الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر– الوادي–

كلية علوم الطبيعة والحياة

مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي

الميدان: علوم الطبيعة والحياة

الشعبة: علوم البيولوجيا

التخصص: التنوع البيئي والمحيط

العنوان:

إزالة الملوثات العضوية من المحاليل المائية بإستخدام مخلفات النخيل (العرجون) بطريقة الإمتزاز: تحسين ونمذجة العملية

من إعداد الطالبتين:

بن عيشة جمعة

لوبيري أنغام

نوقشت بتاريخ: 2023/06/05

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

بن قدور عبد الباسط	**/**	**رئيسا**
مرابط سمية	**أستاذ مساعد قسم أ**	**مناقشا**
حدّاد العربي	**أستاذ محاضر قسم أ**	**مؤطرا**

السنة الجامعية: 2023/2022

الملخص

الهدف من دراستنا هو إستغلال وتثمين مورد طبيعي هام لنزع الملوثات العضوية من الماء ألا وهو مخلفات النخيل(العرجون)، حيث تعتبر الجزائر من بين الدول الغنية بهذا المورد الطبيعي.من بين التقنيات الممكنة لمعالجة المياه تظهر عملية الإمتزاز بواسطة الممتزات الصلبة، وهي إمكانية كواحدة من أكثر الطرق فعالية لمعالجة وإزالة الملوثات العضويةيمتاز بمزايا على الطرق الأخرى بسبب التصميم البسيط ويمكن أن ينطوي على إستثمار منخفض من حيث التكلفة الأولية، تستخدم عملية الإمتزاز على نطاق واسع لمعالجة المياه من الملوثات العضوية وغير العضوية وتلقى إهتماما كبيرا من الباحثين في السنوات الأخيرة تم تكثيف البحث عن مواد مازة منخفضة التكلفة ذات قدرات ملزمة لإزالة تلوث المياه،أظهرت نتائج تجارب الإمتزاز على صبغة أزرق الميثيلين أن هذا الاخير فعال للغاية في إزالة الملوثات العضوية .

الكلمات المفتاحية: الإمتزاز، العرجون، تلوث المياه، ازرق الميثيلين.

Abstract

The aim of our study is to exploit and value an important natural resource to remove organic pollutants from water, which is palm waste (Arjun), as Algeria is considered among the countries rich in this natural resource. Among the possible technologies for water treatment, the adsorption process by solid adsorbents appears, which is a possibility as one of The most effective method for treating and removing organic pollutants It has advantages over other methods because of its simple design and can involve a low initial cost investment The adsorption process is widely used to treat water from organic and inorganic pollutants and has received great attention from researchers In recent years, research has been intensified Low-cost adsorbents with binding capabilities to remove water pollution, the results of adsorption experiments on methylene blue dye showed that the latter is very effective in removing organic pollutants.

Key words

Adsorption, limp, water pollution, methylene blue.

إهداء

اهدي تخرجي هذا

الى النور الذي أنار دربي والسراج الذي لا ينطفئ نوره أبدا والذي بذل جهد السنين من اجل أن أعتلي سلالم النجاح

والدي العزيز دمت لنا ذخرا.

الى الينبوع الذي لا يمل العطاء الى من حاكت سعادتي بخيوط منسوجة من قبلها الى

والدتي الغالية رحمك الله وعفى عنك وغفر لك وألهمني الصبر

إلى من أقاسمهم أحزاني وافراحي

إخوتي وأخواتي

الى من سرنا سويا ونحن نشق الطريق معا نحو النجاح والابداع الى من تكاتفنا يدا بيد ونحن نقطف زهرة تعلمنا الى صديقتي **لوبيري أنغام**

جمعة

إهداء

بسم الله الواسع العطاء والجود والصلاة والسلام على نبيه محمد خير الخلق سيد الوجود

الحمد لله الذي وفقني لأتم عملي هذا بنعمته وفضله.

أهدي عملي هذا:

إلى من وضع المولى –سبحانه وتعالى-الجنة تحت قدميها ووقرها في كتابه العزيز.

إلى من كانت عونا وسندا وأساسا موجودا بذاتي كياني...

إلى نبع الحنان والحياة...التي سقتني لبن المحبة وحاكت سعادتي بخيوط منسوجة من قلبها...

التي لولاها لما وصلت إلى ما أنا عليه الآن... إلى التي مهما قست وغيرتني الأيام إلا أن حضنها يعيدني طفلة بلا هم. حفظك الله لنا **"أمي حبيبتي"**

إلى الذي علمني أن أرتقي سلم الحياة بحكمة وصبر... إلى كتفي الثابت حين أميل أنا ويميل رأسي وحين يميل كل العالم بي إلى من تعب وسعى لإيصالي وطمح لرؤيتي في أرقى الدرجات. أدام الله تاجا فوق رؤوسنا **"أبي الغالي"**

إلى من تبتلع الكأس فارغا لتعطيني قطرة حب قطرة أمل. إلى من أفضلها على نفسي إلى من ساندتني وكانت لي شمعة تنير طريقي أمي الثانية **"أختي الحنونة ".**

إلى من تقاسمت معهم شطر الحياة بحلوها ومرها وترعرعت معهم. إلى من كانوا سندا لي

"أخوتي حفظهم الله ورعاهم "

إلى رفيقي وصديقي وسندي بعد عائلتي إلى من كان معي طيلة مشواري وتعبي إلى **"شريك حياتي "**حفظك الله ورعاك

إلى من بنت لي قصرا من الأمل على بحيرة اليأس من أجل الوصول وتحقيق الهدف

إلى من كانت لي أختا وصديقة **" ابنة عمي الغالية رعاها الله وأولادها"**

إلى رفيقة دربي ومشاريعي صاحبة القلب الطيب والنوايا الصادقة إلى من تقاسمت معي أصعب أيام حياتي إلى أختي التي لم تلدها أمي **"صديقتي توأم روحي"**

إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالوفاء والعطاء وتقاسمنا الحلو والمر إلى من جمعتني بهم مقاعد الدراسة **" صديقاتي وأصدقائي "**

الى من سرنا سويا ونحن نشق الطريق معا نحو النجاح والابداع الى من تكاتفنا يدا بيد ونحن نقطف زهرة تعلمنا **" جمعه بن عيشة"**

أنغام

شكر وعرفان

بسم الله الرحمان الرحيم

"الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله "

سورة الأعراف الآية 43

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

نتقدم بالشكر والتقدير إلى أستاذنا الفاضل / **الدكتور حداد العربي** الذي تفضل بإشرافه على هذا العمل، ولكل ما قدمه لنا من دعم وتوجيه وإرشاد لإتمام هذا العمل على ما هو عليه فله أسمى عبارات الثناء والتقدير.

كما نتوجه بالشكر والعرفان إلى أعضاء لجنة المناقشة الموقرة نظير قبولهم وجهدهم لإثراء هذه المذكرة.

كما يسعدنا أن نتقدم بالشكر والعرفان إلى طاقم المخبر ونخص بالذكر **اعمر خنوفه** على مساعدته لنا طيلة عملنا في المخبر.

ويسرنا أيضا أن نتقدم بجزيل الشكر إلى الطاقم الإداري ككل ولا ننسى أيضا عمال النظافة.

وإلى كل من دعمنا وساندنا بكل قوة لتخطي الأعباء والمصاعب والوصول إلى المبتغى.

فهرس المحتويات

فهرس المحتويات

اهداء

شكر وعرفان

فهرس المحتويات

قائمة الأشكال

قائمة الصور

قائمة الجداول

قائمة الرموز

قائمة الإختصارات

مقدمة عامة

الجزء النظري

الفصل الأول : عموميات حول التلوث والأصباغ

تمهيد 6

1- مفهوم التلوث.....6

2- مفهوم تلوث المياه 6

3- مصادر التلوث.....6

4- أنواع تلوث الماء: 7

4-1 التلوث الفيزيائي: 7

4-2 التلوث الكيميائي: 7

4-3 التلوث البيولوجي:.....9

5 تأثير تلوث المياه: 10

5-1 العواقب الصحية:.....10

5-2 العواقب الصناعية:.....10

3-5 العواقب البيئية : 10
4-5 العواقب الزراعية : 10
6- طرق معالجة المياه الملوثة: 10
عموميات حول الأصباغ 11
1- تعريف الأصباغ:..... 11
2- تصنيف الأصباغ:..... 12
1-2 التصنيف الكيميائي:..... 12
2-2 التصنيف بناءا على شحنة الأيون:..... 12
3- استخدامات الأصباغ :..... 13
4 - سمية الأصباغ..... 13
5- تقنيات المعالجة 13
5-1الطرق الكيميائية :..... 14
2-5 الطرق الفيزيائية:..... 14
3-5 الطرق اليبولوجية: 14
6 - طرق المحافظة على الماء من التلوث: 15
المراجع 16

الفصل الثاني

عموميات حول الإمتزاز

1- نبذة تاريخية عن الإمتزاز 21
2- تعريف الإمتزاز : 21
3-أنواع الإمتزاز : 22
3-1الإمتزاز الفيزيائي:..... 22
3 -2الإمتزاز الكيميائي:..... 23
4-أهمية الإمتزاز 24

5-العوامل المؤثرة على ظاهرة الإمتزاز 25
5-1 طبيعة السطح الماز: 25
5-2 تأثير المادة الممتزة:..... 25
5-3 السطح النوعي:..... 25
5-4أبعاد المسامات:..... 25
5-5 تأثير درجة الحرارة:..... 25
5-6 الرقم الهيدروجيني(PH).:..... 26
5-7سرعة الرج 26
5-8 تأثير التركيز: 26
6-وصف آلية الإمتزاز 26
7-آليات الإمتزاز : 27
7-1 قوى فاندرفالس: 27
7-2 -قوى كولوم: 27
7-3-الروابط الهيدروجينية: 27
8-إيزوثارم الإمتزاز :..... 28
9-تصنيفات إيزوثارم الإمتزاز :..... 28
10-نماذج الإمتزاز :..... 30
10-1إيزوثارم لانجمير (Langmuir):..... 30
10-2إيزوثارم فراندليش (Freundlich):..... 31
10-3 إيزوثارم توث Toth : 32
11- حركية الإمتزاز 32
11-1 نموذج حركية شبه الرتبة الأولى : 32
11-2 نموذج حركية شبه الرتبة الثانية: 33
12-الدراسة التيرموديناميكية..... 33

13-تطبيقات الإمتزاز :..... 34
13 -1 تطبيقات الإمتزاز في الطور السائل:..... 34
13-2 تطبيقات الإمتزاز في الطور الغازي 35
المراجع.....36

الجزء التطبيقي

الفصل الثالث: الخطة التجريبية

تمهيد:.....44
1- الموقع الجغرافي لمكان أخذ العينة.....44
2-الأجهزة والمواد المستعملة.....44
3-تحضير المادة المازة 45
3-1 أصل المادة.....45
3-2 جمع العينات.....46
3-3مراحل تحضير العينة 46
4-دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية 48
4-1حيود الأشعة السينية XDR.....48
4-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه 48
4-3المسح المجهري الإلكتروني SEM.....48
5-جهاز المطيافية UV-visible 49
6-الصبغة المدروسة 50
6-1 الخصائص الفيزيائية الكيميائية لصبغة أزرق الميثيلينMB.....51
6-2 سميَة صبغة أزرق الميثيلين 51
6-3 طريقة تحضيرصبغة أزرق الميثيلين 51
7- البروتوكول التجريبي 52
7-1 تحضير المحلول الأم..... 52
7-2طريقة المعايرة بواسطة UV-visible.....52
7-3 تجارب الإمتزاز 54

7-3-1نمذجة السطوح 57
7-3-2 تأثير الزمن على الإمتزاز 57
7-3-3 تأثير درجة الحرارة 57
المراجع 60

الفصل الرابع

النتائج والمناقشات

1- دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية 62
1-1 الاشعة تحت الحمراء FTIR 62
1-2 تقنية المسح بالمجهر الإلكتروني SEM-EDX 63
1-3 حيود الأشعة السينية XRD 64
1-4 الرقم الهيدروجيني الصفري PHz 65
2– النمذجة الرياضية لأزرق الميثيلين 66
2-1 التحليل الإحصائي Statistical analysis 66
2-2 المعادلات الرياضية 67
3-تجارب الإمتزاز 68
4-تجارب التأكيد 70
5 - نماذج الإمتزاز 72
5-1 دراسة إيزوثارمات الإمتزاز 72
5-2 النمذجة الحركية 73
5-2-1 الدراسة الحركية من الرتبة شبه الأولى والثانية 73
5-2-2 نموذج الإنتشار داخل الجسيمات 74
6-النمذجة الترموديناميكية 76
خاتمة عامة 78
المراجع 81

قائمة الأشكال

الفصل الأول		
الشكل 01	رسم توضيحي يبين تصنيف الأصباغ حسب شحنة الأيون	13
الفصل الثاني		
الشكل 01	رسم مبسط لعملية الإمتزاز	22
الشكل 02	رسم مبسط لعملية الإمتزاز الفيزيائي	22
الشكل 03	رسم مبسط لعملية الإمتزاز الكيميائي	23
الشكل 04	رسم مبسط يمثل كيفية حدوث التفاعل الفيزيائي والكيميائي	24
الشكل 05	مجالات وجود المادة الممتزة أثناء الإمتزاز على المواد المازة	26
الشكل 06	التصنيفات الأربعة لإيزوثارمات الإمتزاز	29
الشكل 07	إمتزاز أحادي الطبقة	30
الفصل الثالث		
الشكل 01	منحنى طول الموجى الأعظمي لأزرق الميثيلين (الأصلي)	53
الفصل الرابع		
الشكل 01	طيف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء قبل وبعد الإمتزاز	62
الشكل 02	حيود الأشعة تحت السينية ل ARj	64
الشكل 03	منحنى الشحنة العنصرية لسطح المادة المازة	65
الشكل 04	منحنى القيم المتوقعة والتجريبية للكمية الممتزة qe	69
الشكل 05	يمثل التغير لمقدار الكمية الممتزة بدلالة الزمن	69
الشكل 06	يمثل التغير لمقدار الكمية الممتزة بدلالة درجة الحموضة	70
الشكل 07	منحنيات القيم المثلى المقترحة	71
الشكل 08	متساوي درجة حرارة الإمتزاز بواسطة ARj	72
الشكل 09	تأثيرات التركيز الأولي لصبغة ووقت التلامس على الكمية الممتزة	73
الشكل 10	تغيرات الكمية الممتزة بدلالة الزمن $t^{0.5}$	75
الشكل 11	منحنى Inkdمقابل T/1 لحساب العوامل الديناميكية لإمتزاز MBعلى ARj	76

قائمة الصور

الفصل الأول		
الصورة 01	صورة لبعض الأصبغة التجارية	11
الفصل الثالث		
الصورة 01	الموقع الجغرافي لمكان اخذ العينة حاسي خليفة ولاية الوادي	44
الصورة 02	توضح أصل مخلفات النخيل (العرجون)	46
الصورة 03	توضح كيفية تحضير عينة من مخلفات النخيل (العرجون)	46
الصورة 04	توضح عملية الغربلة لعينة مخلفات النخيل (العرجون)	47
الصورة 05	مسحون عينة مخلفات النخيل (العرجون)	47
الصورة 06	جهاز الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية	50
الصورة 07	صبغة أزرق الميثيلين MB	50
الصورة 08	محلول ازرق الميثيلين بتركيز الأم	52
الفصل الرابع		
الصورة 01	صور المسح الإلكتروني ل ARj (أ) قبل الإمتزاز(ب) بعد الإمتزاز	63

قائمة الجداول

الفصل الأول		
الجدول 01	مجموع من بعض الأصباغ المصنفة كيميائيا	12
الفصل الثاني		
الجدول 01	مقارنة بين الإمتزاز الكيميائي والفيزيائي	23
الفصل الثالث		
الجدول 01	بعض الخصائص الفزيائية والكيميائية ل MB	51
الجدول 02	شروط تجارب الإمتزاز	56
الجدول 03	إسناد المستويات المستقلة	57
الفصل الرابع		
الجدول 01	النموذج التربيعي ANOVA	66
الجدول 02	التناسب الإحصائي	66
الجدول 03	القيم التجريبية والقيم المتوقعة للكمية الممتزة	68
الجدول 04	نماذج متساوي الحرارة للإمتزاز MB بواسطة ARj عند درجة الحرارة 40 درجة	72
الجدول 05	نماذج الدراسة الحركية شبه الرتبة الأولى والثانية	74
الجدول 06	قيم عوامل نموذج الإنتشار داخل الجسيمات	75
الجدول 07	العوامل الترموديناميكية الحرارية للإمتزاز ال MB على ARj	76

قائمة الرموز

الرموز	المدلول	الوحدة
$\Delta G°$	الطاقة الحرة القياسية	كيلو جول /المول
$\Delta H°$	الأنتالبي القياسية	كيلو جول /المول
$\Delta S°$	الأنتروبي القياسية	كيلو جول /المول. كلفن
Abs	الإمتصاصية	/
ε	معامل الإمتصاصية الجزيئية	ل/مول. سم
I_0	شدة الإشعاع الذي يمر عبر العينة (الضوء الوارد)	/
I	شدة الإشعاع الذي يمرعبرالعينة (الضوء المنبعث)	/
C	التركيز	ملغ / ل
C_0	التركيزالإبتدائي للمادة الممتزة	ملغ /ل
C_i	تركيز المادة الممتزة عند التوازن	ملغ /ل
K_1	ثابت سرعة الإمتزاز من الدرجة شبه الأولى	$^{-1}$ دقيقة
K_2	ثابت سرعة الإمتزاز من الدرجة شبه الثانية	غ/م. دقيقة
K_d	معامل التوزيع للإمتزاز	/
K_F	ثابت فراندليش	ملغ /غ
K_i	ثابت معدل الإنتشار داخل الجسيمات	ملغ / غ. دقيقة $^{1/2}$
K_L	ثابت لانجمير	غ/ملغ
M	كتلة المادة المازة	ملغ
Nf	سعة الإمتزاز فراندليش	غ/ل
PH	درجة الحموضة	/
Qe	الكمية الممتزة عند التوازن	ملغ /غ
q_{max}	الكمية الممتزة الأعظمية	ملغ / غ
Qt	الكمية الممتزة عند الزمن	ملغ / غ
R	مردود الإزالة	%
R^2	معامل الإنحدار	/
RL	نسبة نوعية الإمتزاز	/
T	درجة الحرارة	كلفن
T	الزمن	دقيقة
V	الحجم	مل
λ_{max}	طول الموجة الأعظمي	نانومتر
UV-Visible	مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية	/
MB	أزرق الميثيلين	/
ARj	مخلفات النخيل (العرجون)	/

قائمة الإختصارات

الإختصارات	المدلول	الترجمة
ANOVA	Analysis of variance	تحليل التباين
FTIR	Fourier Tranform infra-Red spectro scopy	الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه
SEM	Scanning electron microscopy	المسح المجهري الإلكتروني
XRD	X-Ray Diffraction	أشعة الحيود السينية

مقدمة عامة

الماء هو سر حياة الإنسان والكائنات الحية الأخرى، فهو المركب الأساسي في كل خلية حية وبدونه لا يمكن العيش فقد استخدم في مجالات عديدة في الحياة اليومية، قال تعالى (وجعلنا من الماء كل شيء حي) الأنبياء، الآية 30.

نتيجة للثورة الصناعية التي شهدها العالم برزت مشكلة التلوث التي تواجه الإنسان والبيئة ويحدث ذلك بسبب تصريف النفايات السائلة الصناعية المحملة بالمواد الكيميائية التي صنعها الانسان إذ تستخدم المواد الكيميائية في المصانع بغية إنتاج المنظفات الأدوية، مستحضرات التجميل .... وتستخدم كذلك في الزراعة وغيرها من الاستخدامات المتعددة. ولا يستغرب أن بعض هذه المواد الكيميائية سينتشر لمسافات بعيدة وعلى نطاق واسع لتلوث المسطحات المائية، ويعود ذلك إلى وجود تراكيز عالية للعديد من الملوثات الكيميائية في هذه المياه مثل الأصباغ التي تستخدم في صناعة النسيج وغيرها...

أصبحت مشكلة تنقية المياه تشغل العديد من الباحثين ومؤسسات حماية البيئة، فقد وجد أن اغلب ما يلوث المياه هي المواد الكيميائية الداخلة في الصناعات المختلفة وخاصة الأصباغ والمواد الكيميائية الناتجة من تحلل الأصباغ المستخدمة في الصناعات النسيجية، إذ تعد الأصباغ واحدة من أكبر وأهم المركبات العضوية المستخدمة في الصناعات الكيميائية في العالم إن معظم الأصباغ تصنع لتكون مقاومة للبيئة مثل ضوء الشمس لذلك فإن وجودها في المياه يسبب مشكلة حيث يصبح من الصعب تحللها وإزالتها، إن إزالة مثل هذه المركبات من الأنظمة المائية يعد من المسائل الصعبة.

العديد من الدراسات أجريت في السنوات الماضية تم من خلالها تطوير مجموعة متنوعة من الطرق والتقنيات الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية للحد من تلوث المياه وللتخلص من هذه الأصباغ، تشمل هذه التقنيات: عمليات الترسيب الإمتزازالفصل الغشائي الأكسدة الكيميائية، التبادل الأيوني ، المعالجة الهوائية واللاهوائية وغيرها.

