحرارة الامتزاز هي المفضلة. إن حرارة الامتزاز تبين نوع القوى التي ترتبط بها المادة الممتزة بالسطح الماز، حيث تمثل الإشارة السالبة أو الموجبة على إن عملية الامتزاز باعثة أو ماصة للحرارة على التوالي، وأحيانا تكون قيمة حرارة الامتزاز اقل من (40 KJ/mol) أي يعني طبيعة الامتزاز تكون فيزيائية، أما عندما تكون حرارة الامتزاز أكبر من (80 KJ/mol) فيشير ذلك أن طبيعة الامتزاز كيميائية.

هناك الكثير من التعابير التي يمكن أن تمثل بها حرارة الامتزاز نذكر منها حرارة الامتزاز للمتماثلات الفرعية أو التفاضلية أو المتكاملة. ويمكن حساب حرارة الامتزاز من معادلة فانت هوف(vant Hoff Equation) التي تمثل بين التوازن ودرجة الحرارة بالعلاقة التالية [34]:

$$K = K_a e^{-\Delta H / RT} \qquad (14)$$

ΔH : حرارة الامتزاز

K : ثابت التوازن

Ka : قيمة ثابتة

يمكن أن نحصل على الشكل الآتي للمعادلة:

$$\ln K = \ln K_a - \frac{\Delta H}{RT} \quad (15)$$

وتحسب قيمة ΔH من رسم العلاقة (lnK) مقابل مقلوب درجة الحرارة (1/T) التي تعطي خطا مستقيم ميله ΔH /R. في حين تحسب قيمة ثابت الامتزاز بالعلاقة التالية:

$$K = \frac{C_{ad}(mg/l)}{C_e\,(mg/l)} \quad (16)$$

ومنها حساب الدوال الترموديناميكية الأخرى (Δ G°، Δ S°)

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (17)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T\Delta S^{\circ} \quad (18)$$

ΔG° : قيمة التغير في الطاقة الحرة القياسية

ΔS° : ترتيب النظام عند أية مرحلة من مراحل الامتزاز

الفصل الثالث

المخلفات الزراعية

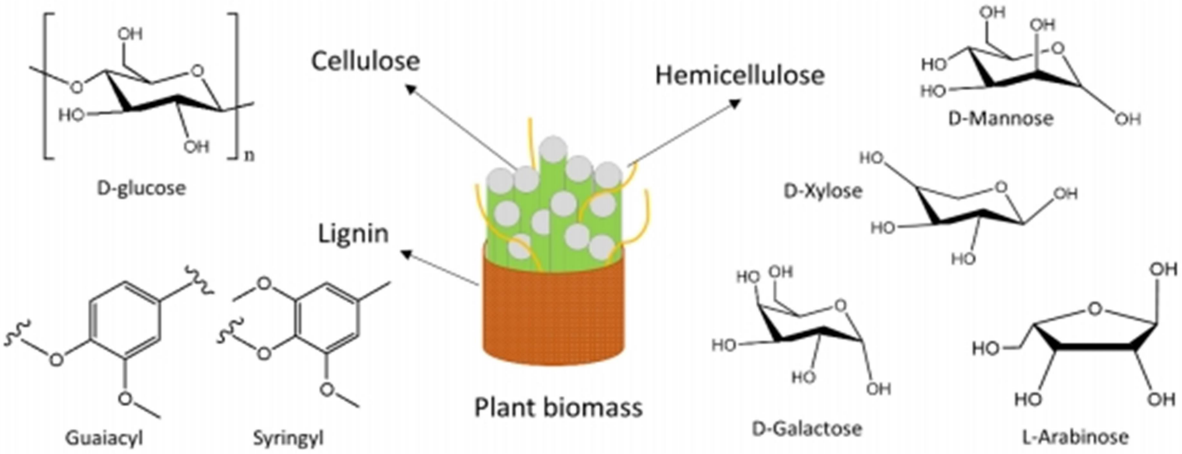
1- تعريف المخلفات الزراعية:

المخلفات الزراعية هي النفايات أو البقايا أو المخرجات من نشاط ما بكل أنواعها، هناك تعريفات مختلفة للنفايات الزراعية. تعرف النفايات الزراعية عموما بأنها جميع أنواع انتاج المحاصيل الحقلية العريضة أو الثانوية في عملية الإنتاج، سواء أثناء الحصاد أو أثناء عمليات الاعداد للتسويق أو التصنيع لهذه المحاصيل. كما تشمل فضلات الحيوانات والدواجن قبل الذبح أو أثناء عمليات الذبح، وكذلك أثناء التصنيع لهذه المنتجات الحيوانية والدواجن وحفظها. تعرف مخلفات النباتات الحقلية بانها أجزاء متبقية بعد حصاد المحاصيل الرئيسية،[47]. كما قد تحتوي على مواد يمكن أن تفيد الإنسان ولكن قيمتها الاقتصادية أقل من تكلفة الجمع والنقل والمعالجة للاستخدام المفيد.[48] .

2- المواد اللجنوسيليلوزية:

2-1- اللجنوسيليلوز (Lignocellulose):

يتكون Lignocellulose على شكل نفايات (زراعية – صناعية) بكميات كبيرة في كل عام، تشمل هذه النفايات مجموعة متنوعة من المواد مثل نشارة الخشب وأشجار الحور وقصب السكر ونفايات الورق والحبوب المستهلكة للبيرة والعشب والقش والسيقان والأوراق والقشور من الحبوب مثل الأرز والقمح والذرة الرفيعة والشعير وغيرها. تتراكم نفايات Lignocellulose كل عام بكميات كبيرة، مما يسبب مشاكل بيئية. ومع ذلك، نظرًا لتركيبها الكيميائي القائم على السكريات والمركبات الأخرى ذات الأهمية، يمكن استخدامها لإنتاج عدد من المنتجات ذات القيمة المضافة، فإلى جانب المشاكل البيئية الناتجة عن تراكمها في الطبيعة، فإن عدم استخدام هذه المواد يشكل خسارة في المصادر ذات القيمة المحتملة. المكونات الرئيسية للجنوسليلوز هي السليلوز والهيميسليلوز واللجنين، وهي بوليمرات ترتبط ارتباطًا وثيقًا ببعضها البعض وتشكل المركب الخلوي للكتلة الحيوية النباتية [49].



الشكل 3-1: المجموعات الكيميائية الشائعة في النفايات الزراعية المشتقة من النباتات

الجدول 3-1: تكوين الكتلة الحيوية للجنوسليلوز (Lignocellulosic)

	السليلوز	الهيميسليلوز	اللجنين
الخشب الصلب	55%-40	40% -24	25% - 18
خشب لين	50%-45	35% - 25	35%- 15
القش	43%-30	35% -22	23%-15
أعشاب	40% - 25	50% - 35	30% - 10

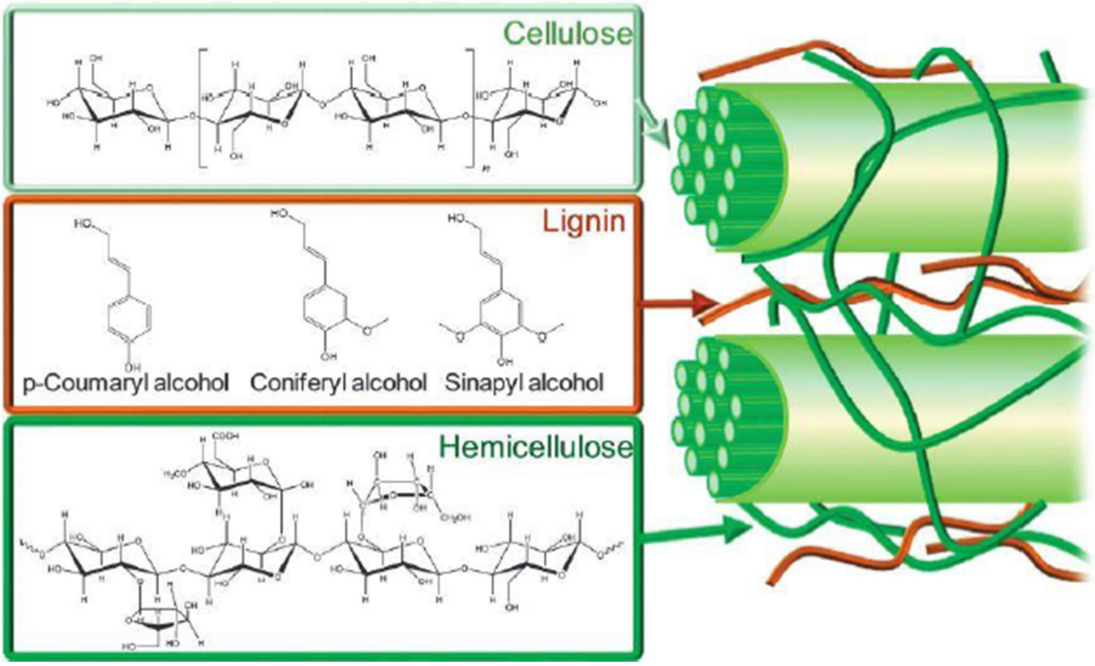
2-1-1- الهميسيليلوز:

يعتبر المكون الثاني الأكثر تواجدًا في جدران الخلايا النباتية، عبارة عن عديدات سكاريد غير متجانسة متفرعة وهو عديد السكاريد الخطي المتجانس. يكون الهميسيليلوز غير متبلور بشكل أساسي في هياكلها المتفرعة وترتبط بسطح ألياف السليلوز. تختلف تكويناتها وفقًا لنوع الكتلة الحيوية وكذلك نوعها. يمكن أن يتكون الهيميسيلولوز من وحدات مختلفة من البنتوز والسداسي، حتى 200 وحدة. تتكون البنتوز من L-arabinose) و D-xylose)، بينما تحتوي السداسيات على وحدات (D-glucose D- mannose و D-galactose) [50].

