رقم الترتيب : .....

رقم التسلسلي : .....

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمّه لخضر الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء

تخصص : كيمياء عضوية

من إعداد الطالبتين :

راضية اللاحق – خديجة طريلي

تحت عنوان :

دراسة إمكانية استعمال جميع مخلفات النخلة كمواد مازة لمعالجة المياه الملوثة بملوثات عضوية بطريقة الإمتزاز

نوقشت يوم : ... /06/ 2023 أمام اللجنة المكونة من :

محمد عادل مصباحي	أستاذ مساعد قسم "أ" جامعة الشهيد حمّه لخضر –الوادي	رئيسا
أحمد محلّو	أستاذ محاضر قسم "أ" جامعة الشهيد حمّه لخضر-الوادي	مناقشا
العربي حدّاد	أستاذ محاضر قسم "أ" جامعة الشهيد حمّه لخضر –الوادي	مؤطرا

السنة الجامعية : 2023/2022

بسم الله الرحمن الرحيم

الملخص

الهدف من هذه المذكرة هو دراسة إمكانية استخدام مخلفات النخيل (غلافة الأزهار) كمادة مازة منخفضة التكلفة لإمتزاز أزرق الميثيلين (Methylene Blue) من المحاليل المائية. تمت دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للمادة المازة باستعمال كل من XRD، FTIR و SEM/EDX. تمت أيضا دراسة العوامل المؤثرة على مردود الإمتزاز و هي كالتالي : كتلة المادة المازة (50-150 ملغ)، درجة حموضة الوسط (4-10) و كذا زمن التلامس (15-105 دقيقة) لتحديد الشروط المثلى للإمتزاز. باستعمال نمذجة استجابة الأسطح BBD تم التوصل إلى مردود 96.31%عند الشروط : كتلة الغلافة 116.667 ملغ ، درجة حموضة الوسط 7.4 و زمن تلامس قدره 30 دقيقة. أوضحت نتائج نمذجة متساوي الحرارة أن نموذج توث كان أكثر ملائمة بمعامل إنحدار قدره $R^2=1$ كما بلغت الكمية الممتزة العظمى 174.62 ملغ/غ وفق نموذج لونجمير ، أما النمذجة الحركية فهي تتبع نموذج الرتبة لشبه الثانية بمعامل انحدار يساوي 0.94. بينت الدراسة الحرارية أن الامتزاز كان تلقائيا ناشرا للحرارة باعتبار قيمة الأنتالبي السالبة.

كما تطرقنا إلى دراسة الإمتزاز العكسي الذي يهدف إلى إعادة إستغلال الغلافة عدة مرات في إزالة صبغة أزرق الميثلين، حيث درسنا العوامل المؤثرة من حجم عامل الفصل NaOH (10-100 مل) ، زمن الإنتشار (1- 6 ساعات) وسرعة الرج (50- 450 دورة/د) لتحديد الشروط المثلى لأعلى مردود إزالة لصبغة من الغلافة. تم التوصل إلى القيم المثلى التي أعطت أحسن مردود إزالة 46.88% بإستعمال أحسن كتلة للغلافة التي تحوي على صبغة MB قدرها 105 ملغ، في زمن 6 ساعات، وبسرعة رج 437.6 دورة/د، وحجم 10.66مل.

ومن خلال نتائج الإنبات التي تهدف إلى معرفة إمكانية إستعمال الماء المعالج لأغراض السقي ، حيث تمت دراسة تأثير المياه المعالجة إنبات ونمو بادرات القمح الصلب صنف VITRON ، عبر أطباق بتري معقمة ، وتمت معاملتها بتركيزين من MB 5 ملغ/ل (المعالج)و 100 ملغ/ل (ملوث) مع المعالجة بالشاهد، وتم ذلك في ظروف الظلام ودرجة الحرارة 1±25°م. أظهرت نسبة الإنبات GP%، وطول ووزن البادرات عن سمية صبغة أزرق الميثيلين وإمكانية السقي بالماء المعالج وذلك بإستخدام تركيز ضعيف لأزرق الميثيلين.

الكلمات المفتاحية : الإمتزاز، الغلافة، أزرق الميثيلين، معالجة المياه، النمذجة الترموحركية ، الإنبات.

Abstract

The aim of this note is to study the possibility of using palm waste (flower pericarp) as a low-cost adsorbent for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions. The physicochemical properties of the adsorbent were studied using XRD, FTIR and SEM/EDX. The factors affecting the adsorption yield were also studied, and they are as follows: The mass of the adsorbent (50-150 mg), the pH of the medium (4-10) and the contact time (15-105 minutes) to determine the optimal conditions for adsorption. By using BBD surface response modeling, a yield of 96.31% was reached under the conditions: coating mass 116.667 mg, media pH 7.4 and contact time of 30 minutes. The results of the isothermal modeling showed that the Toth model was more suitable with a regression coefficient of R2=1, and the maximum adsorbent quantity was 174.62 mg/g according to the Longmire model, while the kinetic modeling follows the quasi-second order model with a regression coefficient of 0.94. The thermal study showed that adsorption was spontaneously exothermic given the negative enthalpy value.

We also dealt with the study of reverse adsorption, which aims to reuse the coating several times to remove the methylene blue dye, where we studied the factors affecting the volume of the NaOH separation agent (10-100 ml), the diffusion time (1-6 hours) and the shaking speed (50-450 cycle/d) to determine the optimal conditions for the highest dye removal yield from the epidermis. The optimal values that gave the best removal yield of 46.88% were reached by using the best mass of the coating containing MB dye of 105 mg, in a time of 6 hours, at a shaking speed of 437.6 rpm, and a volume of 10.66 ml.

And through the results of germination, which aims to find out the possibility of using treated water for irrigation purposes, where the effect of treated water was studied on the germination and growth of durum wheat seedlings of VITRON variety, through sterilized petri dishes, and they were treated with two concentrations of MB 5 mg / l (treated) and 100 mg / l (treated) l (contaminated) with control treatment, and this was done in dark conditions and the temperature was 1±25°C. Germination percentage GP%, length and weight of seedlings showed the toxicity of methylene blue dye and the possibility of watering with treated water using low concentration of methylene blue.

Keywords: adsorption, Palm blossom cover, methylene blue, water treatment, the reverse adsorption, thermokinetic modeling, germination.

الشكر والعرفان

قال الله تعالى : (وَالأَرْضَ وَضَعَهَا لِلأَنَامِ ﴿10﴾ فِيهَا فَاكِهَةٌ وَالنَّخْلُ ذَاتُ الأَكْمَامِ ﴿11﴾ وَالْحَبُّ ذُو الْعَصْفِ وَالرَّيْحَانُ ﴿12﴾) الآية 10-11-12 سورة الرحمن

الحمد لله الذي منحنا التوفيق والسداد ومنحنا الثبات واعاننا على إتمام هذا العمل .

نتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى الأستاذ المشرف حداد العربي على كل ما قدمه لنا من نصائح وتوجيهات ومعلومات قيمة حرصا منه على انجاز هذا البحث و اثراء موضوع مذكرتنا ، فله منا كل الشكر والتقدير .

كما نتقدم بجزيل الشكر إلى الأستاذين المحترمين عضوي لجنة المناقشة لقبولهما مناقشة هذه الرسالة لما سيقدمانه لنا من ملاحظات وتصحيحات قيمة تثري بحثنا .

كما لا ننسى الأستاذ عسيلة إسماعيل أستاذ محاضر بكلية العلوم الطبيعة والحياة على مساعدته في الجزء الإنبات فله منا كل الشكر والتقدير .

وفي الأخير نشكر كل الطاقم المخبري وطالب الدكتوراه بسرني ربيع وإلى كل من ساعدنا في انجاز هذا العمل سواء من قريب أو بعيد .

الاهداء

أهدي ثمرة جهدي المتواضع إلى من وهبوني الحياة والأمل ، والنشأة على شغف الاطلاع والمعرفة ، ومن علموني أن أرتقي سلم الحياة بحكمة وصبر ، براً ، وإحساناً ووفاءً لهما : والدي العزيز ، ووالدتي العزيزة .

إلى من وهبني الله نعمة وجودهم في حياتي إلى العقد المتين من كانوا عوناً لي في رحلة بحثي : إخواني وأخواتي .

وأخيرا إلى كل من ساعدني وكان له دور من قريب أو بعيد في إتمام هذه الدراسة وخاصتا ابنت عمي بلقيس بوصبع صالح التي كانت رافقتني طيلة مراحل إنجاز هذا البحث وتقديم يد العون لنا .

راضية اللاحق

الإهداء

﴿ وَفِي السَّمَاءِ رِزْقُكُمْ وَمَا تُوعَدُونَ ﴾ [الذاريات:22]

الحمد الله الذي رزقنا وسخر لنا هذا رحمت منه والحمد لله الذي رزقني لمن أهدي إليهم كلماتي هذه:

إلى من وضع المولى -سبحانه وتعالى- الجنة تحت قدميها، ووقّرها في كتابه العزيز (أمي الحبيبة).

إلى خالد الذكر، الذي وفاته المنيّة، وكان خير مثال لرب الأسرة، والذي لم يدخر يوم في توفير سبيل الخير والسعادة لي. (أبي المُوقّر).

إلى إخوتي.... سندي وعضدي ومشاطري أفراحي وأحزاني.

إلى خالتي رفيقة المشوار وجودك في حياتي يا خالتي تجعل حياتي مليئة بالدفء والحنية، وقلبك الطيب يشعرني بالأمان والطمأنينة.

إلى أقاربي أصدقائي ومعارفي الذين أُجلُّهم وأحترمهم.

خديجة طريلي

FREEPRINTABLE-INVITATION...PREVIO.COM

فهرس محتويات

ملخص	
Abstract	
الشكر وعرفان	
الإهداء	
فهرس المحتويات	**..... أ**
قائمة الأشكال	**.....ح**
قائمة الجداول	**.....ك**
قائمة الرموز	**.....م**
الإختصارات	**.....س**
مقدمة عامة	**.....1**

الجزء النظري

الفصل الأول: استخدام المواد الطبيعية في معالجة المياه.

المقدمة 3

1. استعمال الأنواع المختلفة من المازات في معالجة المياه الملوثة.....3

1.1. الأطيان المعدنية 3

1.1.1. معادن الطين 3

- الكاولينيت 4
- المونتوريلونيت 5

2.1.1. امتزاز المركبات العضوية على الطين الطبيعي.....6

3.1.1. امتزاز المركبات العضوية على الطين المعدل.....8

2.1. الكتلة الحيوية 10
1.2.1. مواد مازة حيوية تعتمد على البذور والحبوب..... 10
2.2.1. مواد مازة حيوية تعتمد على الفواكه والخضروات..... 12
3.2.1. مواد مازة حيوية تعتمد على الأعشاب وعلف الماشية..... 13
3.1. الكربون المنشط 13
1.3.1. الكربون المنشط بالأكسدة 13
- علاجات بيروكسيد الهيدروجين وحمض النيتريك..... 13
2.3.1. الكربون المنشط بالكبريت 14
3.3.1. الكربون المنشط بالنيتروجين 15
4.1. الطحالب 16
1.4.1. معالجة المياه بالإمتزاز 16
5.1. المخلفات الزراعية والنباتية 17
1.5.1. التعديل الحراري 19
2.5.1. دمج المخلفات الزراعية مع مواد أخرى لتصنيع المركبات (composites) 20
2. الدراسة الإحصائية 21
3. عرض دراسات سابقة 22
الخاتمة 23
مراجع الفصل الأول

الفصل الثاني: عموميات حول الإمتزاز وبيولوجيا النخلة.

الجزء الأول

1. تمهيد 25
2. تعريف الامتزاز 25
3. أنواع الإمتزاز 25

3-1- الإمتزاز الكيميائي 25
3-2- الإمتزاز الفيزيائي 26
4. المقارنة بين الإمتزاز الكيميائي والإمتزاز الفيزيائي 26
5. العوامل المؤثرة على ظاهرة الامتزاز 27
5-1- درجة الحرارة (Temperature) 27
5-2- درجة الحموضة pH 27
5-3- زمن الاتزان (equilibrium time) 28
5-4- سرعة الرج 28
5-5- المساحة السطحية لسطح الماز 28
5-6- تركيز المادة الممتزة 28
6. آلية الإمتزاز 28
6-1- قوى فاندرفالس 28
6-2- قوى كولوم 28
6-3- الروابط الهيدروجينية 29
7. ايزوتارم الإمتزاز 29
7-1- نموذج فريندلتش 29
7-2- نموذج لونجمير 30
7-3- إيزوتارم توث 31
8. حركية الإمتزاز 32
8-1- نموذج حركية الرتبة الشبه الأولى 32
8-2- نموذج حركية الرتبة الشبه الثانية 32
8-3- نموذج الإنتشار داخل الجزيئات 33
9. دراسة ترموديناميكية 33
10. مجالات الإمتزاز 35

الجزء الثاني

1- تمهيد 35

2- شجرة النخيل 35

3- النخل في الجزائر 35

4- التصنيف العلمي لنخيل التمر 36

5- الوصف المورفولوجي لنخيل التمر 37

5-1- المجموع الجذري 38

5-2- المجموع الخضري 39

5-2-1- الجذع (الساق) 39

5-2-2- الجريد 39

5-3- المجموع الزهري 39

5-3-1- الطلع 39

5-3-2- الأزهار المؤنثة 39

5-3-3- الأزهار المذكرة 40

5-3-4- الأزهار الخنثى وانقلاب الجنس 41

5-4- العرجون 41

6- الثمار (التمر) 41

7- التركيب الكيميائي لنخيل التمر 42

8- مراحل حياة النخيل 43

9- خصائص نخيل التمر 43

9-1- الخصائص الفيزيائية لنخيل التمر 43

9-2- الخصائص الميكانيكية لنخيل التمر 43

10- استخدام نخيل التمر كمادة مازة في إزالة الأصباغ..... 43

1. تمهيد 45
2. الموقع الجغرافي لمكان أخذ العينة 45
3. تحضير ودراسة خصائص الكتلة الحيوية 46
1.3. الأدوات والأجهزة 46
2.3. طريقة العمل 46
1.2.3. تحضير الكتلة الحيوية (الكم) 46
2.2.3. تحضير المسحوق الخام من الغلافة 46
3.2.3. خصائص الكتلة الحيوية 47
- الأدوات والأجهزة المستخدمة 47
- طريقة العمل 48
أ- دراسة شحنة العينة (pH_Z) 48
ب-مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه (FTIR)..... 49
ت- حيود الأشعة السينية (DRX) 50
ث- المجهر الاكتروني الماسح (SEM-EDX) 50
4. الصبغة المدروسة 50
1.4. صبغة أزرق الميثيلين (Methylene Blue)..... 50
1.1.4. تعريف الصبغة 50
2.1.4. الخصائص الفيزيائية والكيميائية 51
2.4. تحضير محلول المعايرة 51
1.2.4. تحضير المحلول الأم 51
- الأدوات والأجهزة المستعملة 51
- طريقة العمل 52
2.2.4.تحديد القيمة التجريبية لطول الموجة الأعظمي لصبغة أزرق الميثيلين....52
- الأدوات والأجهزة المستعملة 52
- طريقة العمل 52
5. تجارب الإمتزاز 53

قائمة الأشكال

الفصل الأول:

الشكل	العنوان	الصفحة
الشكل 1	الطبقات المكونة لمعادن الطين : (أ) رباعي الوجوه، (ب) ثماني الوجوه.	4
الشكل 2	بنية الكاولينيت.	5
الشكل 3	بنية المونتموريلونيت.	6
الشكل 4	سعات امتزاز الملوثات العضوية المختلفة على طين كاولينيت الطبيعي.	7
الشكل 5	طرق تعديل الطين.	8
الشكل 6	قدرة الامتزاز لمختلف الملوثات العضوية على (A) نفس الطين المعدل بطرق مختلفة، (B) طين مختلف معدل بنفس عامل خافض التوتر السطحي.	10
الشكل 7	مخطط الكربونات الناتجة عن الكربنة المباشرة لصور سبيرولينا sp.و SEM للكربونات التي يتم الحصول عليها في درجات حرارة مختلفة والآلية الممكنة لإزالة التتراسيكلين.	17
الشكل 8	متساوي امتزاز النيتروجين على فضلات قشر الكسافا	19
الشكل 9	دراسة بحثية من 1999 الى 2024.	22

الفصل الثاني :

الشكل	العنوان	الصفحة
الشكل 1	مخطط يوضح الفرق بين الامتزاز الكيميائي والفيزيائي.	27
الشكل 2	منحنى لنموذج فريندلتش الكمية الممتزة بدلالة التركيز عند الاتزان.	30
الشكل 3	إمتزاز احادي الطبقة.	31
الشكل 4	تطور المساحة التي يشغلها نخيل التمر الإنتاجي وإنتاج التمور في الجزائر بين 1994 و 2017.	36
الشكل 5	يوضح أجزاء نخلة التمر.	38
الشكل 6	توضح زهرة نخيل التمر بكرابلها الثلاث.	40
الشكل 7	يوضح زهرة أنثوية ناضجة وفتية.	40
الشكل 8	الأزهار المذكرة لنخيل التمر.	41
الشكل 9	عرجون نخيل التمر.	41
الشكل 10	يوضح صورة لمكونات ثمار التمر.	42

الفصل الثالث:

الشكل	العنوان	الصفحة
الشكل 1	الموقع الجغرافي لمنطقة حاسي خليفة بولاية الوادي .	45

الشكل2	الكتلة الحيوية (الكم) قبل وبعد الطحن.	47
الشكل 3	جهاز قياس درجة الحموضة (pH –mèter).	48
الشكل 4	الجهاز المغناطيسي أثناء عملية دراسة شحنة العينة.	49
الشكل 5	جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويلات الفوريه (FTIR).	50
الشكل 6	صورة لصبغة أزرق الميثيلين (أ) على شكل مسحوق ، (ب) في شكل محلول.	52
الشكل 7	منحنى طول الموجة الأعظمي لأزرق الميثيلين.	53
الشكل 8	محاليل Mathylene Blue بتراكيز مختلفة.	55
الشكل 9	العينة في درجة حرارة 40°c.	56
الشكل 10	جهاز مطيافية UV.	58
الشكل 11	جهاز الطرد المركزي.	58
الشكل 12	فرن.	58
الشكل 13	ميزان حساس.	58
الشكل 14	عملية إنبات نبات القمح في اليوم السابع : الشاهد (أ). الماء المعالج (ب). الماء الملوث (ج).	60
الشكل 15	جهاز حيود الأشعة السينية (XRD).	61
الشكل 16	المجهر الاكتروني الماسح (SEM-EDX).	61

الفصل الرابع :

الشكل	العنوان	الصفحة
الشكل 1	طيف حيود الأشعة السينية للعينة المدروسة قبل وبعد الإمتزاز.	62
الشكل 2	طيف الأشعة تحت الحمراء لـ MB. (A) قبل، (B)بعد الإمتزاز، و(C) لأزرق الميثيلين.	63
الشكل 3	صورة مجهرية نموذجية لـ SEM لعينة الغلافة (أ)قبل، (ب) بعد إمتزاز MB.	64
الشكل 4	منحنى الشحنة الصفرية pH_{pzc} الغلافة (الكم).	66
الشكل 5	تأثير عوامل الإمتزاز: (أ) كتلة الغلافة، (ب) الرقم الهيدروجيني، (ج) زمن الامتزاز، على مردود إزالة MB.	67
الشكل 6	منحنى القيم المتوقعة والتجريبية للمردود R(%).	72
الشكل 7	منحنى التغير في مقدار المردود بدلالة الكتلة ودرجة الحموضة.	73
الشكل 8	منحنى تغير المردود بدلالة الزمن ودرجة الحموضة.	74
الشكل 9	التغير لمقدار المردود بدلالة الكتلة وزمن الإمتزاز.	75

الشكل 10	منحنيات القيم المثلى.	76
الشكل 11	نماذج لونجمير، فروندليش وتوث لإمتزاز صبغة أزرق الميثيلين على الغلافة.	78
الشكل 12	تأثير التراكيز الأولية وزمن الإتزان على إمتزاز MB بواسطة الغلافة.	80
الشكل 13	تمثيل نموذج الإنتشار داخل الجسيمات لإمتزاز أزرق الميثيلين عند تراكيز أولية مختلفة.	83
الشكل 14	العوامل الترموديناميكية لإمتزاز لـ MB عند درجات حرارة مختلفة.	85
الشكل 15	تأثير عوامل الإمتزاز العكسي: (أ) سرعة الرج، (ب) زمن الإنتشار، (ج) حجمNaOH، على مردود إنتشار MB.	86
الشكل 16	منحنى القيم المتوقعة والتجريبية للمردود R(%).	91
الشكل 17	منحنى التغير في مقدار مردود الإنتشار بدلالة حجم NaOH وزمن الإنتشار.	91
الشكل 18	منحنى تغير المردود بدلالة حجم NaOH وسرعة الرج.	92
الشكل 19	منحنى التغير في مقدار مردود الإنتشار بدلالة زمن الإنتشار وسرعة الرج.	93
الشكل 20	منحنيات القيم المثلى لعملية الإنتشار .	94
الشكل 21	مردود إمتزاز أزرق الميثيلين على مدى أربع دورات.	94
الشكل 22	نسبة الإنبات (GP%) لبذور القمح الصلب Triticum (durum Desf.)، صنف VITRON.بدلالة تركيز أزرق الميثيلين (MB) في الوسط.	96

قائمة الجداول

الفصل الأول :

الجدول	العنوان	الصفحة
الجدول 1	أمثلة لعلاج أكسدة بيروكسيد الهيدروجين .	I
الجدول 2	أمثلة لعلاجات أكسدة حمض النيتريك.	II
الجدول 3	AC بواسطة بيروكسيد الهيدروجين أو حمض النيتريك كمواد مازة لمعالجة المياه .	IV
الجدول 4	معالجات الكبريت.	V
الجدول 5	AC (الكبريتات) كمادة مازة لمعالجة المياه الملوثة .	VI
الجدول 6	المعالجة بالنيتروجين.	VII
الجدول 7	النيتروجين كممتاز لمعالجة المياه (أمثلة).	VIII
الجدول 8	نفايات الأصباغ المختلفة باستخدام النفايات الزراعية والنباتية.	IX
الجدول 9	العملية الحرارية لبعض المخلفات الزراعية والنباتية.	X