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

تزخر الصحراء الجزائرية بالثروة الغابية التي ساهمت في تنمية الإقتصاد الوطني وتقويه ركائزه، حيث تخلف كميات معتبرة من المواد الليجنوسيليلوزية (مخلفات النخيل) كالسعف ، الكرناف ، العراجين، وتعد من النفايات الصلبة فحرقها مضر بالبيئة وتكديسها يشغل المساحات الزراعية. ولكون منطقتنا تملك ثروة

هائلة من النخيل وبالمكافئة مع الأبحاث المتنوعة هنا وهناك على المواد الليجنوسيليلوزية رأينا أن نخوض بحثنا في غمار تثمين مخلفات النخيل العرجون، إلا أن السؤال الذي يطرح نفسه هل بإمكان مخلفات النخيل (العرجون) إزالة صـبغة الميثيلين من المحاليل المائية، وهل بإمكاننا اسـتغلال هذه التقنية لإزالة الملوثات عضوية أو غير عضوية أخرى وفي مجالات مختلفة وهذا ما سنتطرق إليه في دراستنا هذه

تهدف دراســتنا إلى اســتغلال نفايات مادة أولية متواجدة بكثرة وهي مخلفات النخيل(العرجون) في إزالة الأصـباغ العضـوية (أزرق الميثيلين) من المياه، تحقيقا لهذه الغاية يتم تقديم المذكرة وفقا للخطة التالية بعد المقدمة.

الفصل الاول: عموميات حول التلوث الأصباغ

الفصل الثاني: عموميات حول الإمتزاز

الفصل الثالث: الخطة التجريبية

الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

الجزء النظري

الفصل الأول: عموميات حول التلوث والأصباغ

تمهيد

البيئة موطن الحياة فإن أول ما يجب تحقيقه هو الحفاظ عليها من التلوث. الذي يعد من أكبر المشـاكل التي يواجهها العالم وأكثر انتشارا بسبب التقدم التكنولوجي والصناعي والزراعي. ويعتبر تلوث المياه من اهم المشـاكل البيئية. إن للماء أهمية كبيرة في حياتنا اليومية إذا يكمن فيه سـر الحياة. فقد شـهدت في الآونة الأخيرة مصادر المياه تدهورا كبيرا نتيجة لتصريف الآلاف من المركبات الكيميائية يوميا بشكل مباشر او غير مباشـر فيها دون أي معالجة. وهناك عدة أنواع لتلوث المياه منها التلوث الكيميائي، الفيزيائي، البيولوجي، الاشعاعي ....

1-مفهوم التلوث

يعرف التلوث على أنه أحد التغيرات سـواء الفيزيائية، الكيميائية، البيولوجية التي تؤثر على البيئة والكائنات الحية سلبا تعجز معه الانظمة البيئية عن إستيعابها، والانسان هو السبب الرئيسي في إحداث عملية التلوث في البيئة.[1]

يعتبر التلوث من المشـاكل التي تواجه العالم في الوقت الحالي، إذ يحدث هذا التلوث بشـتى أنواعه، تلوث الهواء أو التربة أو المياه، والجدير بالذكر أن مشـكلة تلوث المياه من أخطر مشـاكل التلوث نظرا لأهميته في الحياة اليومية.

2-مفهوم تلوث المياه

جاء تعريف منظمة الصـحة العالمية عام 1961م لتلوث المياه على أنه: "أي تغير يطرأ على أحد الخصـائص الطبيعية، الكيميائية، البيولوجية للمياه مما يؤدي إلى تغير في حالتها بطريقة مباشـرة أوغير مباشـرة، بحيث تصـبح المياه أقل صـالحية للاسـتعمالات الطبيعية المخصـصـة لها، سـواء للشـرب أو للاستهلاك المنزلي أو الزراعي أو غيره. [2]

ويعرف أيضا بأنه إحداث تلف أو فساد لنوعية المياه، مما تؤدي إلى حدوث خلل في نظامها البيئي، فيقلل من قدراتها على أداء دورها الطبيعي ويجعلها غير صالحة لاستخدام من طرف الإنسان أو الحيوان أو النبات أو الأحياء التي تعيش في المسطحات المائية، أي أنها تفقد الكثير من قيمتها الإقتصادية .[3]

3-مصادر التلوث

تتعدد مصادر تلوث المياه ويمكن تقسيمها إلى:

- **مصـادر طبيعية**: وتشـمل الجو، المعادن الذائبة، تحلل المواد النباتية، الجريان السـطحي للأملاح والكيماويات.

- **مصادر بشرية:** إن العديد من أنشطة الإنسان في البيئة تتسبب في تلوث الماء، لذا فإن هناك العديد من مصادر تلوث المياه نذكر منها: التلوث بالنفط ومشتقاته، التلوث بمخلفات المصانع، التلوث بالمبيدات، التلوث بالأسمدة الكيماوية، الزراعة، التلوث بمياه الصرف الصحي.
- **مصادر زراعية:** يتم استعمال مبيدات كيماوية وأسمدة للقضاء على الآفات والحصول على منتوجات زراعية أكبر وبكمية أكثر. هذه المواد تصل إلى المياه الجوفية والمجمعات المائية تسعى في تلويثها، كما تشمل الإنجراف المائي للتربة، مخلفات حيوانية (مزارع الإنتاج الحيواني والدواجن)، أسمدة كيماوية ومبيدات، مياه الري.
- **مياه الصرف**: وتشمل الصرف الصحي، الصرف الصناعي، مركبات البحرية والحوادث البحرية.
- **مصادر أخرى متنوعة**. مثل أنشطة البناء، المناجم، الماء الجوفي، أماكن تجمع القمامة وأماكن إنتاج الإسمنت .... إلخ.[4 ،5]
- **المجاري المدنية:** تحتوي على مواد عضوية بكتيريا، مواد تنظيف وأمالح معدنية .[6]

4-أنواع تلوث الماء:

4-1 التلوث الفيزيائي:

4-1-1 التلوث الإشعاعي: هو عبارة عن تسرب المواد المشعة إلى الماء، حيث تنتقل هذه المواد الى الكائنات الحية والنباتات لتصل في النهاية عبر السلسلة الغذائية للإنسان وتصيبه بأضرار جسمية، وتكمن خطورة هذا التلوث سوآء في المياه أو في التربة، ويعد من أهم مصادر التلوث سواء في المياه أو الهواء أو التربة وغيرها [7]

وتزداد خطورته نتيجة التسابق في إجراء التجارب النووية وكثرة إستخدامها، وكذلك من إغراق النفايات الإشعاعية بإلقائها في البحر عن طريق السفن والطائرات أو الأرصفة أو المنشآت الصناعية [8]

4-1-2 التلوث الحراري:

يعد من أهم حالات التلوث حيث يحدث عن محطات توليد الطاقة الكهربائية والمصانع التي تستخدم الماء للتبريد، إذ تصرف هذا المنشآت إلى المسطحات المائية، ماء ذو درجة حرارة مرتفعة، وهو ما يتسبب في كثير من الاحيان أضرار الحياة النباتية والحيوانية أكثر مما تسببه المواد الملوثة التي تقذفها المصانع ذاتها، فكل زيادة عن درجة الحرارة الطبيعية في الكتب المائية تخل بالتوازن الطبيعي ضمنها. [9]

4-2 التلوث الكيميائي:

4-2-1 التلوث الصناعي:

يسـبب الماء الملوث بالملوثات الكيميائية الصـناعية مشـاكل خطيرة على الكائنات الحية (حيوانية، نباتية والأحياء الدقيقة). [10]

تقوم المنشـآت الصـناعية بصـرف مخلفاتها ونواتجها الثانوية بدون معالجة في المجاري المائية، وبالتالي تشـكل خطر كبير على الكائنات الحية لإحتوائها على مركبات كيميائية سـامة، ومما يزيدها خطورة أن أغلبها شـديد الثبات للمياه وذات أثر طويل، ومن أهم هذه المواد نجد الأحماض، القواعد، المنظفات الصـناعية، الأصـبغة، بعض مركبات الفسفور والكثير من المعادن الثقيلة السامة مثل الرصـاص والزئبق مما يتسبب عنها تلوث شديد للمياه التي تلقى فيها. [11]

4-2-2 التلوث بالمبيدات والأسمدة الزراعية:

إن المبيدات التي تسـتعمل مكافحة الآفات الزراعية تصـنف من أخطر الملوثات وأكثرها انتشـارا، وتؤدي زيـادة المـاشـيـة إلى زيـادة في فضـلات الحيوانـات التي تزود في نهـاية المطاف الأنهار والمياه الجوفية بمشتقات النيتروجين، وهذا ما يؤدي إلى وجود مصدر للتلوث البكتريولوجي، والاستخدام المكثف للأسمدة الكيميائية (النترات والفوسفات) يغير أيضا من جودة المياه الجوفية التي يتم دفعها إليها. [12]

4-2-3 التلوث بالمخالفات النفطية:

يعتبر النفط ومشتقاته من أهم مصـادر التلوث المائي وينسكب النفط أو مشتقاته إلى المسطحات المائية إما بطريقة عفوية أو إجبارية وتساهم ناقلات النفط بدور كبير في تلويث المياه من خلال انسكابه أثناء عمليات الشـحن والتفريغ وتنظيف الخزانات أو حوادث تصـادم الناقلات أو انفجارها أو حتى حوادث انفجار حقول النفط ذاتها. [13]

4-2-4 التلوث بالأمطار الحمضية:

أي أنها تكون ملوثة بالغازات الحمضية، مثل أكاسيد الكبريت وأكسيد النيتروجين اللذان يتحولا إلى حمض الكبريتيك والنتريك، المنبعثة من البراكين واحتراق الوقود، ومنه تعود إلى التربة وباقي مصـادر المياه في الطبيعة، وتضـر بجميع المسـطحات المائية وخاصـة المغلقة منها، فتعمل على رفع درجة حموضـتها مما يؤثر على الكائنات الحية التي تعيش بداخلها وايضا تتسبب هذه الامطار بإذابة

المعادن الثقيلة في التربة وتحملها إلى البحيرات والأنهار وكذلك المياه الجوفية، مسـببة أضـرار الكائنات الحية بأنواعها، وذلك بطريقة مباشرة أو غير مباشرة. [14]

4-2-5 الملوثات العضوية:

أغلب هذه الملوثات من المنتجات الصناعية الناتجة عن النشاط البشري

الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات:

هي مركبات عضـوية تكون في الغالب عديمة اللون أو بيضـاء أو صـفراء باهة وهي مجموعة مكونة من العديد من المركبات ذات صـلة كيميائية ، وهي ثابتة بينيا مع هياكل مختلفة و سـمية متنوعة ، و لديها

تأثيرات سامة على الكائنات الحية ، يتم تصنيع بعض PAHs في الصناعة يمكن أن تتشكل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات أثناء العلميات البيولوجية وكناتج للإحتراق غير الكامل إما من مصادر الإحتراق الطبيعي (حرائق الغابات) أو من مصادر الاحتراق من صنع الإنسان(إنبعاثات السيارات و دخان السجائر) و بالتالي ، و يتم إنتشاره بشكل شائع في الهواء والتربة و الماء [15]

مركبات متعددة الكلور وثنائي الفينيل: هي عبارة مركبات مكلورة مستقرة جدا، كانت تستخدم في المحولات الكهربائية كعوازل وفي تكوين الورنيش والحبر والدهانات والمذيبات ..... الخ، احتراقها يولد الديوكسينات والفورانات والمواد المسرطنة المودية الي تشوهات خلقية.

6-2-4 المبيدات الحشرية:

تعتبر المبيدات من المنتجات المستخدمة للقضاء على الآفات الزراعية من الملوثات الخطيرة، وذلك لاحتوائها على مركبات كيميائية معقدة غير قابلة لتفكك، ويؤدي كثرة استخدامها إلى تلوث التربة والمياه، ويهدف هذا المنتج الي التخلص من النباتات والحيوانات غير المرغوب فيها وذلك لحماية المحاصيل. [16]

7-2-4 مشتقات البنزين:

عبارة عن مجموعة حاملة عدد كبير من الجزيئات المستخدمة في الصناعة كمذيبات الإستخلاص ومن بينها مشتقات البنزين: التولوين، الكزيلين، كلورالبنزن، النيتروبنزن.

8-2-4 الفينول ومشتقاته:

الفينولات مركبات عطرية هيدروكسيلية تستخدم في صناعة البلاستيك الألياف الأصطناعية ، المستحضرات الصيدلانية ، صناعة المنظفات و الأصباغ و المبيدات و خاصة الكلوفينولات و من بينها الكلوروفينول و الميثيل الفينول و نونيل الفينول التي تصنف على انها مواد ذات أولوية في الخطورة. [17]

3-4 التلوث البيولوجي:

يقصد بالتلوث البيولوجي للماء وجود كائنات حية مرئية أو غير مرئية نباتية كانت أو حيوانية في البيئة المائية العذبة أو المالحة السطحية او الجوفية والتلوث الذي يحدث للماء غالبا ما يكون بفعل أنواع الكائنات الحية الدقيقة المسببة للأمراض، مثل البكتيريا والفيروسات والطفيليات والطحالب، أو بفعل الكائنات الحية المائية النباتية والحيوانية التي تتواجد في المياه. [18]

5 -تأثير تلوث المياه:

للتلوث عدة تأثيرات والتي تسبب ضررا لصحة الإنسان والكائنات الحية، الإقتصاد، الصناعة والأنظمة البيئية.

5-1 العواقب الصحية:

العواقب الصحية هي تلك التي يجب مراعاتها، تكون مرتبطة بإستهلاك المنتجات الغذائية الملوثة بالمياه أو بشرب المياه نفسها والأسماك وما إلى ذلك، أيضا بمجرد اتصال مع البيئة المائية [19]

5-2 العواقب الصناعية:

تعتبر الصناعة المستهلك الكبير للمياه فهي تأخذ على سبيل المثال 1/3من المياه لإنتاج 1كغ من الألمنيوم حيث تكون جودة المياه المطلوبة في الصناعات عالية جدا سواء كيميائية (للحد من التمعدن والتآكل) أو بيولوجيا (مشكلة الوقود الحيوي، أي تلوث الأنابيب بواسطة الكائنات الحية)، وبالتالي يمكن إيقاف أو تأخير التنمية الصناعية عن طريق التلوث. [20]

5-3 العواقب البيئية:

يمكن رؤيتها من خلال تدهور النظام البيئي، من خلال ظهور نتائج سيئة تتمثل في التقليل من الإستغلال الأمثل بإمكانيات البيئة كالصيد، تربية الأحياء والسياحة. [19]

5-4 العواقب الزراعية:

تستخدم المياه بشكل واسع في عملية الري بشكلها الخام (غير المعالجة)، فغالبا ما تحتوي هذي المياه على مواد سامة ومعادن ثقيلة تكون مصدر لتلوث التربة، حيث ان التربة والنباتات والمحاصيل الزراعية حساسة لجودة المياه. [19]

6-طرق معالجة المياه الملوثة:

في السنوات الأخيرة تم تطوير العديد من التقنيات الفيزيوكيمائية لمعالجة النفايات وإزالة التلوث من النفايات السائلة المحملة بالمواد الكيميائية المختلفة، من بين هذه التقنيات التحفيز الضوئي، التخثر الحركي الكهربائي، تبادل الأيونات، الإمتزاز والترشيح الغشائي.

جميع هذه الطرق لها حدودها في التطبيق على أساس التكلفة والتصميم وكفاءة الفصل، لكن طريقة الإمتزاز هي الأفضل بالنسبة للآخرين في عدة نواحي. [21]

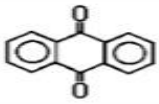
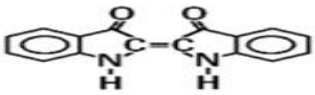
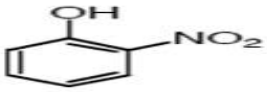
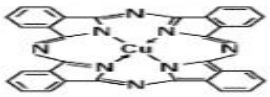
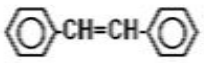
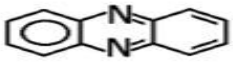
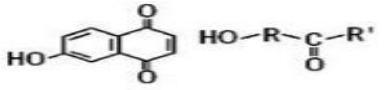
عموميات حول الأصباغ

1-تعريف الأصباغ:

هي عبارة عن مواد ملونة تستطيع أن ترتبط بطريقة ما بالمواد المراد صبغها وتكسبها ألوان زاهية بحيث لا تتأثر بالعسل والضوء والأكسجين والحوامض والقواعد، تحتوي في جزيئاتها على مجموعات تسمى الكروموفور (Chromophore) مسؤولة عن تحويل الضوء الأبيض إلى ضوء ملون عن طريق الإنعكاس على الجسم أو الامتصاص الانتقائي للطاقة، ومجموعات أخرى تسمى الأكسوكروم (auxochromes).

الصورة 01: صورة تعبيرية لبعض الأصبغة التجارية

الجدول 01: مجموعة من بعض الأصباغ المصنفة كيميائيا

الأصباغ	الصيغة الكيميائية
أصباغ الأزو (AZO)	
أصباغ أنثراكينون (Anthraquinone)	
أصباغ انديكويد indigoïdes	
أصباغ نترو و نتروزو nitro et nitroso	
أصباغ فتالو سيانين Phthalocyanine	
أصباغ ستلبين Stilbene	
أصباغ ثلاثي فينيل ميثان(Triphenylmethanes)	
اصباغ آزين Azine	
أصباغ هيدروكسي كيتون Hydroxyketone	

2-تصنيف الأصباغ:

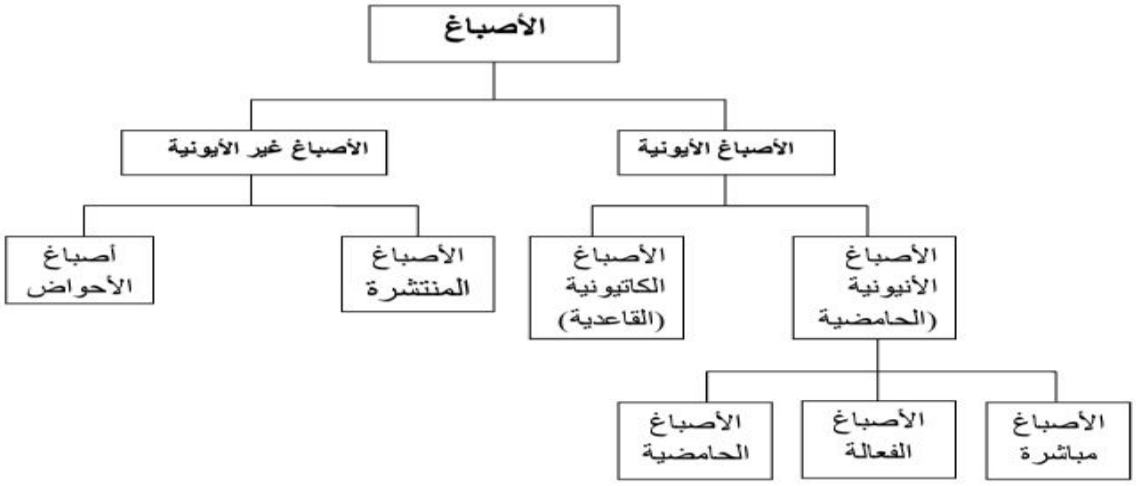
يمكن تصنيف الأصباغ بناءا على تركيبها أو مجموعتها الوظيفية أو بناءا على شحنة الأيون عندما تذوب في الماء.

2-1 التصنيف الكيميائي:

تصنف الأصباغ الكيميائية إلى عدة أصناف وهذا حسب المجموعة الحاملة للون Chromophore، والجدول(01) يوضح ذلك. [22]

2-2 التصنيف بناءا على شحنة الأيون:

تصنف الأصباغ بناءا على شحنة الأيون إلى الأصباغ الأيونية والأصباغ غير الأيونية كما هو موضح في الشكل(01). [24]



الشكل 01: رسم توضيحي يبين تصنيف الأصباغ حسب شحنة الأيون

3-إستخدامات الأصباغ: [25]

- صناعة النسيج
- صناعة المواد البلاستيكية ودهانات البناء
- صناعة مستحضرات التجميل
- صناعة المواد الغذائية (الملونات الغذائية)
- الطباعة (الحبر والورق)

4 -سمية الأصباغ:

تصدر الأصباغ النترات والفوسفات في الطبيعة، يمكن لهذه الأيونات المعدنية التي أصدرت بكثرة أن تصبح سامة على حياة الأسماك وتسمم المياه فاستهلاكها من طرف نباتات مائية يسرع من انتشارها.

5-تقنيات المعالجة

معالجة النفايات الصناعية السائلة، نظرًا لعدم تجانس تركيبها ستؤدي دائما إلى تصميم سلسلة معالجة تضمن القضاء على الملوثات المختلفة في مراحل متتالية. تتمثل الخطوة الأولى في القضاء على الملوثات غير القابلة للذوبان عن طريق المعالجة المسبقة (الغربلة، إزالة الحصى إزالة الزيت، وما إلى ذلك) أو المعالجة الفيزيائية أو الفيزيائية الكيميائية التي تضمن الفصل بين السائل والصلب. تنقسم تقنيات مكافحة التلوث الأكثر استخدامًا في المرحلة الثانية في صناعات النسيج إلى ثلاث فئات [26]، تصنف كالتالي:

5-1الطرق الكيميائية :

وتشمل إستخدام:

- الأكسدة الكيميائية (بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 والكلورين Cl والأوزون (0))
- راتنج التبادل الأيوني.
- طريقة التعقيد.

5-2 الطرق الفيزيائية:

تشمل هذه الطرق عدة أنواع وهي:

5-2-1 الإمتزاز Adsorption: فقد أكتسب أهمية كبيرة وهذا يعزى إلى فعاليته العالية في إزالة الملوثات وكلفته الاقتصادية الواطئة، ويتأثر الإمتزاز بالكثير من الخواص الفيزيائية والكيميائية.