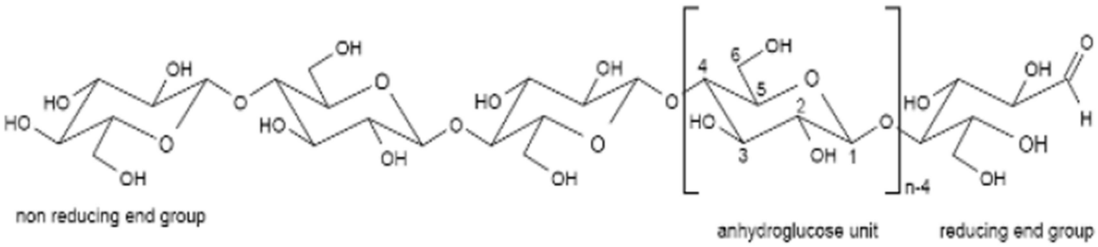
2-1-2- السيليلوز:

ينتج السليلوز مباشرة عن التمثيل الضوئي، وهو الجزيء العضوي الأكثر وفرة على الأرض وكذلك أهم مادة في جدار الخلية النباتية. تقدر كمية السليلوز التي يتم تصنيعها بيولوجيًا بواسطة النباتات الأرضية بنحو 100 مليار طن سنويًا، وتشكل وحدها 50 ٪ من كتلة النبات. جزيء السليلوز عبارة عن بوليمر متجانس خطي يتكون من سلسلة من وحدات السيلوبيوز، وهو شكل يتكون من اثنين منD-glucopyranose في شكل C، مرتبطًا برابطة جلوكوزيد 8 (1-4). درجة البلمرة (DP) التي تمثل عدد وحدات الجلوكوزيد لكل سلسلة سليلوز تتراوح بين بضع مئات وعدة آلاف حسب أصلها وموقعها داخل جدار الخلية. يسمح ترتيب الهيدروكسيل الحر للجلوكوز بإنشاء روابط هيدروجينية داخل السلسلة، وتثبيت الجزيء في اتجاهه الخطي الذي يمنحه صلابة معينة، والروابط بين السلاسل التي تربط العديد من جزيئات السليلوز وتحافظ عليها مرتبة بالتوازي. وبالتالي فإن ارتباط العديد من جزيئات السليلوز يسمح بتكوين ألياف دقيقة، والتي تتجمع بدورها في ألياف وتشجع على إنشاء حالة صلبة بلورية مرتبة. يوضح الهيكل الليفي المكثف للغاية للسليلوز مقاومته للهجمات الكيميائية والإنزيمية، ومقاومته الميكانيكية العالية للجر، فضلاً عن طبيعته غير القابلة للذوبان في الماء. يعتبر الجزء السليلوزي البقايا غير القابلة للذوبان بعد استخلاص السكريات

الأخرى من الجدار بواسطة عوامل مخلبية وقواعد معدنية. السليلوز ضعيف الذوبان في المذيبات العضوية المعتادة بسبب درجة التبلور العالية [51].



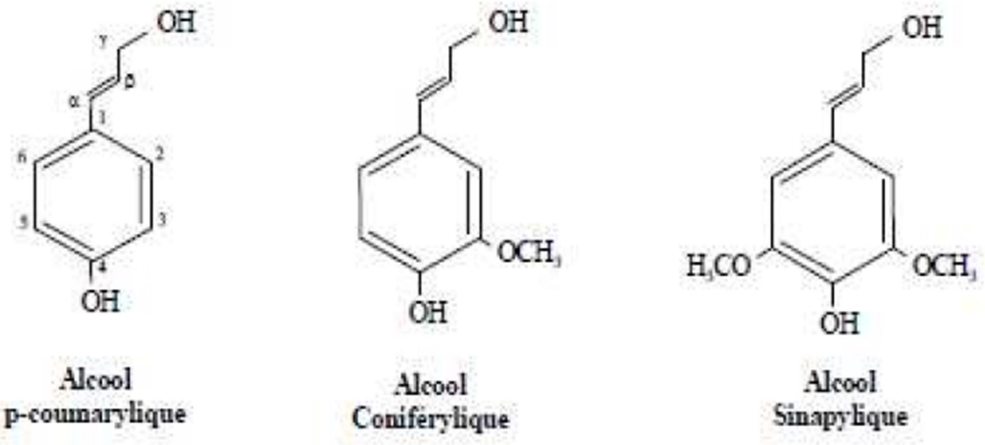
الشكل 3-2: جدار خلوي من الخشب[50].



الشكل 3-3: التركيب الجزيئي للسيليلوز[52]

3-1-2- اللجنين:

اللجنين هو جزيء ضخم معقد. إنه بوليمر ثلاثي الأبعاد عالي الوزن الجزيئي المكون من مجموعات من نوع فينيل بروبان مرتبطة ببعضها البعض. وهناك ثلاث مركبات مسؤولة عن تخليق اللجنين الحيوي (كحول صنوبري، يسمى وحدة G غواياسيل)، (كحول سينابيل، يسمى وحدة S سيرينجيل) و(كحول باراكوماريل، ويسمى وحدة H هيدروكسيفينيل). ينتج اللجنين من البلمرة الجذرية لهذه المركبات الثلاثة الموجودة بكميات متغيرة اعتمادًا على نوع الخشب. يرتبط اللجنين ارتباطًا وثيقًا بالسليلوز والهيميسليلوز وتتمثل وظيفته في توفير الصلابة والتماسك لجدار الخلية المادي، ومنح عدم نفاذية الماء لأوعية نسيج الخشب [52].



الشكل 3-4: الوحدات البنائية للجنين.

3- استخدام المخلفات الزراعية في إزالة تلوث الماء:

3-1- إزالة المعادن الثقيلة:

لقد شكل الإفراط في إطلاق المعادن الثقيلة في البيئة بسبب التصنيع والتحضر مشكلة كبيرة في جميع أنحاء العالم. على عكس الملوثات العضوية، ومعظمها عرضة للتحلل البيولوجي، فإن أيونات المعادن الثقيلة مثل النحاس والكادميوم والزئبق والزنك والكروم وأيونات الرصاص لا تتحلل إلى منتجات نهائية غير ضارة. يعد وجود أيونات المعادن الثقيلة مصدر قلق كبير بسبب سميتها للعديد من أشكال الحياة. كشفت الدراسات التي أجريت على معالجة المعادن الثقيلة الحاملة للنفايات السائلة أن الامتزاز تقنية فعالة للغاية لإزالة المعادن الثقيلة من مجاري النفايات، وقد تم استخدام الكربون المنشط على نطاق واسع في السنوات الأخيرة، أثبتت المخلفات الزراعية أنها بديل منخفض التكلفة لمعالجة النفايات السائلة التي تحتوي على معادن ثقيلة من خلال عملية الامتزاز [48].

3-2- إزالة الملوثات العضوية:

في السنوات الأخيرة مع الاستخدام المستمر للمنتجات العضوية الناشئة، تتسبب في مشاكل تلوث مثل المياه والتربة. في الوقت الحاضر كان استخدام المخلفات الزراعية كمواد مازة في الماء لإزالة جميع أنواع الملوثات العضوية، حيث أثبتت الدراسات كفاءتها في إزالة الأصباغ والمركبات الفينولية والهيدروكربونات البترولية [53].

3-3- إزالة النيتروجين والفوسفور:

أثرت الكميات الزائدة من النيتروجين والفوسفور (P) في البيئة بشكل خطير على البيئة وصحة الإنسان. نظرًا لكفاءته العالية في الإزالة والمرونة العالية والفوائد الاقتصادية والبيئية الجيدة، يعد الفحم الحيوي (BC) منتجًا مستقرًا غنيًا بالكربون، يتكون من التحلل الحراري للكتلة الحيوية مثل النفايات الزراعية والغابات في ظل ظروف نقص الأكسجين، والمواد الخام الشائعة هي قشر الأرز، القش، روث الحيوانات، حمأة الصرف الصحي وبعض المخلفات الزراعية الأخرى. و حظيت باهتمام واسع النطاق باعتبارها مادة مازة تمتز وتزيل النيتروجين والفوسفور بكفاءة [54].

3-4- إزالة الأصباغ:

الأصباغ المنبعثة هي عبارة عن أصباغ سامة مسببة للسرطان ويرجع ذلك أساسًا إلى وجود مواد مسرطنة مثل النفثالين والبنزامين والمركبات العطرية الأخرى. إذا لم يتم علاج هذه الأصباغ فإنها تبقى في البيئة لفترة طويلة من الزمن. نظرًا للطبيعة السامة والتأثيرات الضارة للأصباغ الاصطناعية على البيئة، فقد بدأ الانتقال إلى الأصباغ الطبيعية في جميع أنحاء العالم [55].