الفصل الثاني :

الجدول	العنوان	الصفحة
الجدول 1	الفرق بين الإمتزاز الكيميائي والامتزاز الفيزيائي.	26
الجدول 2	يوضح تصنيف نخيل التمر	37

الفصل الثالث :

الجدول	العنوان	الصفحة
الجدول 1	بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأزرق الميثيلين	51
الجدول 2	بعض الخصائص لصنف القمح الصلب (VITRON)	59

الفصل الرابع :

الجدول	العنوان	الصفحة
الجدول 1	التحليل الكمي لنسب الذرية و الكتلية للغلافة.	65
الجدول 2	تحليل التباين (ANOVA) لكفاءة إزالة MB.	69
الجدول 3	القيم التجريبية والقيم المتوقعة لمردود التفاعل (R%).	71
الجدول 4	متساوي حرارة الإمتزاز.	77
الجدول 5	قيم ثوابت متساويات الحرارة لنماذج لونجمير، فروندليش وتوث.	78
الجدول 6	معامل الفصل R_L لإمتزاز MB على الغلافة بتراكيز أولية	79

	مختلفة.	
الجدول 7	حركية الإمتزاز.	81
الجدول 8	ثوابت حركية الرتبة شبه الأولى والثانية لإمتزاز أزرق الميثيلين.	82
الجدول 9	ثوابت نموذج الإنتشار داخل الجسيمات وقيم R^2 عند عدة تراكيز أولية لـ MB.	83
الجدول 10	العوامل الترموديناميكية لإمتزاز لـ MB عند درجات حرارة مختلفة.	85
الجدول 11	تحليل التباين (ANOVA) لكفاءة إنتشار MB.	87
الجدول 12	القيم التجريبية والقيم المتوقعة لمردود تفاعل الإنتشار(R%).	90
الجدول 13	الوزن الكلي الجاف للبادرة (TSW) وطول الكلي للبادرة (TSL).	96

قائمة الرموز

الرمز	المدلول	الوحدة
$\Delta G°$	الطاقة الحرة القياسية	كيلوجول/مول
$\Delta H°$	الأنتالبي القياسي	كيلوجول/مول
$\Delta S°$	الأنتروبي القياسية	كيلوجول/مول.كلفن
Abs	الإمتصاصية	/
AC	الكربون المنشط (الفحم الحيوي)	/
AC_S	كربون منشط سطحي	/
B	ثابت متعلق بحرارة الإمتزاز	جول/مول
b_T	ثابت تيمكن المرتبط بحرارة الإمتزاز	/
b_{TO}	ثابت توث المرتبط بحرارة الإمتزاز	/
C	التركيز	ملغ/ل
C	ثابت يصف سمك الطبقة الحدية	ملغ/غ
C_0	التركيز الإبتدائي للمادة الممتزة	ملغ/ل
C_e	تركيز المادة الممتزة عند التوازن	ملغ/غ
E_a	طاقة التنشيط	كيلوجول/مول
GP	النسبة المئوية للإنبات	%
K	ثابت الاتزان الترموديناميكي	/
K_1	ثابت سرعة الإمتزاز من الدرجة شبه الأولى	دقيقة$^{-1}$
K_2	ثابت سرعة الإمتزاز من الدرجة شبه الثانية	غ/مول. دقيقة
K_d	معامل التوزيع للإمتزاز	/
K_F	ثابت فروندليش لمتساوي الحرارة	ملغ/غ
K_i	ثابت معدل الإنتشار داخل الجسيمات	ملغ/غ.دقيقة$^{-1}$
K_L	ثابت لونجمير لمتساوي الحرارة	غ/ملغ
K_{TO}	ثابت توث لمتساوي الحرارة	غ/ل
M	كتلة المادة المازة	ملغ
N	الثابت التجريبي	غ/ل
n_f	سعة الإمتزاز لفروندليش	غ/ل
pH	درجة الحموضة	/
pH_f	درجة الحموضة النهائية	/
pH_{PZC}/pH_z	درجة الحموضة عند نقطة الصفر	/
q_e	الكمية الممتزة عند التوازن	ملغ/غ
q_m/q_{max}	الكمية الممتزة الأعظمية	ملغ/غ
q_t	الكمية الممتزة عند الزمن	ملغ/غ
R	ثابت الغازات المثالية 8.314	جول/مول.كلفن
R	مردود الإزالة	%
R^2	معامل الانحدار	/
R_L	نسبة نوعية الإمتزاز	/
RMRS	نسبة حركية المدخرات البذرية	%

RSR	وزن المدخرات البذرية المستهلكة	ملغ
RTL	طول الجذير	ملم
RTW	وزن الجذير	ملغ
SHL	طول السويقة	ملم
SHW	وزن السويقة	ملغ
SRRR	نسبة معدل إستنفاذ المدخرات البذرية	%
SOG_S	مجموعات الأكسجين السطحي	/
SVI	مؤشر قوة البذور	/
T	درجة الحرارة	كلفن
t	الزمن	دقيقة
TSL	طول البادرة	ملم
TSW	وزن البادرة	ملغ
V	الحجم	مل
λ_{max}	طول الموجة الأعظمي	نانومتر
Z_{TO}	معامل عدم التجانس لتوث	/

قائمة المختصرات

الاختصار	المدلول	الترجمة
ANOVA	Analysis of variance	تحليل التباين
BBD	Surface response modeling	نمذجة استجابة الأسطح
BET	Brunauere-Emmere-Teller	نظرية بروناور- إيميت – تيلر(مساحة السطح)
BSA	Bovine Serum Albumin	بروتين لمصل البقر
CEC	exchange capacity-Cation	قدرة التبادل الكاتيوني
CV	Crystal violet	صبغة الكريستال البنفسجي
DS	Durian seeds	بذور الدوريان
EPS	Expandable polystyrene	البوليسيتر الموسع
FTIR	Fourier tranform infra-red spectro scopy	الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه
MB	Methylene Blue	أزرق الميثيلين
MMt	Montmorillonite	مونتموريلونيت (المعادن السيليكاتية في الطين)
PFO	Pseudo-first-order	الرتبة شبه الأولى
PSO	Pseudo-second-order	الرتبة شبه الثانية
SEM-EDX	Scanning electron microscopy with energydispersive X-ray spectroscopy	المسح المجهري الإلكتروني بإستخدام مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة
TGA-DTG	thermogravimetric analysis	بيانات التحليل الحراري
XRD	X-ray diffractometer	حيود الأشعة السينية
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	مطيافية الأشعة السينية بالإلكترون الضوئي
Uv-visible	Ultraviolet-visible spectroscopy	مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية
/	Langmuir Isotherm	متساوي حرارة لونجمير
/	Freundlich Isothem	متساوي حرارة فروندليش
/	Toth Isothem	متساوي حرارة توث

ورقة بيضاء

مقدمة عامة

الماء هو أصل الحياة على الأرض، وهو عنصر أساسي في هذا الكون ويلعب دورًا مهمًا في الأداء السليم للنظم البيئية للأرض. في الوقت الحاضرنعاني من مشكلة رئيسية ألا وهي تدهور نوعية المياه والزيادة الكبيرة في الاحتياجات المائية للأغراض المختلفة (المنزلية والزراعية والصناعية). وقد أبلغ عن وجود أكثر من سبعمائة ملوث عضوي وغير عضوي في المياه [1]. تكون خطيرة بسبب طبيعتها شديدة السمية والمسببة لسرطان

يمكن تصنيف الأصباغ إلى عدة مجموعات مختلفة: الأصباغ الحمضية والقاعدية والمشتتة والمباشرة (أسماء العائلة التي لها علاقة بموعد وكيفية استخدام الأصباغ) [2] . أحد الصبغات المهمة هو الميثيلين الأزرق وهو صبغة قاعدية (صبغة كاتيونية). يستخدم الميثيلين الأزرق لطباعة الكاليكو وصباغة الجلود وطباعة القطن والتانين مما يشير إلى تقليل الأكسدة كمطهر ولأغراض طبية أخرى [3]. يسبب الميثيلين الأزرق زيادة معدل ضربات القلب، والصدمة، والزرقة، واليرقان [2] ، وحروق العين، وتهيج الجهاز الهضمي في حالة البلع، والإسهال، والتقيؤ، وتهيج الجلد. لذلك، يجب إزالة الميثيلين الأزرق من مياه الصرف الصحي [3].

تمت دراسة العديد من طرق معالجة المياه الملوثة بما في ذلك الامتزاز [4.5] ، والمعالجة الكهروكيميائية [6] ، والترشيح الغشائي [7] ، والأكسدة الكيميائية فينتون [8] والتحفيز الضوئي [9.10] لإزالة بروميد الميثيل. من بين كل هذه التقنيات، يُفضل الامتصاص على نطاق واسع نظرًا لفعاليته وبساطته ومرونته وسهولة تشغيله دون توليد منتجات ثانوية خطرة [11.12]. علاوة على ذلك، هناك العديد من أنواع المواد المازة المتاحة لإزالة بروميد الميثيل. يعتبر الكربون المنشط أكثر المواد المازة المستخدمة شيوعًا لإزالة مجموعة كبيرة من الأصباغ، بما في ذلك MB، ولكنه يعتبر مكلفًا للغاية ويصعب تجديده [13]. لذلك، كانت هناك طلبات على مواد مازة بديلة منخفضة التكلفة من أجل جعل عملية الامتزاز تقنية معالجة المياه الملوثة قابلة للتطبيق . في السنوات الأخيرة، اعتبرت عملية الإمتزاز عن طريق مخلفات الكتلة الحيوية الخيار الأقل تكلفة والأكثر جدوى لإزالة الأصباغ من المحلول المائي عن طريق عملية الامتزاز[14.15].

تهدف الدراسة الحالية للمساهمة في حل أزمة المياه الملوثة التي تحظى بالأهمية العالمية الكبيرة ونخص الدراسة بمعالجة المياه الملوثة بملوثات عضوية، وكان أزرق الميثيلين MB المادة الممتزة التي تمثل الملوث العضوي في هذه الدراسة. الهدف الذي لا يقل أهمية أيضا وهو استخدام كتلة حيوية منخفضة التكلفة وذات فعالية كبيرة كمادة مازة حيث كان هذا من خلال تثمين نخلة التمر ومخلفاتها كمصدر متوفر بكميات هائلة في الجزائر عامة وفي ولاية الوادي خاصة.

ولتوضيح وتحقيق الغايات المذكورة اقترحنا الخطة الكلاسيكية التالية:

الفصل الأول: نستعرض فيه تطبيقات المواد الطبيعية في معالجة المياه الملوثة، والدراسات السابقة والأرقام الإحصائية المتعلقة بدراستنا.

الفصل الثاني: ظاهرة الإمتزاز وبيولوجيا النخلة.

الفصل الثالث: الخطة التجريبية.

الفصل الرابع: عرض النتائج ومناقشتها.

وعلى ضوء ما سبق يمكن طرح مجموعة من التساؤلات وهي كالتالي : هل لمخلفات النخيل (السباطة) القدرة على الإمتزاز ؟ وهل له القدرة على امتزاز الصبغة الكاتيونية ؟ وإن كان يمتلك هذه القدرة ، فما هي حدودها وماهي أحسن شروط للحصول على أحسن نتائج بمعيار الكمية الممتزة ومردود الإزالة ؟ هل نستطيع استعادة الغلافة وإعادة استخدامها مجددا في معالجة المياه ؟ وهذا ما سنعرفه من خلال بحثنا هذا.

المراجع

1-Imran A, Gupta VK. 2007. Advances in water treatment by adsorption technology. Nat Protocols. 6(1):2661–2667.

2-Uddin MT, Islam MA, Mahmud S, Rukanuzzaman M. 2009. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. J Hazard. Mater. 164(1):53–60.

3-Hamdaoui O, Chiha M. 2007. Removal of methylene blue from aqueous solutions by wheat bran. Acta Chim Slov. 54(1):407–418.

4-Rashid, R. A., Jawad, A. H., Ishak, M. A. M., & Kasim, N. N. (2016). KOH-activated carbon developed from biomass waste: adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene blue uptake. Desalination and Water Treatment, 57(56), 27226-27236.

5-Jawad, A. H., Ishak, M. M., Farhan, A. M., & Ismail, K. (2017). Response surface methodology approach for optimization of color removal and COD reduction of methylene blue using microwave-induced NaOH activated carbon from biomass waste. Water Treat, 62, 208-220.

6-Panizza, M., Barbucci, A., Ricotti, R., & Cerisola, G. (2007). Electrochemical degradation of methylene blue. Separation and purification technology, 54(3), 382-387.

7-Bielska, M., & Szymanowski, J. (2006). Removal of methylene blue from waste water using micellar enhanced ultrafiltration. Water research, 40(5), 1027-1033.

8-Shen, L., Yan, P., Guo, X., Wei, H., & Zheng, X. (2014). Three-dimensional electro-Fenton degradation of methyleneblue based on the composite particle electrodes of carbon nanotubes and nano-Fe3O4. Arabian Journal for Science and Engineering, 39, 6659-6664.

9-Jawad, A. H., Alkarkhi, A. F., & Mubarak, N. S. A. (2015). Photocatalytic decolorization of methylene blue by an immobilized TiO2 film under visible

light irradiation: optimization using response surface methodology (RSM). Desalination and Water Treatment, 56(1), 161-172.

10- Ngoh, Y. S., & Nawi, M. A. (2016). Role of bentonite adsorbent sub-layer in the photocatalytic-adsorptive removal of methylene blue by the immobilized TiO2/bentonite system. International journal of environmental science and technology, 13, 907-926.

11- Jawad, A. H., Rashid, R. A., Mahmuod, R. M., Ishak, M. A. M., Kasim, N. N., & Ismail, K. (2016). Adsorption of methylene blue onto coconut (Cocos nucifera) leaf: optimization, isotherm and kinetic studies. Desalination and Water Treatment, 57(19), 8839-8853.

12- Jawad, A. H., Rashid, R. A., Ishak, M. A. M., & Wilson, L. D. (2016). Adsorption of methylene blue onto activated carbon developed from biomass waste by H2SO4 activation: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. Desalination and Water Treatment, 57(52), 25194-25206.

13-Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. Advances in colloid and interface science, 209, 172-184.

14- Nandeshwar, S. N., Mahakalakar, A. S., Gupta, R. R., & Kyzas, G. Z. (2016). Green activated carbons from different waste materials for the removal of iron from real wastewater samples of Nag River, India. Journal of Molecular Liquids, 216, 688-692..

15- Anastopoulos, I., Karamesouti, M., Mitropoulos, A. C., & Kyzas, G. Z. (2017). A review for coffee adsorbents. Journal of Molecular Liquids, 229, 555-565.

الجزء النظري

الفصل الأوّل

استخدام المواد الطبيعية في معالجة المياه

المقدمة:

تعتبر الكمية الكبيرة من الملوثات السائلة الناتجة عن العمليات الصناعية (بما في ذلك الطلاء والمنسوجات والبلاستيك) واحدة من المشكلات البيئية الرئيسية التي يجب مواجهتها لضمان الإنتاج المستدام. حيث أن معظم الأصباغ الموجودة في النفايات السائلة التي يتم تصريفها سامة وضارة لكل من صحة الإنسان والبيئة[1]، والصبغة الأكثر استخدامًا هي الميثيلين الأزرق (MB). يمكن تحقيق الإزالة الفعالة للأصباغ من مياه الصرف الصحي من خلال طرق فيزيائية كيميائية مختلفة مثل الإمتزاز والتخثر والأوزون والتحليل الكهربائي والتحلل الضوئي والترشيح الغشائي وما إلى ذلك [2]، الإمتزاز هي تقنية معروفة على نطاق واسع لمعالجة مياه الصرف الصحي بفضل تصميمها البسيط والتشغيل السهل. يمكن استخدام مجموعة واسعة من المواد المازة المختلفة بكفاءة لإزالة الملوثات الذائبة. ومع ذلك فإن معظم هذه المواد المسامية تعاني من عيوب مختلفة مثل قلة التوافر وارتفاع تكلفة التحضير[3]. نظرًا للكمية الكبيرة من الملوثات الصبغ السائلة التي يتم إنتاجها سنويًا، فقد أصبح توافر مواد مازة بديلة رخيصة وفعالة أمرًا ضروريًا للغاية. لتحقيق هذا الهدف، يمكن أن تكون المواد الطبيعية والمخلفات مواد مازة مثيرة للاهتمام لامتزاز الملوثات المختلفة، من أجل نهج مستدام للمشكلة [4].

1. استعمال الأنواع المختلفة من المازات في معالجة المياه الملوثة :

1.1. الأطيان المعدنية :

1.1.1. معادن الطين :

المعادن الطينية هي فيلوسيليكات مائية مع كل وحدة هيكلية تتكون من طبقات مكدسة من واحدة أو اثنتين من صفائح السيليكات رباعية السطوح متصلة بصفيحة هيدروكسيد الألومنيوم ثماني السطوح. في كل وحدة من الطبقة رباعية السطوح، يتم ربط ذرة واحدة من السيليكون بأربع ذرات أكسجين أو مجموعات هيدروكسيل في تكوين رباعي السطوح (الشكل 1). ينتج عن ترتيب رباعي السطوح هذه في طبقات شبكة سداسية تتميز بالتركيب الكيميائي Si_2O_6 $(OH)_4$. تتكون الطبقة الثمانية السطوح من ذرات الألومنيوم أو المغنيسيوم أو الحديد محاطة بترتيب معبأ بشكل وثيق من ست ذرات أكسجين أو مجموعات هيدروكسيل في تكوين ثماني السطوح. في حالة مراكز الألومنيوم لسيليكات الألمنيوم، تتميز الطبقة بالتركيب الكيميائي $Al_2(OH)_6$ [5]. تتواجد مراكز الألمنيوم في ثلثي مواضع المركز المعدني فقط مع بقاء المواضع المتبقية الفارغة. هذه الخاصية تجعل الطبقات الثمانية السطوح عرضة لاستبدال متساوي الأشكال بواسطة معادن مثل المغنيسيوم، والتي يمكن أن تملأ جميع

مواضع المركز المعدني في الصفيحة. تشكل نسبة الصفائح الرباعية السطوح إلى ثماني الوجوه في الوحدة أساس تصنيف الصفائح سيليكات إلى معادن طينية 1: 1 و2: 1. تتغير خصائص السطح الخارجي والمنطقة البينية بشكل عام أثناء عمليات الامتزاز والتبادل الأيوني. الاستبدالات المتماثلة في طبقات رباعي السطوح وثماني السطوح بواسطة أيونات معدنية منخفضة التكافؤ تضفي شحنة سطحية سالبة صافية على المعادن الطينية. وعلاوة على ذلك، فإن الأس الهيدروجيني لمعلقات الطين قد يعدل الشحنات على حواف جزيئات الطين التي تحمل روابط أولية مكسورة Al-O و Si-O [5-6].

(ب) (أ)

الشكل 1. الطبقات المكونة لمعادن الطين : (أ) رباعي الوجوه ، (ب) ثماني الوجوه [6]

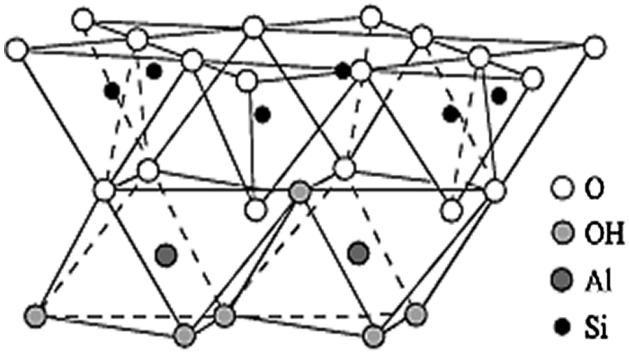
من الخصائص المهمة لمعادن الطين خاصية التبادل الأيوني. يمكن لجزيئات الطين أن تمتز وتحتفظ بالأنواع الأيونية المحيطة من الأوساط المائية أو غير المائية. بصرف النظر عن الإمتزاز السطحي الخارجي، قد توفر المنطقة البينية أيضًا مواقع إمتزاز اعتمادًا على نوع المعادن الطينية (المنتفخة أو غير منتفخة). تظل طبقات السيليكات والألومينات الهيكلية دون تغيير عن عمليات التبادل الأيوني. يتم تحديد قدرة التبادل الأيوني لمختلف المعادن الطينية في ظل ظروف الأس الهيدروجيني المحايدة. يؤدي الامتزاز على المستوى القاعدي والحواف إلى ظهور هياكل تراكمية مختلفة للمعادن الطينية. قد تؤثر عوامل متعددة على تفاعلية الأسطح المعدنية الطينية بما في ذلك مساحة السطح وأيونات الطبقة البينية وشحنة السطح وتوافر المواقع الأيونية الفارغة في الصفائح الثمانية السطوح. تشمل العمليات السطحية الأخرى التي قد تحدث على جزيئات الطين في البيئات المائية الإمتزاز والانحلال والتبادل النظيري والترسيب وتفاعلات الأكسدة والاختزال. أخيرًا، تظهر بعض المعادن الطينية سلوكًا انتفاخ مميزًا في المعلقات المائية. يمكن لجزيئات الماء أن تخترق المنطقة البينية مما يتسبب في تمدد البنية وزيادة الحجم[5-6].

- **الكاولينيت** :

الكاولينيت (الكاول) كما هو موضح في (الشكل 2) في الغالب هو معدن طبقي من الطين الأبيض يشار إليه بالتركيب الكيميائي $Al_2Si_2O_5$ $(OH)_4$. عادةً ما تحتوي المتغيرات الملونة من طين الكاولينيت على شوائب أو كميات كبيرة من المعادن الأخرى مثل مونتموريلونيت أو أكاسيد

الحديد. يحدث تكوين الكاولينيت من خلال التعديل الحراري المائي أو التجوية للصخور النارية الحمضية التي تحتوي على سيليكات غنية بالألمنيوم مثل الفلسبار والمسكوفيت. قد يكون المعدن موجودًا أيضًا في الجرانيت والنيس. يُطلق على الصخور الغنية بالكاولينيت عمومًا اسم الكاولينيت [7].