5-2-2 الترسيب Sédimentation: تستعمل لفصل المواد الصلبة عن محاليلها السائلة، وفي هذه الحالة غالبا ما يتم المزج بين الطرق الكيميائية والبيولوجية لمعالجة محاليل الأصباغ، لإنتاج جزيئات حاوية على الصبغة، ومن عيوب هذه الطريقة هو إنتاج الطين بكميات عالية.

5-2-3 التعويم Flottation: التقنية المستعملة لفصل الرغوة، ويتم ذلك عن طريق إضافة سطح أيوني فعال شحنته معاكسة لشحنة الأيون المراد فصله من المحلول عن طريق مجرى سلس من فقاعات الغاز. التخثر Coagulation يحدث بسبب تأثير كهربائي على سطح القطب أو عن طريق تغير الدالة الحامضية أو إضافة مخثر.

5-2-4 الفصل الغشائي Filtration Membrane: فعال في إزالة الملوثات من المياه الملوثة وتنتج سوائل عالية الجودة عند استعمالها للمعالجة.

5-3 الطرق البيولوجية:

المعالجة البيولوجية هي تحطيم المواد العضوية بواسطة الكائنات الدقيقة تحت الظروف الهوائية أو اللاهوائية ويمكن دمجهما معاً. وقد ثبت أن البكتيريا والخمائر قادرة على إزالة الألوان من محاليل الأصباغ النسيجية، وكذلك وجد أيضا أنواعا قليلة من الطحالب تستطيع تحطيم أصباغ الأزو والاستفادة منها كمصدر وحيد للكربون، وبالنسبة إلى الفطريات وخصوصا فطر الأبيض، وجد أنه قادر على إزالة أصباغ الآزو، لذلك أصبحت معالجة الأصباغ بالفطريات بديلا إقتصاديا ومن تقنيات المعالجة الحالية. [27،26] ومع ذلك فإن العديد من هذه التقنيات غالية التكلفة عند تطبيقها على النفايات السائلة، لذلك فإن تقنية الإمتزاز مناسبة لهذه الصناعة نظرا لفعاليتها ثبت في القضاء على الملوثات العضوية وأيضا لبساطته. [26]

6 -طرق المحافظة على الماء من التلوث:

تهدف إجراءات الوقاية إلى الإبقاء على المياه في حالة كيميائية لا تسبب الضرر للإنسان والحيوان والنبات، وأهم هذه الإجراءات هي:

بناء المنشاة اللازمة لمعالجة المياه الصناعية الملوثة، ومياه المخلفات البشرية السائلة، والمياه المستخدمة في المدابغ والمسالخ وغيرها، قبل تصريفها نحو المسطحات المائية النظيفة.

مراقبة المسطحات المائية المغلقة، مثل البحيرات وغيرها، لمنع وصول أي رواسب ضارة أو مواد سامة إليها.

تطوير التشريعات واللوائح الناظمة لإستغلال المياه، ووضع المواصفات الخاصة بالمحافظة على المياه، وإحكام الرقابة على تطبيق هذه اللوائح بدقة وحزم.

الإهتمام الخاص بالأحوال البيئية في مياه الأنهار وشبكات الري والصرف والبحيرات والمياه الساحلية، ورصد تلوثها، ووضع الإجراءات اللازمة لحمايتها من التلوث الكيميائي.

تدعيم وتوسيع عمل مخابر التحليل الكيميائي والحيوي الخاصة بمراقبة المياه، وإجراء تحاليل دورية للمياه للوقوف على نوعيتها.

وضع المواصفات الخاصة التي يجب توفيرها في المياه إستنادا للغاية المستخدمة لأجلها.

نشر الوعي البيئي بين الناس وتعويد الصغار قبل الكبار على المحافظة على المياه من التلوث.

المراجع

- [1] زهراء إسماعيل حسن التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة، الإمتزاز بحث مقدم لنيل درجة الباكالوريس، العراق، جامعة القادسية، 2017، ص 9،8
- [2] مشان عبد الكريم دور نظام الإدارة البيئية في تحقيق الميزة التنافسية للمؤسسة الإقتصادية دراسة حالة مصنع الإسمنت عين الكبيرة SCAEK، مذكرة ماجستير جامعة سطيف، 2013.
- [4] ف.م. مصيلحي الجغرافيا الصحية والطبية دار الماجد للنشر والتوزيع، القاهرة، 2008.
- [5] جورجي نسيم ماهر، تحليل وتقويم جودة المياه، دار نشأة المعارف جلال حزي وشركاءه، 2007، ص 121 [17] الشرابي نجم الدين وهابيل منير وأبو لبدة زياد أساسيات الأحياء الدقيقة – الجزء العملي – المطبعة الجديدة بدمشق، 1987، ص 71-72
- [6] إزدهاربالحسن وسعيدة كاكي مردود تقنية المياه الملوثة لمحطتين بمنطقة تقرت مذكرة ماستر ورقلة، جامعة قاصدي مرباح 2016، ص1
- [7] جورجي نسيم ماهر. تحليل وتقويم جودة المياه دار مشاة المعارف جلال حزي وشركاءه مصر.2007
- [9] عطية جمال إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي باستخدام المعادن الطينية. أطروحة دكتوراه. كيمياء تحليلية ورقلة: جامعة قاصدي مرباح 2108 [64] عباس مصطفي عبد اللطيف الطبعة الأولى (2004)، حماية البيئة من التلوث، دار الوفاء لدنيا الطباعة والنشر /م ب 10614/01
- [13] عباس مصطفي عبد اللطيف الطبعة الأولى (2004)، حماية البيئة من التلوث، دار الوفاء لدنيا الطباعة والنشر /م ب 10614/01
- [15] أحمد عبد الفتاح محمود عبد المجيد، اسلام ابراهيم أحمد ابو السعود، أضواء على التلوث البيئي بين الواقع والتحدي والنظرة المستقبلية) – كلية الزراعة سابا باشا-جامعة الاسكندرية 2007
- [16] سيد عبد النبي محمد، كتاب التلوث البيئي وباء العصر والعولمة
- [18] ص ع صالح فضل الله، التلوث البيئي وأثره على التنمية الاقتصادية الزراعية الأستاذ الدكتور/قسم الاقتصاد الزراعي كلية الزراعية، مجلة أسيوط للدراسات البيئية، العدد 20 يناير (2001) جامعة أسيوط
- [24] مريم محمد أبوبكرعلي الخيالي، ميمونة ابوبكر احمد أبوبكرجبجي إزالة صبغة المثيلين الأزرق من المحاليل المائية بواسطة مسحوق حبيبات أكسيد السبينل النانوية المغناطيسية من نوع فيرايت الكوبلت المطعم بالموليبدينوم والمحضر بطريقة السول جل. بحث مقدم لنيل درجة البكالوريوس. الكيمياء ليبيا جامعة سبها 2017
- [27] هديل عبد الأمير خيون الأكسدة الضوئية المحلة للمحاليل المائية لمركبات الثايازين، شهادة الماجستير في علوم الكيمياء، جامعة القادسية، 2014.

- [2]. J. Lefelvre. R, Toutant. C, Histoire d'eaux tout ce que il faut savoir sur l'eau et l'hygiène publique, editions borger, Montréal, ISBN 2-9214116-13-1, 1997, pp157-159
- [8] L Bonavigo Ma. Zucchetti H.Mankolli Water active pollution and Related Environmental Aspects, J.Int. Environmental Aspects & Science 2009-357، (3) 363
- [10] I.M.Banat et al، Microbialdecolonzation of uextile-Dyecontaining effluents: areview J.Bioreso. T echool Vol 58.217-234, 1998.
- [11] M.O.zacara، I.A.S-engilb، A tow stage batch adsorber design for methylene blue removal to minimize contact time. Journal of Environmental Management.379,2006-372 ،80.
- [12]Bougdah Nabil. (2007) Etude l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 août 55, Skikda.
- [14] A. Hadj، Synthéses D'argiles anioniques (MgFeCO3) par Co précipitation et dégradation thermique de l'urée et applications l'élimination de colorants anioniques les effluents textiles، Thèse de doctorat en science، Université Mohamed Boudiaf-Oran، P74-75، (2014/2015).
- [17] Egyptian journal of petroleum، march volume25 issu1,2016,page 107-123
- [19] Barka، N (2008). <<Elimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par degradation photo catalytique sur TiO2 supporté>>, thèse doctorat, Agadir
- [20]RUTHVEN, D.M. (1984).principles of adsorption and adsorption process, Ed, J. Wiley. New York.
- [21] A.Kausar et al, Journal of Molecular Liquides 256 (2018) 395–407 .

- [22]Menouer Zahira. Elimination de deux colorants de l'industrie par une argile naturelle purifiée. Diplôme de Master. Gestion conservatoire des eaux des sols et de l'environnement. Mostaganem : Université Abdelhamid ibn badis, 2017 .
- [23]Lakhache Sofiane. Adsorption de Blue méthylène sur des argiles brute et sodée. Diplôme de Master. Chimie Inorganique et Environnement. Saida : Université Moulay Tahar, 2017.
- [25]M.N Crepy, Dermatoses professionnelles aux colorants, fiche d'allergologiedermatologie professionnelle hôpital Cochin, 2004 .
- [26] Mr ABBAS M، VALORISATION DU NOYAU D'ABRICOT DANS LA DEPOLLUTION DES EAUX، Thèse de Doctorat، Université M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, 2015، p15-27 .

الفصل الثاني
عموميات حول الإمتزاز

1-نبذة تاريخية عن الإمتزاز

أدى إستمرار التعامل مع الكربون و إتساع مجالات إستخدامه إلى بروز الصفات الإمتزاز ية له مما زاد من أهميته بشـكل كبير، وكانت أولى التطبيقات الصـناعية لعملية الإمتزاز في بريطانيا نهاية القرن الثامن عشـر و بالتحديد عام 1794 [1] ،إذ اسـتخدم في قصـر السـكر و إزالة الألوان منه ، وعند إندلاع الحرب العالمية الأولى وظهور الأسلحة الكيميائية إستخدم الألمان الغازات السامة في هذه الحرب، ظهرت الحاجة إلى مواد ذات صـفات إمتزازية عالية وهنا برزت أهمية الإمتزاز بواسـطة الكربون في هذا المجال[2،3] وأسـتخدم الكربون المنشـط و الكربون الخام عام 1971 [4] كمواد مازة لإزالة بعض الأصـباغ الحامضـية و القاعدية من المحاليل المائية. لقد دفعت الحاجة العديد من الباحثين لتحضـير مواد مازة جديدة لإستخدامها في الأغراض البحثية المختلفة، وكان الهدف من تحضير هذه المواد الحصول على مواد مازة يمكن إستعمالها في تطبيقات خاصـة أو مواد مازة من مصـادر طبيعية رخيصـة الثمن [1]، لذا إهتموا بدراسـة إمتزاز بعض الأصـباغ الفعالة على مواد مازة غير عضـوية وبعض المواد الطبيعية مثل مخلفات النخيل. [5]

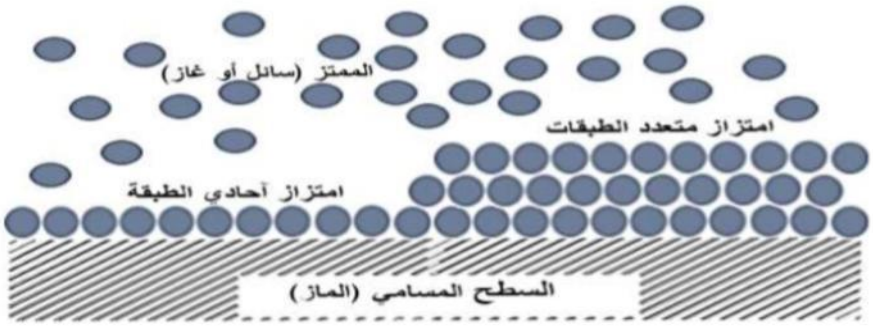
2-تعريف الإمتزاز:

الإمتزاز هو ظاهرة فيزيوكيميائية، وهو تجمع مادة بشـكل جزيئات أو ذرات أو أيونات على سـطح مادة أخرى. ويصـاحب الإمتزازعادة نقصـان في الطاقة الحرة (ΔG) والأنتروبي (ΔS) للسـطح الذي يحدث عليه، لأن الجزيئات التي تعاني الإمتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بذرات السطح. ويترتب على تناقص الطاقة الحرة والأنتروبي في وقت واحد تناقص المحتوى الحراري (ΔG) بموجب العالقة التيرموديناميكية التي تربط الكميات الثالثة معا في درجة حرارة معينة وهي كما يلي:

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

تسمى المادة التي تعاني الإمتزاز على السطح بالمادة الممتزة (Adsorbate)، كما يسمى السطح الذي يتم عليه الإمتزاز بالسطح الماز (Adsorbant).

او نقول الإمتزاز هو ظاهرة تحدث عندها تراكم مادة في السطح البيني بين طورين (غاز_صلب، سائل_غازي، سائل_صلب، سائل_سائل، صلب_صلب). [6] يتعلق الإمتزاز بقوى التجاذب والطبيعة والشدة المسؤولة عن تماسك الأطوار المتكاثفة (السائلة او الصلبة). [7]



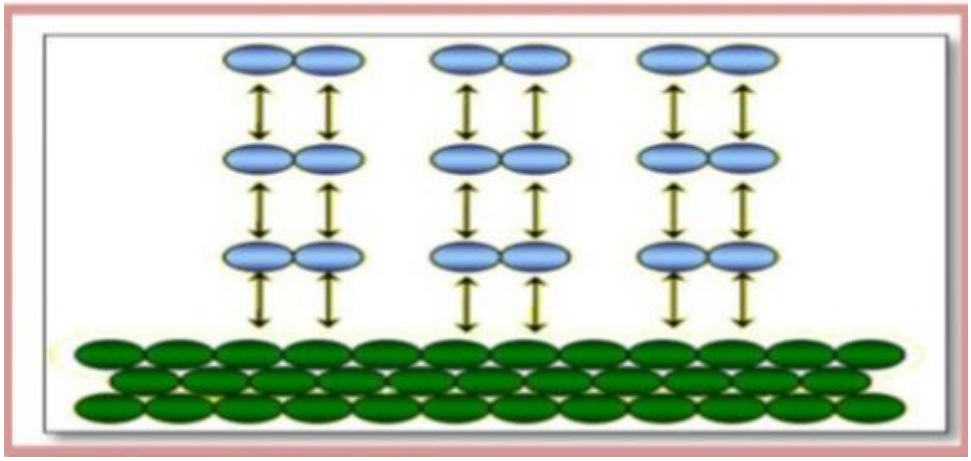
الشكل 01: رسم مبسط لعملية الإمتزاز

3-أنواع الإمتزاز

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

3-1-الإمتزاز الفيزيائي:

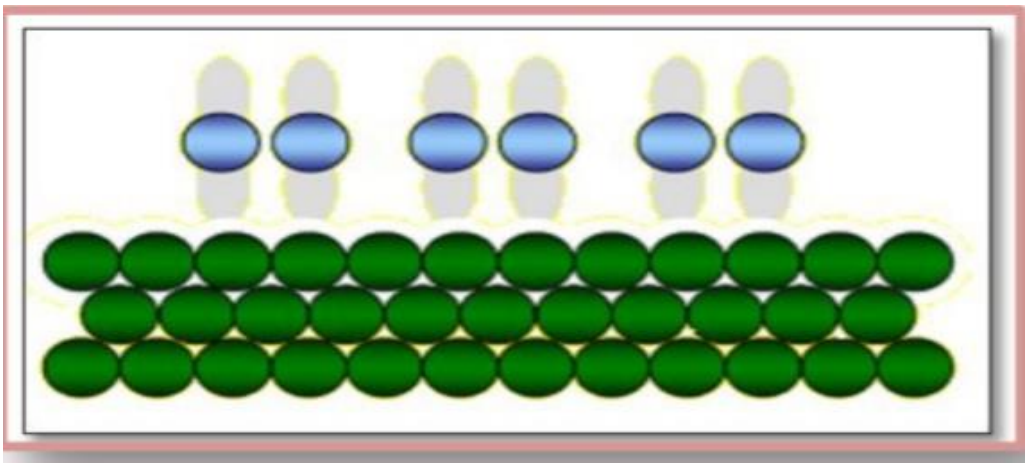
الإمتزاز الفيزيائي يحدث في درجة حرارة منخفضة، تمتص الجزيئات عدة طبقات (متعدد الطبقات). يتم تثبيت الماز على سطح المادة الصلبة بشكل أساسي عن طريق القوى الكهروستاتيكية، مثل: ثنائي الأقطاب، روابط "فاندرفالس" وأحيانا الروابط الهيدروجينية. [8]



الشكل 02: رسم مبسط لعملية الإمتزاز الفيزيائي

3 -2-الإمتزاز الكيميائي:

ينتج الإمتزاز الكيميائي عن قوى الربط الكيميائي أكبر من قوى فاندرفالس. حيث يتم تكوين روابط كيميائية بين الجزيئات الممتزة والسطح الماز[9]. يمكن أن تكون هذه الروابط تساهمية أو أيونية. يحدث عند درجات الحرارة العالية كما يتضمن روابط قوية التي تتطلب طاقة تنشيط. ويؤدي الإمتزاز الكيميائي على تكوين طبقة أحادية الجزيء على سطح المادة الصلبة. [10]

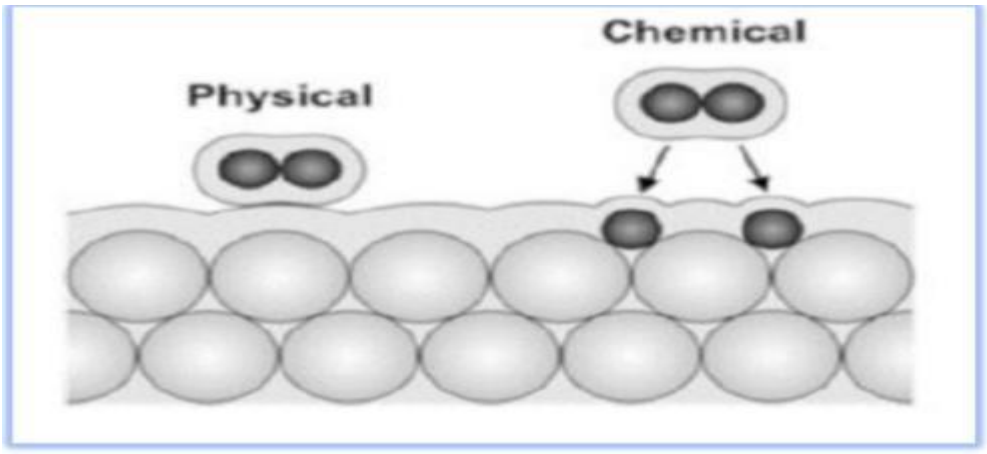


الشكل 03: رسم مبسط لعملية الإمتزاز الكيميائي

الجدول 01: مقارنة بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي[11]

الخصائص	الإمتزاز الفيزيائي	الإمتزاز الكيميائي
أنواع الروابط	روابط فاندرفالس	روابط كيميائية
درجة الحرارة العملية	ضعيفة نسبيا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة	مرتفعة جدا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة
انفرادية الجزيئات	انفرادية الجزيئات محفوظة	تدمير انفرادية الجزيئات

الإمتزاز	ضعيف	صعب
الحركية	سريع، مستقل عن درجة الحرارة	بطيء جدا
حرارة الإمتزاز	أقل من 10Kcal /mol	أكبر من 10Kcal /mol
الطاقة المطبقة	ضعيفة	مرتفعة جدا
نوع التكوين	تكوين متعدد واحادي	تكوين احادي الطبقة



الشكل 04: رسم مبسط يمثل كيفية حدوث التفاعل الفيزيائي والكيميائي

4-أهمية الإمتزاز

على الرغم من أن الإمتزاز يعد من التقنيات القديمة فإنه يملك من الأهمية ما يجعل أي صناعة في الوقت الحاضر لا تستغني عنه في تطبيقاتها واستخداماتها، فهو يستخدم في صناعات البترول والأصباغ والصناعات الغذائية كالزيوت والألبان وغيرها من الصناعات التي لا حصر لها [12،13]، كما تستخدم عملية الإمتزاز إنجاز العديد من عمليات الفصل [14]. لقد توسعت عمليات تطبيق الإمتزاز في الآونة الأخيرة بسرعة كبيرة جدا بسبب الحاجة المتزايدة إليها وإرتفاع [1] المتطلبات البيئية بصورة واسعة كما ونوعا، وساهم التطور التكنولوجي الكبير في تحضير وتوفير العديد من المواد المازة المتنوعة وساعد هذا الأمر بدوره على إنجاز الكثير من التطبيقات المهمة في عمليات الإمتزاز وأغراض مختلفة. [15]

5-العوامل المؤثرة على ظاهرة الإمتزاز:

ظاهرة الإمتزاز تتأثر بالعديد من العوامل:

5-1 طبيعة السطح الماز:

مساحة سطح المادة المازه تتناسب طرديا مع الإمتزاز وذلك اعتماد على حركية الإمتزاز، حيث أن السطح الخارجي للجسيمات أمر أساسي بالنسبة للمادة المازه، ومع ذلك هذه المساحة السطحية الخارجية لا تمثل سوى جزء صغير من المساحة الكلية المتاحة لإمتزاز، حيث يمكن زيادة هذه المساحة وذلك بطحن الكتلة الصلبة التي ستتضاعف مساماتها. [16]

5-2 تأثير المادة الممتزة:

للحصول على إمتزاز جيد يجب تحقيق ألفة بين الصلب والمذاب، بصفة عامة، المواد القطبية تمتز بالأفضلية الأجسام القطبية الأخرى، وعلى العكس الصلب الغير القطبي يمتز بالأفضلية المركبات الغير القطبية، بالإضافة إلى ذلك ألفة المواد تزداد وفقا لكتلة الممتزة. [17]

5-3 السطح النوعي:

حركة الإمتزاز تتعلق ببعد السطح الخارجي للجسيمات وهي أساسية من أجل استعمال الماز، هذا السطح النوعي الخارجي يمثل جزء صغير من السطح الكلي المتوفر لإمتزاز. السطح الكلي لإمتزاز يزداد بسحق الكتلة الصلبة [18].