3-5- إزالة الأدوية:

هي فئة فريدة من الملوثات الناشئة بسبب قدرتها الذاتية على إحداث تأثيرات فسيولوجية على الإنسان والحيوان بتركيزات منخفضة. يتم إطلاق الأدوية في البيئة عبر طرق متنوعة، النفايات البشرية والحيوانية هي المصادر الرئيسية. استمرار وطريقة عمل الأدوية في البيئة تجعلها مصدر قلق كبير. تمت دراسة كيمياء الكربون المنشط والنفايات الزراعية، أي الملاءمة والفعالية في امتزاز النفايات الصيدلانية المختلفة، كما تم عرض الفوائد المرتبطة باستخدام النفايات الزراعية في إزالة المستحضرات الصيدلانية [56].

4- تطوير المخلفات الزراعية كمواد مازة منخفضة التكلفة:

تحظى المواد المازة المنتجة من النفايات الزراعية بالاهتمام في عملية معالجة المياه بسبب قدرتها على إزالة مختلف انواع المعادن الثقيلة، هناك مجموعة متنوعة من النفايات التي تمت دراستها بشكل مكثف باعتبارها منخفضة التكلفة مثل قشر الأرز، قشر الفول السوداني، قشرة بذور عباد الشمس، قشر البطاطس، قشرة الجوز، قصب السكر وتفل قصب السكر. معظم هذه المواد لها نسبة مساحة سطح عالية وعدد كبير من المواقع النشطة (على سبيل المثال، مجموعات –NH_2،COOH، –OH، –SH) التي يمكنها ربط وإزالة المعادن الثقيلة بشكل فعال. النفايات الزراعية هي منتج ثانوي عضوي للأنشطة الزراعية، هذه النفايات تسبب بشكل كبير مشاكل بيئية، بدلا من التخلص من مثل هذه النفايات الزراعية في مدافن النفايات يمكن استخدامها لتصنيع مواد مازة منخفضة التكلفة وصديقة للبيئة، وبذلك توفر بديلاً مستدامًا لعملية

معالجة المياه ويؤدي إلى ممارسات جيدة لتحويل النفايات إلى ثروة. المخلفات الزراعية هي أكثر المواد المازة اقتصاديا ومتوفرة محليًا بمصادر وفيرة كما تتطلب معالجة أقل [57].

يمكن استخدام المواد المازة من النفايات الزراعية إما في حالتها الطبيعية أو الخضوع للتعديل. استخدام المخلفات الزراعية الطبيعية عادة يساهم في مشاكل مثل ارتفاع الطلب على الأكسجين الكيميائي والبيولوجي وقدرة امتزاز منخفضة، هذا بسبب إطلاق مركبات عضوية قابلة للذوبان مما يؤدي إلى تلوث ثانوي. تعديل هذه النفايات بالمعالجات الفيزيائية أو الكيميائية ضرورية من أجل تحسين قدرة الامتزاز وكذلك لمنع التلوث الثانوي الناتج عن إطلاق مركبات عضوية قابلة للذوبان [58].

الفصل الرابع

طرق تعديل المخلفات الزراعية

تمهيد:

إن تحويل المخلفات الزراعية إلى مادة مازة مثالية لمعالجة المياه مهمة في الوقت الحالي بسبب قصر دورة التجديد، الفعالية، التوافر، الاستقرار الكيميائي، الملاءمة البيئية والتكلفة المنخفضة. إن هيكلها المسامي ومساحة السطح الكبيرة مع المجموعات الوظيفية المختلفة تجعل من السهل امتزاز الملوثات. على الرغم من أن استخدام هذه المواد النباتية في شكل خام أو في شكل كربون نشط يساعد في تقليل تكلفة التخلص من النفايات وتوفير بديل لحل مشاكل البيئة إلا أنه يحتاج إلى تعديل من أجل زيادة كفاءة الامتزاز والاستقرار، هناك عدة طرق لتعديل المخلفات الزراعية لأجل تشكيل مواد مازة وهي:

1- التعديل الفيزيائي:

يمكن تعديل المخلفات النباتية المعدة لتحضير مواد مازة باستخدام عمليات فيزيائية مختلفة مثل القطع والطحن، التجفيف الحراري، الغليان، التعقيم، الكربنة والتبخير. تغير هذه الطرق حجم الجسيمات ومساحة السطح مما يزيد في قدرة الامتزاز، فمثلا أدى طحن تفل قصب السكر (Sugarcane bagasse) إلى زيادة مساحة السطح من 0.58 $م^2$/غ إلى 0.66 $م^2$/غ، مما أدى إلى زيادة في كفاءة إزالة صبغة أزرق الميثيلين بنسبة 5.6%. كما أظهر قشر المورينجا أوليفيرا (*Moringa oleifera*) قدرة امتزاز جيدة لصبغة البلورة البنفسجية (Crystal violet) بسبب زيادة في مساحة السطح ومتوسط قطر المسام. من جهة أخرى أدى طحن قشور الفول (Fava bean peels) إلى انتاج مادة مازة مسامية كبيرة تبلغ مساحتها السطحية 0.2108 $م^2$/غ وحجم مسامها 0.00067 $سم^3$/غ [59]. استخدمت المواد المازة ذات الأساس النباتي المعدلة فيزيائيًا من أجل إزالة أيونات المعادن الثقيلة والأصباغ وملوثات أخرى من المياه نستعرض بعضها فيما يلي:

Mohammad Malakootian و **Mohammad Reza Heidari** (2018) درسا تعديل بذور القطونة (السلليوم Psyllium) وذلك بسحقها بواسطة مطحنة يدوية وغربلتها بواسطة غربال شبكي بحيث يصل حجم المادة المحضرة إلى 0.5 مم. تم غسلها بالماء المقطر وتجفيفها عند 50 درجة مئوية لمدة 24 ساعة لتصبح جاهزة للتطبيق. تم استخدام المادة المحضرة في إزالة الصبغة التفاعلية البرتقالية (Reactive orange 16)، بعد دراسة سلسلة الامتزاز وجدا أن حركية الامتزاز كانت ملائمة مع نموذج الرتبة الثانية أما الإزوتارم فكان موافق لنموذج لانغمير وبقدرة امتزاز قصوى قدرها 206.6 مغ/غ عند درجة حرارة 303 كلفن، بحيث كان زمن التلامس 40 دقيقة وجرعة المادة 2غ/ل مع وسط رقمه الهيدروجيني 4 (pH=4). تم حساب طاقة الامتزاز (°ΔG)، المحتوى الحراري (°ΔH) والانتروبيا (°ΔS) للتنبؤ بطبيعة الامتزاز، حيث أشارت قيم الدراسة الترموديناميكية إلى حدوث امتزاز تلقائي [60].

قام **Gilbert** و آخرون (2019) بجمع قشور القهوة (Coffee husks) من احد المصانع، تمت إزالة الشوائب العالقة من خلال الغسيل المكثف بماء الصنبور ثم تجفيفها بالشمس لمدة أربعة أيام، تم سحق القشور المجففة إلى مسحوق ناعم باستخدام طاحونة ثم غسلها عدة مرات بالماء المقطر وتجفيف المسحوق النظيف في فرن عند 60 درجة مئوية حتى وصل إلى وزن ثابت. غربلت المادة المحضرة من خلال غرابيل قياسية للحصول على أحجام جسيمات مختلفة في القطر. تمت دراسة إمكانية نفايات قشور القهوة في امتزاز صبغة الكريستال البنفسجي CV (Crystal violet). بعد تجارب الامتزاز أظهرت النتائج أن إزالة الصبغة كان مفضلاً بدرجة كبيرة في درجات الحرارة المنخفضة والوسط الحمضي. زادت إزالة الصبغة مع زيادة وقت التلامس وتركيز الصبغة ومساحة السطح وهذا في درجة حرارة الغرفة، تم تحقيق أقصى كفاءة امتزاز تصل إلى 94٪ في غضون 10 دقائق عند درجة الحموضة 3. اتبعت البيانات التجريبية نماذج حركية زائفة من الدرجة الثانية و نماذج متساوي الحرارة Freundlich و Langmuir. أظهرت الطاقة الحرة للنظام (°ΔG) زيادة عفوية مع درجات الحرارة بينما أكدت القيمة السلبية للمحتوى الحراري (°ΔH) الطبيعة الطاردة للحرارة لعملية الامتزاز [61].