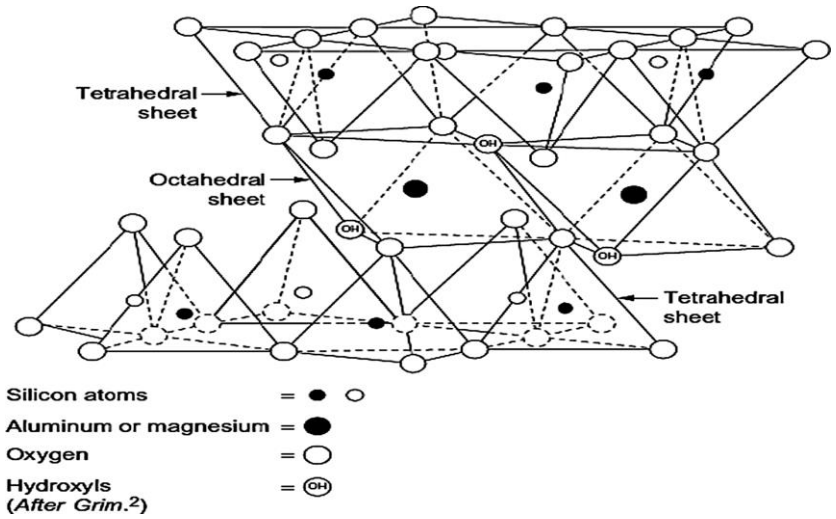
يمكن استخدام الكاولينيت في المعالجة البيئية ومعالجة مياه الصرف الصحي جنبًا إلى جنب مع المعادن الطينية الأخرى. تساعد طين الكاولينيت في تحلل الكربون المائي أثناء معالجة مستحلبات مياه البحر الزيتية بسبب وجود صفيحة السيليكات. بالإضافة إلى ذلك، قد تطلق الحواف المكسورة للبنية البلورية البروتونات في الأوساط الحمضية تؤدي إلى إمتزاز أيونات المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي مثل Cd(II) و Zn(II) و Pd (II) [8].



الشكل 2. بنية الكاولينيت [9].

- **مونتموريلونيت** :

يعتبر المونتموريلونيت (MMt) من أبرز أنواع المعادن الطينية ذات الأهمية الصناعية الهائلة. يحدث تكوين المونتموريلونيت من التغيرات الكيميائية الناتجة عن العوامل الجوية للرماد البركاني. التمثيل الكيميائي للمونتموريلونيت هو $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ يميز الألومنيسيليكات 2:1 بنيته البلورية التي تشمل طبقة مركزة من الألمنيوم ثماني السطوح بين صفائح رباعية السطوح مركزها السيليكون (الشكل3). تترابط الطبقات الثلاث عبر أطراف الأكسجين رباعي السطوح ومجموعات الهيدروكسيل ثماني السطوح. قد يحدث الاستبدال المتساوي الأشكال لأيونات الألومنيوم ثماني السطوح (III) عن طريق أيونات المعادن منخفضة التكافؤ مثل الحديد (II) والمغنيسيوم (II). تحدث نفس الظاهرة في صفائح رباعية السطوح حيث يتم استبدال أيونات السيليكون (IV) بأيونات الألومنيوم منخفضة التكافؤ (III) [10].



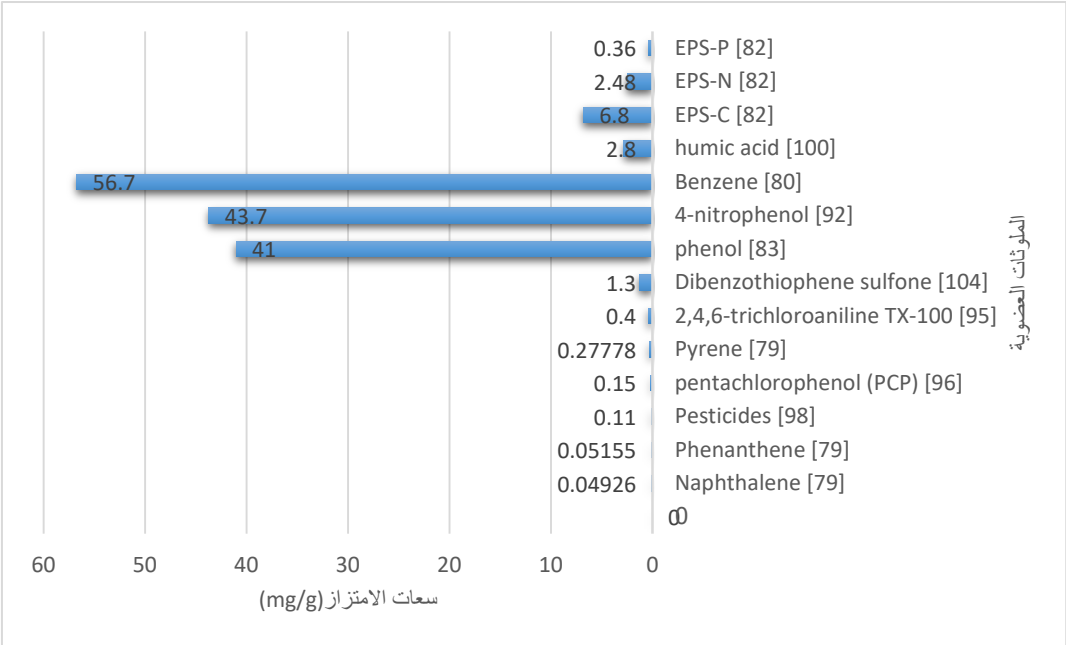
الشكل 3. بنية المونتموريلونيت [10].

تجعل الميول الهيكلية لمثل هذا الاستبدال صافي شحنة سطحية سالبة يتم موازنتها بواسطة كاتيونات قابلة للتبادل بين الصفائح مثل H^+،K^+ ، Na^+ و$Ca2^+$. يعرض مونتموريلونيت خصائص انتفاخ ممتازة وقدرات تبادل كاتيوني. يمكن للجزيئات القطبية أن تدخل منطقة الطبقة البينية مما يؤدي إلى توسع الشبكة. وتحدد الكاتيونات الموجودة في المنطقة الاختلافات في المسافة بين الصفائح .

يعمل التنشيط الحمضي لمونتموريلونيت على تعزيز نشاطها التحفيزي عن طريق تعديل خصائص الإقحام والتبادل الأيوني، مما يجعلها مناسبة كسوائل تبييض في صناعة الأغذية. كما تُستخدم طين المونتموريلونيت المُعدَّل على نطاق واسع في معالجة التربة والمياه كأدوات لجمع المعادن الثقيلة نظرًا لقدراتها الرائعة على الإمتزاز [8].

2.1.1. امتزاز المركبات العضوية على الطين الطبيعي :

الشكل 4 يوضح قدرات الإمتزاز المحددة للطين المعتمد على الكاولينيت لمختلف الملوثات العضوية. بالمقارنة مع الطين المنتفخ، يوفر الكاولينيت قدرات إمتزاز معتدلة إلى منخفضة للملوثات العضوية. وسجلت أعلى سعات الإمتزاز النسبية للبنزين الكاره للماء ومركبات البنزين المستبدلة (الفينول و4-النيتروفينول). يُظهر البنزين ألفة أكبر في الإمتزاز تجاه أسطح الكاولينيت مقارنة بالفينول و4-نيتروفينول بسبب انخفاض كره الماء للمركبات المستبدلة من وجود مجموعات وظيفية لسحب الإلكترون على الحلقة. تم عرض قدرات إمتزاز أصغر بواسطة مواد بوليمرية خارج الخلية (EPS-C وEPS-N وEPS-P). ومتغيرات حمض الهيوميك[11].



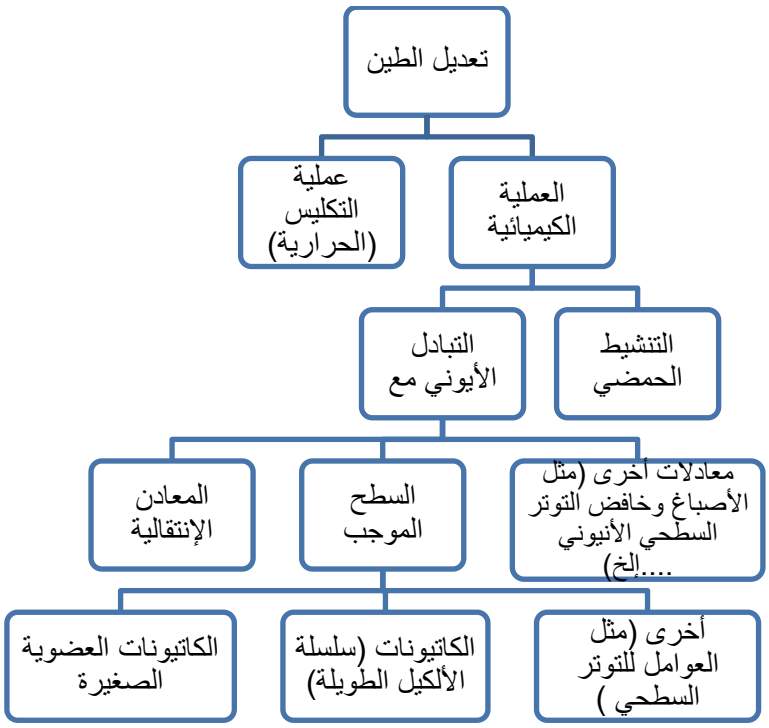
الشكل 4. سعات امتزاز الملوثات العضوية المختلفة على طين كاولينيت الطبيعي[11].

على الرغم من إظهار ألفة امتزاز منخفضة جدًا ضد الطين المنتفخ مثل مونتموريلونيت، ويظهر طين الكاولينيت قدرة إمتزاز عالية نسبيا تبلغ 56.7 ملغم/غرام للبنزين (الشكل 6) مقارنة بالملوثات العضوية الأخرى · نظرًا لكونه طينًا غير منتفخ، فإن امتزاز جميع الملوثات العضوية يحدث بشكل أساسي على السطح الخارجي لمعدن الطين بسبب عدم توفر المسامات الدقيقة البينية، مما يؤثر سلبًا على أداء الإمتزاز. تلعب مساحة سطح طين الكاولينيت دورًا حاسمًا في التأثير على قدرة الإمتزاز تجاه المركبات العضوية. قد تؤدي زيادة المساحة السطحية المحددة للطين الكاولينيت إلى تعزيز قدرة إمتزاز البنزين[11].

يؤثر pH المحلول بشكل كبير على إمتزاز الملوثات العضوية على الكاولينيت الطبيعي. فعلى سبيل المثال، تم تحديد امتزاز الفينول و2-ميثيل الفينول على الكاولين بقوة بواسطة الأس الهيدروجيني للمحلول. يحمل طين الكاولين شحنة سالبة على السطح في جميع أنحاء النطاق المدروس لـ pH (2-12). تم الحصول على أقصى سعة امتزاز للفينول و2-ميثيل الفينول بتوازن الرقم الهيدروجيني 9.1. تنخفض قدرات الإمتزاز بشكل كبير عند زيادة الرقم الهيدروجيني إلى 10.2. لذلك، فإن رفع pH في المحلول من 3.1 إلى 8.3 قلل بشكل كبير من قدرة الإمتزاز لـ EPS-N وEPS-P على سطح الطين، جنبًا إلى جنب مع التأثيرات التدريجية التي لوحظت في امتزاز EPS-C. ترجع هذه الظاهرة بشكل أساسي إلى زيادة التنافر كهروستاتيكي بين سطح المادة المازة وجزيئات EPS[12].

2.3.3. امتزاز المركبات العضوية على الطين المعدل :

على الرغم من استخدام الطين الطبيعي على نطاق واسع لإزالة المركبات العضوية من المحاليل المائية، فإن السطح المحب للماء للطين الخام عادة ما يؤدي إلى ضعف كفاءة الإزالة. لذلك، كان هناك اهتمام متزايد بتعديل الطين الخام من أجل تعزيز ألفة الامتزاز تجاه الجزيئات العضوية. يمكن تعديل الخصائص الهيكلية والسطحية للطين الطبيعي (الشكل 5) عن طريق عملية حرارية و/أو عملية كيميائية[13-14].



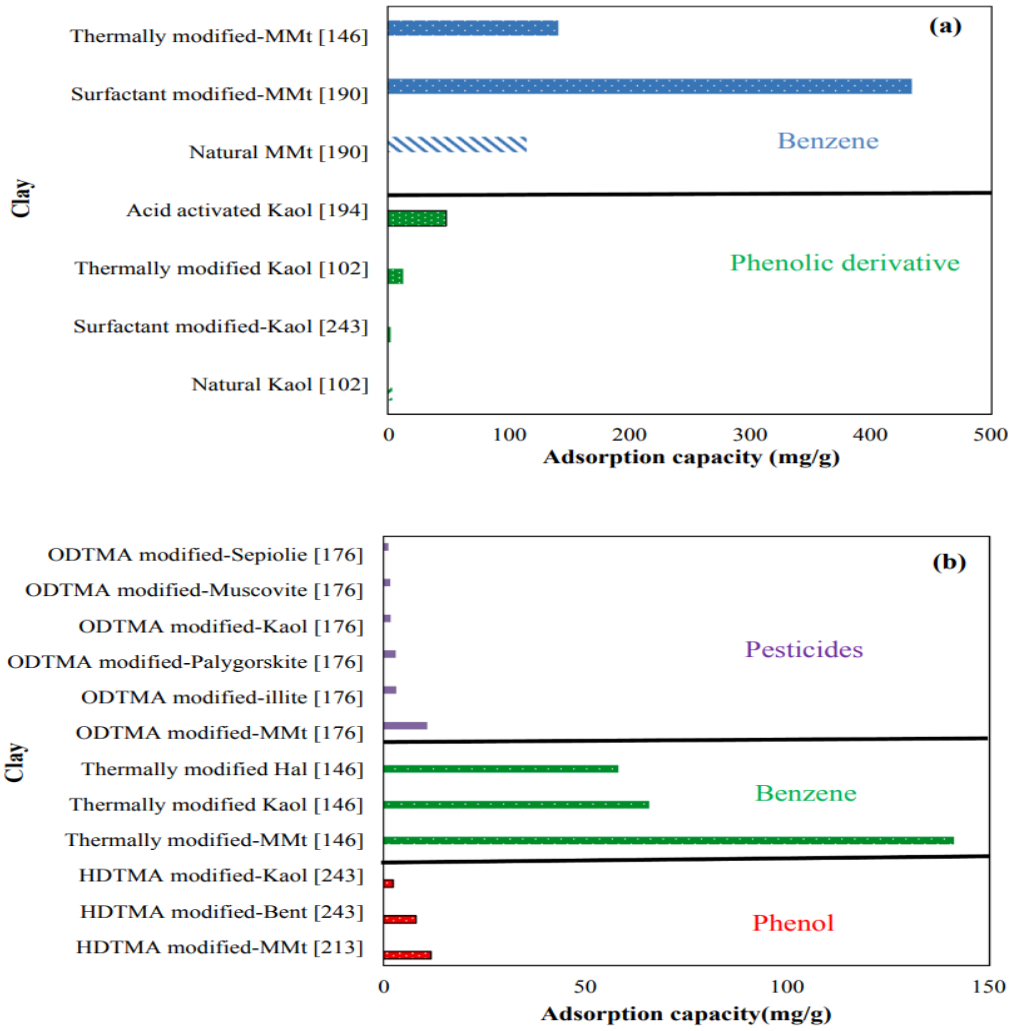
الشكل 5.طرق تعديل الطين[13-14].

تم الاعتراف بأن هذه الأخيرة هي الطريقة الأكثر استخدامًا لتعديل الطين ويمكن تصنيفها إلى التبادل الأيوني أو التنشيط الحمضي. يتم جعل السطح المحب للماء للطين الخام كارهًا للماء عن طريق تضمين الكاتيونات العضوية (مثل المواد الخافضة للتوتر السطحي) في الطين من خلال عملية التبادل الأيوني التي تغير تباعد الطبقة البينية وتحسن ألفة الإمتزاز تجاه الملوثات العضوية [15]. ومن ناحية أخرى، وفي المعالجة الحرارية، تخضع الكاتيونات الثمانية السطوح الموجودة في الصفيحة الثمانية السطوح للمجموعة الصغيرة الطبيعية للجفاف والحركات التي تغير الخصائص النسيجية وتعزز قدرة إمتزاز الملوثات العضوية الكارهة للماء/الكاتيونية [16]. عادة ما يستخدم تنشيط الحمض لإزالة الشوائب المعدنية وزيادة مساحة السطح المحددة باستخدام HCl أو H_2SO_4 أو NH_4Cl [21].

يتم تحديد مدى تحسينات الإمتزاز للطين المعدل بقوة من خلال عوامل مثل نوع وتحميل المواد الخافضة للتوتر السطحي، وترتيبات بنية الطبقة البينية، وكثافة شحنة الطبقة من الطين، وخاصية الانتفاخ، وحجم/شكل الممتزات العضوية [14]. عادةً ما يتم تقييم المساحة البينية المتاحة للإمتزاز عن طريق امتزاز المركبات العضوية ذات الأحجام والأشكال المختلفة. ويبين الشكل 6 قدرة امتزاز تمثيلية للطين الطبيعي والمعدل. من الواضح أن قدرة امتزاز الطين المعدل أعلى بكثير من الطين الطبيعي (الشكل6 A).

يختلف معدل تحسين الإمتزاز من طريقة تعديل إلى أخرى. مقارنة بالكاولينيت الطبيعي [12]، أظهرت الطين المعدل حمضيا زيادة بنسبة 23.3% في قدرة إمتزاز 6,4,2- ثلاثي كلوروفينول بينما كانت قدرة إمتزاز البنزين على مونتموريلونيت المعدل سطحيا (MMt) أعلى بنسبة 275% من الطين الطبيعي [17]. علاوة على ذلك، كما هو موضح في (الشكل 6 B)، تعتمد درجة تعزيز الإمتزاز أيضًا على نوع الطين الطبيعي المستخدم في عملية التعديل. (MMt وكوال والمسكوفيت وسيبيولايت و باليغورسكايت وايت) المعدلة بنفس الطريقة أظهرت قدرة إمتزاز مختلفة. يشتهر المونتموريلونايت بقدرته العالية على التبادل الكاتيوني (CEC)، ومساحة السطح العالية، والقدرة على الانتفاخ، وكثافة شحنة الطبقة المعتدلة، وقدرة الإمتزاز القوية [18].

نظرًا لهذه الخصائص الجذابة، فقد كان MMt أكثر أنواع الطين شيوعًا التي تمت دراستها من أجل إجراء تعديلات [19]. بالمقارنة مع الكاولينيت والإليت والأطيان الأخرى، أظهر MMt المعدل بنفس المواد الخافضة للتوتر السطحي ارتباطًا أكبر بكثير بالإمتزاز تجاه مبيدات الحشرية [20]. على نحو مماثل، أظهر MMt المعدل حراريًا قدرة إمتزاز أعلى للمركبات العطرية (البنزين) مقارنةً بالكاولينيت المكلس والهالويست [21].



الشكل 6. قدرة الامتزاز لمختلف الملوثات العضوية على (A) نفس الطين المعدل بطرق مختلفة، (B) طين مختلف معدل بنفس عامل خافض التوتر السطحي[21].

2.1. الكتلة الحيوية :

1.2.1. مواد مازة حيوية تعتمد على البذور والحبوب :

على الرغم من وجود مجموعة متنوعة من الملوثات الصناعية في مصادر المياه، إلا أن المواد الرئيسية التي تمت إزالتها عن طريق استخدام الممتزات المشتقة من الحبوب والبذور هي عبارة عن أصباغ وA بيسفينول والبروتينات الصناعية مثل BSA و α-Lac (جارج وآخرون)[22] .

استخدمت قشرة الفول السوداني لإمتزاز صبغة آزو ميتانيل الصفراء في عملية تلقائية ماصة للحرارة عند35°م ، عن طريق إضافة الفحم الحيوي في نسبة الملوثات (الممتزات)تبلغ حوالي 1:20 عند درجة حموضة 2. والارتباط الكيميائي لجزيئات الصبغة بالنيتروجين والكبريت جعل المجموعات

الموجودة في المادة الممتزة تساهم في إعلاء كفاءة الإزالة بنسبة 98.55%. حيث تم اختيار نماذج لانجمير و فراندليتش، والحركية الشبه الثانية لتمثل ديناميكيات الإمتزاز،(كالاكلي وآخرون)[23].

كما تم ذكر تفاعل بين بقايا المورينجا (مجموعات الأمينية والكربونيل والأميد) و 120 صبغة حمراء متفاعلة ، ووصلت الى اقصى توازن للإمتزاز عند 413.32 ملغ/غ (لانجمير متساوي الحرارة) في 30 دقيقة وعند 50°م و pH=1 . كما كشف التحليل الديناميكي الحراري أن عملية الإمتزاز كانت تلقائية وتم الاحتفاظ بالأصباغ العضوية الأخرى مثل بروميد الميثيل والميثيل البرتقالي التي لديها قدرة إمتزاز عالية q_e (612 و 678 ملغ/غ)على الترتيب، في الكربون المنشط من نفايات القهوة المطحونة التي يتم تنشيطها بواسطة CO_2 أو الانحلال الحراري لإزالة حمض البرتقال 7 بقدرة إمتزازqm تقدر بـ 665.9 ملغ/غ، ومن المثير للاهتمام أن هذه المادة الأخيرة يمكن إعادة تدويرها واستخدامها على الأقل سبع دورات عند درجة حرارة 20 °م [24-25].

كما قام فو و حميد بنمذجة سلوك الإمتزاز لصبغة الأزرق الحمضي 15 و بروميد الميثيل في مادة مازة حيوية قائمة على بدن بذور عباد الشمس ، للحصول على أفضل نتيجة من خلال تنفيذ نموذج لانجمير التي تعطي qm على التوالي (430.3 و 473.4 ملغ/غ)، واقترحوا أن الطبقة الممتزة على الكربون المنشط هي فقط جزيء واحد سميك. وتجدر الإشارة إلى ميزة القدرة على الاحتفاظ بالأصباغ الأنيونية (الأزرق الحمضي 15) والأصباغ الموجبة الكاتيونية (MB) في وقت واحد عند 30°م [26].