5-4أبعاد المسامات:

بعد المسامات جد مهم أثناء إمتزاز الأجسام المنحلة مقارنة بالغازية، وذلك لأن أبعاد الجسيمات المنحلة تستطيع أن تتغير في حدود واسعة مقارنة بأبعاد جسيمات الغاز، فأزرق الميثيلين المتشكل من جزيئات ضخمة، يمتز بمقدار 4 مرات على كربون كبير المسام مقارنة بالكربون دقيق المسام. [17]

5-5 تأثير درجة الحرارة:

الإمتزاز الفيزيوكيميائي ناشر للحرارة، هذا يجعل نسبة الإمتزاز تكون جيدة عند درجة الحرارة المنخفضة، أما عندما يكون الإمتزاز ماص للحرارة فإن درجة الحرارة المرتفعة تكون المفضلة في العملية.[19]

6-5 الرقم الهيدروجيني (PH):

درجة الحموضــة لها تأثير كبير على خصــائص الإمتزاز، وفي أغلب الأحيان يتم الحصــول على أفضــل النتائج عند أدنى درجة حموضة (ph) هذه الخاصية تنطبق خاصة على إمتزاز المواد الحمضية. [19]

7-5 سرعة الرج:

تعتبر سرعة الرج عامل مهم في عملية الإمتزاز، حيث تساهم في توزيع المادة الممتزة على السطح الماز حيث تحدد الحد الأقصى للإمتزاز. [20]

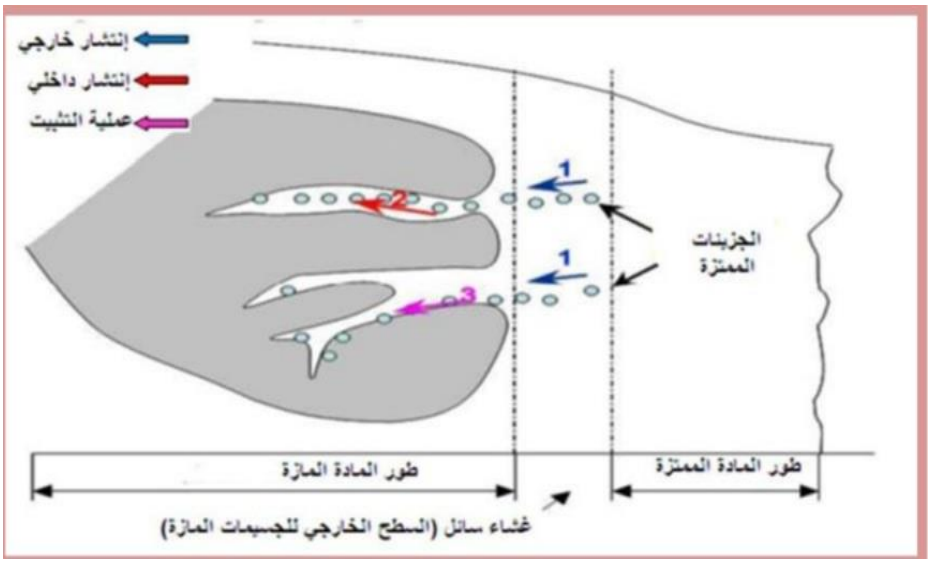
8-5 تأثير التركيز:

بصورة عامة تزداد كمية المادة الممتزة من المحلول بزيادة تركيزها، وفي بعض الحالات تتوقف عملية الإمتزاز عندما تتكون طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح إلا أنه قد يستمر في حالات أخرى ليكون عدة طبقات من المادة الممتزة على سطح المادة المازة، وعندها تكون كمية المادة الممتزة أكبر من الإمتزاز أحادي الطبقة.

إن الشكل الذي يوضح العلاقة بين كمية المادة الممتزة وتركيز الإتزان يسمى إيزوثارم الإمتزاز، ومن شكل الإيزوثارم نستطيع التنبؤ بعلاقة كمية الإمتزاز مع تركيز المادة الممتزة في المحلول.[21]

6-وصف آلية الإمتزاز

الإمتزازهو عملية إزالة الصبغة إلى حد كبير، وتتم هذه العملية على أربع مراحل وهذا ما يمثله الشكل التالي:



الشكل 05: مجالات وجود المادة الممتزة أثناء الإمتزازعلى المواد المازة

قبل عملية الإمتزاز تمر المادة الممتزة بعدة مراحل:

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

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

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

4 -تفاعل الإمتزاز في إتصال مع المواقع النشطة، مرة واحدة في المحلول، والجزيء يعتبر غير متحرك [22].

7-آليات الإمتزاز:

الإمتزاز: هو تقنية يتم تطبيقها في عدة مجالات ومن بينها إزالة الأصبغة من المحاليل المائية، عملية الإمتزاز ناتجة بشكل عام عن قوى كيميائية وفيزيائية متعددة التي تحدث وذلك في حالة الإمتزاز الصلب -السائل وهذا ما يميز لنا عدة آليات للإمتزاز نذكر منها:

7-1 قوى فاندرفالس:

تجاذب ثنائي القطب يحدث بين الذرات أو الجزيئات بفضل الإضطرابات الكهربائية منخفضة الشدة، هذا النوع من القوى له أهمية كبيرة وذلك في إمتزازالمركبات العضوية ويعرف بإمتزازالتبادل الأيوني. [23]

7-2 -قوى كولوم:

هي قوى إلكتروستاتيكية ناتجة من إختلاف الشحنة (متعاكسة) بين السطح الصلب المشحون والمادة الممتزة يمكن أن تكون الشحنة سطحية نتيجة الإستبدال متماثل أو إضافة بروتون أو نزع بروتون من المجموعات الوظيفية السطحية تحت تأثير درجة الحموضة. ويتجلى هذا النوع من القوى بشكل رئيسي في إمتزازالأيونات غير العضوية والجزيئات العضوية المتأينة يعرف الإمتزازبالتجاذب الكهروستاتيكي. [24]

7-3-الروابط الهيدروجينية:

هي رابطة تنتج بين الجزيئات وذلك بين ذرة الهيدروجين أقل كهروسالبية وذرة أخرى أكثر

كهروسالبية، ويعرف الإمتزاز باستعمال الزوج الإلكتروني [25]

8-إيزوثارم الإمتزاز:

يمكن وصف عملية الإمتزاز بإستخدام إيزوثارم الإمتزاز، لهذا فإن الإيزوثارم هو منحنى يمثل العلاقة بين كمية المادة الممتزة وتركيز المذاب في المحلول عند التوازن، يتم الحصول على هذا المنحنى من نتائج الإختبارات العملية التي أجريت في وقت معين في درجة حرارة ثابتة، يتم حساب كمية المادة الممتزة بإستخدام المعادلة التالية: [26]

$$qe = (C0 - Ce)\ V/m$$

حيث:

C0: التركيز الإبتدائي للمادة الممتزة (mg/g).

qe: كمية المادة الممتزة عند الإتزان (mg/g).

Ce: تركيز المادة الممتزة في المحلول عند الإتزان (mg/l).

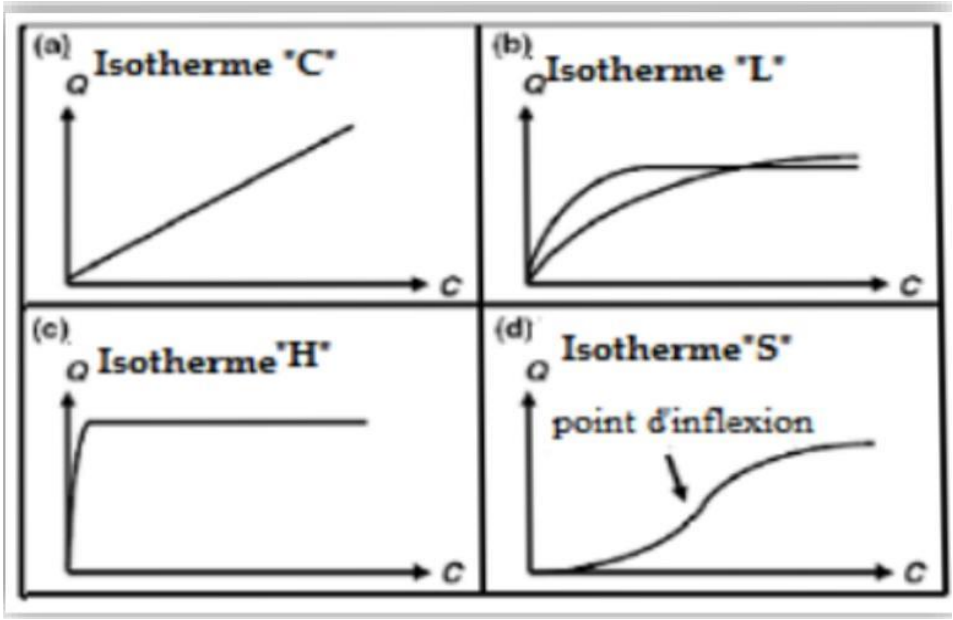
m: كمية المادة الممتزة (g)

V: حجم المحلول (L).

9-تصنيفات إيزوثارم الإمتزاز:

إن رسم العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح ما مقابل تركيز هذه المادة عند الإتزان مع ثبات درجة الحرارة يعطي منحنى يطلق عليه إيزوثارم الإمتزاز. [27]

وتم تصنيف إيزوثارمات الإمتزازعلى أربعة أصناف رئيسية، كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل 06: التصنيفات الأربعة لإيزوثارمات الإمتزاز

●إيزوثارم النوع " C":

المنحنى عبارة عن خط مستقيم يمر عبر المبدأ، وهو يمثل النسبة بين تركيز المادة الممتزة على الطور الصلب والمتبقية في الطور السائل وهذه النسبة ثابتة مهما تغير التركيز، غالبا ما يتم إستخدام إيزوثارم النوع "C "كتقريب للواقع أثناء التعامل مع التراكيز المنخفضة [28].

● إيزوثارم النوع "L ":

في هذا المنحنى يقل الميل بزيادة تركيز المحلول حيث تقل مواقع الإمتزاز الخالية نتيجة ملئ هذه المواقع بإستخدام التركيز المنخفض [29].

● إيزوثارم النوع " H ":

يمثل هذا المنحنى العلاقة القوية بين تركيز المادة الممتزة وكمية المادة الممتزة، وهو يمثل حالة خاصة من النوع L، حيث أن مواقع الإمتزازمن طرف سطح المادة المازة في البداية تكون سريعة الإمتزاز وعند تشبع الجزيئات تثبت مهما زاد تركيز المادة الممتزة [28].

●إيزوثارم النوع " S".

ينقسم هذا المنحنى إلى شقين الشق الأول يعبر عن بداية الإمتزاز، فنجد أنه كلما زاد تركيز المادة الممتزة زادت كمية الإمتزازوعند مرحلة التشبع الكلي لجزيئات المادة الممتزة (نقطة الإنعطاف)، يأتي الشق

الثاني والذي تثبت فيه كمية الإمتزاز مهما زاد التركيز والذي يدل على أن نقص تركيز المحلول يؤثر على الإمتزاز بشكل كبير فكلما زاد تركيز المادة الممتزة زادت كمية الإمتزاز. [30].

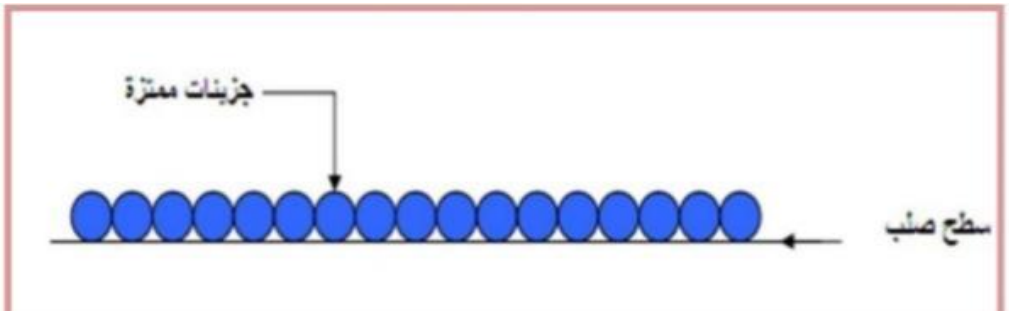
10- نماذج الإمتزاز :

عدة قوانين أقترحت لدراسة الإمتزازوتطورت العديد من النماذج في وصف العمليات المطبقة، الدراسة الأكثر إستعمال تتضمن قياس إيزوثارمات الإمتزاز الممثلة للتوزيع المتوازن للمذاب بين المذيب والطور الماز. النماذج الأكثر تجاوبا ممثلة في الفقرات التالية [31]:

10-1-إيزوثارم لانجمير (Langmuir):

هذا النموذج اقترح سنة 1918 إستنادا للفرضيات التالية: [32]

- السطح يكون متجانسا طاقويا.
- كل موقع نشط يمتز وحدة واحدة.
- فعالية موقع معين لا تتأثر بالمواقع المجاورة.
- المركبات الممتزة لا تتفاعل فيما بينها.
- الإمتزاز بطبقة واحدة على السطح الماز.



الشكل 07: إمتزاز أحادي الطبقة

معادلة لانجمير تكتب كما يلي: [33]

$$Ce / qe = 1/K_L\, q_{max} + Ce /q_{max}$$

حيث:

Ce : تركيز المادة الممتزة عند الإتزان (mg/g).

Kl : ثابت التوازن لانجمير (mg/g).

qe : كمية المادة الممتزة عند التوازن (mg/g).

q_{max} : السعة العظمى للإمتزاز (mg/g).

يتم تحديد خصائص إيزوثارم لانجمير بواسطة عامل الفصل R_L [34]:

$$R_L=1/1+K_L\ C_0$$

حيث:

- RL=0 : الإمتزازغير معكوس
- RL=1 : الإمتزاز الخطي
- RL= <1 : شروط الإمتزاز جيدة
- RL=>1 : شروط الإمتزازغير جيدة

10-2-إيزوثارم فراندليش (Freundlich):

إقترح العالم الألماني فراندليش هذا النموذج سنة 1924، وهو النموذج الأكثر شيوعا، يطبق على العديد من الحالات، ولاسيما حالة الإمتزاز متعدد الطبقات مع التفاعلات المحتملة بين الجزيئات الممتزة.

يستند النموذج على الفرضيات التالية: [35، 36]

- المواقع النشطة لديها مستويات مختلفة من الطاقة.
- كل موقع نشط يمكنه تثبيت عدة جزيئات.
- عدد المواقع النشطة غير محدد.

بشكل عام يتم إعطاء متساوي الحرارة Freundlich بالمعادلة التالية:

$$qe = Kf.\ Ce^{1}/n$$

الشكل الخطي لهذه المعادلة هو:

$$Lnqe = LnKy.\ 1/n\ Lnce$$

حيث:

qe: قدرة الإمتزاز

Ce: تركيز التوازن للممتز في المحلول

Ky: ثابت فراندليش، يميز قدرة الإمتزاز.

3-10 إيزوثارم توث Toth:

وهو نموذج للعالم توث يدعم نموذج لانجمير

11-حركية الإمتزاز.

تتم دراسة حركية الإمتزاز بهدف معرفة ميكانيكية عملية الإمتزاز، التي لها أهمية كبرى في معرفة كفاءة المادة المازة، وهناك العديد من النماذج المستخدمة في هذه الدراسة من بينها: [37]

1-11 نموذج حركية شبه الرتبة الأولى:

في عام 1898 إقترح العالم Lagergren نموذج حركي من الدرجة الأولى عبر عنه بالعلاقة التالية: [38]

$$dqt/dt = K_1(qe-qt)$$

حيث:

K_1: ثابت سرعة الإمتزاز الرتبة الأولى الوهمية (min)

t:زمن الإمتزاز (min)

qt: كمية المادة الممتزة عند اللحظة t (mg/g)

qe: كمية مادة ممتزة مرجعية عند الإتزان (mg/g)

يمكن أن تأخذ المعادلة الشكل:

$$Dqt/(qe-qt) = k_1dt$$

تكامل المعادلة يعطي:

$$Ln(qe - qt) = Ln\ qe - K_1t$$

إذا كان هذا النموذج يصف بشكل صحيح حركية الإمتزاز، فإن التمثيل البياني للمعادلة سيكون خطا مستقيم K_1مع ميل هذا الخط والتقاطع عند Ln qe.

2-11 نموذج حركية شبه الرتبة الثانية:

يشير إلى وجود إمتزازكيميائي، تبادل أيوني على سبيل المثال، بين الجزيء الممتز والماز الصلب. يتم تمثيله بالعلاقة التالية: [38]

$$Dq/dt=K_2 (qe-qt)^2$$

حيث:

K_2: ثابت سرعة الإمتزاز الرتبة الثانية الوهمية (min-1).

t:زمن الإمتزاز (min).

qt : كمية المادة الممتزة عند اللحظة t (mg/g)

qe: كمية مادة ممتزة مرجعية عند الإتزان (mg/g).

يمكن أن تأخذ المعادلة الشكل

$$dqt/(qe-qt)^2 =K_2$$

تكامل المعادلة يعطي

$$T/qt= (1/ K_2qe^2) +t/qe$$

إن رسم t / qt بدالة الزمن: يجعل من الممكن تحديد ثابت السرعة الظاهري وقدرة الإمتزاز للمادة عند التشبع qe

12-الدراسة التيرموديناميكية

آلية الإمتزاز يمكن تسليط الضوء عيها من خلال الدراسة التيرموديناميكية، فتحديد كل من الطاقة الحرة (ΔG°، الإختلاف في الأنتروبي (ΔS°) والإختلاف في الأنتروبي (ΔH°)الذي يعطي فكرة جلية عن الإمتزاز عما إذا كان فيزيائي أو كيميائي .ولتقدير الإختلاف في الطاقة الحرة للتفاعل يتم إعطاء الإمتزاز بواسطة [39]:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S$$

بشكل عام، يرافق دائما ظاهرة الإمتزازعملية حرارية يمكن أن تكون إما ناشرة للحرارة

($\Delta H < 0$) أو ماصة للحرارة ($\Delta H > 0$) [40].

$$\Delta G° = -RT. \ln K$$

[41] يمكن حساب قيم $\Delta H°$ و$\Delta S°$ من معادلة Hoff t'Van على النحو التالي:

$$\ln K = -\Delta H / RT + \Delta S / R$$

حيث:

$\Delta G°$: الإختلاف في الطاقة الحرة (mol/ KJ).

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

$\Delta S°$: الإختلاف في الأنتروبي (KJ/ mol. K)

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

T: درجة الحرارة المطلقة (K) °.

K: ثابت التوزيع (L/g).

13-تطبيقات الإمتزاز:

13 -1 تطبيقات الإمتزاز في الطور السائل:

التطبيقات في الوسط السائل تنقسم إلى مجالين لفصل المركبات الكيميائية نذكر منها [32]:

- **مجال معالجة المحاليل الممددة:**

يجب أن نميز بين إزالة الأملاح التي تعتبر شوائب، وهو مجال تصفية المذيبات عن طريق الإمتزاز أو إسترداد المواد المذابة وهذا هو مجال الإستخلاص عن طريق الإمتزاز، لهذا تعددت التطبيقات الصناعية أهمها معالجة المياه مثل تنقية المنتجات البترولية والمواد الدهنية الحيوانية منها والنباتية. [32]

- **تجزئة الخلائط السائلة:** هناك عدد قليل من العمليات الصناعية تسمح بتجزئة نطاق واسع عن طريق الإمتزاز إنطلاقا من خلائط مهمة إقتصاديا مثل المنتجات البترولية، إلا أن طرق التحليل الأخرى مثل الكروماتوغرافيا السائلة عند ضغط مرتفع إحتلت المرتبة الأولى في كفاءتها وأدائها. [42]

13-2تطبيقات في الطور الغازي:

أهم التطبيقات في الطور الغازي تتعلق بالتجفيف وتصفية الهواء. [43]

المراجع

- [1] زهراء إسماعيل حسن، التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الإمتزاز، بحث مقدم لنيل درجة الباكالوريس، العراق، جامعة القادسية، 2017 ،ص8،9
- [6] أ.د.محمد مجدي واصل اسس كيمياء السطوح، ص9 ،2007م.
- [11] ناصري إبتسام، وحمادة إيمان إمتزاز صبغة البلورة البنفسجية من محاليلها المائية بواسطة أطيان الإيليت بطريقة الدفعات والعمود الوادي، أطروحة لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، قسم الكيمياء، 2019.
- [14] ر.ك. يوسف، تحضير الفحم المنشط من تفاعل المخلفات النفطية الثقيلة مع الفضلات الصناعية الناتجة من تنقية كبريت المشراق، رسالة ماجستير، العراق، جامعة الموصل، 1988
- [21] وفاء ناصر ومحمد سعيد من مذكرة الدراسة الحركية والترموديناميكية لإمتزاز الأيونات من محاليلها المائية على سطح فوسفات التيتانيوم، قسم الكيمياء، جامعة كربلاء، العراق، 20
- [27] ناصري إبتسام وحمادة إيمان، إمتزاز صبغة البلورة البنفسجية من محاليلها المائية بواسطة أطيان الإيليت بطريقة الدفعات والعمود: الوادي، مذكرة ماستر، ورقلة، جامعة قاصدي مرباح، 2019، ص 16.
- [28] بحة العطرة وطويل الزهرة، تحضير وتشخيص مادة مازة إنطلاقا من مخلفات النخيل (السعف) وتطبيقها في إزالة تلوث الماء بصبغة أزرق الميثيلين، مذكرة ماستر، الوادي، جامعة حمه الأخضر، ص 6،22،31.
- [29] عموري مروة وصياد سهام، دراسة إدمصاص صبغة أزرق الميثلين باستعمال مخلفات نخيل التمر، مذكرة ماستر، الوادي، جامعة حمه الأخضر، 2018، ص1،7 ،15 ،16.
- [31] عطية جمال، إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي باستخدام المعادن الطينية، أطروحة دكتوراه، ورقلة، جامعة قاصدي مرباح، ص 24،35،36
- [32] كمرشو عباس، إستعمال كربون نشط محضر من مشتقات نخيل التمر (نواة تمر الدقلة) في معالجة المياه المستعملة الحضرية دراسة مقارنة، أطروحة دكتوراه، ورقلة، جامعة قاصدي مرباح، 2017، ص،51،58،59.
- [37] صابر السيد منصور المسماري وآخرون، دراسة حركية إمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح الفحم المنتج من بذور زيت الزيتون والمنشط بحمض الفوسفوريك، المختار للعلوم، العدد الخامس والعشرون، جامعة عمر المختار.