قام **Md Tamez Uddin** و آخرون (2009) بجمع نفايات الشاي وغسلها بماء الصنبور والماء المقطر لعدة مرات لإزالة جميع جزيئات الأوساخ، ثم غليه بالماء المقطر لإزالة الكافيين والتانين والأصباغ الأخرى وغسلها بالماء المقطر حتى لا يحتوي ماء الغسيل على أي لون. بعدها تجفيف المواد المغسولة عند 95 درجة مئوية لمدة 16 ساعة، تلى ذلك سحق المواد المجففة وتخزينها في الزجاجات. استعملت المادة المازة المحضرة في إزالة صبغة أزرق الميثيلين من محلول مائي، تم إجراء تجارب الامتزاز ووجد أن الوصول إلى زمن توازن الامتزاز لنفايات الشاي كان في غضون 5 ساعات لتركيزات الميثيلين الأزرق من 20 إلى 50 مغ/لتر. درس الامتزاز باستخدام النماذج الحركية من الدرجة الزائفة الأولى والثانية ووجد أن حركية الامتزاز تتبع نموذجًا حركيًا من الدرجة الثانية الزائفة. زاد مدى إزالة الصبغة مع زيادة تركيز الصبغة الأولي، تم تمثيل بيانات الإزوتارم بشكل جيد بواسطة نموذج Langmuir وكانت قدرة امتزاز الصبغة 85.16 مغ/غ [62].

يلخص الجدول التالي بعض الأبحاث الأخرى التي درست ازالة تلوث الماء بمخلفات زراعية معدلة فيزيائيا:

الجدول 4-1: ازالة الاصباغ والمعادن الثقيلة باستخدام مواد مازة زراعية معدلة فيزيائيا

المواد المازة	الملوثات	الكمية الممتزة(q_{max}(mg/g)	المرجع
قشر الفول (طحن)	أزرق الميثيلين	140	63
قش قصب السكر (طحن وغربلة)	الكادميوم Cd^{+2}	8	64
قشر الأرز (الكربنة الحرارية المائية)	الكرومCr^{+2}	31.13	65
قشر الجوز (طحن وغربلة)	النحاس Cu^{+2}	14.53	66
نواة التمر (طحن)	الزئبق Hg^{+2}	38.5	67
قشر كوكوميس (طحن)	صبغة CV	149.25	68

2- التعديل الكيميائي:

يتضمن التعديل الكيميائي للمواد المازة ذات الأساس النباتي استخدام كواشف معدلة مختلفة مثل المحاليل القاعدية (هيدروكسيد الصوديوم، كربونات الصوديوم وهيدروكسيد الكالسيوم)، الأحماض المعدنية والعضوية (حمض الهيدروكلوريك، حمض الكبريتيك، حمض النيتريك، حمض الطرطريك، حمض الثيوجليكوليك وحمض الستريك... إلخ) والعوامل المؤكسدة. عادة ما تؤدي هذه التعديلات الكيميائية إلى أكسدة المجموعات الوظيفية الموجودة على السطح أو تجلب مجموعات وظيفية جديدة على سطح المواد مما يعزز مساحة السطح والمسامية.

يستخدم حمض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم وكربونات الصوديوم وحمض الطرطريك وما إلى ذلك بشكل متكرر في التعديل الكيميائي لقشر الأرز الذي يزيل الهيميسليلوز واللجنين ويقلل من تبلور السليلوز، مما يزيد من المسامية أو مساحة السطح وبالتالي يؤدي إلى تعزيز قدرة الامتزاز أكثر من قشر الأرز غير المعدل. تفاعل الأسترة بين (-OH) للسليلوز الموجود في النفايات الزراعية والأحماض مثل أحماض الستريك والطرطريك والبروبانويك يزيد من عدد المجموعات الوظيفية الكربوكسيلية التي تعزز كفاءة الامتزاز.

يمكن استخدام تقنيات توصيف مختلفة مثل التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والمجهر الماسح الإلكتروني (SEM) وتحليل المساحة السطحية (BET) لإثبات تأثير التعديل الكيميائي على المجموعات الوظيفية للسطح وبنية المسام ومساحة السطح المحددة. أظهرت أطياف الأشعة تحت الحمراء لبدن الأرز الطبيعي ونتائج بدن الأرز المعدل بحمض الأكساليك أن مجموعات الكربوكسيل زادت وأن هناك زيادة في نطاق الامتصاص المقابل للاهتزاز الممتد لمجموعة الكربوكسيل عند 1736سم$^{-1}$، مع تغيير موضع بعض القمم بعد التعديل .يمكن استخدام تقنية الأشعة السينية XRD لتحليل تأثير عملية المعالجة على تبلور السليلوز. نظراً لأن معظم عمليات المعالجة الكيميائية تزيل المكونات غير المتبلورة (اللجنين والهيمسيليلوز) وبالتالي يؤدي إلى زيادة التبلور. أظهرت أوراق البرقوق (Prunus) المنشطة بـ NaOH

قيمة أكبر لمساحة السطح المحددة (426.346 م^2/غ) والتي كانت أكثر من أوراق البرقوق غير المعدلة (67.205 م^2/غ)، كما أدى علاج هيدروكسيد الصوديوم أيضًا إلى زيادة حجم مسام أوراق البرقوق بسبب انحلال اللجنين [59]. استخدمت المواد المازة ذات الأساس النباتي المعدلة كيميائيا من أجل إزالة أيونات المعادن الثقيلة والأصباغ وملوثات أخرى من المياه نستعرض بعضها فيما يلي:

قام **HoThi yeu ly وأخرون** (2018) بغسل لب القصب النظيف الذي تم جمعه بشكل انتقائي مرتين بالماء المقطر ثم ترك ليجف في الفرن عند 60 درجة مئوية طوال الليل، بعد ذلك طحن وغربل تفل قصب السكر لجمع الأجزاء من 0.20 - 0.45 مم، ثم غلي بالماء المقطر عند 100 درجة مئوية لإزالة كل السكر في هيكلها. تمت معالجة تفل قصب السكر باستخدام NaOH (0.1 M) لإزالة اللجنين في تفل قصب السكر الخام. تم تقليب الخليط عند 250 دورة في الدقيقة خلال ساعتين عند درجة حرارة الغرفة ثم رشح الخليط وغسل بالماء المقطر إلى غاية تعادل pH ماء الغسيل ليجفف أخيرا عند 55 درجة مئوية في الفرن.

من أجل تعزيز قدرة امتزاز قصب السكر تم استخدام حمض الستريك للتعديل، حيث خلط 20 غ من تفل القصب مع 500 مل من حامض الستريك (0.8 M) ثم رجها عند 250 دورة في الدقيقة لمدة 24 ساعة في درجة حرارة الغرفة. يُفصل تفل القصب بعد ذلك ويوضع في الفرن عند 60 درجة مئوية طوال الليل. مرة أخرى تم غسل مصاصة القصب عدة مرات بالماء المقطر حتى يصبح pH ماء الغسيل متعادل، ثم جففت المادة في فرن عند 60 درجة مئوية. استخدمت المادة المازة المحضرة في إزالة صبغة Direct Fast Turquoise Blue (FBL) من محلول مائي. أظهرت النتائج قدرة امتزاز قدرها 8.40 مغ/غ عند pH يعادل 9. نموذج الامتزاز كان موافق لنموذج لانغمير [69].

قام **Maarof وأخرون** (2011) بتعديل بذور البابايا (Papaya) المسترجعة من نفايات مصنع الأغذية. تم غسل البذور بالماء المقطر وغليها بالماء لمدة 40 دقيقة ثم ترشح وتجفف في فرن عند 60 درجة مئوية لمدة 24 ساعة من أجل التخلص من محتواها الرطوبي. طحنت المواد المجففة وغربت للحصول على جزيئات أبعادها من 125-250 ميكرو متر لتقليل حجمها الى شكل مسحوق. تم تخزين عينة بذور البابايا المحضرة في حاوية محكمة الغلق لتعديلها في المرحلة الموالية.

تم التعديل بإجراء الأسترة عن طريق غمر 9 غ من بذور البابايا في دورق مخروطي يحوي 633 مل من الميثانول النقي (99.9%) و 5.4 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك 0.1 مولاري. تم تقليب الخليط لمدة 3 ساعات ثم رشحت بذور البابايا وغسلت جيدًا بالماء المقطر حتى يصل pH ماء الغسيل إلى التعادل. في الأخير ترشح وتجفف المادة الناتجة عند 60 درجة مئوية في فرن لمدة 24 ساعة لتصبح جاهزة كمادة مازة. استعملت بذور البابايا المعدلة كيميائيا في إزالة صبغة أزرق الميثيلين من محلول مائي، حيث توافق

نموذج الامتزاز مع نموذج لانجمير مع قدرة امتزاز قصوى قدرها 250 مغ/غ في درجة الحرارة 30 م^0، أما حركية الامتزاز فكانت موافقة لنموذج الرتبة الثانية [70].

قام **Nasuha.N** وأخرون (2011) بتعديل بقايا الشاي الخام (Raw rejected tea) المجفف بواسطة محلول 0.05 مولاري من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) لمدة 4 ساعات. بعد ذلك تم غسل العينة جيدًا بالماء المقطر حتى يتم تحييد العينة وتجفيفها في الفرن عند 60 درجة مئوية لمدة 24 ساعة للحصول على المادة المازة المعدلة. استعملت المادة في امتزاز صبغة أزرق الميثيلين وأكدت النتائج أن بيانات الامتزاز تتلاءم بشكل جيد مع متساوي الحرارة Langmuir مع قدرة امتزاز تبلغ 242.11 مغ/غ. أما حركية عملية الامتزاز فكانت متوافقة مع نموذج الرتبة الثانية الزائفة [71].