جذبت السمية العالية للمواد الكيميائية المستخدمة في تصنيع البلاستيك وراتنجات (على سبيل المثال A بيسفنول) انتباه الباحثين الذين يسعون إلى إزالتها من مصفوفات المياه، حيث تم إعتماد على مادة مازة من نفايات القهوة، وعلى الرغم من عدم الإبلاغ عن أي كفاءة في الإزالة ، أظهرت نفايات القهوة المسلفنة امتزازًا حيويًا يبلغ 271 ملغ/غ لـ A بيسفينول عند درجة حرارة الغرفة [27].

درس بيريرا وآخرون استخلاص BSA و α-Lac عن طريق استخدام الكربون المنشط الناتج من بذور السيريجويلا وقشور الكاكاو، وعلى الرغم من تقييم إمتزاز كل من بروتينات مصل اللبن تحت نفس الظروف (200ملغ/ل من محلول بروتين، 5 ملغ من الكربون المنشط ، وعند درجة حرارة الغرفة، وpH=7) بقيت سعة الاحتفاظ ثابتة على مدار أوقات مختلفة (16 ساعة و 3 ساعات على التوالي) ، كما أن كفاءات الازالة تراوحت بين 70.3- 96.6 % لـ α-Lac و 21.2- 92.2% لـ BSA. وكما تم تمثل نماذج تيمكين, فراندليتش، لانجمير لإمتزاز أكثر كفاءة لمخلفات القهوة وبذور سيريجويلا وقشور الكاكاو[28].

2.2.1. مواد مازة حيوية تعتمد على الفواكه والخضروات :

يمكن أن تكون إزالة الأصباغ من المحاليل المائية مهمة صعبة مع طرق العلاج التقليدي ومع ذلك فإن استخدام مواد الإمتزاز الحيوي للمخلفات الحيوية للفاكهة مثل الكربون المنشط أو مادة خام لإزالة الصبغة كان لها كفاءة إزالة عالية، كما يمتز الكربون المنشط القائم على قشرة البطيخ كل من الأخضر اللامع ، وأزرق ريمازول اللامع ، و2 من الأحمر القاعدي والبرتقالي ، حيث تظهر كفاءات الإزالة 98, 94.5 – 2.5, 75 و85 % على الترتيب عند 30°م وقيم qm في النطاق من 333.3 - 27.4 ملغ/غ[29]. ومن المهم أن نذكر أن إمتزاز الصبغة كان ماصًا للحرارة عند (أزرق ريمازول لامع متفاعل و2 من الأحمر القاعدي) وطارد للحرارة عند (الأخضر اللامع والبرتقالي). في نفس الدراسة كان هناك سيطرة على التبادل الأيوني اتجاه MB حيث بلغت قيم السعة القصوى بين 188.6 و 489.8 ملغ/غ وكفاءات الإزالة من 83 إلى 98 %. كما أن النماذج الجيدة التي وصفت بيانات الحركية والتوازن هي من الدرجة الثانية وتساوي حرارة لانجمير . بالإضافة الى ذلك ، أظهر مسحوق جوز الهند بدون معالجة كيميائية قدرة إمتزاز أحادية الطبقة تقدر بـ 29.50ملغ/غ لـ MB في ظل الظروف المثلى (30°م و pH=6) ، مما يحقق اقصى كفاءة للإزالة عندما زادت كمية الممتزات من 0.05 إلى 0.2غ [30] . في هذه الحالة قرر المؤلفون أن نموذج تيمكن لمتساوي الحرارة كان مناسبا لوصف سلوك الإمتزاز، حيث يعتبر أن حرارة الإمتزاز للجزيئات تتناقص خطيا على طول السطح عن طريق تفاعلات الممتزات، واعتمادا على تركيز المادة المازة الأولية، وبعد 180 دقيقة من وقت التلامس ، تراوحت كفاءة الإزالة MB باستخدام قشور الجاك فروت دون معالجة مسبقة من 58.2 إلى 89.8 %، مع قدرة إمتزاز قصوة تبلغ285.71 ملغ/غ[31] . تم تحديد الكربون المنشط من نفايات الأناناس كممتز حيوي فعال آخر لاستعادة MB، مما يوفر قدرة إمتزاز عالية (288.3 ملغ/غ) وكفاءة إزالة من 67 إلى 76% وفقا لقانون متساوي حرارة لانجمير [32]. وتشمل أنواع أخرى ذات الأهمية مثل البوملي وقشور الموز، حيث أظهر الأول كفاءة إزالة قصوى تقدر بـ 83% مع q_{max} تبلغ 133ملغ/غ، بينما وصل الأخير إلى قدرة إمتزاز قصوى تقدر بـ 15.9 ملغ/غ عند نفس درجة الحرارة 30°م وpH مختلفة (8 و6 على الترتيب) [33].

قام أرغون وآخرون بدراسة قشور البوملي بدون أي معالجة كيميائية، في إزالة بصبغة انتراكينونيك الزرقاء التفاعلية 114 من المحاليل المائية ، ووصل الإمتزاز إلى التوازن 16.3 ملغ/غ خلال 90 دقيقة من زمن التفاعل، مع كفاءة إزالة قصوى تبلغ 96 % [34].

3.2.1.مواد مازة حيوية تعتمد على الأعشاب وعلف الماشية :

تم تعديل قش الشعير كيميائيًا ومغناطيسيًا لإزالة أربعة أصباغ قابلة للذوبان في الماء(بيسمارك البني Y ، والبنفسجي الكريستالي ،سافرانين O، وMB)، حيث قدمت المادة الحيوية المعدلة بحمض الستريك و NaOH أعلى قدرة إمتزاز لبني Y بيسمارك تبلغ 524 ملغ/غ ، يليه البنفسجي البلوري 473.2 ملغ/غ و MB 498.1 ملغ/غ، بينما حققت نسختها المغناطيسية أقصى إمتزاز سافرانين O بلغت 460.7 ملغ/غ. في المقابل أظهر قش الشعير الأصلي والمغناطيسي قيم qm أقل (124.3-137.6 ملغ/غ)على التوالي [35].كما ذكر أنصاري وآخرون [36] أن إزالة MB باستخدام أوراق القرنبيط في محلول مائي اصطناعي تتلاءم سعة الإمتزاز البالغة 149.22ملغ/غ مع نموذج فروندليش جيدًا، وتتم إزالة 88 % من الصبغة ، مما يزيد من تركيز الممتزات إلى 0.1 غ، علاوة على ذلك، قام جوبتا وآخرون بالعثور على طريقة بديلة لإمتزاز MB والأخضر الملكيت باستخدام مسحوق نفايات البطاطس، حيث أظهرت أوراق البطاطس كفاءة أعلى (87 و75 %على التوالي) ومن سيقان البطاطس (82 و 67 %على التوالي) لكلا الصبغتين. كما قدمت كل من الممتزات بنية سطح مسامية وغير متساوية وخشنة، وعلى الرغم من أن أوراق البطاطس أظهرت نسبة كربون ثابتة عالية (2.15 %مقابل 1.725%)، مما قد يفسر قدرتها العالية على الإزالة، بالإضافة إلى كفاءات إزالة لصبغة وقدرات الإمتزاز، وتتلاءم بيانات التوازن مع نماذج لانجمير و فروندليش والحركية من الدرجة الشبه الثانية لمختلف الممتزات[37].

3.1. الكربون المنشط :

1.3.1. الكربون المنشط بالأكسدة :

- **علاجات بيروكسيد الهيدروجين وحمض النيتريك :**

يسرد الجدولان 1 و 2، 3 الدراسات المختارة [38-39]، حول معالجة الأكسدة لمختلف الكربونات المنشطة مع H_2O_2 ، وHNO_3 وتلخص الظروف التجريبية المستخدمة في تحضير المواد والتعديلات التركيبية والكيميائية، مع بعض الملاحظات والأمثلة، كما يمكن إجراء كل من علاجات بيروكسيد الهيدروجين وحمض النيتريك بأشكال مختلفة من كريات الكربون المنشط إلى ACs الحبيبية أو القماشية، ويتحقق تفاعل الأكسدة عند درجات حرارة قريبة من 100°م عند استخدام H_2O_2 ، كما يمكن أن يحدث أيضًا عند الاغلاق في درجة حرارة الغرفة، والتي تقدم مزايا واضحة[38]. ومن ناحية

أخرى أظهرت دراسة أجريت على علاجات حمض النيتريك أن درجة الحرارة المطبقة أثناء الأكسدة لها تأثير كبير على كيمياء الكربون وإيجاد زيادة في معقدات الأكسجين مع ارتفاع درجة الحرارة[40].

كما تطرقت غالبية الدراسات التي تمت مراجعتها إلى أن العلاج H_2O_2 ينتج الحد الأدنى من التعديلات التركيبية [38]. وعلى الرغم من أن كلا من الزيادات[41] والنقصان [42] في مساحة السطح تم الإبلاغ عنها. كما أظهرت معظم الدراسات حول تأثير HNO_3 والمعالجة على نسيج الكربون تأثيرات أقوى عند تركيزات حمض عالية بسبب تدمير جدران المسام [43]، والتي يقلل من مساحة السطح وحجم المسام للكربون المعالج، وقد تؤدي ظروف الأكسدة الشديدة إلى تدمير كامل لنسيج الكربون [44]، ويمكن أن تؤثر كيمياء السطح على نسيج المادة المؤكسدة من خلال سد مداخل المسام بواسطة مجموعات وظيفية للأكسجين[45].

وأظهرت الدراسات عمومًا أن الكيمياء السطحية للمواد تتأثر بمعالجة أكسدةH_2O_2 ، وذلك بشكل أساسي عن طريق إدخال مجموعات الأكسجين السطحي (SOG_S) [46-38]، مثل مجموعات الكربوكسيل والكيتون والإيثر[46]. وينتج عن أكسدة حمض النيتريك عادةً تعديلات كيميائية ملحوظة ، مع كمية عالية من SOG_S، بما في ذلك مجموعات الكربوكسيل والكربونيل والفينول واللاكتون[58-48]. كما يميل تكوين المجموعات الحمضية على سطح المادة المعالجة إلى زيادة الحموضة الكلية للكربون ، حيث تشير بعض الدراسات إلى ارتفاعها لثلاثة أضعاف [45-42].

2.3.1. الكربون المنشط بالكبريت :

كما في الجدول 4 و5 [39]، فإن قدرة الكربون على ربط الكبريت على سطحه معروفة منذ ما يقارب القرن[49]. وخلال هذا الوقت تم الإبلاغ عن مجموعات الكربون والكبريت على مجموعة متنوعة من المواد الكربونية بما في ذلك الكربون المنشط .حيث هناك جدل متعلق بتكوين معقدات الكربون والكبريت وثباتها الحراري العالي. وكذا الطريقة والشكل الذي يمكن بهما تحلل تأثيرها على السلوك السطحي للكربون، وطبيعة بنية سطح الكربون، ومن بين عوامل أخرى[50]، يمكن أن تصل كمية الكبريت التي يتم إدخالها في الكربون إلى40-50 % [50]، حيث اقترح بوري وآخرون [51]، أنه تم إصلاح الكبريت جزئيًا عن طريق الإضافة في المواقع غير المشبعة وجزئيًا عن طريق الاستبدال وكذا التفاعلات مع مجموعات معينة تحتوي على الأكسجين والهيدروجين. وتطرقوا أيضًا إلى أن الكبريت الثابت كان على شكل كبريتيد مما يحفز أكسدة أيون أزيد بواسطة اليود. وكما تظهر معقدات الكبريت السطحية للكربون العديد من أوجه التشابه فيما يتعلق بطابعها غير المتكافئ والسلوك الكيميائي الفيزيائي. كما لا يمكن استخلاصها بالمذيبات أو تحللها تمامًا بالمعالجة الحرارية في فراغ

عند 1273 كلفن، ولكن يمكن أن تتحلل تمامًا في صورة كبريتيد الهيدروجين بالمعالجة الحرارية في الهيدروجين عند 973 – 1046 كلفن [49]، كما هو مبين في الجدول 4، وتم استخدام طرق مختلفة لإدخال مجموعات الكبريت في سطح AC والحفاظ على عامل الكبريت في اتصال معه لفترة معينة في الغرفة أو درجات حرارة أعلى. حيث تم تنفيذ العملية في مرحلة واحدة أو على مراحل متتالية من عوامل الكبريت المختلفة. في كثير من الأحيان تم إجراء عملية النقل النهائي أو الغسيل لإزالة رواسب الكبريت السطحية أو أنواع الكبريت المحتجزة والموجودة في الكربون. كما استخدمت معالجات الكبريت في ACs بـ S وCS_2 وSO_2 وH_2S و Na_2S [52].

بشكل عام كان للكبريت تأثير ضار على البنية المسامية للكربون المنشط، مما أدى إلى تقليل S_{BET} [53-52] بنسبة 12-20 %، ومع ذلك فقد تم الإبلاغ عن زيادة كبيرة في أحجام المسام المتوسطة و ميكرو بوريس في بعض الأحيان بعد خفض نسبة الكبريت في الكربون المنشط ، ويمكن دمج كمية كبيرة من الكبريت في الكربون، مما يؤدي إلى زيادة محتوى الكبريت بنسبة 34% أوبين 43-48%. كما نتج عن الكبريت تكوين معقدات كبريتية سطحية مثل مجموعات الكبريتيد والهيدروكبريتيد، والمجموعات المحتوية على روابط C-S أو S-S أو C=S أو S= O وحلقات S_8 أو سلاسل S_2 و S_6، ومتآصلات كبريت سلسلة خطية قصيرة، ورواسب الكبريت أو مجموعات ثيوفين، أو أكسيد السلفون أو مجموعات السلفون [54].

3.3.1. الكربون المنشط بالنيتروجين :

كما في الجدول 6 و7 [39]، فإنه يتم تطبيق تعديل النيتروجين في الكربون المنشط على مجموعة واسعة لحماية البيئة الطبيعية عن طريق إزالة مركبات الكبريت وأكاسيد النيتروجين وثاني أكسيد الكربون كمحفز أو داعم محفز ، وفي الكيمياء الكهربائية لتصنيع الأقطاب الكهربائية للمكثفات الكهروكيميائية والخلايا والبطاريات لترقية سعتها[55]. وذلك لأن النيتروجين على الكربون المنشط يمكن أن يزيد من قاعديته، وهي خاصية مطلوبة في عمليات الإمتزاز والتحفيز. ويزيد إدخال النيتروجين في الكربون بشكل كبير من قطبية سطحه وبالتالي تفاعله المحدد مع الإمتزازات القطبية. علاوة على ذلك يمكن تحفيز تفاعلات مثل NO_X ، والإختزال ، SO_2 ، الأكسدة ، ونزع الهيدروجين عن طريق المواقع النشطة ذات القاعدة النيتروجينية التي تحتوي على الكربون [56].

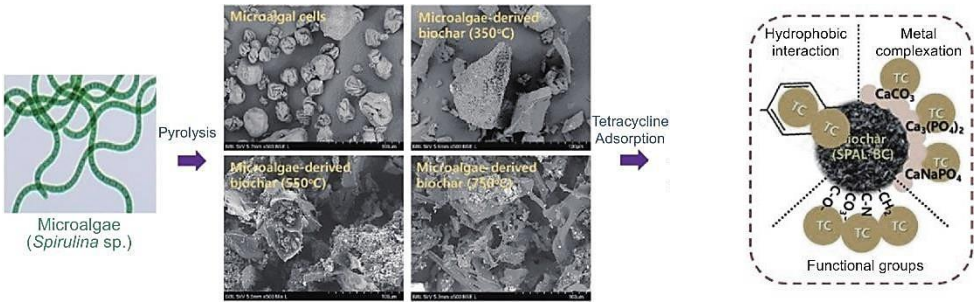
تم استخدام ACs المعدلة بالنيتروجين في تفاعلات الأكسدة التحفيزية في الوسط المائي [57] وفي تفاعلات الإمتزاز / الأكسدة للمركبات العضوية شديدة التقلب مثل الثيول المسؤولة عن الروائح الكريهة [59-58].حيث تستخدم كممتزات في معالجات إزالة تلوث المياه، كما يعد NH_3 عامل

النيتروجين المفضل حتى الآن في معالجات الكربون المنشط. وتم استخدام عينات AC المعالجة بـ NH_3 وعوامل نيتروجينية أخرى كمواد مازة لمجموعة واسعة من الأنواع الكيميائية السامة والضارة، بما في ذلك: أيونات المعادن ,(Cu(II), Pb(II), Hg(II), Cd(II))، الأنيونات (CN^- ,ClO^-_4,AsO_4^{3-})، المواد العضوية (حمض البنزويك، الفينول، الأترازين)، والمواد العضوية الطبيعية[60].

4.1. الطحالب :

1.4.1. معالجة المياه بالإمتزاز:

تم تطبيق كربونات تعتمد على الطحالب في نطاق واسع على أنها مواد مازة. في هذا الجانب وعلى سبيل المثال الكربون الناتج عن كربنة كلوريلا sp عند 600°م ، كان إمتزازها جيد في إزالة P- نيتروفينول بقدرة 204 ملغ/غ عند30°م[61]، وهو ما كان أعلى بنسبة 140 - 250 % من تلك القيم على الطحالب الدقيقة والكربونات المنشطة التجارية ، وهذا بسبب ارتفاع نسب N/C وO/C وزيادة أنواع الأكسجين القابلة للاستقطاب. كما تم تعديل الكربونات المحتوية على بعض الشوائب المعدنية لزيادة تحسين قدرة إزالة المواد العضوية. على سبيل المثال أظهر الكربون الناتج عن الكربنة المباشرة لسبيرولينا sp قدرة عالية على التتراسيكلين كما هو موضح في الشكل 7 [62]، وأدت زيادة درجة حرارة الكربة إلى انخفاض نسب H/C و O/C مع ارتفاع مساحة السطح والمجموعات العطرية والكارهة للماء. كما كان للكربون الذي تم الحصول عليه عند 750°م بلورة عالية (أي الرينانيت أو الهيدروكسي أباتيت أو الكالسيت) ومجموعات وظيفية (CH_2, C-N , CO_3^{2-}) كما هو موضح في الشكل 7، مما أدى إلى أعلى سعة للتتراسيكلين تصل إلى 132.8ملغ/غ ، وفقًا لنموذج لانجمير متساوي الحرارة والنموذج الحركي من الدرجة الشبه الأولى . كما نستنتج أن أداء الإزالة كان مرتبطًا بكراهية الماء والتفاعلات الكهروستاتيكية والوظائف ومعقدات المعادن [62].



الشكل 7. مخطط الكربونات الناتجة عن الكربنة المباشرة لصور سبيرولينا sp.وSEM للكربونات التي يتم الحصول عليها في درجات حرارة مختلفة والآلية الممكنة لإزالة التتراسيكلين.[62]

كما استخدمت كربونات الطحالب على نطاق واسع كمواد مازة لإزالة الأصباغ المختلفة [63]، وغالبًا ما كان للكربون ذو المساحة السطحية الأكبر والمسام الهرمية قدرة صبغية أكبر مقارنة بتلك الكربونات المنشطة التجارية أو حتى الأكبر منها. وقد أدى كربنة بقايا الطحالب الكبيرة التي تستخلص من الصبغة «ulothrix zonata» في نطاق 400–800°م إلى إنتاج سلسلة من الكربونات [64]، ومن بينها الكربون المنشط عند درجة حرارة 800°م الذي يحتوي على رماد أعلى ونسبة أقل من الكربونات النانوية والنباتية/الكربونية كانت فعالة في إزالة الصبغة. كما كانت سعة الملاخيت الأخضر تصل إلى 5306.2ملغ/غ بسبب البنية المستقرة، والشحنة السطحية السالبة، وسعة التبادل الأيوني العالية والمجموعات الوظيفية، والتي يمكن أن تظهر أيضًا في الآليات الممكنة. وكثيرا ما كانت الكربونات المشتقة من الطحالب تحتوي على نسبة عالية من الرماد، أي 46–53% من الكربونات المستمدة من "ulothrix zonata" [64]، و22–64 % في المائة من الكربونات المستمدة من لامينياريا جابونيكا [65]، من شأنها معالجته أي تقلل من محتوى الرماد وتقلل من قدرة إمتزاز الصبغة لأن إزالة المواد غير العضوية المذابة حالت دون إطلاق الأصباغ من الكربونات أثناء انتشار الصبغة [66]. كما تم كربنة البنتونيت وعشب البحر لإنتاج المركب ، وكان البنتونيت الموجود مفيدًا لزيادة مسامية الكربون وكذلك إنتاج الزيت البيولوجي بشكل ملحوظ، وكان للمركب الذي يحتوي على5% بنتونيت قدرة إمتزاز البنفسج البلوري 1275 ملغ/غ يغلب عليها الإمتزاز الكيميائي[63].

كما تم استخدام الكربونات المشتقة من الطحالب على نطاق واسع كمواد مازة للأملاح غير العضوية وإزالة الأيونات المعدنية من المحاليل المائية، ويمكن أيضًا توضيح الآلية من خلال التأثيرات الترسيب والتفاعلات الكهروستاتيكية والتبادل الأيوني والتعقيد مع المجموعات الوظيفية للكربونات[67].

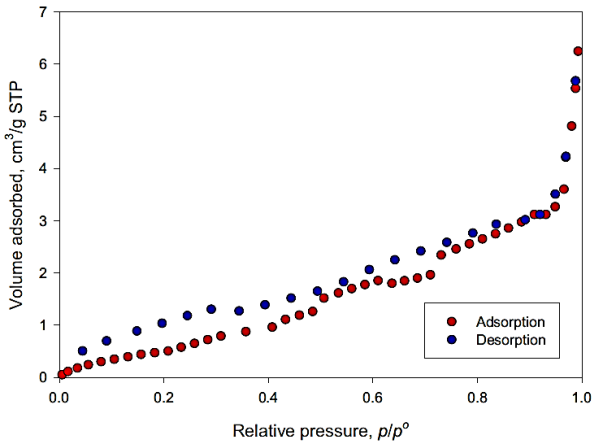
5.1. المخلفات الزراعية والنباتية :

تم استخدام مجموعة متنوعة من النفايات الزراعية والنباتية كمواد مازة رخيصة لإزالة الأصباغ المختلفة من المحاليل المائية كما هو موضح في الجدول 8 [73]. حيث أن بعض الكتلة الحيوية لها تطبيقات محتملة في عملية معالجة المياه العادمة على نطاق صناعي، في حين أن البعض الآخر قد ينتهي فقط في التطبيق على نطاق المختبر. كما أن قدرة الإمتزاز المنخفضة لمواد النفايات الزراعية والنباتية هي العقبة الرئيسية أمام استخدام هذه المواد المازة البديلة في المعالجة الصناعية لمياه الصرف الصحي المحتوية على أصباغ[68].