- [39] قواميد مسعود، المساهمة في دراسة تشخيص وتثمين مخلفات نخيل الغرس، أطروحة دكتوراه، ورقلة، جامعة قاصدي مرباح، 2015، ص 1.
- [40] عموري مروة وصياد سهام، دراسة إدمصاص صبغة أزرق الميثلين باستعمال مخلفات نخيل التمر، مذكرة ماستر، الوادي، جامعة حمه الأخضر، 2018، ص1،7 ،15 ،1.

- [2] A.M Samuel, B. Land Jeron, Fundamental of physical chemistry, 1st edition , London, 1974, p 753
- [3] R.N. Shreve, J.A. Brink and B Jr, Chemical Process Industries, 4th ed, New York , 1976, pp 163-166 .
- [4] S.P. Nandi, P.L. Walker and Jr, Adsorption of dyes from aqueous solution by coals, chars, and active carbons, Fuel, 1971, p 50, 4, 345-366.
- [5] S.D. Lambert, N, J. D. Graham and C.J. Sollars, potential of inorganic adsorbents for dyes adsorption and chemical regeneration, 6th Intern, Conference on Environmental Science and Technology, Samos, Greece, 30 August-2 September 1999.
- [7] S. Jermouni, Contribution à l'étude de la résistance au chrome des bactéries, isolées des rejets de tannerie de la ville de Fes .Thèse de 3ème Cycle. Faculté des Sciences Dhar El Mahraz. Fes, 1996
- [8] Alain M, les argiles par la pratique, cristallochimie, minéralogie, géologie. Vuibert, Paris. 2013،
- [9] Borhane G. Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux. 2017.
- [10]Calvet R. MISE au point bibliographique. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. IV: consequences des phenomenes d'apsorption1980 .
- [12] T.O. Ryabukhova, S. Arzamaa, A.B. Okishevana and S.N. Konovalova، Adsorption of alcool is from binary solution on activated carbons, Russian J. of physical chemistry, 2000, p 74, 2, 281-283.

- [13]J.R. Brown and G. Deschenes, Characterization of the gold complex adsorption on activated carbon from chloride, cyanide and thiourea solution, J. Fuel Processing Technology, 1993, p 67, 79-87..
- [15]S. Knaebel Kent, Adsorption selection, Adsorption Research, Inc.…, Dublin, Ohio ،2003 ،43016 PP 1-33.
- [16.] N. Ladjal. Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques. Mémoire de Magistère. Université de M'sila 2013. .
- [18] W.J Masschelein، processus unitaires du traitement de l'eau potable، Ed CEBEDOC sprl، Liégé, 1996.
- [19] Bamba. D, et al, Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron, J, soc. Ouest-Afr, Chim ،2009 ،028 p 41 – 52
- [20]Bentahar Y. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse: Côte d'Azur; 2016.
- [22]N. Lamri. Elimination du colorant orange ii en. solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Mémoire du magister. Université Mentouri de Constantine. 2010.
- [23]Tsai W, Chang Y, Lai C, Lo C. Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth. Applied Clay Science 29:149-54; 2005.
- [24] Yuh-Shan H. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. Scientometrics 59:171-7, 2004 .
- [25]Wang L, Wang A. Adsorption properties of Congo red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. Journal of hazardous materials160:173-80, 2008.

- [26] N. Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Souk-Ahras, Université Mohamed Chérif Massaadia, 2013.
- [30]A. Reffas, Etude de l'adsorption de colorants organique (rouge nylosan et bleu de .méthylène) sur des charbons actifs préparés a partir dumarc de café, Thèse du doctorat constantine, Université Mentouri, 2010.
- [33] Mar K, Karnawati D, Putra D, Igarashi T, Tabelin C. Comparison of Arsenic adsorption on lignite, bentonite, shale, and iron sand from Indonesia Procedia Earth and Planetary Science 6:242-50,2013.
- [34] Allahdin O. Élimination (par adsorption sur la brique activée) de polluants métalliques dans les eaux de la République Centrafricaine et les pays en voie de développement: Aspects texturaux، physicochimiques، (électro) cinétiques et thermodynamiques: Lille 1، 2014.
- [35]ZHAO, Lulu. Développement et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate, Thèse de doctorat. Limoges, 2016.
- [36] Nadjet.H. S, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe .Diss. Thèse de doctorat, Université de Grenoble et Université Mentouri Costantine, 2012.
- [38]GNONSORO, et al. Adsorption du benzo (a) pyrène sur du charbon activé à base de coques de coco provenant de Côte d'Ivoire. ijbacs, vol.9, no 5, 2015, p2711-2701 .
- [41] A. Aarfane, A. Salhi, M. El karti, S. Tahiri, M. Monkade, E. K. Lhadi, M. Bensitel ،Etude cinétique et thermodynamic cs de l'adsorption des colorants Red195 et bleu de méthyléne en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamicstudy of

the adsorption of Red195 and methylen ebluedyes on flaysh and bottomash in aqueous medium) Received 2014, Revised 22 July 2014, Accepted 22 July 2014.

- [42]Chittour. C, physico chimique des surfaces, 2.eme edition, Tome 2, 2004 p 461. .
- [43]Huber. M, & Oudar. J, (), Modèles de haute symétrie pour l'etude structurale des composés d'adsorption, Surface Science, 1975, 47(2), p 605-621.

الجزء التطبيقي

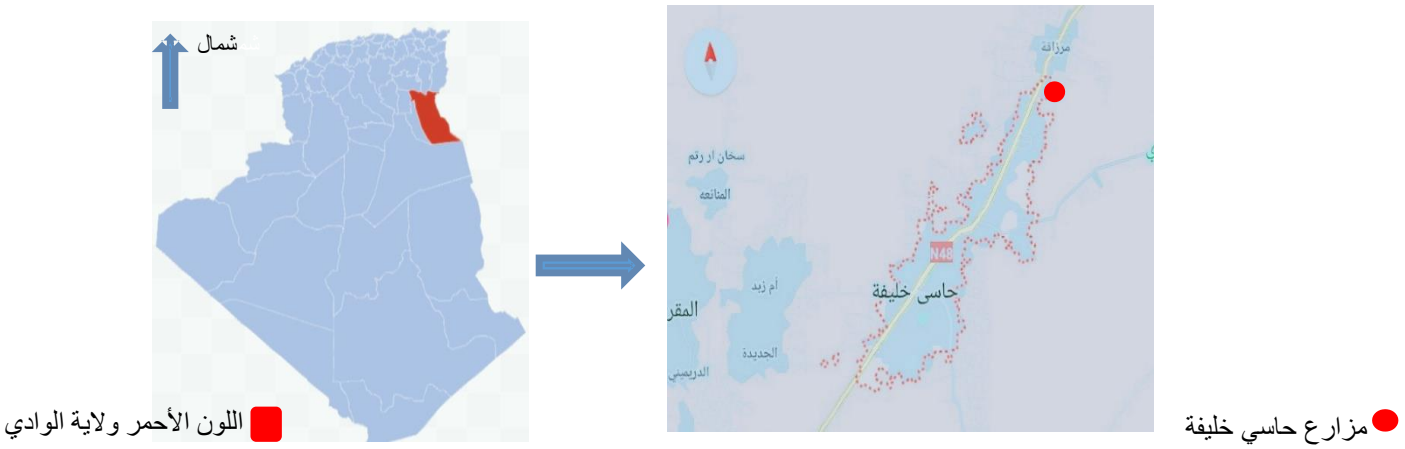
الفصل الثالث
الخطة التجريبية

تمهيد:

في هذا الجزء نتعرف على منطقة الدراسة حاسي خليفة بولاية الوادي، من حيث موقعها الجغرافي، لنتطرق بعد ذلك للدراسة التجريبية حول إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين الموجودة في الماء بواسطة مخلفات النخيل (العرجون)، والغرض من هذه الدراسة هو إثبات قدرتها في إزالة الأصباغ العضوية من الماء، وكذلك دراسة تحسين العوامل المؤثرة (درجة الحموضة، درجة الحرارة، الكتلة، الزمن، التركيز) للحصول على شروط مثلى من أجل أعلى مردود ممكن.

1-الموقع الجغرافي لمكان أخذ العينة

تقع بلدية حاسي خليفة شرق ولاية الوادي بالجزائر حيث تقع بين دائرة الدبيلة ودائرة الطالب العربي.



الصورة 01: الموقع الجغرافي لمكان أخذ العينة حاسي خليفة بولاية الوادي

2- الأجهزة والمواد اللازمة

- زجاجيات (بيشر، إيرنلرمايرة، ماصة، قمع، مخبارمدرج، حوجلة عيار...إلخ)
- مقص
- غرابيل بأقطار مختلفة
- ميزان إلكتروني حساس
- هاون
- جهاز الرج المغناطيسي
- جهاز قياس الحموضة pH

- فرن التجفيف
- جهاز مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية Visible/UV Spectrophotometer
- جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء
- جهاز قياس الحرارة
- جهاز الطرد المركزي
- ماء المقطر
- ماء الجافيل
- حمض كلور الماء (HCL)
- هيدروكسيد الصوديوم (Noah)
- مسحوق من مخلفات النخيل (العرجون)
- أزرق الميثيلين (C16H18CIN3S)

3- تحضير المادة المازة:

3-1 أصل المادة:

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

في هذه المرحلة يتم تجميع عرجون النخيل من الحقول الزراعية ومن ثمة سيتم استغلال الجزء المراد استعماله في عملية الإد مصاص حسب المراحل الآتية:

الصورة 02: توضح أصل مخلفات النخيل (العرجون)

يتم فصل الجزء المراد استخدامه من العرجون عن عمود العرجون ككل، ثم يغسل عدة مرات لإزالة الغبار والأتربة العالقة والأوساخ، بعد ذلك يجفف طبيعيا بواسطة حرارة الشمس، ومن ثم يقطع إلى قطع صغيرة للإستعداد للمرحلة المعالجة الطبيعية.

2-3 جمع العينات

أخذت عينات الدراسة من مزارع دائرة حاسي خليفة بولاية الوادي.

3-3 مراحل تحضير العينة

الصورة 03: توضح كيفية تحضير عينة من مخلفات النخيل (العرجون)

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

أ- الطحن:

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

ب- الغربلة:

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

الصورة04: توضح عملية الغربلة لعينة مخلفات النخيل (العرجون)

الصورة 05: مسحوق عينة مخلفات النخيل (العرجون)

4- دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية:

4-1 حيود الأشعة السينيةXRD :

حيود الأشعة السينية هي تقنية تهدف إلى وصف المواد البلورية بحيث توفر معلومات عن الهيكل والمظهر المميز للبلورة والمعلومات الهيكلية الأخرى مثل متوسط حجم الحبيبات، التبلور، عيوب البلورات وكذلك تحديد الأطوار الكيميائية المختلفة التي قد تكون موجودة في العينة وذلك بمقارنة الطيف الناتج بنتائج قاعدة البيانات للمركز الدولي لمعلومات الحيود، يتم الحصول على طيف الأشعة السينية بواسطة جهاز الإنعراج الآلي(Diffractometer). [1]

مبدأ عمل جهاز إنعراج الأشعة السينية :

تتكون المواد الصلبة البلورية من مصفوفات منتظمة من الذرات أو الأيونات أو الجزيئات مع تباعد بين الذرات بترتيب A °1. ويجب أن يكون الطول الموجي للضوء الساقط بنفس ترتيب تباعد الذرات. ويتمثل مبدؤها في تفاعل الاشعة السينية بالدرجة الأولى مع الإلكترونات في الذرة فعندما تصطدم الفوتونات في الاشعة السينية بإلكترونات تحيد بعض الفوتونات الحزمة الساقطة عن إتجاهها الأصلي تسمى العملية تبعثر طومسون، وهذه هي الاشعة التي نقيسها في تجارب الإعراج والتي تقدم لنا معلومات عن التركيب البلوري الذري.[2]

4-2 مطيافية الاشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه :

يقيس التحليل الطيفي الاشعة تحت الحمراء الإثارة الإهتزازية للذرات المحيطة بالروابط التي توحدهم، المنطقة تحت الحمراء المركزية التي أطوالها الموجية تتراوح من 5.2 إلى 16 ميكرو متر (4000 - 656سم1-) فإمتصاص الأشعة تحت الحمراء يجعل مختلف الروابط الكيميائية تهتز عن طريق تغيير المسافات بين الذرات والزوايا وهناك وضعيتان للإهتزاز :

1- إهتزازات الإستطالة تسمى إهتزازات التكافؤ، تحدث عندما تقترب ذرتان بشكل دوري أو تتحرك بعيدا على طول محورها المشترك، عادة ما تتم ملاحظة هذه الإهتزازات في مجال الطاقة العالية...

2-إهتزازات الإنحناء تتوافق مع تعديل زوايا الإتصال، هناك أربعة إهتزازات محتملة (إهتزاز، مقص، هز ولف)، فيما يتعلق بعملنا إستخدمنا هذه التقنية لتحديد وجود أو عدم وجود المواد العضوية في المواد الطينية وكذلك وجود مجموعات الكربونات المحتملة. [3]

4-3 الإلكتروني المجهري المسح SEM :

المسح المجهري الإلكتروني SEMهي تقنية لمراقبة تضاريس الأسطح. يوفر معلومات عن بنية العينة وملمسها ولكن أيضا عن حجم وشكل الحبوب الأولولية أو التكتلات اعتمادا على التكبير المختار .يعتمد على إكتشاف الإلكترونات الثانوية الخارجة من السطح تحت تأثير حزمة دقيقة جًدا من الإلكترونات

الأولية أحادية الحركة التي تمسح سطح العينة. حيث تحدث تفاعلات الإلكترون مع المادة في منطقة تسمى مصباح التفاعل المكتشف بواسطة جهاز إستشعار يراقب سطوع راسم الأشعة الكاتودية، والذي تتم مزامنة مسحه مع شعاع الإلكترون.[4]

5- تحليل صبغة أزرق الميثيلين بواسطة جهاز مطيافية Uv-visible:

الجهاز الذي استخدمناه لتحليل العينات هو جهاز المطيافية فوق البنفسجية المرئية من النوع (Spectrophotomètre-UV-500DB) وذلك في طول موجي λ_{max}=664nm المعايرة تتم بواسطة طريقة بسيطة، حيث يتم إعداد سلسلة من المحاليل بتراكيز محددة، ويتم إنشاء منحنى المعايرة الذي يمثل الكثافة البصرية بدلالة التركيز، لتحديد التراكيز المتبقية نستخدم المعادلة الخطية.

نعرف جهاز الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية: هو تتبع الامتصاص وفقا لطول موجة اشعاع الضوء الذي يمر عبر العينة القابلة للذوبان. للقيام بذلك نستخدم مقياس طيفي. مبدأه على النحو التالي:

الضوء الأبيض هو مزيج من الاشعاعات بألوان مختلفة (أطوال موجة) يمكن فصلها بواسطة احادي اللون. الحجاب الحاجز يجعل من الممكن اختيار الإشعاع ويتم قياس شدة هذا الاشعاع بعد مروره عبر العينة.[5]

يعرض الجهاز امتصاص العينة المحددة بالعلاقة التالية

$$A_\lambda = \log_{10} [I_0 / I]$$

حيث:

I_o: شدة الاشعاع الساقط

I: شدة الاشعاع بعد مروره من خلال العينة

وفقا لقانون بيرلامبير، فإن امتصاص المحلول يتناسب مع تركيز المادة الملونة في المحلول:

$$\mathbf{A}\,\boldsymbol{\lambda} = \boldsymbol{\varepsilon\lambda \cdot l \cdot C}$$

حيث:

$\varepsilon\lambda$: سمك الخلية (cm)

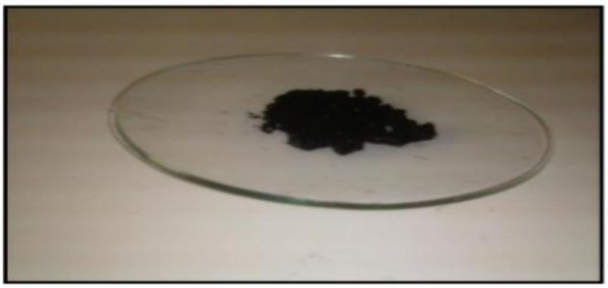
ε: معامل الامتصاصية (l/mg.cm أو l/mol.cm)

C: تركيز المادة الملونة (l/mol أو l/mg)

الصورة 06: جهاز الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية

6- الصبغة المدروسة:

صبغة ازرق الميثيلين تدعى أيضا (tetramethylthionin chloride) تترا ميثيل ثايونين كلورايد هو: مركب كيميائي عطري يعتبر من الأصباغ الكاتيونية، له الصيغة الكيميائية (C16H18N3SC1) وهي مادة صلبة بشكل مسحوق لونه أخضر داكن عديم الرائحة، يعطي محلول أزرق عندما يذاب في الماء والصيغة المميهة له تحتوي ثلاث جزيئات من الماء وجزيء من ازرق الميثيلين، وقليل الذوبان في الكحول، يستعمل في درجة حرارة الغرفة، له استعمالات عديدة في المجالات الكيميائية.

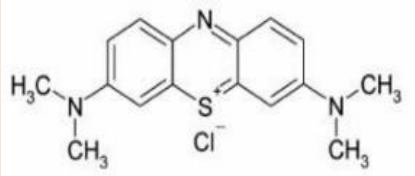


الصورة 07: صبغة أزرق الميثيلين MB

1-6 الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأزرق الميثيلين:

يتميز أزرق الميثيلين بخصائص فيزيائية وكيميائية موضحة في الجدول التالي:

جدول 01: بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لازرق الميثيلين

الاسم	أزرق الميثيلين
العائلة	الأصباغ الأساسية
الصيغة الإجمالية	C12H18N3SCl
الاسم الكيميائية	3.7-bis (dimethylamino) phenazathionium
الكتلة المولية (g/mol)	M=319.85
الأبعاد (A°)	15 (القطر)
Max λ	664nm
الهيكل	

2-6سمية صبغة أزرق الميثيلين:

إن التعرض المستمر لصبغة الميثيلين يسبب العديد من المشاكل الصحية كالغثيان، القيء، وحروق في العين، أما في حالة الاستنشاق يصبح التنفس سريع أو من الصعب التنفس، وكذلك زيادة في معدل ضربات القلب، أما في حالة الابتلاع سيحدث تهيج الجهاز الهضمي، التعرق الغزير، الارتباك الذهني، الشعور بالحرقان، ارتفاع ضغط الدم، فقر الدم وغيرها، لذا فإن معالجة المياه الملوثة بهذه الصبغة في غاية الأهمية [7/6].

3-6تحضيره:

حضر أزرق الميثيلين لأول مرة في1876من قبل الكيميائي hanricharo ويمكن أن يحضر المركب

من تفاعل Dimethyl-4-phenylenediamمع كبريتيد الهيدروجين في وسط حمض الهيدروكلوريد متبوعا بالأكسدة بواسطة كلوريد الحديد الثلاثي. [8]

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

7- البرتوكول التجريبي:

تم إجراء تجارب الإمتزاز بنمط الدُفعات من خلال متغيرات (كمية المادة المازة، ودرجة الحموضة في المحلول وتركيز محلول أزرق الميثيلين ودرجة الحرارة والمدة الزمنية لتلامس).

تم نمذجة بيانات إمتزاز التوازن لنماذج متساوية الحرارة Langmuir وFreundlich وToth بينما تم تركيب البيانات الحركية المحققة على النماذج الحركية من الدرجة شبه الأولى والثانية. في درجة حرارة الغرفة أجريت تجارب الإمتزازعلى دفعات باستخدام بياشر سعة 100 مل.

7-1 تحضير المحلول الأم

في هذا العمل قمنا بتحضير محلول رئيسي بتركيز 100مغ /ل ومن خلاله قمنا بتحضير محاليل مخففة ومحاليل مركزة.

تم تحضير المحلول الأم لصبغة أزرق الميثيلين عن طريق إذابة 100ملغ من بودروة أزرق الميثيلين في لتر واحد من الماء المقطر للحصول على محلول ذو (حجم 100مل، تركيز 100مغ/ل).