قام **Jain,suyog N** و أخرون (2017) باستخدام الأوراق المتساقطة من اللوز (Prunus Dulcis) للحصول على مادة مازة حيوية بناء على التعديل بهيدروكسيد الصوديوم. أولا غسلت الأوراق جيدًا بالماء المقطر وجففت في ضوء الشمس لتبخير الرطوبة. بعد ذلك سحقت الأوراق إلى مسحوق وغربلت للحصول على حجم جزيئي في حدود 53-106 ميكرو متر. تم تشريب مسحوق الأوراق الذي تم الحصول عليه مع محلول NaOH (1٪ بالوزن) بنسبة 1: 5 وتسخينه في الفرن عند 323 كلفن لمدة 4 ساعات لإزالة لون مسحوق اللجنين الأساسي، بعد ذلك تم ترشيح المسحوق وغسله بالماء المقطر لإزالة NaOH الحر.

استخدمت المادة المازة المحضرة لإزالة صبغة الآزو Acid Blue 113 من محلول مائي. كانت الظروف المثلى التي تم الحصول عليها لأقصى إزالة للصبغة هي جرعة امتزاز تبلغ 10 غ/ل وزمن التلامس 2.5 ساعة ودرجة الحرارة 293 كلفن. حركية الامتزاز موصوفة جيدًا بواسطة معادلة الدرجة الثانية الزائفة، بينما لوحظ أن نماذج لانجمير وتيمكين هي الأنسب لبيانات التوازن التي تم الحصول عليها. المقادير الترموديناميكية دلت على أن عملية الامتزاز طارد للحرارة وعفوية في الطبيعة. كانت السعة القصوى للامتزاز التي تم الحصول عليها هي 25.51 مغ/غ بينما كانت 10.87 مغ/غ في حالة استعمال نفس المادة المازة بدون تعديل كيميائي [72].

يلخص الجدول التالي بعض الأبحاث الأخرى التي درست ازالة تلوث الماء بمخلفات زراعية معدلة كيميائيا:

الجدول 4-2: ازالة الاصباغ والمعادن الثقيلة باستخدام مواد مازة زراعية معدلة كيميائيا

المواد المازة	المادة المعدلة	الملوثات	الكمية الممتزة (mg/g)	المرجع
قشر الأرز	H_3PO_4	Basic blue	208.33	73
	Oxalic acid	أزرق الميثيلين	53.21	74
قشر اليوسفي (Tangerine peel)	HNO_3	الكروم Cr^{+2}	28.46	75
		النحاس Cu^{+2}	25.65	75
نشارة خشب البلوط	HCl	النحاس Cu^{+2}	3.22	76
تفل قصب السكر	H_3PO_4	Methyl red	48.42	77
قشر الأرز	Ethylene-diamine	Reactive Orange	60.24	78
أوراق الروبوستا (Grevillea Robusta)	H_2SO_4	Indigo carmine	97.27	79

3- التعديل بتشكيل مركبات:

في الوقت الحالي زاد الاهتمام بموضوع تشكيل المركبات ذات الأصل النباتي (Composites) لتكوين مواد مازة تستعمل في مجال معالجة المياه الملوثة. بشكل عام فإن تشكيل المواد المركبة من مكونين أو أكثر لديهم اختلاف في الخصائص من أجل إعطاء مادة مركبة جديدة مع مجموعة خصائص متكاملة. اكتسبت هذه المركبات شعبية في مختلف المجالات مثل الإنشاءات، الطيران، السيارات، الطب الحيوي والصناعة عموما. بالنسبة لتشكيل مواد مازة تظهر المواد المركبة عادة تحسنًا كبيرًا في السطح والمواقع النشطة، خصائص المسام وكفاءة امتزاز جيدة لمختلف أنواع الملوثات. على أساس أنواع مختلفة من المكونات النباتية يمكن تقسيم المركبات إلى فئات مختلفة كما هو موضح:

3-1 مركبات أكسيد / هيدروكسيد فلز نباتي (Plant-based metal oxide/hydroxide composites):

حظيت الجسيمات النانوية لأكاسيد المعادن (Nanoparticles) باهتمام كبير بسبب سلوكها المعدني أو شبه المعدني وقوتها الميكانيكية ومساحتها السطحية العالية والعدد الكبير من مواقع السطح التفاعلية الشاغرة مما أدى إلى زيادة قدرة الامتزاز. وفي الوقت نفسه يمكن تطبيق هذه المواد بشكل متكرر دون التقليل من كفاءة الامتزاز. أصبحت جزيئات أكسيد الفلز النانوي أكثر فاعلية من خلال إدخال فراغات أو مسام فارغة على سطح المادة المازة مما يرفع مساحة سطحها، نتيجة لذلك يمكن استخدامها في التحلل الضوئي للملوثات العضوية في المياه الملوثة. تحتوي المواد المازة ذات الأساس النباتي على مجموعات أمينية وكربوكسيلية تتفاعل مع أكاسيد المعادن النانوية هذه لتكوين مركبات مستقرة، بعض أكاسيد الفلزات سامة والبعض الآخر غير سام ويعتمد ذلك على العدد الذري للمعدن وعملية الإنتاج والتفاعل. أكاسيد المعادن مثل PbO،

Fe_2O_3 ، Mn_2O_3 ، TiO_2 ، CdO ، CoO و V_2O_5 سامة جدًا بينما ZnO ، Fe_3O_4 ، CeO_2 ، CrO_3 ، MnO_2 ، Mn_2O_3 ، SnO_2 ، ZrO_2 و SiO_2 صديقة للبيئة.

يوجد العديد من الطرق لتخليق مركبات أكسيد الفلز ذات الأساس النباتي مثل الحرارة المائية (Hydrothermal)، الكيميائية الرطبة (Wet chemical)، الغزل الرطب (Wet spinning)، التوليف بالميكروويف (Microwave synthesis)، طرق الترسيب المشترك (Co-precipitation) وما إلى ذلك. تميل معظم أكاسيد المعادن إلى التكتل بسبب حجمها النانوي ولكن يمكن تعزيز ثباتها من خلال دمجها في بقايا النباتات أو مصفوفة الفحم الحيوي الخاصة بها. أدى هذا التعديل للكتلة الحيوية مع جزيئات أكسيد الفلز النانوية إلى تعزيز مساحة السطح وحجم المسام وأظهر قدرة امتزاز جيدة مقارنة بالمادة غير المعالجة [59].

يلخص الجدول التالي بعض الأبحاث التي درست ازالة تلوث الماء باستعمال مركبات أكسيد المعادن النباتية:

الجدول 4-3: ازالة الاصباغ والمعادن الثقيلة باستخدام مركبات أكسيد المعادن النباتية

المواد المازة	الملوثات	الكمية الممتزة (mg/g)	المرجع
حبة البركة (*Nigella sativa*) و MnO_2	أزرق الميثيلين	185.185	80
أكسيد الزنك والكربون المنشط بقشرة اللوز	Acridine orange	909.1	81
أكسيد المغنيسيوم وقشر الأرز	الكادميوم Cd^{+2}	18.1	82
قشور المكاديميا (*Macadamia*) و مركب أكسيد النحاس- المنغنيز	الرصاص Pb^{+2}	34.5	83

2-3 المركبات المغناطيسية النباتية (Plant-based magnetic composites) :

في عملية الامتزاز توجد صعوبات في فصل مسحوق المواد المازة من المحاليل المائية التي تحتاج بشكل عام إلى الطرد المركزي وخطوات الترشيح التي تحد من استخدامها على نطاق واسع لتنقية المياه، لذلك يمكن تحويل هذه الممتزات إلى مادة مغناطيسية بطرق تصنيع مختلفة. تم استخدام طرق مختلفة لتركيب المركبات المغناطيسية المستندة إلى النبات مثل الترسيب المشترك (Co-precipitation)، التشريب-الانحلال الحراري، التفاعلات في المستحلبات الدقيقة، الترسيب المشترك الاختزالي، الكربنة الحرارية المائية، الانحلال الحراري بمساعدة الميكروويف (microwave-assisted pyrolysis)، الخلط الميكانيكي الخالي من المذيبات وطريقة الملح المصهور. من بين هاته الطرق يشيع استخدام التشريب - الانحلال الحراري والترسيب المشترك. .تتضمن طريقة التوليف بالتشريب - الانحلال الحراري انحلال

الكتلة الحيوية في محلول أملاح معدنية انتقالية متبوعًا بالتحلل الحراري تحت جو خامل. في طريقة توليف الترسيب المشترك يتم خلط الفحم الحيوي المشتق من النفايات الزراعية بمحلول يحتوي على سلائف مغناطيسية بعد إضافة محاليل هيدروكسيد الصوديوم أو NH_4OH، هذه طريقة أكثر فعالية من طريقة التشريب، لكن تكتل الجسيمات النانوية المُصنَّعة هو المشكلة الرئيسية في هذه التقنية التي تحدث أثناء مراحل الغسيل والفصل والتجفيف. .يعتمد حجم وشكل الجسيمات النانوية المركبة على أملاح السلائف وكميتها المستخدمة [59]. استخدمت المركبات المغناطيسية النباتية في إزالة الأصباغ وأيونات المعادن الثقيلة من المحاليل المائية كما هو موضح في الجدول التالي:

الجدول 4-4: ازالة الاصباغ والمعادن الثقيلة باستخدام المركبات المغناطيسية النباتية

المواد المازة	الملوثات	الكمية الممتزة (mg/g)	المرجع
أوراق الصبار المعدلة مغناطيسيًا	الرصاص Pb^{+2} النحاس Cu^{+2}	333 345	84
مركبات مغناطيسية أكسيد الحديد/الكربون المنشط (تفل قصب السكر)	أزرق الميثيلين	36.14	85
مركب مخروط الصنوبر المغناطيسي	الكروم Cr(VI)	15.24	86
سائل مغناطيسي معدل قشور الفول السوداني	Bismarck brown	95.3	87
مركب مغناطيسي لنفايات قشور الليتشي	الرصاص Pb^{+2}	78.74	88
مركب مغناطيسي لكوز الذرة	أزرق الميثيلين	163.93	89
فحم حيوي مغناطيسي (قش الذرة)	Malachite green	515.7	90

3-3 مركبات LDH المستندة إلى النبات (Plant-based LDHs composites) :

هي فئة من طين أنيوني ذو بنية متناهية الصغر. في الآونة الأخيرة تم استخدام LDH على نطاق واسع كمواد مازة لإزالة الملوثات بكفاءة عن طريق الامتزاز الفيزيائي والتبادل الأيوني وترسيب الهيدروكسيد والتفاعلات الكهروستاتيكية والارتباط الكيميائي. يمكن تعزيز قدرة امتزاز LDHs عن طريق صنع مركبات مع مواد حيوية تحتوي على مجموعات وظيفية أكسيجينية. تُستخدم تقنيات التحضير المباشر مثل الحرارة المائية، الترسيب المشترك، الحرارة المذابة والتوليف في الموقع بشكل أساسي لإعداد مركبات LDH [59].

ذكر **Huan Wang** وأخرون (2020) أن هيدروكسيد النيكل والألومنيوم المزدوج ومركب الفحم الحيوي المغناطيسي أظهر مساحة سطح عالية بقيمة 552.62 $م^2/غ$، والتي كانت أعلى بكثير من تلك الخاصة بالفحم الحيوي المغناطيسي (26.83 $م^2/غ$) وزادت قدرة الامتزاز لصبغة (Acridine) إلى 90٪

مقارنة بالفحم الحيوي المغناطيسي. كان متوسط قطر المسام لـ LDH أقل نسبيًا (6.91 نانومتر) مقارنة بالفحم الحيوي المغناطيسي (11.93 نانومتر) [91]. يتم إعطاء بعض مركبات LDH النباتية المختلفة المستخدمة لإزالة الأصباغ والمعادن الثقيلة في الجدول التالي:

الجدول 4-5: ازالة الاصباغ والمعادن الثقيلة باستخدام مركبات LDH النباتية

المواد المازة	الملوثات	الكمية الممتزة (mg/g)	المرجع
بذور التفاح / مركب البنتونيت	Congo red Malachite green	1439.9 706.72	92
الطين / الفحم الحيوي (تفل قصب السكر)	Reactive Brilliant	72.2	93
نيكل ألومنيوم LDH / نفايات الذرة معدّلة مغناطيسيًا	Acridine orange	116.3	94
LDH NiZnFe / قشر الموز	النحاس Cu^{+2}	58.48	95
بذور *Eriobotrya japonica* / مركب البنتونيت	النحاس Cu^{+2}	58.87	96
LDH Mg–Fe / رماد قشر الأرز	الرصاص Pb^{+2}	682	97

الخاتمة

الخاتمة:

يشكل تلوث المياه خطراً كبيراً على النظم البيئية وصحة الإنسان والكائنات الحية الأخرى، لهذا وجب معالجة المياه الملوثة للمحافظة على البيئة والصحة العامة. طرق معالجة تلوث المياه متنوعة ومتعددة حسب الملوثات، كما أن اختيار وتطبيق أي تقنية تدخل فيه اعتبارات كالتكلفة والكفاءة وسهولة التطبيق. من بين طرق معالجة تلوث المياه نجد تقنية الامتزاز التي تتميز بالكفاءة وسهولة التطبيق وغير مكلفة خاصة إذا استعملت فيها مواد مازة رخيصة الثمن، وهذه المواد يمكن الحصول عليها كبدائل للمواد المازة التقليدية مثل الفحم المنشط، لهذا أنجز الباحثين اعمالا كثيرة حول امكانية تحضير مواد مازة فعالة وغير مكلفة لإزالة الملوثات من المياه، وركز بعضهم على النفايات الزراعية التي تتوفر وتتجدد سنويا بكميات كبيرة، خاصة وأنها قليل ما تثمن.

أشارت الأبحاث أن المخلفات الزراعية تعتبر مورد هام لإنتاج مواد مازة فعالة وغير مكلفة في مجال معالجة تلوث المياه، كما أن قدرة هذه المواد في امتزاز الملوثات تختلف حسب مصدر وتركيبة المخلفات، إلا أن ادخال تعديلات عليها يزيد في قدرتها الامتزازية، وهذ ما توصلنا إليه من خلال هذه المذكرة التي تطرقنا فيها إلى ابراز أهم الطرق المتبعة من طرف الباحثين لتعديل المخلفات الزراعية قصد تحضير مواد مازة فعالة في إزالة الملوثات. طرق التعديل تنوعت بين فيزيائية وكيميائية وتشكيل مركبات، وجربت المواد المازة المحضرة مع ملوثات متعددة أهمها الأصباغ والمعادن الثقيلة، حيث أعطت معظمها نتائج واعدة.

في الأخير موضوع تعديل المخلفات الزراعية لإنتاج مواد مازة فعالة في إزالة ثلوث المياه يعتبر موضوع بحث واسع، ويمكن التعمق فيه أكثر خاصة وأن المخلفات الزراعية متنوعة وطرق التعديل مختلفة، اضافة إلى تعدد الملوثات من مواد عضوية وغير عضوية وحيوية. يبقى هذا الموضوع مجال اهتمام كثير من الباحثين ويعود بفوائد كبيرة خاصة اقتصاديا في مجال معالجة تلوث المياه.

قائمة المراجع

قائمة المراجع

المراجع بالعربية:

[1] فريد مجيد عيد، فاضل أحمد شهاب ،تلوث التربة ،دار اليازوري للنشر و التوزيع ،2016.

[2] فتحي محمد مصيلحي ، الجغرافيا الصحية و الطبية ،دار الماجد للنشر و التوزيع ، القاهرة ٢٠٠٨.

[3] محمد عبد القادر الفقي ،البيئة مشاكلها و قضاياها و حمايتها من التلوث ، الهيئة المصرية العامة للكتاب ،القاهرة ،2006.

[٤] رزيق عبد العزيز ،دور منظمة الأمم المتحدة في حماية البيئة من التلوث جامعة الإخوة منتوري قسنطينة ،كلية الحقوق ، ٢٠١٢-٢٠١٣.

[5] هاني عبد القادر عمارة كتاب الماء بين العلم و الإيمان ،دار زهران للنشر و التوزيع ، 2011.

[6] خرموش إسمهان مذكرة الحماية القانونية للمياه و الأوساط المائية من التلوث جامعة سطيف محمد لمين دباغين ،سطيف2، 2014-2015.

[7] كل سارة ،هامل هبة الرحمان دراسة إستقصائية حول طرق معالجة مياه الصرف الصحي بالمناطق الجافة و الشبه الجافة جامعة قاصدي مرباح ورقلة كلية الرياضيات وعلوم المادة سنة 2021-2022

[8] رضا محمد السيد ، المدخل إلى الجغرافيا العامة دار النشر al Manhal، ٠١-٠١-٢٠١٦ ص ٢٦٩.

[9] أحمد فؤاد مندور،هالة إبراهيم عوض الله ،نبيل أحمد عبد الله ،مدحت طه محمد حسن ،الآثار الإقتصادية لتدهور الصحة العامة الناجم عن تلوث المياه، مجلة العلوم البيئية ، معهد الدراسات و البحوث البيئية ،جامعة عين الشمس ،٢٠١٨ .

[10] كاظم المقدادي، حماية البيئة البحرية، مركز الكتاب ،2016.

[11] و فاء ناصر محمد سعيد، الدراسة الحركية و الترموديناميكية لإمتزاز أيونات(Ni^{+2}،Co^{+2}،Fe^{+3}،Cr^{+3}) من محاليلها المائية على سطح فوسفات التيتانيوم ،لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء ،كلية العلوم –قسم الكيمياء جامعة كربلاء العراق ،2009 ،

[12] عبد الله محمد محمود الخطيب، السياسة المائية في الفكر الإقتصادي الإسلامي، الكتاب الثقافي، 2020 .

[13] خولة غرارة ،جهيدة حمايزية ، المخاطر البيئية للتلوث الإشعاعي على المستوى الدولي مذكرة مكملة للماستر ،جامعة العربي بن مهيدي،ام البواقي، ٢٠٢٠-٢٠٢١.

[14]د.ناصر رشوان ، التكامل بين المجالس الشعبية ،دار العلم و الإيمان للنشر و التوزيع،٢٠١٩-٠١-٠١.