يتم تصنيف الكتلة الحيوية للنفايات الزراعية والنباتية على أنها مواد ليجنوسليلوزي (كتلة حيوية خشبية) تتكون أساسًا من اللجنين، الهيميسليلوز، السليلوز. يتكون اللجنين من مشتقات البنزين مثل كحول الكوماريل والسينابيل والكونيفريل ، وله هياكل معقدة ومتغيرة للغاية. كما أن السليلوز عبارة عن بوليمرات سكرية تتكون من مونوميرات سكر C_5 وC_6 ، ودرجة البلمرة في الهيميسليلوز أقل من السليلوز. بينما السيليلوز عبارة عن متعددات سكاريد تتكون من سلسلة خطية من β -1,4- مرتبطة بـ D جلوكوز مونومير [69] .

يعتمد تكوين اللجنين، الهيميسليلوز، السليلوز في المواد الليجنوسليلوزية على نوع الكتلة الحيوية، والحالة الجغرافية، والموسم أيضًا. كما يعد الاختلاف في التركيب الكيميائي للنفايات الزراعية والنباتية تحديًا كبيرًا آخر لاستخدام هذه المواد السليلوزية اللينة كمواد مازة صناعية[70].

تعتبر مساحة السطح المنخفضة (BET) وكذلك حجم المسام الصغير من خصائص المواد ليجنوسليلوزيك مع هذا الهيكل المسامي الضعيف، وعادةً ما تمتلك المواد الليجنوسليلوزية الطبيعية قدرة إمتزاز صغيرة تجاه نوع معين من الأصباغ، ومع ذلك في بعض الحالات لوحظت قدرة إمتزاز ممتازة لبعض مواد ليجنوسليلوزيك الطبيعية [71] . كما أن المواد الطبيعية ليجنوسليلوزيك لها قدرة إمتزاز عالية بسبب الوجود الزائد للمركبات التي تحتوي على مجموعة وظيفية قطبية في إمتزاز الأصباغ ، حيث تلعب المجموعات الوظيفية السطحية من الممتزات دورًا أساسيًا ، ومن المحتمل أن تكون هذه المجموعات الوظيفية مسؤولة عن الارتباط بجزيئات الأصباغ أثناء عملية الإمتزاز[72].



الشكل 8. متساوي امتزاز النيتروجين على فضلات قشر الكسافا[73].

حيث هناك العديد من المجموعات الوظيفية القطبية وغير الحادة التي توجد عادة في النفايات الزراعية مثل امتداد(O-H كحول أو فينولات)، امتداد N-H (1و2 أمين)، امتدادCH (ميثيلين)، امتداد C =

O (أحماض كربوكسيلية، استرات أليفاتية مشبعة، كربوكسيل)، امتداد C = C (الألكان) ، C-H (مركبات عطرية). وعادة في وجود مجموعات وظيفية سطحية على النفايات الزراعية وباستخدام طريقة فوريه لتحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR) حيث في حالة إمتزاز اللون الأحمر التفاعلي 120 على بذور المورينجا أوليفيرا ، تلعب مجموعات الكاربونيل والأمينات والأميد أدوارًا أساسية في ربط الصبغة[74].

1.5.1. التعديل الحراري :

لزيادة قدرة إمتزاز بعض النفايات الزراعية تجاه جزيئات الأصباغ، يعد التعديل في درجات الحرارة العالية أحد أفضل الخيارات أثناء المعالجة الحرارية، حيث تتحلل المواد اللجنوسليلوز إلى بعض المركبات ذات الوزن الجزيئي المنخفض وتترك على شكل مادة كربونية صلبة تعرف بالفحم الحيوي أو المنتج الأسود .حيث هذا الناتج يمتلك بنية مسامية، وغالبًا ما يؤدي الاستخدام المباشر لهذه المادة الصلبة كمواد مازة إلى نتائج غير مرضية. لهذا يتم إجراء التنشيط باستخدام بعض المواد الكيميائية (المعروفة باسم التنشيط الكيميائي) أو الغازات المؤكسدة (التنشيط المادي) لزيادة قدرة إمتزاز الفحم الحيوي (الكربون المنشط)[75].

كما ينتج التعديل الحراري للمواد الليجنوسليلوزية (الفيزيائية أو الكيميائية) عبر مواد مسامية تعرف باسم الكربون المنشط أو الفحم الحيوي المنشط. حيث يوفر التعديل الحراري باستخدام المواد الكيميائية كعامل تنشيط عدة مزايا غير الفيزيائية، مثل :

- تنخفض درجة الحرارة، عادة ما بين 400 و600°م .
- تتم عملية التفعيل و الكربنة في خطوة واحدة.
- تنتج عملية التنشيط الكيميائي عائدًا أعلى من المواد الصلبة مقارنة بالتنشيط الفيزيائي .

غالبًا ما يكون العيب الرئيسي لتعديل المواد الليجنوسليلوزية باستخدام العوامل الكيميائية هو أنها تنتج مياه الصرف الصحي الخطرة (تعتمد على العوامل الكيميائية المستخدمة)، مما يخلق مشكلة بيئية أخرى. ويُعرف التنشيط الفيزيائي بأنه عملية صديقة للبيئة لأنه يستخدم فقط البخار أو ثاني أكسيد الكربون كعامل تنشيط[75].

كما في الجدول 9 [73]، و في عملية التنشيط الحراري، والتي حدثت فيها عدة خطوات أثناء عملية التسخين والتي أدت إلى تكوين المسام، حيث تتمثل الخطوة الأولى في هذه الطرق إلى إطلاق محتوى الرطوبة الحرة والمياه المقيدة من بنية مادة ليجنوسليلوزيك ويحدث تبخر كل من الماء الحر

والمقيد عند درجة حرارة حوالي 50-200°م. وفي الخطوة اللاحقة من العمليات التي تحدث في نطاق درجة حرارة 200-300°م سيختفي الهيميسليلوز بسبب تحلله. وفي درجات حرارة عالية (300-360°م) يتحلل السليلوز إلى الوزن الجزيئي الأصغر للمركبات العضوية، ويتحلل الجزء الأخير من المادة العضوية في اللجنين عند درجة حرارة 360-500°م. كما أن تحلل المركبات ذات الوزن الجزيئي العالي إلى أصغر منها أي من بنية مادة ليجنوسليلوزيك سيخلق مساحة داخل الهيكل الداخلي للمادة، وسيؤدي ذلك الى إنشاء مساحة في البنية الداخلية للمواد وإلى زيادة مساحة السطح النشطة للمواد، ثم سيعزز أداء الإمتزاز.

تم استخدام عمليات التنشيط الكيميائي والفيزيائي بواسطة، لتحضير الكربون المنشط من قشر البن وتقليم شجرة الزيتون. وتم إجراء تشريب الكتل الحيوية عند 130° م باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH)وكربونات البوتاسيوم(K_2CO_3) كعوامل تنشيط كيميائية، وتم إجراء التنشيط عند800 °م. من أجل التنشيط الفيزيائي، وتم إجراء الكربنة عند 500°م والتحويل للغاز عند 910°م باستخدام بخار شديد السخونة كعامل تنشيط.

أنتج التنشيط الكيميائي الكربون بمساحة تزيد عن2500 متر^2/غ، بينما ينتج عن العملية الفيزيائية الكربون بمساحة سطح BET تبلغ حوالي 1500 متر^2/غ. حيث يمكن للكربون الناتج أن يزيل أكثر من 99% من الميثيلين الأزرق من المحلول المائي[76].

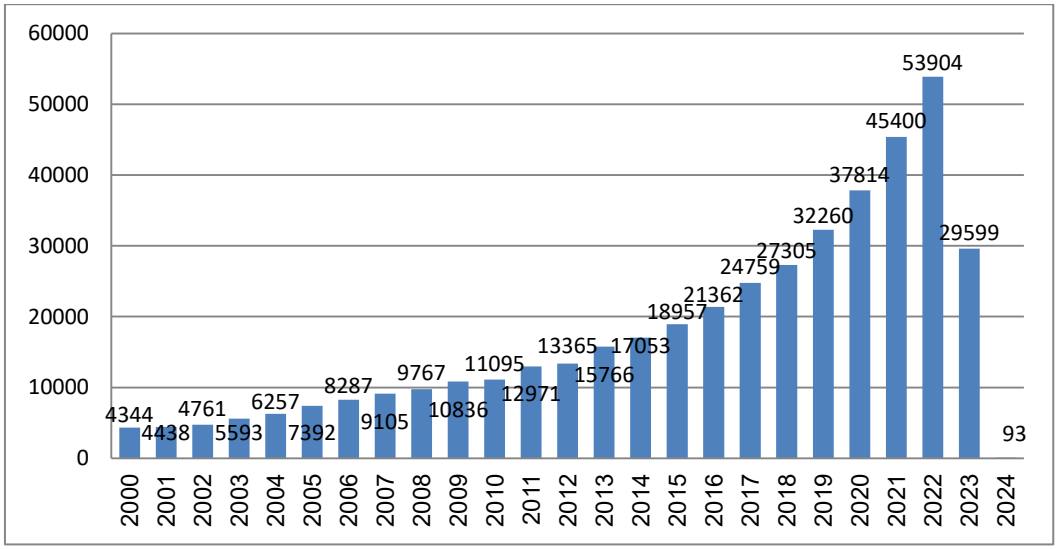
2.5.1. دمج المخلفات الزراعية مع مواد أخرى لتصنيع المركبات (composites):

لتعزيز قدرة الإمتزاز للكربون المنشط المشتق من النفايات الزراعية، عادة ما يتم إجراء الدمج مع المواد الأخرى لإنتاج مواد مركبة جديدة ذات أداء أو قدرة إمتزاز عالية. حيث طور الكربون المنشط المعدل بالأرجينين لإزالة الميثيلين الأزرق من المحلول المائي. وتم تحقيق الحد الأقصى لإمتزاز الميثيلين الأزرق بواسطة الكربون المنشط عند pH=8 ودرجة الحرارة25°م (219.9ملغ/غ). وكان الوقت اللازم للوصول إلى حالة التوازن هو 120 دقيقة[77].

تمت دراسة مزيج بين الطحالب الكبيرة "سكرينة اليابانية أو الكومبو" (المعروف أيضًا باسم عشب البحر) مع مونتوموريلونيت لتشكيل مركب من الكربون الحيوي بنتونيت. حيث تم استخدام المركب كمادة مازة لإزالة الصبغة الأنيونية (كونغو ريد) والصبغة الكاتيونية (بنفسجي بلوري). وأدى دمج بنتونيت في الكربون المنشط إلى زيادة هيكل ميسوبور (المسام المتوسطة)، وعزز أداء الإمتزاز للمواد المركبة نحو الكونغو الأحمر والبنفسجي البلوري عند30°م [78].

2. الدراسة الاحصائية :

تهدف الدراسة الاحصائية الموضحة في الشكل أدناه الى تطور عدد الأبحاث التي أجريت على المواد الطبيعية، والتي أظهرت كفاءتها العالية في معالجة المياه من الملوثات العضوية، حيث لقت هذه الدراسات اهتمام على المستوى الوطني والدولي، والتي قدر عددها بـ 514151، من سنة 1999 الى 2024 (تمت مراجعة النتائج في 2023/05/02).



الشكل 9 : دراسة بحثية من 2000 الى 2024

(Water treatment / Adsorption. www.sciencedirect.com)

يوضح الرسم البياني تطور عدد الدراسات (المقالات المنشورة) المتعلقة بالكلمات الرئيسية " معالجة المياه، المواد الطبيعية، المواد العضوية " في الفترة الموضحة في الرسم البياني .

من خلال الدراسات الاحصائية يتضح أن هذا المجال يشغل اهتمام العديد من الباحثين، بسبب هذه المشكلة التي تواجه العالم بأسره وتتطلب ايجاد حلول علمية و عملية لها، حيث نلاحظ اتجاه العلماء الى المواد الطبيعية كمواد مازة لكونها فعالة ومتوفرة بكثرة، لمعالجة المياه من الملوثات العضوية و غير العضوية.

3. عرض دراسات سابقة :

في عام 2022، قام جاني وآخرون، باشتقاق مادة مازة حيوية متجددة وفعالة من بذور الدوريان الماليزية (DSs) لتكون بمثابة مادة مازة واعدة للمخلفات النباتية. تم فحص الخصائص الفيزيوكيميائية لـ DS من خلال عدة طرق تحليلية مثل FTIR وTGA-DTG وBET وpHpzc وSEM-EDX. بعد ذلك، تم إجراء تحسين إحصائي لإزالة CV بواسطة DS من خلال تصميمBox- Behnken (BBD) ودالة التحسين العددية .وفي هذا الصدد، هناك أربعة عوامل مؤثرة تعمل على امتزاز CV، وهي: جرعة DS (0.02-0.1غ)، pH الأولي (4-10)، درجة الحرارة (25-50°م)، ووقت الامتزاز (5-25 دقيقة) تم تحسينه بواسطة BBD ودالة التحسين العددية. وبالتالي، تم تسجيل أعلى عملية إزالة ل CV(93.91%) في ظل الشروط المثلى التي تم العثور عليها من خلال وظيفة الرغبة على النحو التالي: DS جرعة 0.081 غ، pH للمحلول9.9 = pH ، درجة حرارة العمل 34.6 °م، ووقت التلامس24.9 دقيقة. تم وصف عملية الإمتزاز الحركية جيدًا من خلال نموذج الترتيب الثاني الزائف. بعد ذلك، تم تقديم توازن الإمتزاز متساوي الحرارة بشكل جيد من خلال نماذج متساوي الحرارة فروندليتش وتمكين بقدرة إمتزاز قصوى تبلغ 158 ملغ/غ [79].

في عام 2006 قام كل من نسيم رؤوف وآخرون، بدراسة قدرة البنتونايت على إزالة أخضر الملاكيت من المحاليل المائية لها تمت دراستها لتركيزات مختلفة من كثف عن طريق تغيير كمية الممتزات ودرجة الحرارة ودرجة الحموضة ووقت الاهتزاز. أقصى إمتزاز للصبغة ، أي 90% تم تحقيقه في المحاليل المائية باستخدام 0.05 جم من البنتونايت عند درجة حموضة 9. تم حساب معاملات الديناميكا الحرارية مثل ° ΔH و ° ΔS و ° ΔG من منحدر وتقاطع المخططات الخطية لـ $\ln K_D$ مقابل 1 / T. أظهر تحليل نتائج الإمتزاز التي تم الحصول عليها عند 298 و 308 و 318 و 328 كلفن أن نمط الإمتزاز على البنتونايت يبدو أنه يتبع متساوي الحرارة لانجمير فروندليتش R-D. كما تقلل زيادة درجة الحرارة من قدرة الامتزاز بواسطة البنتونيت ، بسبب تعزيز خطوة الإمتزاز في الآلية. أشارت القيم العددية للطاقة الخالية من الإمتزاز (E_a) البالغة 1.00-1.12 كيلوجول/مول إلى الإمتزاز الفيزيائي. أشارت البيانات الحركية إلى وجود عملية انتشار داخل الجسيمات مع الإمتزاز من الدرجة الأولى. كان معدل K ثابت 0.526 دقيقة$^{-1}$. تم قياس تركيز أكسالات الملاكيت الأخضر قبل وبعد الامتزاز باستخدام مقياس الطيف الضوئي UV-Vis [80].

في عام 1992 قام كل من جيم وآخرون ، بفحص قدرة نفايات لب الموز على إزالة اللون من مياه الصرف الصناعي المحتوية على حمض البنفسج، أحمر الكونغو + خليط رودامين ب، وأحمر الكونغو + حمض البنفسج + خليط رودامين ب. تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة مثل تركيز الصبغة ووقت التلامس وجرعة الممتزات ودرجة الحموضة على إزالة الأصباغ. وجد أن معدل الإمتزاز الثابت للحمض البنفسجي هو 1.27 × 10^{-1} / دقيقة عند تركيز صبغة 20 مجم / لتر. تتلاءم بيانات التوازن الخاصة بالحمض البنفسجي جيدًا مع متساوي الحرارة لانجمير فراندليتش. لوحظ الحد الأقصى لإزالة 80% من حمض البنفسج عند 50 ملجم / لتر وعند درجة الحموضة 2. كشفت دراسات الإمتزاز أن إمتزاز حمض البنفسج يرجع أساسًا إلى الامتصاص الكيميائي. تمت ملاحظة الإزالة الكاملة لخليط الصبغة، أحمر الكونغو + رودامين ب (20 ملجم / لتر لكل منهما) بجرعة مازة تبلغ 6 غ. كانت إزالة اللون كميًا لمخاليط الصبغة، أحمر الكونغو + حمض البنفسج + رودامين- ب (10 مغ / لتر لكل منهما) وأحمر الكونغو + حمض البنفسج + رودامين- ب (20 مجم / لتر لكل منهما) بمقدار 5 و 6 غ من مادة الإمتزاز على التوالي [81] .

الخاتمة :

هذا الفصل عبارة عن دراسة شاملة لأغلب الممتزات (الأطيان المعدنية والكتلة الحيوية، الكربون المنشط، الطحالب، المخلفات الزراعية)، التي سلطت عليها الدراسة في معالجة المياه الملوثة من الملوثات العضوية، إلا أن المخلفات الزراعية لم تنل حظها الأوفر في هذه الدراسات وبالأخص مخلفات النخيل، والتي هي عبارة عن مادة مازة منخفضة التكلفة، وبدأ استخدامها حديثا في امتزاز الأصباغ من مياه الصرف الصحي، إلا أن الدراسات الحديثة حولها لازالت تفتقر إلى المعلومات حول التوصيف الكامل لها.

المراجع

1- Kono, H., Ogasawara, K., Kusumoto, R., Oshima, K., Hashimoto, H., & Shimizu, Y. (2016). Cationic cellulose hydrogels cross-linked by poly (ethylene glycol): Preparation, molecular dynamics, and adsorption of anionic dyes. Carbohydrate Polymers, 152, 170-180.

2- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. Journal of hazardous materials, 177(1-3), 70-80.

3- Shi, C., Tao, F., & Cui, Y. (2018). Evaluation of nitriloacetic acid modified cellulose film on adsorption of methylene blue. International journal of biological macromolecules, 114, 400-407.

4- Gomes, M. G., Santos, D. Q., de Morais, L. C., & Pasquini, D. (2015). Purification of biodiesel by dry washing, employing starch and cellulose as natural adsorbents. Fuel, 155, 1-6.

5- Obaje, S. O., Omada, J. I., & Dambatta, U. A. (2013). Clays and their industrial applications: Synoptic Review. International Journal of Science and Technology, 3(5), 264-270..

6- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2006). General introduction: clays, clay minerals, and clay science. Developments in clay science, 1, 1-18.

7- Mukherjee, S., & Mukherjee, S. (2013). Clays: Industrial applications and their determinants. The Science of Clays: Applications in Industry, Engineering and Environment, 113-122.

8- Shaikh, S. M., Nasser, M. S., Hussein, I., Benamor, A., Onaizi, S. A., & Qiblawey, H. (2017). Influence of polyelectrolytes and other polymer complexes on the flocculation and rheological behaviors of clay minerals: A comprehensive review. Separation and Purification Technology, 187, 137-161.

9- Leinster, P., Perry, R., & Young, R. J. (1978). Ethylene dibromide in urban air. Atmospheric Environment (1967), 12(12), 2383-2387

10- Rahmani, A. R., Jorfi, S., Asgari, G., Zamani, F., Almasi, H., & Masoumi, Z. (2018). A comparative study on the removal of pentachlorophenol using copper-impregnated pumice and zeolite. Journal of Environmental Chemical Engineering, 6(2), 3342-3348.

11-Deng, L., Yuan, P., Liu, D., Annabi-Bergaya, F., Zhou, J., Chen, F., & Liu, Z. (2017). Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors. Applied Clay Science, 143, 184-191.

12-Lin, S. H., Hsiao, R. C., & Juang, R. S. (2006). Removal of soluble organics from water by a hybrid process of clay adsorption and membrane filtration. Journal of hazardous materials, 135(1-3), 134-140.

13- Yang, Q., Gao, M., & Zang, W. (2017). Comparative study of 2, 4, 6-trichlorophenol adsorption by montmorillonites functionalized with surfactants differing in the number of head group and alkyl chain. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 520, 805-816.

14- Zhang, L., Zhang, B., Wu, T., Sun, D., & Li, Y. (2015). Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 484, 118-129.

15- Zhou, Q., Frost, R. L., He, H., Xi, Y., & Zbik, M. (2007). TEM, XRD, and thermal stability of adsorbed paranitrophenol on DDOAB organoclay. Journal of colloid and interface science, 311(1), 24-37.

16- Olu-Owolabi, B. I., Alabi, A. H., Diagboya, P. N., Unuabonah, E. I., & Düring, R. A. (2017). Adsorptive removal of 2, 4, 6-trichlorophenol in aqueous solution using calcined kaolinite-biomass composites. Journal of environmental management, 192, 94-99.

17- You, Y., Zhao, H., & Vance, G. F. (2002). Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined–layered double hydroxide. Applied Clay Science, 21(5-6), 217-226.

18-Vijayalakshmi Puranik, R., Kumar, P., Bhat, Y. S., & Jai Prakash, B. S. (2010). A perspective of the interlamellar region of organo-clays by adsorption of aromatic hydrocarbons. Journal of Porous Materials, 17, 485-490.

19- Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, J., & He, H. (2016). Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. Applied Clay Science, 123, 239-258.

20-Sanchez-Martin, M. J., Rodriguez-Cruz, M. S., Andrades, M. S., & Sanchez-Camazano, M. (2006). Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: influence of clay type and pesticide hydrophobicity. Applied Clay Science, 31(3-4), 216-228.

21- Deng, L., Yuan, P., Liu, D., Annabi-Bergaya, F., Zhou, J., Chen, F., & Liu, Z. (2017). Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors. Applied Clay Science, 143, 184-191.

22 - Garg, D., Kumar, S., Sharma, K., & Majumder, C. B. (2019). Application of waste peanut shells to form activated carbon and its utilization for the removal of Acid Yellow 36 from wastewater. Groundwater for Sustainable Development, 8, 512-519.