الصورة 08: محلول أزرق الميثيلين بتركيز الأم

7-2 طريقة المعايرة بواسطة مطيافية Uv-visible:

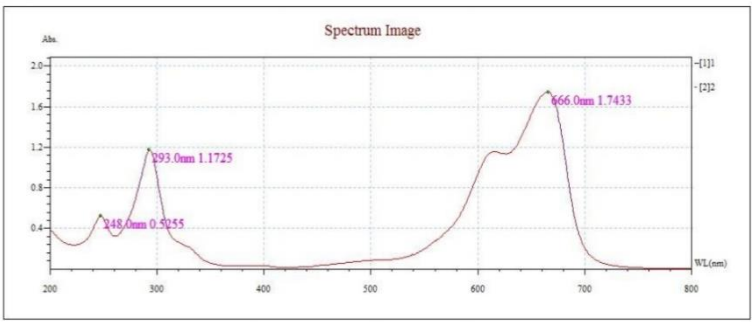
الأجهزة والمواد المستعملة:

- محلول أزرق الميثيلين تركيزه (100مغ/ل) المحلول الأم
- ماصة 1 مل.
- الإجاصة.
- بيشر سعته 25 مل.
- جهازUv-visible
- ماء مقطر.

طريقة العمل:

- نقوم بأخذ 1 مل من المحلول الأم ونضعها في بيشر.
- نقوم بإضافة القليل من الماء المقطر من أجل تخفيفه.
- نقوم بتمريرها على جهاز visible-UV من أجل قياس الطول الموجي الأعظمي λ_{max} وذلك عند طول موجي في المجال بين 664 نانومتر.

وتم تسجيل المنحنى التالي:



الشكل 01: منحنى طول الموجة الأعظمي لأزرق الميثيلين (أصلي)

منحنى المعايرة للصبغة:

تم تحضير محاليل مخففة ذات تراكيز من0.1إلى 1 مغ/ل لأزرق الميثيلين من المحلول الأم (تركيزه 100 مغ/ل) حسب قانون التمديد ($C_1 \ V_1 = C_2 \ V_2$)ثم يتم تحليله بواسطة جهاز الطيف الضوئي المرئي بالأشعة فوق البنفسجية وهكذا ننشئ خط المعايرة الذي يمثل الإمتصاصية بدلالة التركيز C ،وبالتالي الإمتثال لقانون بير لامبيرت الذي يربط العلاقة بين الإمتصاصية، سمك العينة والتركيز وتكون العلاقة كالتالي:

$$\text{Log}_{10} [I_0 / I] = \varepsilon CL$$

يمثل اللوغاريتم العشري $\log_{10}$ الإمتصاصية

حيث:

ε: معامل الإمتصاصية

C: تركيز العينة

L: سمك الخلية (سم)

I_o: شدة الحزمة الضوئية الصادرة

I: شدة الحزمة الضوئية أحادي الطول الموجي

ولا يتم التحقق إلا إذا تم استيفاء الشروط التالية:

- ضوء أحادي اللون
- محاليل مخففة جدا .
- لا يوجد إنعكاس أو تشتت أو توهج للحزمة الواردة.

3-7 تجارب الإمتزاز :

الأجهزة والأدوات المستعملة:

- بيشرات سعتها 25 مل.
- ماصة 1ملل .
- إجاصة .
- خالط مغناطيسي .
- مخلفات النخيل (العرجون)
- جهاز قياس الطيف المغناطيسي .UV_ visible
- جهاز الطرد المركزي.
- أنابيب ذات سعات 15 مل .
- ماء مقطر .

طريقة العمل :

نقوم بوزن 20 ،60 ،100 من العرجون على حسب التجارب الموجودة.

نقوم بتحضير محاليل حجمها 25 مل بتراكيز مختلفة من الصبغة وذلك إنطلاقا من محلول الأم حسب قانون التمديد ونكمل الباقي بالماء المقطر.

نقوم بوضع البيشرات على جهاز الخلائط الكهربائي ثم نسكب العرجون في كل بيشر لمدة 5 دقائق . بعد إنتهاء الوقت المطلوب نسكب محتوى البيشر في أنابيب ذات سعات 15مل ثم نضعها في جهاز الطرد المركزي لمدة 5 دقائق بسرعة 3900 دورة/الدقيقة .

بعد إخراجها من الجهاز نمررها على جهاز UV-visible ونقيس الإمتصاصية وفق طول الموجة الأعظمي الموافق للصبغة المستهدفة .بإستخدام معادلة منحنى الشاهد نقوم بحساب التركيز المتبقي والتي تكون كالتالي:

$$Ce = Abs + 0.044 / 0.169$$

$$Ce = Abs - 0.0317 / 0.0522$$

ومن ثم حساب الكمية الممتزة وإيجاد الكمية العظمى وذلك من خلال العلاقة التالية :

$$qe = (C_0 - C_e)\ V / m$$

qe: الكمية الممتزة عند الإتزان(مغ /غرام).

C_0: التركيز الإبتدائي للصبغة (مغ/ل).

Ce: تركيز الصبغة في الطور المائي عند الإتزان (مغ/ل).

V: حجم المحلول (ل)

m :كمية ARj في المحلول (مع).

تم الحصول على مجموع 17 تجربة ذات تركيبات مختلفة ومتداخلة كما يوضحه الجدول التالي ومن خلال النتائج المتحصل عليها يمكننا رسم منحنى الكمية الممتزة بدلالة التركيز الإبتدائي

$F(C_0)=qe$.

الجدول 02: شروط تجارب الإمتزاز

رقم التجربة	الكتلة (ملغ)	الزمن (دقيقة)	PH
1	100	30	7
2	20	30	7
3	60	180	10
4	60	105	7
5	100	105	10
6	60	30	4
7	60	105	7
8	60	105	7
9	20	105	10
10	100	105	4
11	60	105	7
12	60	105	7
13	60	30	10
14	60	180	4
15	20	105	4
16	20	180	7
17	100	180	7

7-3-1 نمذجة السطوح

في البداية، قمنا بتحديد المتغيرات المستقلة وهي الزمن، درجة الحموضة وكتلة المادة المازة وكذا تحديد قيمها الحدية (الدنيا والعظمى).

جدول 03 إستناد المستويات المستقلة

المتغيرات الفعلية	المتغيرات المشفرة	المستويات		
		+1	0	-1
الزمن (دقيقة)	A	30	105	180
درجة الحموضة	B	4	7	10
كتلة العرجون(ملغ)	C	20	60	100

7-3-2 تأثير الزمن على الإمتزاز:

دراسة إمتزاز مركب على مادة مازة تسمح لنا بفحص تأثير وقت الإتصال لتحديد نمذجة حركيات الإمتزاز. في هذه الدراسة تم إستخدام عدة تراكيز للإمتزاز ات المحدد سلفا وتم تنفيذ سلسلة من التجارب عبر مدة زمنية من 1 إلى 120 دقيقة. ثم يتم إدخالها إلى جهاز الطرد المركزي ثم القيام بعملية التخفيف ومن ثم تمريرها على جهاز UV-visible

حيث تكون شروط هذه التجربة كما يلي:

- سرعة التحريك: 3900 دورة في الدقيقة.
- حجم محلول الصبغة: 100 مل.

كتل المادة المازة: 20 (مغ).

التراكيز الإبتدائية للصبغة :(50.40.30.20.10)

7-3-3 تأثير درجة الحرارة:

من أجل تأكيد وإستكمال الدراسة لإمتزاز الصبغة بواسطة ARj قمنا بإجراء تجارب في درجات حرارة مختلفة (50، 45، 40، 35، 30، 25 درجة مئوية) لهذا أعددنا محاليل ذات تراكيز 100 مغ/ل

مع كتلة العرجون قدرها 100 مغ لمدة زمنية مقدرة بـ 30 دقائق.

وبعدها يتم إدخال العينات في جهاز الطرد المركزي عند سرعة 3900 دورة في الدقيقة في الوقت المقدر ب 5 دقيقة.

يتم تعيين قيمة كمية الحرارة (الأنتالبي) المصاحبة لإلمتزاز($\Delta H°$) برسم قيم $Log\ K_d$مقابل مقلوب الحرارة 1/T.

إستنادا لمعادلة فانت هوف:

$$\ln (K_d) = \Delta S/R - \Delta H^0/RT$$

$$K_d = qe/C_e$$

أما التغير في قيمة الطاقة الحرة ($\Delta G°$)فتم حسابها بالمعادلة التالية:

$$\Delta G° = -RT\ln K_d$$

وبذلك أمكن الحصول على قيم التغير في الأنتروبي ($\Delta S°$) من خلال تطبيق المعادلة الأتية :

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S$$

حيث:

$\Delta H°$: مقدار التغير في أنتالبي التفاعل وحدته (كيلوجول/مول).

$\Delta G°$: مقدار التغير في الطاقة الحرة للتفاعل وحدته (كيلوجول/مول).

ΔS: مقدار التغير في انتروبي التفاعل وحدته (جول/مول. كلفن).

R: الثابت العام للغازات ومقداره 8.314(جول/ مول. كلفن).

T: درجة الحرارة المطلقة وحدتها (كالفن).

K_d: معامل التوزيع للإمتزاز.

المراجع

[2] ع.نعيمة، م.سليمان، "علم البلورات والأشعة السينية "، دار الفكر العربي، مصر (2005)

[8] عموري مروة وصياد سهام دراسة إدمصاص صبغة أزرق الميثلين باستعمال مخلفات نخيل التمر، مذكرة ماستر الوادي جامعة حمه الأخضر، 2018، ص 7،1، 15، 16.

[1] " A. A. Bunaciu et al،" X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications Critical Reviews in Analytical Chemistry، Vol 45، p 289–299,2015 .

[3] Bentahar Y. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines

Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse : Côte d'Azur, 2016

[4]Dr. M. SAHLI، Synthèse، elaboration et caracterisation des nano composites à base de magnesium pour le stockage solide d'hydrogéne universite costantine 2015.

[5] Reguardati S et William B, Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques, MUSEUM NATIONAL D'HISTORIRE NATURELLE, 2012.

[6] M. Rafatullah، O.Sulaiman، R. Hashim، A. Ahmad, Journal of Hazardous Materials, 2010, 177, p 70-80. [43] H. Singh, G. Chauhan, A.K. Jain, S.K. Sharma, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5, p 122-135

[7] . H. Singh، G. Chauhan، A.K. Jain، SK Sharma، Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017 5، p 122-135

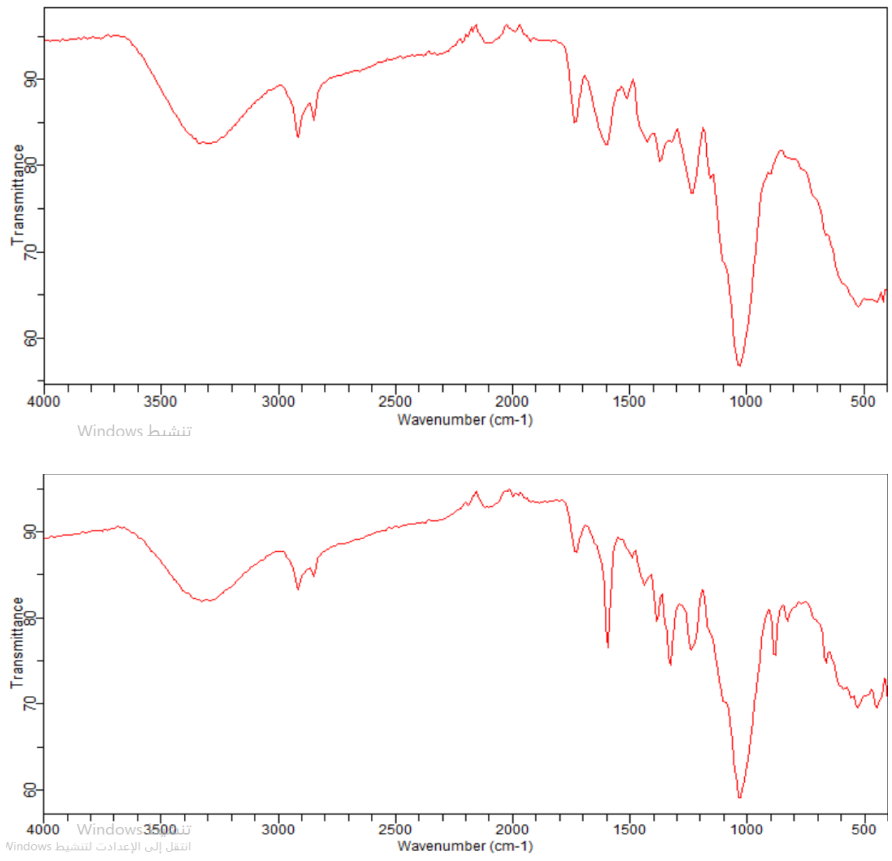
الفصل الرابع
النتائج والمناقشات

نتعرض في هذا الفصل لدراسة مدى قدرة مخلفات النخيل (العرجون) لمنطقة حاسي خليفة بولاية الوادي على إمتزاز الملوثات العضوية من المحاليل المائية حيث تم إختيارصبغة أزرق الميثيلين كنموذج عن الملوثات العضوية.

تم تحديد الخواص الفيزيوكيميائية والمعدنية لمخلفات النخيل (العرجون) لمختلف التحاليل كالمطيافية تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية وغيرها. تتم دراسة الشروط التجريبية التي تؤثر في مردود إزالة الصبغة والعمل على تحسينها للحصول على أعلى مردود إزالة. نختتم هذا الفصل بدراسة النماذج متساوية الحرارة، النماذج الحركية وكذا الدراسة الديناميكية الحراري.

1-دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية:

1-1 الاشعة تحت الحمراءFTIR :

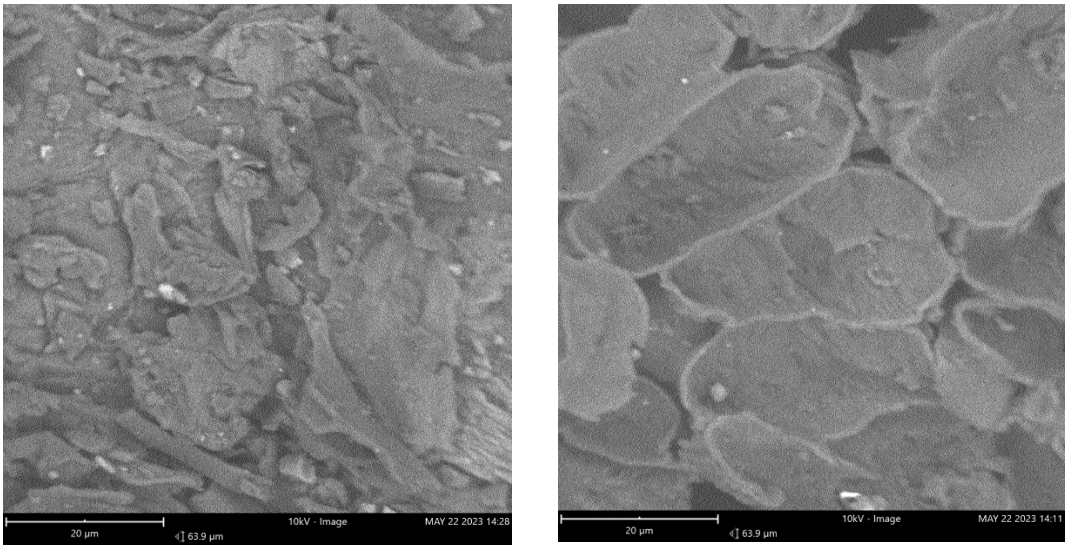


الشكل 01: طيف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه لعينة ARj

يُظهر الشكل (01) النطاقات المميزة لمخلفات النخيل، حيث يتم تعيين نطاق الإمتزاز عند 1429 سم 1 للمنطقة البلورية بينما نطاق الإمتزازعند 893 سم 1-للمنطقة غير المتبلورة. [2. 1]

يمثل النطاق عند 708 سم 1-الكميات النسبية لشكل البلورات I الميزات عند 3329.98 و 2890.29 سم هي اهتزازات التمدد O – H و C – H ، على التوالي. شريط عريض يرتكز على وضع الماء 1644 سم 1-. النطاق عند 1025.94 سم 1-يُعزى إلى انحناء OH يمكن تخصيصه لأنماط اقتران اهتزازات C-O و C-C [3.4.5]

2-1 تقنية المسح بالمجهر الإلكتروني SEM-EDX:



(ب) **(أ)**

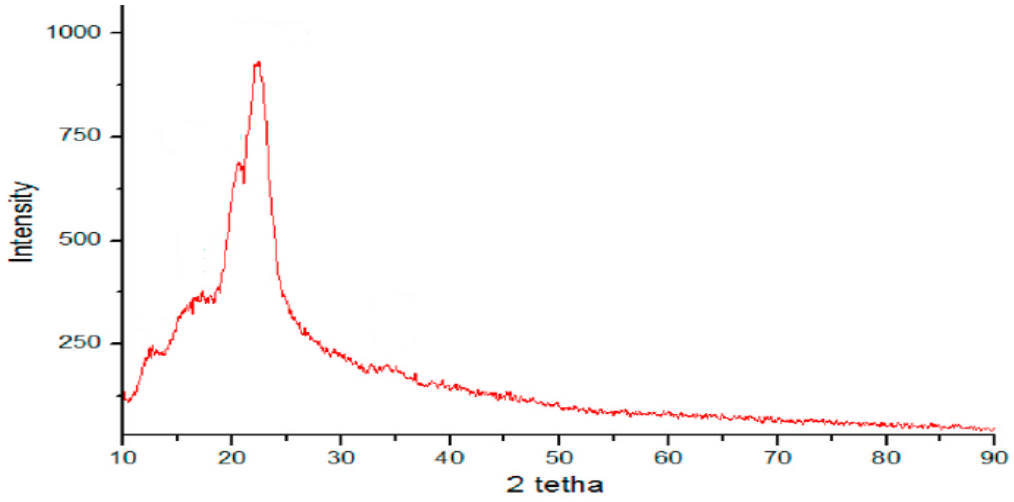
صورة01: صور المسح الإلكتروني لمخلفات النخيل أ-قبل الإمتزاز، ب-بعد الإمتزاز.

يمكن اكتشاف التحولات في مواقع قمم الأشعة تحت الحمراء، مما قد يوفر دليلًا على أن المجموعات الوظيفية الحمضية مسؤولة عن التقاط جزيئات الصبغة الكاتيونية ازرق الميثيلين. تم استكشاف التشكل السطحي لل ARj قبل وبعد امتصاص MB على سطحه باستخدام SEM.

كما هو موضح في الصورة (01) (أ)، يحتوي ال ARj على سطح غير منتظم ومتموج مع العديد من المسام والشقوق ويمكن اعتباره غير متجانسة. فضل الهيكل المسامي والخشن لـ مخلفات النخيل

(العرجون) إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين. من ناحية أخرى، بعد امتصاص MB، أصبح سطح مخلفات النخيل (العرجون) أكثر إحكاما بمسامية مخففة، كما هو موضح في الشكل (01) (ب).

3-1 حيود الأشعة السينية XRD:



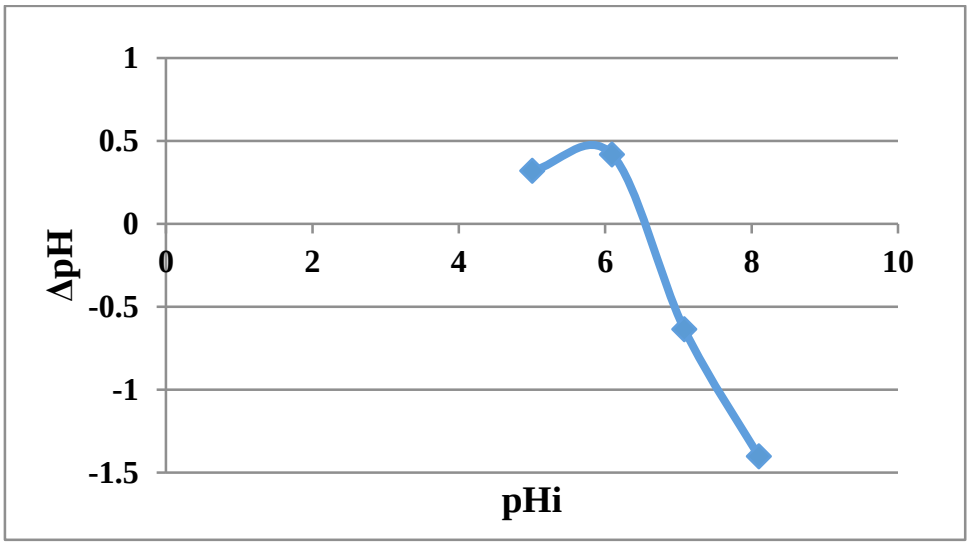
الشكل 02: حيود الأشعة تحت السينية لARj

يوضح نمط XRD (الشكل 02) للمادة المازة أن القمم في حوالي 12.64 و16.84 و22.51و34.33 تتوافق مع السليلوز I والمستويات البلورية 11 0 و110 و200 و004 على التوالي. بينما تمثل القمة عند 20.65 درجة مئوية المستوى (020) للسليلوز الثاني. يرجع وجود السليلوز Iβ في الغالب في الصيغة المدروسة إلى مصدره الطبيعي. تم تقدير مؤشر التبلور باستخدام معادلة سيغال لحوالي 2.34٪. [6.7.8]

يوضح الشكل 02 النطاقات المميزة ل ARj، حيث يمثل الشريط عند 708 سم مكعب المقادير النسبية للشكل البلوري I، الميزات عند 3329.98 و 2890.29 سم 1 هي اهتزازات التمدد O – H و C – H ، على التوالي. يُعزى النطاق العريض المتمركز عند 1644 سم 1 إلى طريقة الانحناء OH للماء. يمكن تخصيص النطاق عند 1025.94 سم -1 لأنماط اقتران اهتزازات C-O و C-C، توضح هذه النتائج التي تم الحصول عليها من حيود الأشعة السينية من خلال النظر في التركيب الكيميائي لكل من صيغ السليلوز. [.9.10.11]

4-1 الرقم الهيدروجيني الصفري PHz:

تم قياس الرقم الهيدروجيني عند نقطة الصفر شحنة PHz للمادة المازة (النتائج ممثلة في الشكل 03)



الشكل 03 منحنى الشحنة العنصرية لسطح المادة المازة

يوضح أن PHz لـمخلفات النخيل (العرجون) كان عند درجة الحموضة 5.87 مما يعكس حموضة هذا الأخير، بالاتفاق مع نتائج الأشعة تحت الحمراء المذكورة أعلاه (الشكل 1) أن الأحماض الكربوكسيلية موجودة بكثرة داخل مخلفات النخيل (العرجون).