[15]https://mawdoo3 طرق معالجة المياه.

[17] خيواني عادل ، توزيع و معالجة أيونات الفليوريد في مياه الشرب للمدن الجزائرية (باتنة ، بسكرة ، الوادي)،أطروحة مقدمة لنيل شهادة دكتوراه ، جامعة محمد خيضر بسكرة ، 2019.

[19] منظمة الصحة العالمية المكتب الإقليمي لشرق المتوسط المركز الإقليمي لأنشطة صحة 2004.

[20] تقنيات معالجة مياه الصرف الصحي الصناعي لمشروعات البتروكيميائية .

[22] زغود العيد –المساهمة في تثمين ألياف النخيل- التطبيق في إزالة بعض الملوثات من وسط مائي- محضرة لنيل شهادة الدكتوراه علوم –هندسة طرائق-كلية العلوم التطبيقية –جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2021/2020

[24] أ.د. محمد مجدي واصل، أسس كيمياء السطوح، القاهرة هبة النيل للنشر والتوزيع الأكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي،2007،

[25] إسراء محمد توفيق، دراسة قابلية وحركية امتزاز بعض الصبغات العضوية على سطح مسحوق الصخور السيليسية العراقية، نيل شهادة الماجستير في الكيمياء، جامعة بغداد، كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم قسم الكيمياء، العراق 2008

[33] وسن جبار حسين دراسة امتزاز صبغة الكونغو الحمراء على مترا كبات بوليمية جديدة للكيتوسان ،رسالة مقدمة لنيل شهادة الماجستير،قسم الكيمياء ،كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة كربلاء،2012.

[34] سيماء إبراهيم، خليل الطائي، تحضير أنواع جديدة من الكربون المنشط واختبار كفاءتها من خلال امتزاز بعض الأصباغ عليها- دراسة ثيرموداينميكية وحركية، أطروحة دكتوراه، الكيمياء/الكيمياء الصناعية، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة الموصل 2017.ص31.35.42

[47] زينة كريم جابر ،تدوير المخلفات الزراعية والاستفادة منها ،لنيل ماجستير علوم التربة والمياه،2012.

المراجع بالفرنسية:

[16] El-Baz, Amro Abdel Aziz, et al. "Adsorption technique for pollutants removal; current new trends and future challenges–A Review." *The Egyptian International Journal of Engineering Sciences and Technology* 32.Civil and Architectural Engineering (2020): 1-24.

[18] Saravanan, A., et al. "A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook." *Chemosphere* (2022): 136524.

[21] Stephen Brunauer, the adsorption of gases and vapors, volume i physical adsorption,1943 by princeton University press, oxford university press- london : humphrey milfokd, .

[23] CHawki Djellol, Experimentation, Modelisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, du doctorat en sciences en chimie industrielle, Universite Mohamed khidre de Biskra faculté des sciences et de la technologie,10.04.2014,

[26] Kebaili Maya- Valorisation des dechets verts et de biomasses en traitement des eaux, Thèse de Doctorat, Chimie des matériaux et de l'environnement, Faculté des sciences et des Sciences Appliquées-universite akli mohand oulhadj, Bouira, 2019.

[27] Benabbas Khaled, Intensification de la sorption de colorants textiles par la biomasse sèche de lentilles d'eau-Effet paétraaitements chimique et mécanique dubiosorbant, Doctorat 3éme cycle, Génie des procédés Chimiques et Biotechnologiques, Sciences de l'Ingéniorat, Université Badji Mokhtar- Annaba,2020

[28] Barry Crittenden and W John Thomas-Adsorption Technology and Design-Reed Educational and Professional Publishing Ltd 1998-Britain- 1st Edition - February 17, 1998

[29] Qiu Jiayou- characterizayion of silica gel –water vapor adsorption and its measureing facility-master of engineering dep artment of mechanical engineering national university of singapore 2003.

[30] D.M. Ruthven Principles of Adsorption and Adsorption rocesses، Copyrights 1984 by Lohn Wiley and son's Inc، Canada.

[31] N'guessan Joachim KROU, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques –de l'obtention du Doctorat, Génie des procédés et de l'Environnement, l'université de Toulouse-2010,

[32] Aljamali, Nagham Mahmood; Khdur, R. A.; Alfatlawi, Intisar Obaid. Physical and chemical adsorption and its applications. *Int. J. Thermodyn. Chem. Kinet*, 2021

[35] Alaqarbeh-Marwa, Adsorption Phenomena- Definition Mecanismes and Adsorption Types- Short Review, Rahzes, Green and applied chemistry, National Agricultural Research Center, Water and Soil research Directorate Al-Baqa 19381, Jordan, 2021.

[36] Manole Creanga, C. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de Doctorat, Génie des proédés et de l'environnement, Institut National Polytechnique de Toulouse 2007.

[37] Fatima Zohra ghecham, Effet de la présence des sels métallques sur l'élimination des composés organiques azotés par des procédés physico-chimiques. Incidence de la minéralisaton, Thèse de Doctorat, Sciences hydrauliques, Faculte des sciences et de la technologie, Universite mohamed khider, Biskra. 2019.

[38] Mme Bouhadjra Kahina épouse fodhil, Compoition de synthétiques. Etimteractiona avec différents polluants résiduaires organiques, Thèse de Doctorat, Chimie de l'environnement, Faculte des sciences, Universite mouloudmammeri, Tizi-ouzou .2021/2022

[39] Bayard- Rémy, Etude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les solo-Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques, PhD thésis, Lyon lysa. 1997

[40] Mouton-Chazel, Valérie, Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarisation, These de Doctorat, chimie théorique-physique analytique, Collège des sciences et technologies du langage, Université montpellier, Académie de montpellier. 1994.

[41] Eduard Musin, Adsorption Modelling, Environmental Engineering, Mikkelin University of Applied Sciences,.2013,

[42] Ingrachen-Brahmi, D., H. Belkacemi, and A. B. L. Mahtout. "Adsorption of Methylene Blue on silica gel derived from Algerian siliceous by-product of kaolin." *J Mater Environ Sci* 11 (2020): 1044-1057.

[43] Takele Siime-investigation of activated carbon as adsorbent for paint industry wastewater treatment-Requiremekts for the Degree of Master of Science in Environ mental Engineering-Addis Ababa science and technology university –October 2018 .

[44] Sampranpiboon, Panida, et al. Equilibrium isotherm models for adsorption of zinc (II) ion from aqueous solution on pulp waste. WSEAS Transactions on Environment and Development, 2014.

[45] Nadir Bounaidja، Enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuses par un matériau sorbant non convetionnel et à faible cout, de Master، Faculté de science de l'ingéniorat, Département de Génie des Procédés, Badji Mokhtar -Annaba Universite, 2018.

[46] Kumar Djamel Belaid and Smail Kacha-Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, Revue des sciences de l'eau, Laboratoire de Matériaux et Systémes Réactifs (LMSR), Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes, Aljérie, volum24, Number2,2011

[48] Obi, F. O., B. O. ugwuishiwu, and j. n. nwakaire. "agricultural waste concept, generation, utilization and management." nigerian journal of technology 35.4 (2016): 957-964.

[49] MUSSATTO, SOLANGE I., and jose a. teixeira. "lignocellulose as raw material in fermentation processes." (2010).

[50]Clément castilla, Développement de méthodes analytiques pour la caractérisation de la Biomasse lignocellulosique et de ses produits de combustion, These doctorat,Spécialité chimie,Université de Rouen normandie,2021 .

[51] Charlotte Moine, Extraction, Caractérisation Structurale et valorisation d' une famille d' hémicellulo ses de bois. Obtention de matériauxplastiques par modification des xylanes. these doctorat, faculté des sciences et techniques de limoges ,Universsite de limoges. 2005

[52] -Benoit arnoul -jarriault, Extraction des hémicelluloses de pates papetières pour la production de pâte à dissoudre,Thèse doctorat , Spécialité:Mécanique des fluides,Energétique,Procédés,L'ecol doctorale ingénirie – matériaux-mécanique,énergétique,environnement ,procédés de production ,Université grenoble alpes 2015.

[53] DAI, YINGJIE, ET AL. "utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: a review." chemosphere 211 (2018): 235-253.

[54] -DAI, YINGJIE, ET AL. "utilization of biochar for the removal of nitrogen and phosphorus." journal of cleaner production 257 (2020): 120573.

[55]-SAINI, R. DEVI. "textile organic dyes: polluting effects and elimination methods from textile waste water." int j chem eng res 9.1 (2017): 121-136

[56] -Bankole, Deborah Temitope, Abimbola Peter Oluyori, and Adejumoke Abosede Inyinbor. "The removal of pharmaceutical pollutants from aqueous solution by Agro-waste." *Arabian Journal of Chemistry* (2023): 104699.

[57] Loulidi, Ilyasse, et al. "Adsorption of crystal violet onto an agricultural waste residue: kinetics, isotherm, thermodynamics, and mechanism of adsorption." The Scientific World Journal (2020)..

[58] Rudi, Nurul Nadia, et al. "Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents." Heliyon 6.9 (2020): e05049.