23- Çelekli, A., Al-Nuaimi, A. I., & Bozkurt, H. (2019). Adsorption kinetic and isotherms of Reactive Red 120 on Moringa oleifera seed as an eco-friendly process. Journal of Molecular Structure, 1195, 168-178.

24- Chiang, C. H., Chen, J., & Lin, J. H. (2020). Preparation of pore-size tunable activated carbon derived from waste coffee grounds for high

adsorption capacities of organic dyes. Journal of Environmental Chemical Engineering, 8(4), 103929.

25- Jung, K. W., Choi, B. H., Hwang, M. J., Jeong, T. U., & Ahn, K. H. (2016). Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue. Bioresource Technology, 219, 185-195.

26- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2011). Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted K_2CO_3 activation. Bioresource technology, 102(20), 9794-9799.

27- Ahsan, M. A., Islam, M. T., Imam, M. A., Hyder, A. G., Jabbari, V., Dominguez, N., & Noveron, J. C. (2018). Biosorption of bisphenol A and sulfamethoxazole from water using sulfonated coffee waste: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. Journal of environmental chemical engineering, 6(5), 6602-6611.

28- Pereira, R. G., Veloso, C. M., da Silva, N. M., de Sousa, L. F., Bonomo, R. C. F., de Souza, A. O., ... & Fontan, R. D. C. I. (2014). Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H3PO4 and ZnCL2 as activating agents for BSA and α-lactalbumin adsorption. Fuel Processing Technology, 126, 476-486.

29- Bhattacharjee, C., Dutta, S., & Saxena, V. K. (2020). A review on biosorptive removal of dyes and heavy metals from wastewater using watermelon rind as biosorbent. Environmental Advances, 2, 100007.

30-Etim, U. J., Umoren, S. A., & Eduok, U. M. (2016). Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution. Journal of Saudi Chemical Society, 20, S67-S76.

31- Hameed, B. H., & Hakimi, H. (2008). Utilization of durian (Durio zibethinus Murray) peel as low cost sorbent for the removal of acid dye from aqueous solutions. Biochemical Engineering Journal, 39(2), 338-343.

32- Mahamad, M. N., Zaini, M. A. A., & Zakaria, Z. A. (2015). Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal. International Biodeterioration & Biodegradation, 102, 274-280.

33- Annadurai, G., Juang, R. S., & Lee, D. J. (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. Journal of hazardous materials, 92(3), 263-274.

34 - Argun, M. E., Güclü, D., & Karatas, M. (2014). Adsorption of Reactive Blue 114 dye by using a new adsorbent: Pomelo peel. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20(3), 1079-1084.

35- Baldikova, E., Politi, D., Maderova, Z., Pospiskova, K., Sidiras, D., Safarikova, M., & Safarik, I. (2016). Utilization of magnetically responsive cereal by-product for organic dye removal. Journal of the Science of Food and Agriculture, 96(6), 2204-2214.

36- Ansari, S. A., Khan, F., & Ahmad, A. (2016). Cauliflower leave, an agricultural waste biomass adsorbent, and its application for the removal of MB dye from aqueous solution: equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. International journal of analytical chemistry1-10

37- Gupta, N., Kushwaha, A. K., & Chattopadhyaya, M. C. (2016). Application of potato (Solanum tuberosum) plant wastes for the removal of methylene blue and malachite green dye from aqueous solution. Arabian Journal of Chemistry, 9, S707-S716.

38- Qiao, W., Korai, Y., Mochida, I., Hori, Y., & Maeda, T. (2002). Preparation of an activated carbon artifact: oxidative modification of coconut shell-based carbon to improve the strength. Carbon, 40(3), 351-358.

39- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Gómez-Serrano, V., Álvarez, P. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., & Dias, J. M. (2011). Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. Journal of hazardous materials, 187(1-3), 1-23.

40- De la Puente, G., Pis, J. J., Menéndez, J. A., & Grange, P. (1997). Thermal stability of oxygenated functions in activated carbons. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 43(2), 125-138.

41- Domingo-Garcia, M., Lopez-Garzon, F. J., & Perez-Mendoza, M. (2000). Effect of some oxidation treatments on the textural characteristics and surface chemical nature of an activated carbon. Journal of colloid and interface science, 222(2), 233-240.

42- Pradhan, B. K., & Sandle, N. K. (1999). Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. Carbon, 37(8), 1323-1332..

43 - Pereira, M. F. R., Soares, S. F., Órfão, J. J., & Figueiredo, J. L. (2003). Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. Carbon, 41(4), 811-821.

44- Ania, C. O., Parra, J. B., & Pis, J. J. (2002). Influence of oxygen-containing functional groups on active carbon adsorption of selected organic compounds. Fuel Processing Technology, 79(3), 265-271..

45- Li, Y. H., Lee, C. W., & Gullett, B. K. (2003). Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption☆. Fuel, 82(4), 451-457.

46-Aggarwal, D., Goyal, M., & Bansal, R. C. (1999). Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution. Carbon, 37(12), 1989-1997.

47- Pereira, M. F. R., Soares, S. F., Órfão, J. J., & Figueiredo, J. L. (2003). Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. Carbon, 41(4), 811-821.

48- Chen, J. P., & Wu, S. (2004). Acid/base-treated activated carbons: characterization of functional groups and metal adsorptive properties. Langmuir, 20(6), 2233-2242.

49- Chin, H. C. (1981). Preparation and characterization of carbon-sulfur surface compounds. Carbon, 19(3), 175-186.

50- Bansal, R. C., Jean-Baptiste, D., & Fritz, S. (1988). Active carbon Marcel Dekker Inc. New York and Basel. pp. 259–333.

51- Puri, B. R. (1970). Surface complexes on carbons' in Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 6. Marcel Dekker, New York ,p.191.

52- Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., & Garg, V. K. (2005). Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies. Journal of hazardous materials, 125(1-3), 211-220.

53- Krishnan, K. A., & Anirudhan, T. S. (2002). Removal of mercury (II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry effluent by steam activated and sulphurised activated carbons prepared from bagasse pith: kinetics and equilibrium studies. Journal of hazardous materials, 92(2), 161-183.

54- Dastgheib, S. A., Karanfil, T., & Cheng, W. (2004). Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters. Carbon, 42(3), 547-557.

55- Figueiredo, J. L., & Pereira, M. F. R. (2010). The role of surface chemistry in catalysis with carbons. Catalysis Today, 150(1-2), 2-7.

56- Jansen, R. J. J., & Van Bekkum, H. (1994). Amination and ammoxidation of activated carbons. Carbon, 32(8), 1507-1516.

57- Bagreev, A., Menendez, J. A., Dukhno, I., Tarasenko, Y., & Bandosz, T. J. (2004). Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide. Carbon, 42(3), 469-476.

58- Biniak, S., Pakuła, M., Szymański, G. S., & Światkowski, A. (1999). Effect of activated carbon surface oxygen-and/or nitrogen-containing groups on adsorption of copper (II) ions from aqueous solution. Langmuir, 15(18), 6117-6122.

59- Okoniewska, E., Lach, J., Kacprzak, M., & Neczaj, E. (2007). The removal of manganese, iron and ammonium nitrogen on impregnated activated carbon. Desalination, 206(1-3), 251-258.

60- Chingombe, P., Saha, B., & Wakeman, R. J. (2006). Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons. Journal of colloid and interface science, 302(2), 408-416.

61- Zheng, H., Guo, W., Li, S., Chen, Y., Wu, Q., Feng, X., ... & Chang, J. S. (2017). Adsorption of p-nitrophenols (PNP) on microalgal biochar: analysis of high adsorption capacity and mechanism. Bioresource technology, 244, 1456-1464.

62- Choi, Y. K., Choi, T. R., Gurav, R., Bhatia, S. K., Park, Y. L., Kim, H. J., ... & Yang, Y. H. (2020). Adsorption behavior of tetracycline onto Spirulina sp.(microalgae)-derived biochars produced at different temperatures. Science of the Total Environment, 710, 136282.

63- Gao, Y., Yue, Q., Gao, B., Sun, Y., Wang, W., Li, Q., & Wang, Y. (2013). Comparisons of porous, surface chemistry and adsorption properties of carbon derived from Enteromorpha prolifera activated by H4P2O7 and KOH. Chemical Engineering Journal, 232, 582-590.

64- Lin, Y. C., Ho, S. H., Zhou, Y., & Ren, N. Q. (2018). Highly efficient adsorption of dyes by biochar derived from pigments-extracted macroalgae pyrolyzed at different temperature. Bioresource technology, 259, 104-110.

65- Jung, K. W., Jeong, T. U., Kang, H. J., & Ahn, K. H. (2016). Characteristics of biochar derived from marine macroalgae and fabrication of granular biochar by entrapment in calcium-alginate beads for phosphate removal from aqueous solution. Bioresource technology, 211, 108-116.

66- Boakye, P., Tran, H. N., Lee, D. S., & Woo, S. H. (2019). Effect of water washing pretreatment on property and adsorption capacity of macroalgae-derived biochar. Journal of environmental management, 233, 165-174.

67- Sewu, D. D., Lee, D. S., Tran, H. N., & Woo, S. H. (2019). Effect of bentonite-mineral co-pyrolysis with macroalgae on physicochemical property and dye uptake capacity of bentonite/biochar composite. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 104, 106-113.

68- Aksakal, O., & Ucun, H. (2010). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto Pinus sylvestris L. Journal of hazardous materials, 181(1-3), 666-672.

69- de Oliveira Brito, S. M., Andrade, H. M. C., Soares, L. F., & de Azevedo, R. P. (2010). Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 174(1-3), 84-92.

70- Albadarin, A. B., & Mangwandi, C. (2015). Mechanisms of Alizarin Red S and Methylene blue biosorption onto olive stone by-product: Isotherm study in single and binary systems. Journal of environmental management, 164, 86-93.

71- Tan, C. Y., Li, G., Lu, X. Q., & Chen, Z. L. (2010). Biosorption of Basic Orange using dried A. filiculoides. Ecological Engineering, 36(10), 1333-1340.

72- Lesmana, S. O., Febriana, N., Soetaredjo, F. E., Sunarso, J., & Ismadji, S. (2009). Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. Biochemical Engineering Journal, 44(1), 19-41.

73- Putro, J. N., Ju, Y. H., Soetaredjo, F. E., Santoso, S. P., & Ismadji, S. (2021). Biosorption of dyes. In Green Chemistry and Water Remediation: Research and Applications (pp. 99-133). Elsevier.

74- Çelekli, A., Al-Nuaimi, A. I., & Bozkurt, H. (2019). Adsorption kinetic and isotherms of Reactive Red 120 on Moringa oleifera seed as an eco-friendly process. Journal of Molecular Structure, 1195, 168-178.

75- Sudaryanto, Y., Hartono, S. Á., Irawaty, W., Hindarso, H., & Ismadji, S. (2006). High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. Bioresource technology, 97(5), 734-739..

76- Mamaní, A., Ramírez, N., Deiana, C., Giménez, M., & Sardella, F. (2019). Highly microporous sorbents from lignocellulosic biomass: different activation routes and their application to dyes adsorption. Journal of Environmental Chemical Engineering, 7(5), 103-148.

77- Naushad, M., Alqadami, A. A., AlOthman, Z. A., Alsohaimi, I. H., Algamdi, M. S., & Aldawsari, A. M. (2019). Adsorption kinetics, isotherm

and reusability studies for the removal of cationic dye from aqueous medium using arginine modified activated carbon. Journal of Molecular Liquids, 293, 111- 442.

78- Sewu, D. D., Lee, D. S., Tran, H. N., & Woo, S. H. (2019). Effect of bentonite-mineral co-pyrolysis with macroalgae on physicochemical property and dye uptake capacity of bentonite/biochar composite. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 104, 106-113.

79- Jani, N. A., Haddad, L., Abdulhameed, A. S., Jawad, A. H., ALOthman, Z. A., & Yaseen, Z. M. (2022). Modeling and optimization of the adsorptive removal of crystal violet dye by durian (Durio zibethinus) seeds powder: insight into kinetic, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism. Biomass Conversion and Biorefinery, 1-14.

80- Tahir, S. S., & Rauf, N. (2006). Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. Chemosphere, 63(11), 1842-1848.

81- Namasivayam, C., & Kanchana, N. (1992). Waste banana pith as adsorbent for color removal from wastewaters. Chemosphere, 25(11), 1691-1705.

الفصل الثاني

عموميات حول الإمتزاز وبيولوجيا النخلة

الجزء الأول : عموميات حول الإمتزاز

1. تمهيد :

تم تطبيق العديد من تقنيات المعالجة بما في ذلك الإمتزاز والترشيح الغشائي والترسيب والطريقة الكهروكيميائية والتحليل الكهربائي والتبادل الأيوني والمعالجة البيولوجية وغيرها لإزالة الملوثات من مياه الصرف الصحي [1.2]. العديد من هذه الطرق لا تعمل بتركيز صبغة منخفض، لذلك يجب استخدام الامتزاز [3.4]. تم استخدام الإمتزاز على نطاق واسع بسبب انخفاض تكاليف رأس المال والتشغيل [5]. تتميز عملية الامتزاز بمزايا التصميم البسيط مع انخفاض انبعاثات الكربون وتكلفة المعدات، والمواد المازة غير المكلفة للتشغيل [5.6]. علاوة على ذلك، فإن الإمتزاز صديق للبيئة بسبب ظروف التشغيل السهلة وكفاءة التجديد الجيدة [6.3].

2. تعريف الامتزاز :

الإمتزاز هو عملية فيزيائية أو كيميائية تلقائية، تعتمد على العلاقة بين طبيعة وحجم المادة الممتزة والمساحة السطحية للمادة المازة (صلبة)، وهذا في ظروف مناسبة من ضغط ودرجة الحرارة. كما يصاحب هذه العملية تغير في الطاقة الحرة ($\Delta G°$)ونقصان في الأنتروبي ($\Delta S°$) لأن الجزيئات أثناء الإمتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بالسطح الماز، ويترتب عن هذا التغير نقصان المحتوى الحراري($\Delta H°$) حسب العلاقة الترموديناميكية التالية :

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \qquad \text{II-1}$$

كما تسمى المادة التي تعاني الإمتزاز على السطح بالممتز، والسطح الذي يتم عليه الإمتزاز بالماز[7].

3. أنواع الإمتزاز :

من خلال الروابط المتكونة بين الجزيئات الممتزة والسطح الماز والتي تنتج عنها قوى محددة حسب طبيعة المادة الممتزة وكذا طبيعة السطح الماز، والتي تقسم الإمتزاز إلى نوعين الإمتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي [8] .

1.3. الإمتزاز الكيميائي :

هو نتاج ارتباط الجزيئات الممتزة مع السطح الماز، من خلال تكوين روابط تساهمية أو أيونية أو تناسقية أو خليط منها. وهذا النوع من الإمتزاز يتطلب طاقة تنشيط عالية لتوفير الحرارة ما بين 20-

200 كيلوكالوري/مول والضغط لضمان روابط قوية، كما يمتاز هذا الإمتزاز بالانتقائية العالية .ليتشكل لنا في الأخير طبقة أحادية الجزيء على سطح المادة الصلبة [9.10] .

2.3. الإمتزاز الفيزيائي :

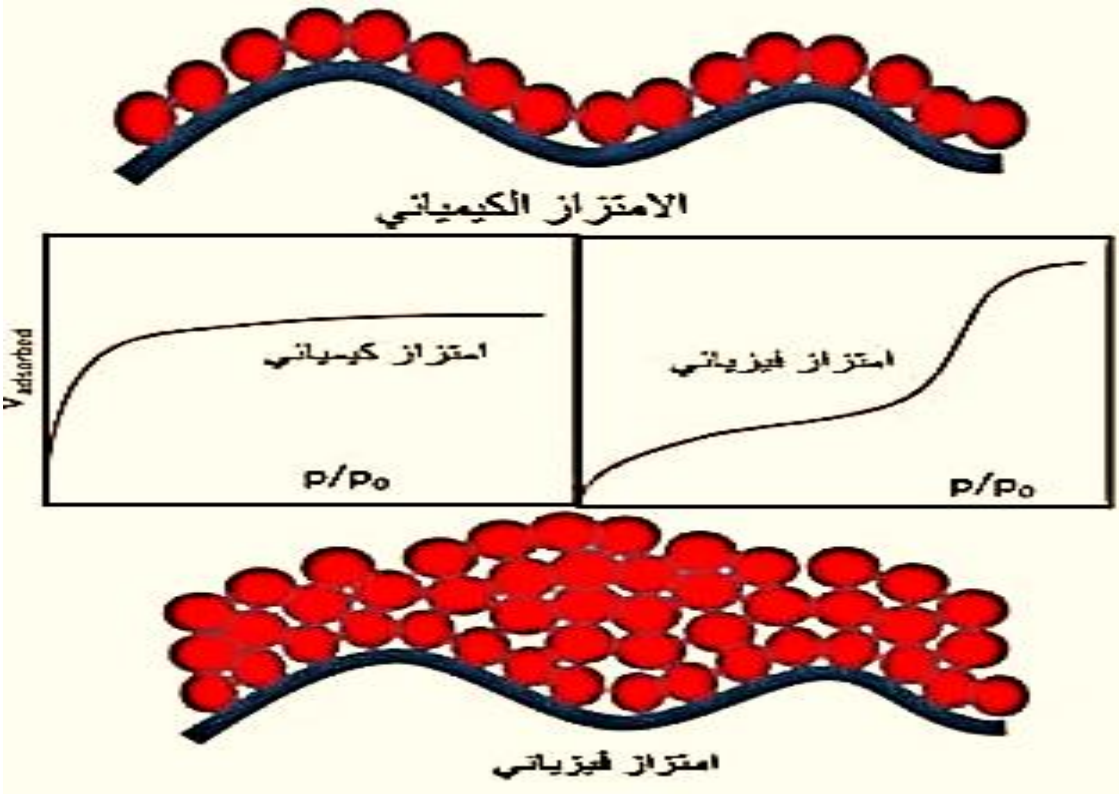
وهذا النوع من الإمتزاز يحدث عند درجات حرارة منخفضة 20 كيلو كلوري/مول، بحيث تتثبت جزيئات الماز على سطح المادة الصلبة عبر قوى ارتباط فيزيائية ضعيفة تدعى بقوى فاندر فالس ولا تشكل روابط كيميائية بينها، أي تعتمد على حجم الجزيئات الممتزة، وهو إمتزاز غير انتقائي بحيث يشكل عدة طبقات من جزيئات المادة الممتزة على كامل سطح المادة الصلبة [9.10].

4. المقارنة بين الإمتزاز الكيميائي والإمتزاز الفيزيائي[11] :

جدول (1) : الفرق بين الإمتزاز الكيميائي والامتزاز الفيزيائي .

الإمتزاز الكيميائي	الإمتزاز الفيزيائي
رابطة كيميائية	رابطة فاندرفالس
الطاقة الحرارية للامتزاز40 كيلوجول/مول.	الطاقة الحرارية للامتزاز بين 40-400 كيلوجول/مول.
يحتاج طاقة تنشيط	لا يحتاج طاقة تنشيط
درجة حرارة عالية تفوق درجة غليان المادة الممتزة	درجة حرارة منخفضة تقل عن درجة غليان المادة الممتزة وكذا ضغط مرتفع
عملية إنتقائية	عملية غير انتقائية
تشكل طبقة أحادية الجزيء	تشكل طبقة أو عدة طبقات جزيئية
بطئ وغير عكوس	سريع وعكوس
يتم على كامل مساحة سطح المادة الصلبة	يتم على الأماكن الفعالة فقط

الشكل (1). مخطط يوضح الفرق بين الامتزاز الكيميائي والفيزيائي .



5. العوامل المؤثرة على ظاهرة الإمتزاز :

1.5.درجة الحرارة (Temperature):

تعد درجة الحرارة من العوامل المهمة في عملية الإمتزاز، بحيث عند درجات الحرارة المنخفضة يحدث الإمتزاز الفيزيائي وبرفع درجة الحرارة يتحول الإمتزاز من الإمتزاز الفيزيائي إلى الكيميائي وهذا يتم بزيادة إمتزاز الجزيئات الممتزة على سطح المادة الصلبة. كما أن عملية الإمتزاز تعد باعثة للحرارة ،هذا يؤكد أهمية درجة الحرارة في عملية الإمتزاز[12].

2.5.درجة الحموضة pH:

تؤثر درجة حموضة المحلول في عملية الامتزاز من خلال تأثيرها على المادة الممتزة والسطح الماز والمذيب، وهذا يكمن من خلال تنافس المادة الممتزة والسطح الماز والمذيب على أيونات(OH^-) و(H^+)، ولذلك فإن لها تأثيرا إيجابيا أو سلبيا على عملية الإمتزاز وكما تؤثر على ايزوتيرمات الامتزاز وفي كمية أو سعة المادة الممتزة على السطح الماز من مركب إلى مركب آخر[12].

3.5. زمن الاتزان (equilibrium time) :

وهي الفترة الزمنية التي يثبت فيها تركيز المحلول ولاوجود لانخفاض بعدها، أي يحصل فيه توازن بين المادة الممتزة والمادة المازة، وهذا قد يأخذ ساعات أو أيام أو حتى أسابيع [12].

4.5. سرعة الرج :

تساهم سرعة الرج في توزع المادة الممتزة على السطح الماز بحيث تعطي أقصى حد للامتزاز ، وهذا يعتبر عامل مهم في عملية الإمتزاز[13].

5.5.المساحة السطحية لسطح الماز :

المساحة السطحية للسطح الماز متعلقة بعدد المواقع الفعالة فيه فبزيادة المساحة تزداد المواقع الفعالة وتزداد سعة الإمتزاز، لهذا يعد عامل مهم في عملية الإمتزاز [14.15].

6.5. تركيز المادة الممتزة :

زيادة تركيز المادة الممتزة ينتج عنه زيادة في معدل انتشار وانتقال الكتلة على السطح الماز ، هذا الانتشار يزيد في سعة الامتزاز[16] .