يُفضل إمتزاز الأنيونات عند درجة حموضة المحلول أقل من قيمة PHz حيث أن سطح مخلفات النخيل (العرجون) مشحون بشكل إيجابي بسبب البروتون بينما في المحلول أعلى من قيمة PHz يصبح سطح مخلفات النخيل (العرجون)مشحونًا سالبًا وبالتالي، يفضل امتصاص الكاتيونات. في هذا الصدد، من المتوقع أن يكون إمتزاز أزرق الميثيلين الكاتيوني بواسطة مخلفات النخيل (العرجون) مناسبًا عند الأس الهيدروجيني للحل فوق 5.87 بسبب التفاعلات الكهروستاتيكية. لوحظ التشكل السطحي لـمخلفات النخيل (العرجون) قبل وبعد إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين بناءً على صور SEM المقدمة.

2– النمذجة الرياضية لأزرق الميثيلين:

2-1 التحليل الإحصائي Statistical analysis:

الجدول01 :النموذج التربيعي ANOVA [12.13]

المصدر	مجموع المربعات.	df	متوسط التربيع	قيمة F	قيمةP	
نموذج	4623.18	9	513.69	646.60	< 0.0001	مقبول
A-m	4459.93	1	4459.93	5613.88	< 0.0001	
B-t	28.58	1	28.58	35.97	0.0005	
C-pH	93.64	1	93.64	117.87	< 0.0001	
AB	18.66	1	18.66	23.49	0.0019	
AC	0.0030	1	0.0030	0.0038	0.9525	
BC	0.9409	1	0.9409	1.18	0.3125	
A^2	0.1308	1	0.1308	0.1646	0.6970	
B^2	21.34	1	21.34	26.86	0.0013	
C^2	0.2553	1	0.2553	0.3214	0.5885	
المتبقية	5.56	7	0.7944			
نقص الملائمة	5.56	3	1.85			
Pure Error	0.0000	4	0.0000			
إجمالي	4628.74	16				

تشير قيمة النموذج F 646.60 يعني أن النموذج مهم. هناك فرصة بنسبة 0.01% فقط لحدوث قيمة فيشر بهذا الحجم بسبب الضوضاء. تشير قيمة الإحتمالية أقل من 0.0500 إلى أن شروط النموذج مهمة.

الجدول 02: التناسب الإحصائي

Std. Dev.	**0.8913**	R^2	**0.9988**
Mean	42.41	Adjusted R^2	0.9973
C.V. %	2.10	Predicted R^2	0.9808

83.7010	Adeq Precision			

يتوافق معامل الانحدار المتوقع 0.9808 بشكل معقول ومعامل الانحدار المعدل 0.9973 حيث أن الفرق بينهما أقل من 0.2.

يقيس Adeq Precision الإشارة إلى نسبة الضوضاء. من المستحسن أن تكون النسبة أكبر من 4. تشير النسبة 83.701 إلى إشارة مناسبة. يمكن استخدام هذا النموذج للتنقل في مساحة التصميم.

2-2 المعادلات الرياضية:

- حسب برنامج Design-Expert12المستعمل في تصميم التجارب، فقد تم الربط بين المقدار التجريبي المقاس qeوالمتغيرات المستقلة بمعادلة رياضية كما يلي:

المعادلة النهائية من حيث العوامل المشفرة

$$R=+2.16*AB-0.0275*AC+0.4850*BC-0.1763*\ A^2\ +2.25*\ B^2-0.2462*\ C^2$$

يمكن استخدام المعادلة من حيث العوامل المشفرة لعمل تنبؤات حول الاستجابة لمستويات معينة من كل عامل. بشكل افتراضي، يتم ترميز المستويات العالية من العوامل كـ +1 والمستويات المنخفضة يتم ترميزها كـ -1. المعادلة المشفرة مفيدة في تحديد التأثير النسبي للعوامل من خلال مقارنة معاملات العوامل.

المعادلة النهائية من حيث العوامل الفعلية

$$R=+0.000720\times m\times t-0.000229\times m\times pH+0.002156\times t\times pH-0.000110\times m^2+0.000400\times t^2-0.027361\times pH^2$$

يمكن استخدام المعادلة من حيث العوامل الفعلية لعمل تنبؤات حول الاستجابة لمستويات معينة من كل عامل. هنا، يجب تحديد المستويات في الوحدات الأصلية لكل عامل. لا ينبغي استخدام هذه المعادلة لتحديد التأثير النسبي لكل عامل لأن المعاملات يتم تحجيمها لاستيعاب وحدات كل عامل ولا يكون التقاطع في مركز مساحة التصميم.

3-تجارب الإمتزاز

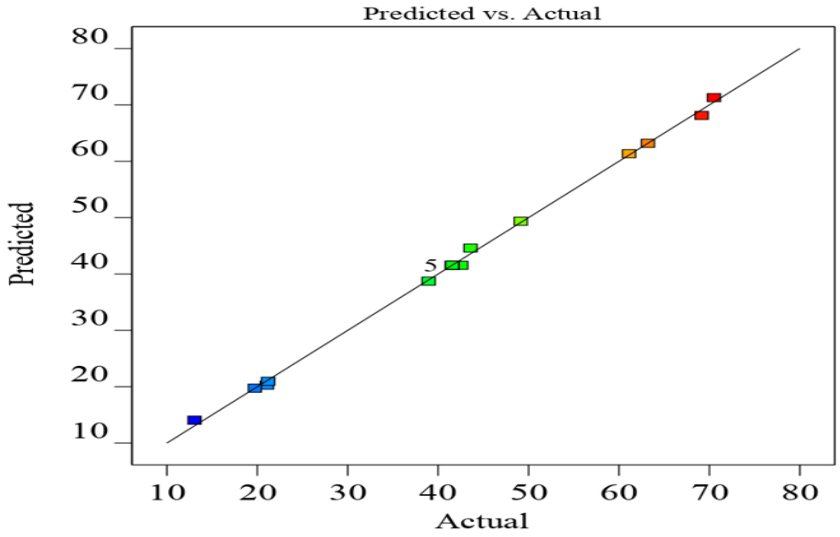
دراسة قابلية استخدام مخلفات النخيل كمواد ماصة بيولوجية في إزالة الملوثات العضوية في الماء

الجدول 03: القيم التجريبية والقيم المتوقعة للكمية الممتزة

Run	M	T	pH	R_{exp}	R_{pr}	SE Mean
	mg	min		%	%	
1	100	30	7	63.2	63.19	0.77
2	20	30	7	21.07	20.28	0.77
3	60	180	10	49.13	49.35	0.77
4	60	105	7	41.55	41.55	0.39
5	100	105	10	69.14	68.13	0.77
6	60	30	4	38.95	38.73	0.77
7	60	105	7	41.55	41.55	0.39
8	60	105	7	41.55	41.55	0.39
9	20	105	10	21.2	20.96	0.77
10	100	105	4	61.11	61.34	0.77
11	60	105	7	41.55	41.55	0.39
12	60	105	7	41.55	41.55	0.39
13	60	30	10	43.58	44.60	0.77
14	60	180	4	42.56	41.54	0.77
15	20	105	4	13.06	14.07	0.77
16	20	180	7	19.73	19.74	0.77
17	100	180	7	70.5	71.29	0.77

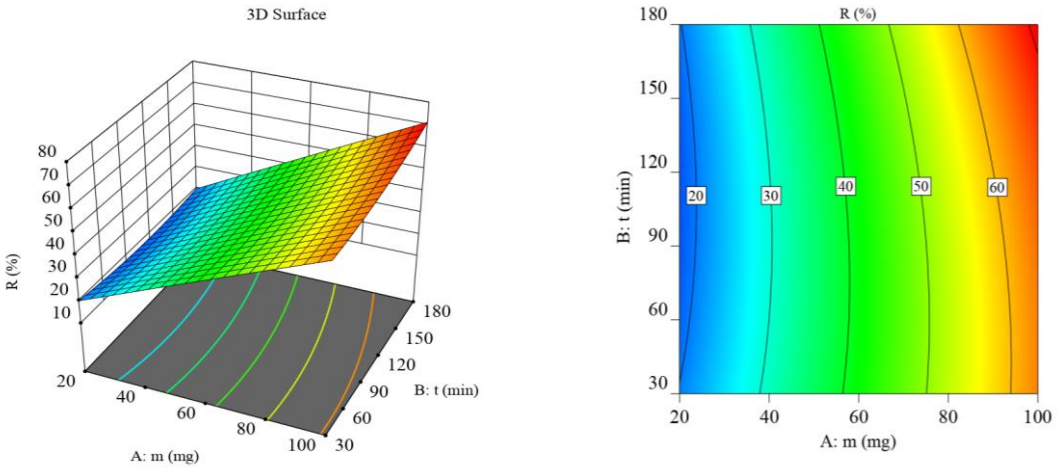
يمكن استخدام المعادلة من حيث العوامل الفعلية لعمل تنبؤات حول الاستجابة لمستويات معينة من كل عامل. هنا، يجب تحديد المستويات في الوحدات الأصلية لكل عامل. لا ينبغي استخدام هذه المعادلة لتحديد التأثير النسبي لكل عامل لأن المعاملات يتم تحجيمها لاستيعاب وحدات كل عامل ولا يكون التقاطع في مركز مساحة التصميم.

يظهر الجدول (03) أن القيم التجريبية تتوافق جيدا والقيم المتوقعة من طرف النموذج الرياضي حيث يتضح أن أغلب النقاط تنتمي إلى الخط المنصف الذي يتميز بخاصية تساوي قيم الفواضل والتراتيب وهو ما يتطابق مع قيم معامل الانحدار المتوقعة والمعدلة المتحصل عليها سابقا. موضحة في الشكل اللاحق :



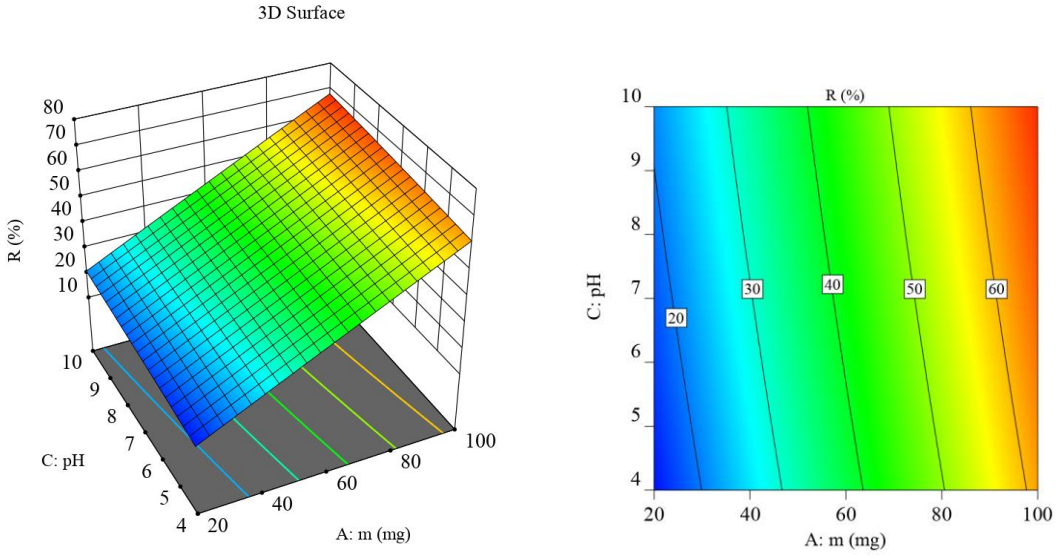
الشكل 04 :منحنى القيم المتوقعة والتجريبية للكمية الممتزة qe

يظهر الشكل (05) تغير ثلاثي الأبعاد لمردود إزالة أزرق الميثلين بدلالة كتلة المادة المازة وزمن الإمتزاز. يظهر من خلال المنحنى أن الكتلة لها تأثير واضح مهما كان زمن الاتصال حيث تتغير قيم %المردود من 13.06 إلى 70.5 . يمكن تأكيد هذا التغير من خلال الرجوع لمعاملات المتغيرات في العبارة الرياضية المشفرة حيث يظهر للكتلة معاملا موجبا أكبر من معامل الزمن وهما 23.61 و1.89 للكتلة والزمن على الترتيب.



الشكل 05: يمثل التغير لمقدار الكمية الممتزة بدلالة الزمن

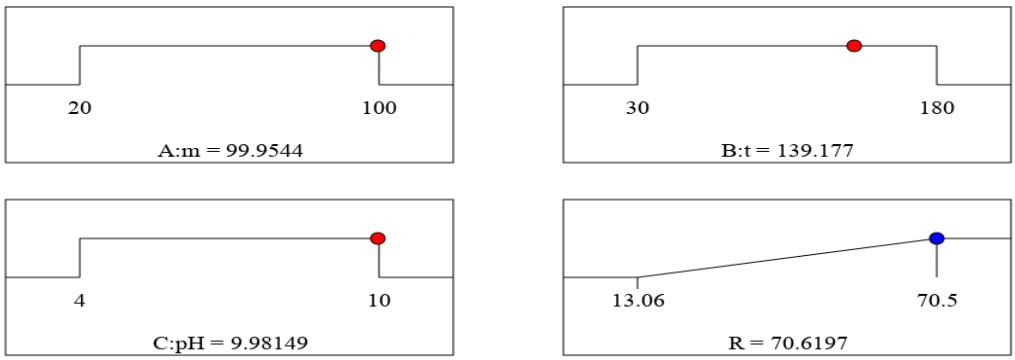
يظهر الشكل (06) تغير ثلاثي الأبعاد لمردود إزالة أزرق الميثلين بدلالة كتلة المادة المازة ودرجة الحموضة. يظهر من خلال المنحنى أن الكتلة لها تأثير واضح مهما كانت درجة الحموضة حيث تتغير قيم المردود من 13.06 إلى 70.5%. يمكن تأكيد هذا التغير من خلال الرجوع لمعاملات المتغيرات في العبارة الرياضية المشفرة حيث يظهر للكتلة معاملا موجبا أكبر من معامل درجة الحموضة وهما 23.61 و3.42 للكتلة ودرجة الحموضة على الترتيب.



الشكل 06: يمثل التغير لمقدار الكمية الممتزة بدلالة درجة الحموضة

4-تجارب التأكيد

بعد اعتماد النموذج الرياضي لتجارب الإمتزاز، قام النموذج باقتراح تجربة التأكيد باستعمال الشروط التجريبية الممثلة في الشكل (07):



الشكل 07: منحنيات القيم المثلى المقترحة

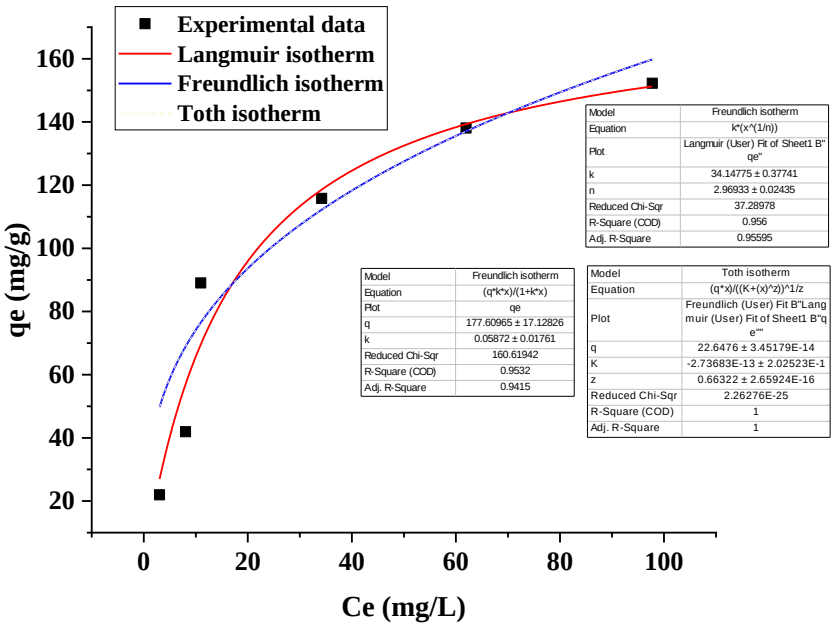
قمنا بإجراء التجربة المقترحة بثلاثة تكرارات ثم حساب القيمة التجريبية المتوسطة ومقارنتها مع القيمة المتوقعة 70.62%. النتائج مبينة في الجدول التالي:

تكرار 1	تكرار 2	تكرار 3	المردود المتوسط	المردود المتوقع	الخطأ الحسابي
%					
65.48	70.47	69.16	68.37	70.62	1.15

تبين من خلال الجدول أن المردود التجريبي المحسوب من التكرارات يتوافق والمردود المقترح من النموذج الرياضي باعتبار أن الخطأ الحسابي أقل من 5%.

5 -نماذج الإمتزاز:

5-1 دراسة إيزوثارمات الإمتزاز:



الشكل 08: متساوي درجة حرارة الإمتزاز للميغا بايت بواسطة ARj

(الكتلة = 100 مغ، درجة الحموضة = 10، درجة الحرارة = 40 درجة

سرعة التحريك = 100 ضربة وحجم المحلول = 1000 مل).

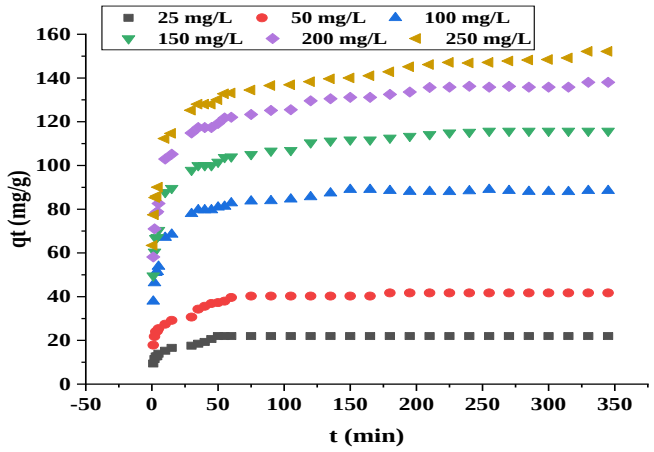
الجدول 04: نماذج متساوي الحرارة لإمتزاز صبغة أزرق الميثيلين بواسطة مخلفات النخيل (العرجون) عند درجة حرارة 40°

القيم	الثوابت	النموذج
177.61 0.058 0.94	q (mg/g) K (L /mg) R^2	لانجمير (Langmuir)
34.14 2.97 0.95	(L /mg) n R^2	فراندليش (Freundlich)

توث	q (mg/g)	22.64
(Toth)	K (L /mg)	2.73×10^{-13}
	Z	0.66
	R^2	1

من خلال الجدول أعلاه يمكن ملاحظة أن نمذجة متساوي الحرارة تتوافق ونموذج توث بمعامل انحدار يساوي 1، والذي يدعم نموذج فراندليش. ثم تتوافق ونموذجي فراندليش ولانجمير بمعاملي انحدار 0.95 و0.94 على الترتيب مما يدل على أن الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي يحدثان على حد سواء.

2-5 النمذجة الحركية



الشكل 09:تأثيرات التركيز الأولي للصبغة و وقت التلامس على الكمية الممتزة.

يبين الشكل (09) تغير الكمية الممتزة بدلالة تغير زمن الإمتزاز عند التراكيز 25 -250 ملغ/ل. يتضح من خلال الشكل أن الكمية الممتزة تتزايد مع زمن الإمتزاز حتى تصل إلى قيمة عظمى أين تثبت عندها الكمية الممتزة والتي تسمى الكمية الممتزة العظمى عند زمن التوازن حيث تتشبع كل الكتلة المازة ولا يبقى للزمن أي تأثير. يمكن أيضا ملاحظة أن الكمية الممتزة العظمى تتناسب طردا مع التركيز الأولي للصبغة وذلك راجع إلى تجمع عدد أكبر من الصبغة على الجدار الخارجي للمادة المازة مما يفضل إمتزاز كمية أكبر من جزيئات أزرق الميثلين.

1-2-5 الدراسة الحركية من الرتبة شبه الأولى والثانية

يمثل الجدول (05) نتائج الدراسة الحركية للرتبة شبه الأولى والثانية لإمتزاز صبغة أزرق الميثلين

على عرجون النخلة.

من خلال قيم معامل الانحدار يمكن الاستنتاج أن الإمتزاز يتبع غالبا الرتبة شبه الثانية بمعاملات انحدار مرتفعة مقارنة بمعاملات انحدار الحركية من الرتبة شبه الأولى. يمكن أيضا ملاحظة أن نموذج لانجمير تنبأ بكتلة عظمى قدرها 177 ملغ/غ والتي تقارب النتيجة التجريبية 158 ملغ/غ.