[59] YADAV, Sarita, YADAV, Aruna, BAGOTIA, Nisha, *et al.* Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater-A review. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, vol. 42, p. 102148.

[60] M. Malakootian, M.R. Heidari, Reactive orange 16 dye adsorption from aqueous solutions by psyllium seed powder as a low - cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies, Appl Water Sci 8 (2018) 1–9

[61] G.K. Cheruiyot, W.C. Wanyonyi, J.J. Kiplimo, E.N. Maina, Adsorption of Toxic Crystal Violet Dye Using Coffee Husks: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Study vol. 5, 2019, pp. 1–11

[62] T. Uddin, A. Islam, S. Mahmud, Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, J. Hazard. Mater. 164 (2009) 53–60

[63] O.S. Ba, H. Ka, T. Shoe, H. Ya, N. Yo, Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste, Sci. Rep. 10 (2020) 1–10

[64] M. Farasati, S. Haghighi, S. Boroun, Cd removal from aqueous solution using agricultural wastes, Desalin. Water Treat. 57 (2016) 11162–11172

[65] D. Ding, X. Ma, W. Shi, Z. Lei, Z. Zhang, Insights into mechanisms of hexavalent chromium removal from aqueous solution by using rice husk pretreated using hydrothermal carbonization technology, RSC Adv. 6 (2016) 74675–74682

[66] R. Najam, S.M.A. Andrabi, Removal of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions by adsorption on walnut shell-equilibrium and thermodynamic studies: treatment of effluents from electroplating industry, Desalin. Water Treat. 57 (2016) 27363–27373

[67] A. Rezgui, E. Guibal, T. Boubakera, Sorption of Hg(II) and Zn(II) ions using lignocellulosic sorbent (date pits), Can. J. Chem. Eng. 95 (2017) 775–782

[68] S. Shakoor, A. Nasar, Utilization of Cucumis Sativus Peel as an Eco-friendly Biosorbent for the Confiscation of Crystal Violet Dye From Artificially Contaminated Wastewater, 2019, p. 7928

[69] LY, Ho Thi Yeu, DIEU, Hoang Thi Khanh, SANG, Trinh Minh Tan, et al. Chemically modified sugarcane bagasse as a biosorbent for dye removal from aqueous solution. VNUHCM Journal of Natural Sciences, 2018, vol. 2, no 6, p. 175-181.

[70] NASUHA, N., ZURAINAN, H. Z., MAAROF, H. I., et al. Effect of cationic and anionic dye adsorption from aqueous solution by using chemically modified papaya

seed. In : International conference on environment science and engineering. 2011. p. 50-54.

[71] NASUHA, N. et HAMEED, B. H. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. Chemical engineering journal, 2011, vol. 166, no 2, p. 783-786.

[72] JAIN, Suyog N. et GOGATE, Parag R. Acid Blue 113 removal from aqueous solution using novel biosorbent based on NaOH treated and surfactant modified fallen leaves of Prunus Dulcis. Journal of environmental chemical engineering, 2017, vol. 5, no 4, p. 3384-3394.

[73] R. Gong, Y. Jin, J. Chen, Y. Hu, J. Sun, Removal of basic dyes from aqueous solution by sorption on phosphoric acid modified rice straw, Dyes Pigments 73 (2007) 332–337

[74] W. Zou, K. Li, H. Bai, X. Shi, R. Han, Enhanced Cationic Dyes Removal From Aqueous Solution by Oxalic Acid Modified Rice Husk, 2011, pp. 1882–1891,

[75] S.A.M. ˇ Memi´c, E.S.J. ˇ Sulejmanovi´c, Adsorptive removal of eight heavy metals from aqueous solution by unmodified and modified agricultural waste: tangerine peel, Int. J. Environ. Sci. Technol. 15 (2018) 2511–2518

[76] M.E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: thermodynamics and kinetics, J. Hazard. Mater. 141

[77] S.A. Saad, K.M. Isa, R. Bahari, Chemically modified sugarcane bagasse as a potentially low-cost biosorbent for dye removal, Desalination 264 (2010) 123–128

[78] S.T. Ong, C.K. Lee, Z. Zainal, Removal of Basic and Reactive Dyes Using Ethylenediamine Modified Rice Hull vol. 98, 2007, pp. 2792–2799,

[79] P.V. Rao, P. Pydiraju, V. Madhuri, S. Vineeth, S. Rahimuddin, M. Vangalapati, Materials today: proceedings removal of indigo carmine dye from aqueous solution by adsorption on biomass of Grevillea Robusta leaves, Mater. Today Proc. 26 (2020) 2–5

[80] S.I. Siddiqui, O. Manzoor, M. Mohsin, S.A. Chaudhry, Nigella sativa seed based nanocomposite-MnO2/BC: an antibacterial material for photocatalytic degradation, and adsorptive removal of Methylene blue from water, Environ. Res. 171 (2019) 328–340

[81] M. Zbair, Z. Anfar, H. Ait Ahsaine, N. El Alem, M. Ezahri, Acridine orange adsorption by zinc oxide/almond shell activated carbon composite: operational factors, mechanism and performance optimization using central composite design and surface modeling, J. Environ. Manag. 206 (2018) 383–397

[82] J. Xiang, Q. Lin, S. Cheng, J. Guo, X. Yao, Q. Liu, G. Yin, D. Liu, Enhanced adsorption of Cd(II) from aqueous solution by a magnesium oxide–rice husk biochar composite, Environ. Sci. Pollut. Res. 25 (2018) 14032–14042

[83] E.L. Morifi, A.E. Ofomaja, K. Pillay, Microwave assisted modified macadamia nutshells/Cu-Mn oxide composite for the removal of Pb (II) from aqueous solution, J. Environ. Chem. Eng. 8 (2020), 103822

[84] S. Abedi, H. Zavvar Mousavi, A. Asghari, Investigation of heavy metal ions adsorption by magnetically modified aloe vera leaves ash based on equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, Desalin. Water Treat. 57 (2016)

[85] W. Jiang, L. Zhang, X. Guo, M. Yang, Y. Lu, Y. Wang, Y. Zheng, G. Wei, Adsorption of cationic dye from water using an iron oxide/activated carbon magnetic composites prepared from sugarcane bagasse by microwave method, Environ. Technol. 42 (2019) 337–350

[86] A. Pholosi, E.B. Naidoo, A.E. Ofomaja, Batch and continuous flow studies of Cr (VI) adsorption from synthetic and real wastewater by magnetic pine cone composite, Chem. Eng. Res. Des. 153 (2020) 806–818,

[87] I. Safarik, M. Safarikova, Magnetic fluid modified peanut husks as an adsorbent for organic dyes removal, Phys. Procedia 9 (2010) 274–278,

[88] R. Jiang, J. Tian, H. Zheng, J. Qi, S. Sun, X. Li, A novel magnetic adsorbent based on waste litchi peels for removing Pb(II) from aqueous solution, J. Environ. Manag. 155 (2015) 24–30

[89] H. Ma, J.B. Li, W.W. Liu, M. Miao, B.J. Cheng, S.W. Zhu, Novel synthesis of a versatile magnetic adsorbent derived from corncob for dye removal, Bioresour. Technol. 190 (2015) 13–20

[90] A.S. Eltaweil, H. Ali Mohamed, E.M. Abd El-Monaem, G.M. El-Subruiti, Mesoporous magnetic biochar composite for enhanced adsorption of malachite green dye: characterization, adsorption kinetics, thermodynamics and isotherms, Adv. Powder Technol. 31 (2020) 1253–1263

[91] H. Wang, W. Zhao, Y. Chen, Y. Li, Nickel aluminum layered double oxides modified magnetic biochar from waste corncob for efficient removal of acridine orange, Bioresour. Technol. 315 (2020), 123834

[92] M.A. Adebayo, J.I. Adebomi, T.O. Abe, F.I. Areo, Removal of aqueous Congo red and malachite green using ackee apple seed–bentonite composite, Colloids Interface Sci. Commun. 38 (2020), 100311

[93] S. Chen, M. Zhou, H.F. Wang, T. Wang, X.S. Wang, H.B. Hou, B.Y. Song, Adsorption of reactive brilliant Red X-3B in aqueous solutions on clay-biochar composites from bagasse and natural attapulgite, Water 10 (2018) 703

[94] H. Wang, W. Zhao, Y. Chen, Y. Li, Nickel aluminum layered double oxides modified magnetic biochar from waste corncob for efficient removal of acridine orange, Bioresour. Technol. 315 (2020), 123834,

[95] S.M. Ali, Fabrication of a nanocomposite from an agricultural waste and its application as a biosorbent for organic pollutants, Int. J. Environ. Sci. Technol. 15 (2018) 1169–1178,

[96] M. Mushtaq, H.N. Bhatti, M. Iqbal, S. Noreen, Eriobotrya japonica seed biocomposite efficiency for copper adsorption: isotherms, kinetics, thermodynamic and desorption studies, J. Environ. Manag. 176 (2016) 21–33

[97] J. Yu, Z. Zhu, H. Zhang, Y. Qiu, D. Yin, Mg–Fe layered double hydroxide assembled on biochar derived from rice husk ash: facile synthesis and application in efficient removal of heavy metals, Environ. Sci. Pollut. Res. 25 (2018) 24293–24304