6. آلية الإمتزاز :

تعد تطبيقات الإمتزاز في مجالات الحياة عديدة ، ومن بينها إزالة الملوثات العضوية من المياه، تحدث هذه العملية من خلال قوى فيزيائية وكيميائية، التي تنتج عنها عدة آليات للامتزاز ابرزها:

1.6.قوى فاندرفالس :

هذا النوع من الآليات يحدث بين الذرات والجزيئات أي بوقوع اضطرابات كهربائية منخفضة الشدة، هذه الاضطرابات تولد تجاذب ثنائي القطب ثنائي القطب، كما يعد مهم في مجال إمتزاز الملوثات العضوية ويعرف بامتزاز التبادل الأيوني[17] .

2.6.قوى كولوم :

التغير في درجة الحموضة يؤثر على المجموعات الوظيفية السطحية للمادة المازة، حيث يحدث اختلاف في الشحنة بينها وبين المادة الممتزة، نتيجة نزع بروتون أو اضافة بروتون أو الاستبدال المتماثل من المجموعات الوظيفية السطحية وهي عبارة عن قوى كهروستاتيكية، كما يشيع هذا الإمتزاز أكثر في الجزيئات العضوية المتأينة والأيونات غير العضوية، ويسمى هذا الامتزاز بالتجاذب الكهروستاتيكي [18].

3.6. الروابط الهيدروجينية :

وهي تشكل رابطة بين الجزيئات أي عبارة عن ارتباط ذرة أقل كهروسالبية بذرة أكبر كهروسالبية، كما يعرف هذا الإمتزاز باستعمال الزوج الالكتروني [19].

7. ايزوتارم الإمتزاز :

الايزوتارم عبارة عن تمثيل بياني يربط بين كمية المادة الممتزة وتركيز المادة في المحلول عند الاتزان، وهو ما يصف عملية الإمتزاز، حيث يتم الحصول على هذا التمثيل من نتائج الاختبارات العملية التي أجريت في وقت معين وفي درجة حرارة ثابتة، ولحساب كمية المادة الممتزة يتم استعمال المعادلة التالية[20] :

$$qe = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \qquad \text{II-2}$$

C_0: التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (ملغ/ل).

Ce: تركيز المادة الممتزة في المحلول عند الاتزان(ملغ/ل).

V: حجم المادة الممتزة (لتر)

m: كتلة المادة المازة (غ)

qe: كمية المادة الممتزة (ملغ/غ)

ومن أهم نماذج ايزوتارم الإمتزاز التي تقوم بوصف تفاعلات الممتز /الماز نموذج فريندلتش ونموذج تيمكن ونموذج لونجمير .

1.7. نموذج فريندلتش :

هذا النموذج عبارة عن معادلة وصفية تعالج الإمتزاز على السطوح الصلبة غير المتجانسة متعدد الطبقات، والذي يعبر عنه بالمعادلة الرياضية التالية[21] :

$$qe = K_f\, Ce^{1/n} \qquad \text{II-3}$$

حيث :

qe: كمية المادة الممتزة عند التوازن (ملغ/غ).

K_f:ثابت يتعلق بسعة الإمتزاز.

Ce:تركيز المادة الممتزة عند التوازن (ملغ/غ).

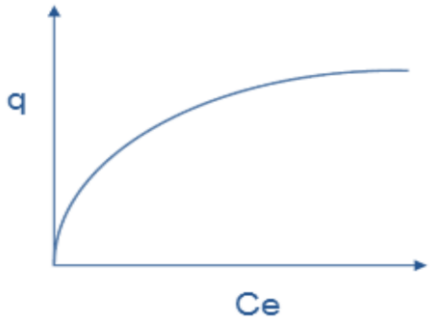
n:عامل عدم التجانس.

حيث تتعلق K_f بسعة الإمتزاز، بينما 1/n تتعلق بكثافته عند [22]:

- n=1 : يكون الإمتزاز خطي أي لا يوجد تفاعل بين الأنواع الممتزة .

- 1/n < 1 : يكون الإمتزاز جيد أي تظهر مواقع امتزاز جديدة .

- 1/n > 1 : يكون الإمتزاز غير جيد أي روابط امتزاز ضعيفة.



الشكل(2) : منحنى لنموذج فريندلتش الكمية الممتزة بدلالة التركيز عند الاتزان.

2.7. نموذج لونجمير :

هذا النموذج عبارة عن نظرية اقترحت من قبل العالم لونجمير سنة 1918م، لإمتزاز المذاب على المادة الصلبة، وهو نموذج بسيط يعتمد على عدة الفرضيات منها [23].

- تشكيل طبقة واحدة فقط أحادية الجزيء على المادة الصلبة.

- جميع المواقع النشطة متكافئة.

- يمكن لكل موقع أن يمتز جزئ واحد فقط من المذاب، أي امتزاز طبقة واحدة.

- لايوجد تفاعلات بين الجزيئات الممتزة.

والمعبر عنه بالمعادلة التالية [24]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \times K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \qquad \text{II-4}$$

حيث:

C_e:تركيز المادة الممتزة عند التوازن (ملغ/ل).

K_L:ثابت توازن لونجمير(ملغ/ل).

q_e:كمية المادة الممتزة عند التوازن (ملغ/غ).

q_{max}: السعة العظمى للامتزاز (ملغ/غ).

خصائص إيزوتارم لونجمير تحدد بواسطة عامل الفصل R_L [25]:

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \qquad \text{II-5}$$

حيث إذا كان :

R_L=0: الإمتزاز غير العكوس.

R_L=0:الإمتزاز الخطي.

R_L <1:شروط الإمتزاز جيدة .

R_L >1: شروط الإمتزاز غير جيدة.

الشكل (3).إمتزاز احادي الطبقة [25].

3.7.إيزوتارم توث :

تم عرض هذا النموذج من قبل العام جوزيف توث سنة 1995 ، حيث ينص هذا النموذج على أن حرارة الإمتزاز تعتمد على شبه نظرية توزيع الطاقة لغاوسي، ويحسن دقة التنبؤات من خلال النظر في تغطية الطبقة الفرعية، كما يستخدم كنموذج أساسي للأنظمة الغازية مع مجموعة منخفضة وعالية من الركائز التي تركز على الأسطح غير المتجانسة ، و تكتب معادلته كما يلي[26.27] :

$$q_e = \frac{q_{max}\, C_e}{(K_{TO} + C_e{}^{Z_{TO}})^{1/Z_{TO}}} \qquad \text{II-6}$$

حيث :

q_e: كمية المادة الممتزة عند التوازن (ملغ/غ).

K_{TO} : ثابت يتعلق بسعة الإمتزاز.

Ce: تركيز المادة الممتزة عند التوازن (ملغ/غ).

Z_{TO} : معامل عدم التجانس لتوث.

8. حركية الإمتزاز :

يطلق هذا المصطلح على سرعة جذب جزيئات المادة الممتزة في المحلول وإلتصاقها على المادة المازة ، حيث تعمل على دراسة التفاعل بينهما والعوامل المؤثرة على معدل التفاعل. ومن بين نماذج الحركية نذكر منها[28] :

1.8. نموذج حركية الرتبة الشبه الأولى :

تبعا لما ذكره لونجمير في هذا النموذج سنة 1898م، وبما أن سرعة الإمتزاز تتناسب طرديا مع $(q_e - q_t)$ يمكن وصف العلاقة كالتالي[29] :

$$\frac{d_q}{d_t} = K1(qe - qt) \qquad \text{II-7}$$

- K1 : ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الاولى (دقيقة$^{-1}$)

- qe: سعة الإمتزاز عند التوازن بوحدة (ملغ/غ).

- qt: سعة الإمتزاز عند اللحظة t بوحدة (ملغ/غ).

نكامل العلاقة السابقة من أجل شروط محددة : t=t عند qt = qt و t=0 عند q_t=0 تصبح :

$$ln\,(qe - qt) = lnqe - k1 \times t \qquad \text{II-8}$$

2.8.نموذج حركية الرتبة الشبه الثانية :

في هذا النموذج نجد أن سرعة التفاعل تتعلق بالكمية الممتزة على السطح الماز والكمية الممتزة عند التوازن، وتعبر بالمعادلة الحركية التالية[30] :

$$\frac{d_q}{d_t} = K_2(qe - qt)^2 \qquad \text{II-9}$$

- K_2 : ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الثانية (دقيقة$^{-1}$).

- qe : سعة الإمتزاز عند التوازن بوحدة (ملغ/غ).

- qt : سعة الإمتزاز عند اللحظة t بوحدة (ملغ/غ).

نكامل العلاقة السابقة من أجل الشروط محددة : $q_t=q_t$ عند $t=t$ و$q_t=0$ عند $t=0$ تصبح :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 \times {q_e}^2)} + \frac{t}{q_e} \qquad II-10$$

3.8. نموذج الانتشار داخل الجزيئات :

يحوي هذا النموذج أربع خطوات في عملية الإمتزاز للمواد الصلبة المسامية والمتمثلة كالتالي[31] :

- نقل الممتز من المرحلة السائلة إلى الطبقة الحدودية السائلة المرتبطة بالجسيم الصلب (الإنتشار)خطوة سريعة جدا.
- نقل المادة الممتزة من خلال السائل إلى السطح الخارجي للمادة المازة .خطوة سريعة.
- الإنتشار داخل الجسم الماز على طول مسارين، تحت تأثير تدرج التركيز .تتميز هذه الخطوة بأنها بطيئة نسبيا.
  - في حالة الإمتزاز، عن طريق الإنتشار السطحي .
  - في الحالة الحرة، عن طريق الإنتشار داخل المسامات.
  - الإمتزاز في مسامات صغيرة من رتبة الميكرو .خطوة سريعة جدا.

9.دراسة ترموديناميكية :

ترموديناميكية الإمتزاز تحوي بعض الكميات مثل $\Delta H°$ ، والأنتروبي $\Delta S°$ ، وكذلك دالة غيبس الحرة $\Delta G°$.وتصاغ بالعلاقة التالية :

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \qquad II-11$$

حيث أن :

$\Delta G°$: هو التغير في طاقة غيبس الحرة (كيلوجول/مول).

$\Delta H°$: هو التغير في انتالبي النظام (كيلوجول/مول).

$\Delta S°$: هو التغير في انتروبي النظام (كيلوجول/مول).

T : درجة الحرارة (كلفن).

لكي يكون التفاعل تلقائي يجب أن تتوفر الشروط التالية وحسب المعادلة السابقة، أي قيمة $\Delta H°$ سالبة وأكبر من $T\Delta S°$.

كما يمكن معرفة تأثير درجة الحرارة على عملية الإمتزاز من خلال تحديد الطاقة الحرة ($\Delta G°$) ، والأنتالبي ($\Delta H°$) ، والأنتروبي ($\Delta S°$).كما يمكن حساب الدوال الترموديناميكية من خلال المعادلات التالية :

$$\Delta G° = -RT ln K_{ads} \qquad \text{II-12}$$

حيث أن :

$\Delta G°$: هو التغير في طاقة غيبس الحرة (جول/مول).

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

K_{ads} : هو ثابت الاتزان الترموديناميكي ويمكن حسابه من خلال المعادلة التالية :

$$K_{ads} = \frac{q_e}{C_e} \qquad \text{II-13}$$

حيث أن :

q_e : السعة الوزنية للمادة الممتزة (ملغ/ل).

C_e : التركيز عند الاتزان (ملغ/ل).

ومن خلال رسم المنحنى بين lnK و 1/T نحصل على قيمة الانتالبي[32] . من الميل التالي:

$$\alpha = \frac{-\Delta H°}{T} \qquad \text{II-14}$$

10.مجالات الامتزاز :

مجالات الإمتزاز عديدة ولها التطبيقات كثيرة نذكر منها [33] :

- معالجة المياه .
- تكرير المنتجات البترولية .
- تلون السوائل .
- التخلص من رطوبة الهواء وتنقيته وكذا التجفيف.
- تلون السوائل .

الجزء الثاني : بيولوجيا النخلة

1. تمهيد

نخيل التمر (Phoenix dactylifera L)، نبات خشبي معمر أحادي الفلقة ينتمي إلى عائلة "Arecaceae"، هو واحد من أقدم وأشهر أشجار الفاكهة في المناطق القاحلة وشبه القاحلة على كوكب الأرض، وهو متوفر بكثرة في دول الخليج في الشرق الأوسط [34]. تعتبر زراعته مهمة بشكل خاص للسكان الذين يعيشون في الصحراء الجزائرية [35]. في السنوات الأخيرة، كانت الجزائر رابع منتج عالمي لنخيل التمر وتاسع مصدر عالمي [36]. كما أن نخيل التمر مورد طبيعي متجدد لا يمكن الاستغناء عنه، لكونه أكثر الأشجار فائدة للإنسان والبيئة [37].

2. شجرة النخيل :

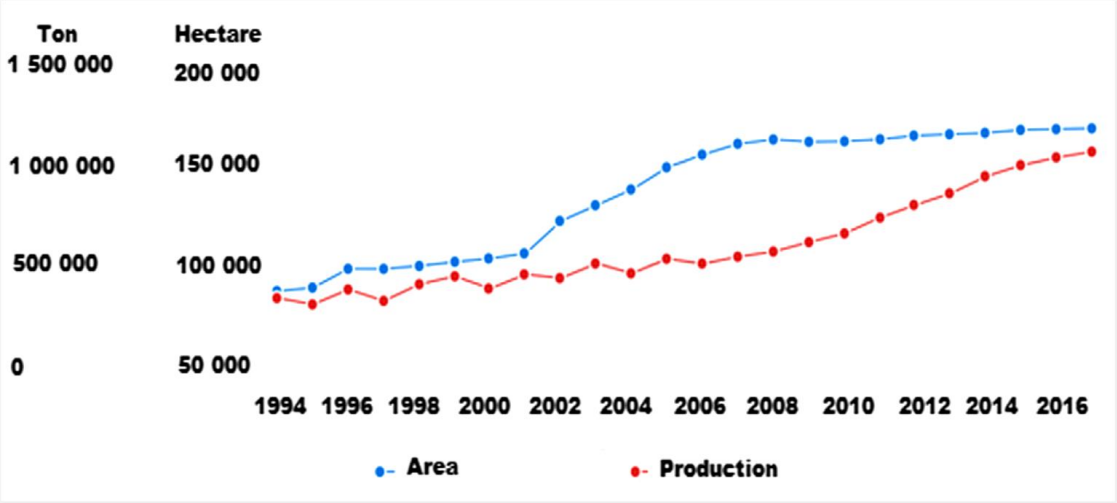
تعتبر شجرة النخيل أعظم نخلة في المملكة النباتية ، وشهدت زراعتها إلى عصور ما قبل التاريخ ، ولانتشارها الواسع خاصة في الشرق الأوسط، ولمزاياها كإرتفاعها الكبير الذي قد يصل إلى 15-20م، ولإنتاجها العالي لتمور وكما أنها لم تعد تستخدم لإنتاج التمور فقط بل أصبحت تستعمل في مجالات عدة خاصة في مشاكل البيئة كما أنها تعيش حتى 100سنة، ويمكن حتى استغلال مخلفاتها في عدة استخدامات [38] .

3. النخيل في الجزائر :

في الجزائر، كانت المساحة التي يشغلها نخيل التمر في اتجاه تصاعدي منذ الألفينيات، حيث وصلت إلى 166893 هكتارًا في عام 2015، مسجلة المركز الثالث على المستوى العالمي (الشكل 4)، مع تراث فينيقي وصل إلى ما يقرب من 19 مليون نخلة من جميع الأصناف، بما في ذلك أكثر من 62% من أقدام دقلة نور. وبالمثل، زاد الإنتاج منذ النصف الثاني من العقد الأول من هذه الألفية ، حيث تم تسجيل ما مجموعه 990،770 ربعًا في عام 2015 [40.39] . سيزداد الإنتاج في

السنوات القادمة، مع إعادة الدخول في إنتاج الأقدام الصغيرة المزروعة في تطوير الأرض الجديدة . على الرغم من أن التراث الفينيقي للجزائر يتوزع على 17 ولاية من ولايات البلاد، إلا أنه يتركز بشكل أساسي في الولايات.

من الجنوب الشرقي والجنوب وسط. حيث تحتل بسكرة المرتبة الأولى بأكثر من 25% من التراث الوطني، ونفس الشيء بالنسبة للمساحة المزروعة. من الناحية النوعية والمتنوعة، تم احتكار 61% من نخيل الولاية من صنف دجلة نور في عام 2017. تليها التمور الجافة والتناظرية بنسبة 26% ثم الغرس والتناظرية بنسبة 13% [41.42] .وبحسب بيانات المرصد الوطني لقطاع الزراعة والأغذية الزراعية [39] ،فإن بسكرة تحتل المرتبة الأولى في الجزائر من ناحية وجهة النظر (25.71%) ، وعدد النخيل في الإنتاج (25.64%) ، وعدد النخيل. النخيل في إنتاج دجلة نور (37.55%) ، إجمالي إنتاج التمور (41.17%) وإنتاج دقلة نور (50.49%). يعتبر محصول نخيل التمر (جميع الأصناف مجتمعة) هو الأعلى على المستوى الوطني بمتوسط kg/tree 102.5، بينما يبلغ المعدل الوطني kg/tree 63.8. وينطبق الشيء نفسه على دقلة نور حيث يبلغ المتوسط kg/tree 110.3 في بسكرة. ومع ذلك فإن المتوسط الوطني هو kg/tree 82.



الشكل (4) . تطور المساحة التي يشغلها نخيل التمر الإنتاجي وإنتاج التمور في الجزائر بين 1994 و 2017 [40] .

4. التصنيف العلمي لنخيل التمر :

الإسم العلمي لنخيل التمر هو Phoenix dectylifera L وصدر هذا الاسم سنة 1734م من طرف العالم Linneويعود اسم Phoenix تاريخيا لتمر وهي كلمة فينيقية أي تسمية يونانية و تشير إلى مدينة يونانية، أما كلمة dectylifera فهي مشتق من كلمة Dactylus وهو اسم لاتيني

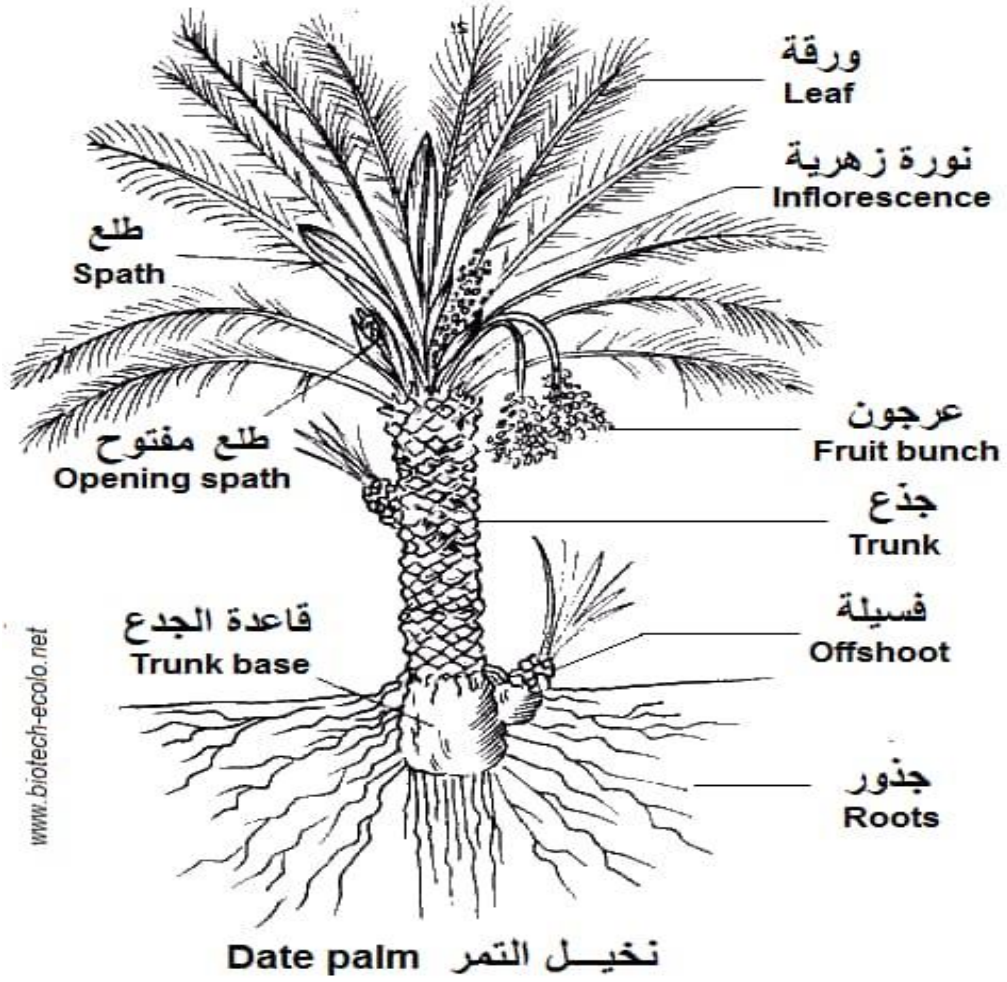
وتعني الإصبع أي شكل الثمار كالإصبع [44.43] .كما أن هذا النوع النباتي معروف بأنه أحادي الفلقة ثنائي المسكن ،أي أنه هناك نوعين من النخيل ذكرية (ذكار) وأنثوية، الذكرية حاملة لذكار والأنثوية هي الحاملة للأزهار وهي التي تعطي الثمار مما يوجب القيام بعملية التلقيح للحصول على الثمار[45] . والجدول التالي يوضح تصنيف نخيل التمر :

الجدول2 . يوضح تصنيف نخيل التمر[47.46] .

التصنيف	بالعربية	بلاتينية
المملكة	النباتات	Plane
تحت المملكة	النباتات الجنينة	Emobryophytes
الصف	مغلفات البذر	Angiosperme
تحت الصف	وحيدة الفلقة	Monocotylédones
الرتبة	النخليات	Arécalesplamales
العائلة	النخلية	Arécacées palmacées
الجنس	النخيل الريشي	Phoenix
النوع	نخيل التمر	Phoenix dactylifera L

5. الوصف المورفولوجي لنخيل التمر :

لدراسة مكونات نخلة التمر والتعريف بجميع مميزاتها لابد من التطرق إلى دراسة الوصف المورفولوجي لها والشكل(5) التالي يبرز جزاء نخلة التمر.