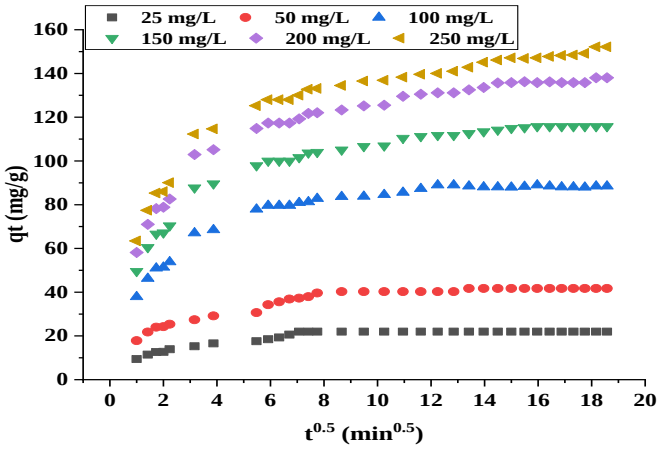
الجدول 05 :نتائج الدراسة الحركية شبه الرتبة الأولى والثانية

	الرتبة شبه الثانية				الرتبة شبه الأولى			
C0	qexp	Qe	K1	R^2	Q	K_1	K_2	R^2
(mg/L)	(mg/g)	(mg/g)	(1/min)		(mg/g)	(1/min)	(g/mg min)	
25	21.95	21.20	0.26	0.76	21.20	0.26	0.0018	0.90
50	53.26	50.02	0.27	0.68	50.02	0.27	0.007	0.86
100	75.41	72.07	0.27	0.80	72.07	0.27	0.005	0.94
150	105	89.36	0.29	0.77	89.36	0.29	0.004	0.91
200	124.37	114.95	0.28	0.76	114.95	0.28	0.003	0.91
250	151.03	128.56	21.30	$4.51*10^{-10}$	128.56	21.30	0.003	0.91

2-2-5 نموذج الإنتشار داخل الجسيمات

يمثل الشكل (10) تغيرات الكمية الممتزة بدلالة الزمن $t^{0.5}$ وهو المنحنى الذي يعبر عن آلية الانتشار الداخلي لجزيئات أزرق الميثلين على المادة المازة. يمكن ملاحظة نفس نمط التغيرات كما هو ملاحظ في الدالة

الحركية غير أن هذه الدراسة تبين عدد مراحل الإمتزازالتي يقوم بها أزرق الميثلين داخل المادة المازة. يمكن ملاحظة أن عملية الانتشار تحدث وفق مرحلتين أساسيتين: مرحلة الانتشار الخارجي وهي انتقال جزئيات أزرق الميثلين من المحلول إلى السطح الخارجي للمادة المازة ومرحلة الانتشار الداخلي وهي انتقال المادة الممتزة من السطح الخارجي إلى تجاويف ومسامات المادة المازة. يمكن القول أن المرحلة الثانية هي المرحلة البطيئة وبالتالي فهي المرحلة التي تتحكم في كل عملية الإمتزاز.



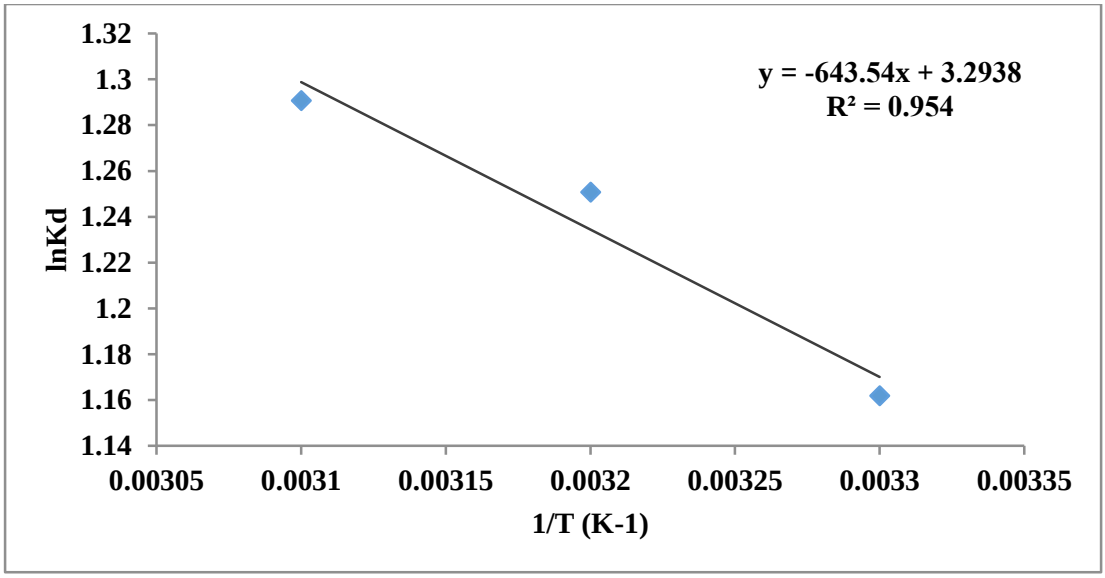
الشكل 10: تغيرات الكمية الممتزة بدلالة الزمن $t^{0.5}$

الجدول 06: قيم عوامل نموذج الانتشار داخل الجسيمات

C_0	C	K	R^2
25	14.30	0.54	0.64
50	32.43	1.41	0.76
100	48.81	1.82	0.69
150	65.85	2.59	0.76
200	76.46	3.07	0.77
250	91.66	3.67	0.77

6-النمذجة الترموديناميكية

تم إشتقاق الدوال الديناميكية الحرارية لإمتزاز MB على ARj من البيانات التجريبية التي تم الحصول عليها عند 0.0031 و0.0032 و0.00325 كلفن لإستنتاج الطبيعة والجدوى الديناميكية الحرارية لعملية الإمتزاز. يتم حساب التغير القياسي في الطاقة الحرة (**ΔG °**) وتغير المحتوى الحراري (**ΔH°**) وتغير الأنتروبي (**ΔS °**) المتعلق بعمليات الإمتزاز وتلخيصها في الجدول التالي:



الشكل 11: منحنى Inkdمقابل T/1 لحساب العوامل الديناميكية لإمتزاز MBعلى ARj

جدول 07: العوامل الترموديناميكية الحرارية للإمتزاز ال MB على ARj

ΔH	ΔS	ΔG	
كيلو جول /مول	كيلو جول /مول .كلفن= L	كيلو جول /مول	
5.35	0.027	303.03	-2.83كلفن
		312.5	-3.08كلفن
		322.58	-3.35كلفن

تم حساب قيم الأنتالبي والأنتروبي من المعادلة الخطية لمنحنى رسم لوغاريتم معامل التوزيع بدلالة مقلوب درجة الحرارة كما في الشكل (11) القيم الحسابية مدرجة في الجدول (07) مع زيادة درجة حرارة الإمتزاز، زادت قيم Kd أيضا، مما يشير إلى أن سعة إمتزازMB من ARj زات مع ارتفاع درجة الحرارة وهذا يشير إلى أن عملية الإمتزازكانت بطبيعتها ماصة للحرارة دعت قيم (° ΔG) السلبية إلى أن عملية الإمتزازكانت تلقائية أكثر ملائمة عند درجة حرارة منخفضة. أكدت القيمة الموجبة للأنتالبي (0.027كيلو جول / مول. كلفن) الطبيعة الماصة للحرارة لعملية الإمتزاز وأظهرت القيمة الموجبة للأنتروبي (5.35 كيلوجول /مول) زيادة عشوائية في السطح بين المحلول والكتلة الحيوية. في هذا العمل تم الحصول على قيمة (°ΔH) لتكون 5.35 كيلوجول /مول مما يؤكد أن القوى الفيزيائية هي المتحكمة في MB على ARj .

خاتمة عامة

تلوث المياه بالملوثات الكيميائية الصناعية كالأصباغ يسبب مشاكل خطيرة على جميع الكائنات الحية، وذلك لأن هذا النوع من التلوث يعتبر الأخطر، وقد برز كنتيجة طبيعية للتقدم الصناعي الهائل، وخاصة في مجال الصناعات الكيميائية، حيث تقوم المنشآت الصناعية وخاصة النسيجية منها بصرف مخلفاتها دون معالجة في المجاري المائية وبالتالي فهي تمثل خطرا محتملا للتراكم البيولوجي، وذلك لاحتوائها على مركبات كيميائية سامة، ومما يزيدها خطورة أن أغلبها شديد الثبات ولها تأثيرات طويلة الأمد، لذلك يفضل التخلص من هذه الأصباغ قبل دفعها للبيئة.

النخلة شجرة ذات أهمية إقتصادية وبيئية في المجتمع الجزائري، فهي تتواجد بكثرة خصوصا في المناطق الصحراوية، وتخلف سنويا كميات معتبرة من المواد النفايات الصلبة، تعتبر مخلفات النخيل (العرجون) واحدة من البقايا الطبيعية وهي جزء من مجموعة المنتجات اللجنوسيليلوزية زهيدة الثمن والمتوفرة بكثرة.

قبل دراسة إمكانية القضاء على اللون تدرس خصائص العرجون مثل حساب الكتلة الحجمية الظاهرية، درجة الحموضة pH (نسبة الرطوبة، كما يتم تشخيصها بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء و المجهر الماسح الإلكتروني لدراسة إمتزاز MB على ARj يتم التطرق للعوامل المؤثرة على الإمتزاز مثل التركيز الإبتدائي للصبغة، درجة الحرارة زمن التلامس درجة الحموضة، كتلة المادة و سرعة الرج) ويتم قياس الامتصاصية بجهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، كما تجرى نمذجة لمتابعة عملية إمتزاز أزرق الميثيلين لنماذج رياضية مختلفة مثل: لانجمير فراندليش و توث نموذج شبه الرتبة الأولى، نموذج شبه الرتبة الثانية، نموذج الإنتشار داخل الجسيمات وأخيرا الدراسة الترموديناميكية.

أظهرت النتائج كفاءة عالية للإمتزاز وذلك من خلال قيمة المردود الإزالة ازرق الميثيلين المقدرة بـ 74.1183 في القيم المثلي في درجة حموضة10و الزمن 180دقيقة والكتلة 100mg

بعض التوصيات والآفاق المستقبلية:

- دراسة أنواع أخرى من المخلفات ذات المنشأ الطبيعي والتي لها القدرة على إزالة ملوثات أخرى عضوية وغير عضوية من المياه.

- إزالة الملوثات الكيميائية المختلفة كالأصباغ والعناصر الثقيلة من المياه قبل طرحها في الأنهار أو البحار أو المحيطات، مما يساعد في الحصول على بيئة نظيفة.

- استخدام سطوح مازة ذات قدرة عالية غير مكلفة إقتصاديا.

•الاهتمام بالجانب الإقتصـــادي في الأبحاث من خلال إســتعمال التصـــاميم التجريبية بدل إجراء التجارب بطريقة كلاسيكية.

وفي الأخير ما يســعنا ســوى أن نقول أن تثمين مخلفات النخيل واســتغلالها في مجال البحث العلمي كونه مورد طبيعي متوفر ونتائجه جيدة في إزالة الملوثات، لذا نوصـي بإجراء المزيد من الدراسـات حول استخدام مخلفات النخيل وخصوصا العرجون، والتي يمكن الحصول عليها بتكاليف منخفضة ودمجها في ميدان الصناعات والمجالات الأخرى.

المراجع

[1]O'Connor, R.T., DuPr´e, E.F, Mitcham, D., 1958. Applications of Infrared absorption spectroscopy to investigations of cotton and modified cottons: part I: physical and crystalline modifications and oxidation. Text. Res. J. 28 (5), 382–392. https://doi. Org/10.1177/004051755802800503

[2]Liu, Y., Thibodeaux, D., Gamble, G., 2011. Development of Fourier transform infrared spectroscopy in direct, non-destructive, and rapid determination of cotton fiber maturity. Textil. Res. J. 81 (15), 1559–1567. https://doi.org/10.1177/0040517511410107

[3]Liu, Y., Thibodeaux, D., Gamble, G., Bauer, P., VanDerveer, D., 2012b. Comparative investigation of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) in the determination of cotton fiber crystallinity. Appl. Spectrosc. 66 (8), 983–986. https://doi.org/10.1366/12-06611

[4]Abidi, N., Cabrales, L., Hequet, E., 2010. Fourier transform Infrared spectroscopic approach to the study of the secondary cell wall development in cotton fiber. Cellulose 17 (2), 309–320. https://doi.org/10.1007/s10570-009-9366-1

[5]Liu, Y., Thibodeaux, D., Gamble, G., 2012a. Characterization of attenuated total reflection infrared spectral intensity variations of immature and mature cotton fibers by two-dimensional correlation analysis. Appl. Spectrosc. 66 (2), 198–207. https:// doi.org/10.1366/11-06440

[6]French, A.D., 2014. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. Cellulose 21 (2), 885–896. https://doi.org/10.1007/s10570-013-0030-4

[7]Yu, H., Yan, C., Lei, X., Qin, Z., Yao, J., 2014. Novel approach to extract thermally stable cellulose nanospheres with high yield. Mater. Lett. 131, 12–15. https://doi.org/ 10.1016/j.matlet.2014.05.159

[8]Attalla, R.H., Vanderhart, D.L., 1984. Native cellulose: a composite of two distinct crystalline forms. Science 223 (4633), 283–285. https://doi.org/10.1126/science.223.4633.283

[9]Kolpak, F.J., Blackwell, J., 1976. Determination of the structure of cellulose II. Macromolecules 9 (2), 273–278. https://doi.org/10.1021/ma60050a019

[10]Nam, S., French, A.D., Condon, B.D., Concha, M., 2016. Segal crystallinity Index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose

Iβ and cellulose II. Carbohydr. Polym. 135, 1–9.
https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.035

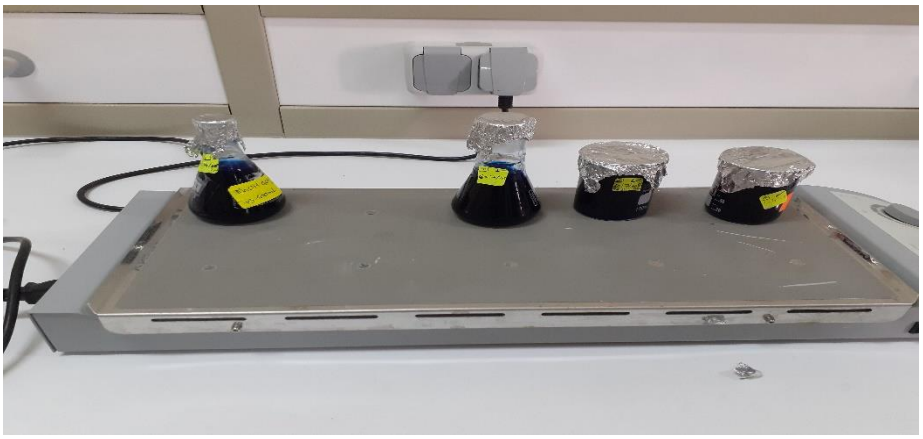
[11]Ioelovich, M.Y., Veveris, G.P., 1987. Determination of cellulose crystallinity by X-ray diffraction method. J. Wood Chem. 5, 72–80

[12]I. Normah and N. A. Nor Aryan Nabila, Sci. Lett., 13(1), 42 (2019)

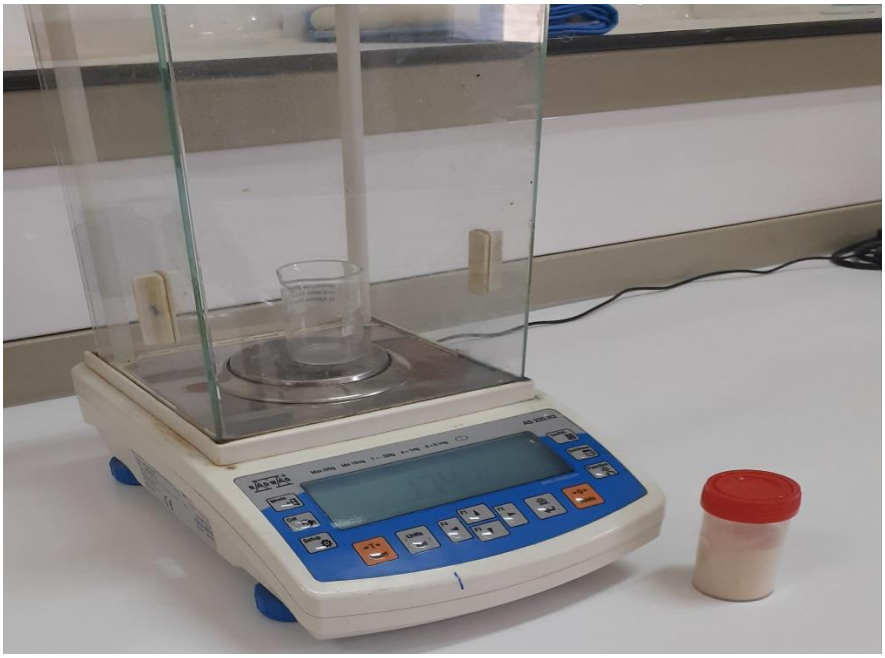
[13]V.K. Gupta, S. Agarwal, M. Asif, A. Fakhri and N. Sadeghi, J. Colloid Interface Sci., 497, 193 (2017)

ملاحق

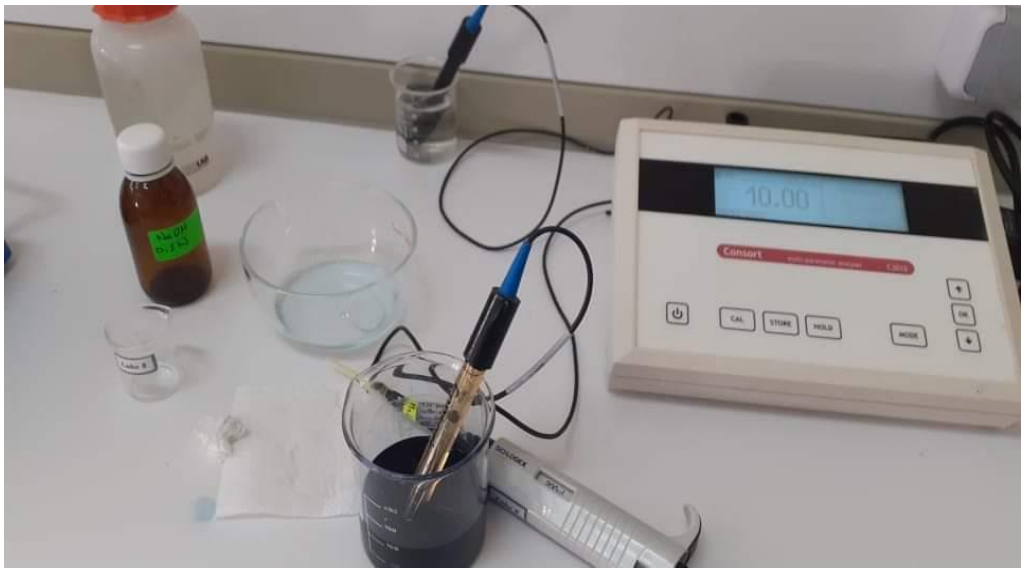
الصورة 01 جهاز الطرد المركزي



الصورة02 جهاز الرج المغناطيسي



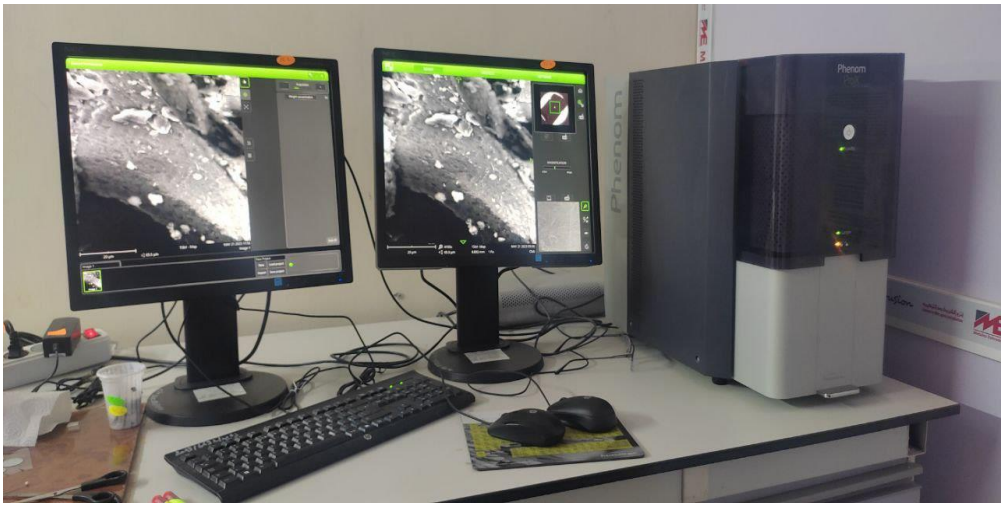
الصورة 03 ميزان حساس إلكتروني



الصورة 04 جهار قياس درجة الحموضة

الصورة 05 جهاز المطيافية تحت الأشعة فوق البنفسجية

الصورة 06 جهاز قياس الأشعة تحت الحمراء



الصورة 07 مجهر إلكتروني SEM-EDX

الصورة 08 جهاز حيود الأشعة تحت السينية XDR