الشكل (5). يوضح أجزاء نخلة التمر [48]

1.5.المجموع الجذري :

أو ما يعرف أيضا بالنظام الجذري والذي ينقسم إلى نوعين الجذور الوتدية والتي تنشأ أسفل الجذير البادرة ويميزها محور رئيسي يعرف بالجذر الابتدائي تتفرع منه الجذور الثانوية أو الجذيرات ويزداد عدد هذه الجذور بزيادة نمو البادرة، أما النوع الثاني فهي الجذور العرضية وتنشأ من قاعدة النخيل البذري حديث التكوين في الساق الجانبية، كما تنشأ في النخيل الفتي والبالغ من قاعدة جذعه أو من أنسجته بارتفاع قد يصل إلى 50 سم [49] .

تتناقص كثافة الجذور في التربة كما أن بإختلاف الظروف المناخية ونوع التربة والأصناف تختلف كثافة الجذور وعددها، حيث هناك أربع أنواع تبعا لمناطق العمق في نظام الجذور، فنجد

الجذور التنفسية التي تتراوح عمها بين 0-20سم، وجذور الامتصاص بين 100-200سم وكذا جذور التغذية بين 20-100سم[48] .

2.5. المجموع الخضري :

1.2.5. الجذع (الساق):

وهو ذو شكل إسطواني قطره ما بين 30-90سم وذو لون بني لأنه مغطي بقواعد الجريد (الكرناف) [50] ، وهو المحور الرئيسي الذي يدعم النخلة [51] .

2.2.5.الجريد :

تسمى بورقة النخيل وهي أوراق على شكل ريشة تبدأ بكرناف يحوي حشوة كثيفة، ويتشكل هذا النوع من الأوراق في أول سنتين أو ثلاثة من الانبات وتعيش من 03 إلى 07 سنوات حسب الظروف [51] .أما أجزائها فتحوي العمود الرئيسي ويسمى بالنصل الذي يتصل بالساق عن طريق الكرناف ويحمل الشوك والخوص، والسعف عبارة عن وريقة منتصبة الشكل تتصل بالعروق الوسطى بشكل مائل، والأشواك هي سعفة متحورة تتواجد في الجزء السفلي من الجريدة، أما السويقة (عنق الجريدة) تمثل الجزء السفلي ومكونة من الكربة والغمد الليفي [52] .

3.5.المجموع الزهري :

1.3.5. الطلع :

أو الطلعة وهي عبارة عن النورة الزهرية والغلاف المحيط بها، كما لا ننسى أن النورة الزهرية أو الأزهار تتواجد في نخلة والذكار في نخلة أخرى، لأن أشجار النخيل شجرة أحادية الجنس ولكنها ثنائية المسكن، فهي تظهر في فصل الربيع على رؤوس النخيل خضراء اللون في الأول ثم تسمر بحمرة وتختلف فترة ظهور الطلع حسب مناخ كل منطقة [49] .

2.3.5. الأزهار المؤنثة :

كروية الشكل يتراوح قطرها ما بين 3 إلى 4 ملم، وهي تصنف من النوع الذي يحمل ثلاث تركيبات كاس صغير من 03 سبلات وتويج من 03 بتلات مستديرة تحيط بالمدقة، وتحوي 06 أسدية (عضو التذكير)، والمدقة تتشكل من المسيم والقلم و03 كرابل منفصلة ، كما في (الشكل 6)[49]

الشكل (06) . توضح زهرة نخيل التمر بكرابلها الثلاث [53] .

كما نجد في الشمارخ الزهرية التي يصل طولها إلى حوالي 20 إلى 100سم ويحمل كل شمريخ حوالي 40 زهرة، وعند تلقيح الزهرة تنموا كربلة واحدة وتتلاشى الكربلتان المتبقيتان، أما عند عدم تلقيها تنموا الكرابل وتعطي ثمار صغيرة تسمى بالصيش كما في (الشكل 7)[53] .

ب أ

الشكل (07). يوضح زهرة أنثوية أ: ناضجة ، ب: فتية [54] .

3.3.5. الأزهار المذكرة:

مستطيلة الشكل ومكونة من ثلاث وسبلات كأس الزهرة ملتحمة وضيقة، والتويج فيها مكون من ثلاث بتلات، وتنتج كل نخلة مذكرة إلى ما بين 250 و750غرام من حبوب اللقاح، كما في (الشكل 8)[49] .

الشكل (08). الأزهار المذكرة لنخيل التمر [54] .

4.3.5.الأزهار الخنثى وانقلاب الجنس :

هذا النوع يكون اللقاح فيها ذاتيا بحيث الأشجار المذكرة تحمل معها أزهارا خنثى كاملة، ونجدها بشكل نادر في النخيل البذري وهي لا تتكرر كثيرا، وتسمى في هذه بانقلاب الجنس[53] .

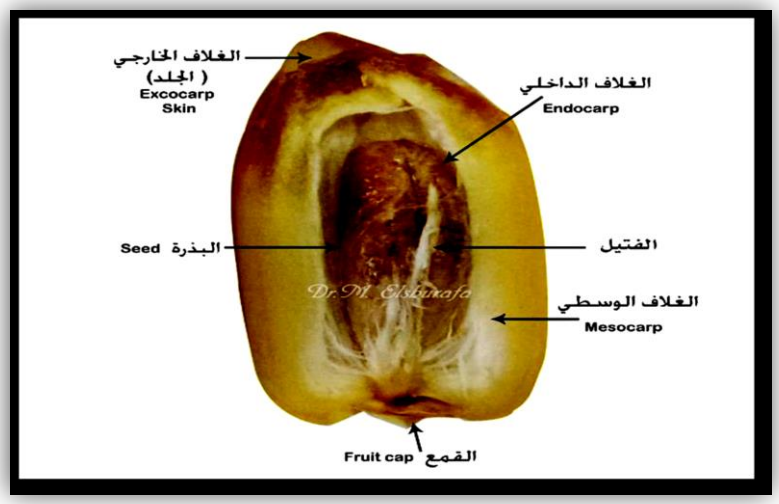
4.5. العرجون :

تبذا النخلة بإنتاج العرجون في عمر 07 سنوات تقريبا، أي عند تدلي الشماريخ التي يصل طولها حوالي 10-100سم، ويتراوح عدد الشماريخ في العرجون الواحد بين 20-150 شمروخا، حيث أن الشمروخ عبارة عن عود رفيع حامل لحبات التمر، كما في (الشكل 9)[55] .

الشكل (09). عرجون نخيل التمر [56] .

6. الثمار (التمر):

يختلف شكل ثمرة النخيل بين البيضاوي والمستطيل ويتراوح قطرها إلى حوالي 8-380مم وطولها بين 30-110مم، وقاعدته محاطة ببقايا حرفشية التي تتصل مباشرة بالشمروخ، كما تتكون الثمرة من نواة صلبة طويلة، ونسيج داخلي يحيط بالنواة، وتحوي أيضا على قشرة خارجية لها بشرة داخلية وبشرة خارجية وتكون منفصلة أو سهلة الانفصال على حسب كل صنف، وكذا الطبقة الأحمية الداخلية المتكونة من عدة خلايا [57] ، كما في (الشكل 10).



الشكل (10). يوضح صورة أجزاء ثمار التمر [57] .

7. التركيب الكيميائي لنخيل التمر:

من المعتقد أن ملاءمة المواد والتطبيقات المختلفة يحتاج إلى معرفة تركيبها الكيميائي؛ بسبب الاعتماد على بعض الخصائص مثل هجوم الفطريات، وإعادة التدوير، ومقاومة الطقس، وقابلية تحلل الألياف[59.58] لذلك من المهم معرفة التركيب الكيميائي لنخيل التمر لاستخدامها في التطبيقات الصحيحة.

يتألف نخيل التمر في معظمه من السليولوز المدمج في مصفوفة الليجنين [60] .مع الأخذ في الاعتبار النسبة المئوية للسليلوز ودوره في جدار الخلية وتعزيز قوة الخلية، فإن إمكانات نخيل التمر كبيرة. تُظهر نسبة السليلوز والليجنين من أوراق النخيل مدى ملاءمة ألياف النخيل وقدرتها التنافسية بالمقارنة مع جوز الهند والقنب والسيزال. كمية سليلوز النخيل أقل من القنب والسيزال ونتيجة لذلك؛ امتصاص المياه أقل. من ناحية أخرى، فإن محتوى السليلوز في ألياف النخيل أكثر من محتوى الليجنين، مما يجعله مناسبًا للاستخدام في تطبيقات السيارات. يمكن أن يكون النظر في التركيب الكيميائي لنخيل التمر مفيدًا للعثور على تطبيقات ومنتجات مختلفة لمواد النفايات المتبقية[61] .

8. مراحل حياة النخيل :

لدى شجرة النخيل اربع مراحل هي[62] :

- المرحلة الأولى : مرحلة النمو والتطور الخضري (5-7 سنوات).
- المرحلة الثانية : فترة الدخول في الانتاج والثمار (الفتوة 30سنة).
- المرحلة الثالثة : بداية انخفاض الانتاج (البلوغ 60 سنة).
- المرحلة الرابعة: توقف الانتاج (الشيخوخة 80 سنة).

9. خصائص نخيل التمر:

1.9. الخصائص الفيزيائية لنخيل التمر:

تم إجراء العديد من الدراسات حول الخصائص الفيزيائية لنخيل التمر لأهميتها في ملاءمتها للتطبيقات النهائية. تحتاج التطبيقات الصناعية المختلفة إلى بعض الخصائص مثل الكثافة والتوصيل الحراري والتكلفة والتوافر وطول الألياف والقطر ونسبة العرض إلى الارتفاع [64.63.58] .يمكن أن يكون للكثافة، وهي من أهم الخصائص الفيزيائية، دور كبير في تكوين الألياف الطبيعية. من ناحية أخرى، فإن قطر نخيل التمر أكبر مما قد يؤدي إلى أن يكون لنخيل التمر قيمة وسيطة لنسبة العرض إلى الارتفاع، والتي في النهاية يمكن أن تكون خاصية رائعة للاستخدام في تطبيقات مختلفة [58.65] .

2.9. الخصائص الميكانيكية لنخيل التمر:

يمكن أن تتأثر الخواص الميكانيكية وتحددها ببعض العوامل والمتغيرات الأخرى مثل التركيب الكيميائي وزاوية الألياف الدقيقة والبنية وأبعاد الخلية [67.66.59] . تُعرف الزاوية بين الألياف الدقيقة ومحور الألياف بزاوية الألياف الدقيقة، وهي المسؤولة عن الخصائص الميكانيكية للألياف، ويمكن أن تُنسب القوة والصلابة الأعلى للألياف إلى الزاوية الأصغر [61] . عادةً ما يكون للألياف الطبيعية التي أظهرت قوة ميكانيكية أعلى طول خلية أطول ومحتوى سليلوز ودرجة أعلى من بلمرة السليلوز وزاوية ليفية أقل، كما تتحسن بعض الخصائص الميكانيكية المهمة مثل معامل يونغ وقوة الشد عادةً عن طريق زيادة محتوى السليلوز وجدار الخلية [69.68] . تظهر مقارنة بين محتوى السليلوز نخيل التمر والسيزال

10. استخدام نخيل التمر كمادة مازة في ازالة الأصباغ:

تتكون جزيئات الصبغة من عنصرين رئيسيين: الكروموفور، المسؤول عن إنتاج اللون، والأكسوكرومات، والتي لا يمكنها فقط أن تكمل اللون الطبيعي ولكنها تجعل الجزيء قابلًا للذوبان

في الماء ويعطي تقاربًا محسنًا (لربط) تجاه الألياف. تُصنف الأصباغ على أنها أصباغ أنيونية (أصباغ مباشرة، حمضية، تفاعلية)، كاتيونية (أصباغ قاعدية)، وغير إيونية (أصباغ مشتتة). تؤدي الاختلافات في بنية الصبغة وكيميائيتها إلى تفاعلات متنوعة بين الصبغة والمادة المازة. يعتمد امتزاز الأصباغ على خصائص الصبغة مثل التركيب الجزيئي والنوع والعدد وموقع البديل في جزيء الصبغة. تستخدم الأصباغ بشكل أكثر انتشارًا في المنسوجات والورق والمطاط والبلاستيك والجلود ومستحضرات التجميل والأدوية والصناعات الغذائية. وبالتالي، تحتوي مخلفات المياه العادمة من هذه الصناعات على بقايا صبغية. إن وجود تركيزات منخفضة جدًا من الأصباغ في النفايات السائلة مرئي للغاية وسام للعديد من الأوساط المائية. قد تؤثر الأصباغ بشكل كبير على ظواهر التمثيل الضوئي في الحياة المائية بسبب انخفاض اختراق الضوء. قد يتسبب التعرض لهذه النفايات السائلة في حدوث آثار ضارة فورية مثل زيادة معدل ضربات القلب والقيء والصدمة والزرقة واليرقان والشلل الرباعي ونخر الأنسجة لدى البشر. كما أنها تشكل مشكلة مزمنة في التعرض لفترة طويلة بسبب سرطنتها وسميتها. لذلك، من الضروري تقليل تركيز الأصباغ إلى أدنى حدود ممكنة تقبلها الوكالات البيئية والصحية. تم استكشاف المواد المازة الناتجة من نخيل التمر على نطاق واسع لإزالة فئات مختلفة من الأصباغ من المحاليل المائية [70] .

11. أهمية نخيل التمر:

لزراعة النخيل أهمية كبيرة من ناحية إقتصادية و إجتماعية وبيئية ،فهي من أفضل وأميز أشجار الفاكهة من إستعمالها كغذاء فهي مصدر غذائي مهم كما تستخدم في تشجير الطرقات والحدائق كزينة ومصدر مهم من مصادر التصخر، و توفر خدمة النخيل فرص عمل للأسر الريفية، وكذلك شجرة النخيل تتحمل الجفاف والحرارة والملوحة ولا تحتاج للسقي الكثير وهذا ما يزيد من أهميتها، كما ان شجرة نخيل التمر أساس النشاط الاقتصادي في المناطق التي تعتمد في زراعتها على السيول، تظهر مؤشرات السوق زيادة في طلب التمور محليا وعالميا كما أنها تصنف ضمن قائمة الأمن الغذائي الاستراتيجية، تتميز ثمارها بسهولة نقلها وادخارها لفترات طويلة بتكاليف أقل [71] .

الخاتمة :

تم التطرق في هذا الفصل إلى دراسة عامة للجانب النظري المتعلق بموضوع الدراسة، حيث عرضنا في الجزء الأول إلى الإمتزاز كعملية فيزيائية أو كيميائية والى أنواعه والعوامل المؤثرة عليه ، وفي الجزء الثاني دراسة حول نخيل التمر وبيولوجيا النخلة وذلك من خلال إبراز مكونات النخلة وتركيبتها الكيميائية وتصنيفها العلمي و استخدامها كمادة مازة في إزالة الأصباغ.

المراجع

المراجع بالعربية :

7- أ.د.محمد مجدي واصل اسس كيمياء السطوح، ص9 ،2007م.

9- علّي هحسن غافل .الاهتساز على السطح الصلب والوحاليل، جاهعة القادسية، 2012 .

47- غ.ح. ح، علي، التصنيف النباتي والوصف المورفولوجي والتركيب التشريحي لنخلة التمر (Phoenix dactylifera L)، دائرة بلدية أبو ظبي وتخطيط المدن ،إدارة الإرشاد والتسويق الزراعي والثروة الحيوانية، 2003، ص2 ،12،14،17،19،26،27.

51-غ .زينب، دراسة تحليلية للبيدات و فينولات ومكونات أخرى لبعض أصناف نخيل التمر المحلية، رسالة دكتوراه، ورقلة، جامعة قاصدي مرباح، 2015 ، ص9 ،10

52- البكر ع ج- 1972 نخلة التمر شجرة الحياة . مكتبة العاني،ص 21 ، بغداد.

53- الجبوري ج ح. ، زايد ع و.، - 2015 تكنولوجيا زراعة وإنتاج نخيل التمر.

55- جروني ع.، - 2017 دراسة مقارنة التأثير حبوب لقاح نخيل التمر (Phoenix dactylifera L)الذكرية على صفات ثمار بعض الأصناف الأنثوية أطروحة دكتوراه الطور الثالث تخصص القواعد البيولوجية للتنوع الحيوي والإنتاج النباتي، جامعة الإخوة منتورة، قسنطينة.

56- الشرفا م.ي.، - 2016 لتلقيح في نخلة التمر . باب من كتاب نخلة التمر الشجرة الكاملة.

57- الشرفا م.ي.، - 2015 نمو وتطور ثمار نخيل التمر .باب من كتاب نخلة التمر الشجرة الكاملة المملكة العربية السعودية.

71- 2.الزبير ص م.، 2008 -إنشاء بساتين النخيل جامعة حضر موت. مركز النخيل والتمور. ص 19-03

المراجع بالأجنبية :

1- Zahedifar, M., Seyedi, N., Shafiei, S., & Basij, M. (2021). Surface-modified magnetic biochar: Highly efficient adsorbents for removal of Pb (II) and Cd (II). Materials Chemistry and Physics, 271, 124-860.

2- Tee, G. T., Gok, X. Y., & Yong, W. F. (2022). Adsorption of pollutants in wastewater via biosorbents, nanoparticles and magnetic biosorbents: A review. Environmental Research, 212, 113248.

3- Raghuvanshi, S. P., Singh, R., Kaushik, C. P., & Raghav, A. (2004). Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase. Applied Ecology and Environmental Research, 2(2), 35-43.

4- Musapatika, E. T. (2010). Use of low cost adsorbents to treat industrial wastewater (Doctoral dissertation, University of the Witwarersrand).p. 1–29.

5- KHUNT, H., DHOLAKIYA, H., & VALAND, S. (2019). A Review on Uttilization of Agriculture Waste for Wastewater Treatment. Iconic Res. Eng. Journals, 2, 23-31.

6- Azmi, A. A., Jai, J., Zamanhuri, N. A., & Yahya, A. (2018, May). Precious metals recovery from electroplating wastewater: A review. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 358, p. 012-024). IOP Publishing..

8- Mechrafi, E. (2002). Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Doctorat, Université Mohammed V–AGDAL, Rabat, Maroc.

10- Benamraoui, F. (2018). Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture (Doctoral dissertation).

11- Bouaziz, A. (2009). Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus. Ecole Nationale polytechnique, Algérie.

12- M. Robert Clark, (1991). "Evaluation of BAT for VOCs in Drinking Water", Journal of Environment Engineering.

13- Bentahar, Y. (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques

en solution aqueuse (Doctoral dissertation, COMUE Université Côte d'Azur (2015-2019); Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan, Maroc)).

14- D.G. Crosby, (1998). "Environmental Toxicology and Chemistry ", New York, p. 33.

15- P.W. Atkins, (2002). "Physical Chemistry ", 7th edition. Oxford University Press, Oxford.

16- H. R. Kruyt, & J.T.G Over Book, (1964). "Introduction to Physical Chemistry". Hott, Rinehart and Winston, Inc, 91.

17- Tsai, W. T., Chang, Y. M., Lai, C. W., & Lo, C. C. (2005). Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth. Applied Clay Science, 29(2), 149-154.

18- Yuh-Shan, H. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. Scientometrics, 59(1), 171-177.

19- Wang, L., & Wang, A. (2008). Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. Journal of hazardous materials, 160(1), 173-180..

20- Sedira, N. (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Magister, University of Souk Ahras, Souk Ahras..

21- GUESMIA, S. (2015). L'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chromeIII) sur la bentonite (Master's thesis).

22- Pathania, D., Sharma, S., & Singh, P. (2017). Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from Ficus carica bast. Arabian journal of chemistry, 10, S1445-S1451.

23- GHALI, S. (2008). ÉTUDE DE LA CARBONISATION D'UN PRÉCURSEUR VÉGÉTAL, LES NOYAUX D'OLIVES. UTILISATION DANS LE TRAITEMENT DES EAUX.

24- Mar, K. K., Karnawati, D., Putra, D. P. E., Igarashi, T., & Tabelin, C. B. (2013). Comparison of Arsenic adsorption on lignite, bentonite, shale, and iron sand from Indonesia. Procedia Earth and Planetary Science, 6, 242-250.

25- Allahdin, O. (2014). 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 (Doctoral dissertation, Lille 1).

26- TOTH, J. (2002). Uniform and thermodynamically consistent interpretation of adsorption isotherms. Adsorption: theory, modeling, and analysis, 1.

27- Tóth, J. (1995). Uniform interpretation of gas/solid adsorption. Advances in colloid and interface science, 55, 1-239.

28- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). Kinetic model for lead (II) sorption on to peat. Adsorption science & technology, 16(4), 243-255.

29- Khan SA, Khan MA.(1995). Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. Waste Management ;15:271-82.

30- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). Kinetic model for lead (II) sorption on to peat. Adsorption science & technology, 16(4), 243-255.

31- Yuan, X., Xia, W., An, J., Yin, J., Zhou, X., & Yang, W. (2015). Kinetic and thermodynamic studies on the phosphate adsorption removal by dolomite mineral. Journal of Chemistry, 2015.page 2.

32- Moore, D. S. (Ed.). (2014). Handbook of Spectroscopy (Vol. 1). John Wiley & Sons.

33- Koller, E. (2005). Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD.

34- Al Harthi, S. S., Mavazhe, A., Al Mahroqi, H., & Khan, S. A. (2015). Quantification of phenolic compounds, evaluation of physicochemical properties and antioxidant activity of four date (Phoenix dactylifera L.) varieties of Oman. Journal of Taibah University Medical Sciences, 10(3), 346-352.

35- Mansouri, A., Embarek, G., Kokkalou, E., & Kefalas, P. (2005). Phenolic profile and antioxidant activity of the Algerian ripe date palm fruit (Phoenix dactylifera). Food chemistry, 89(3), 411-420.

36- FAO, https://www.fao.org/3/y4360e/y4360e07.htm#bm07.2, accessed on March 29 2022.

37- Faiad, A., Alsmari, M., Ahmed, M. M., Bouazizi, M. L., Alzahrani, B., & Alrobei, H. (2022). Date palm tree waste recycling: treatment and processing for potential engineering applications. Sustainability, 14(3), 11-34.

38- Al-Harrasi, A., Rehman, N. U., Hussain, J., Khan, A. L., Al-Rawahi, A., Gilani, S.A., et al. (2014), Nutritional assessment and antioxidant analysis of 22 date palm(Phoenix dactylifera) varieties growing in Sultanate of Oman.Asian Pac. J. Trop.Med.7, S591–S598.

39- ONFAA, 2016a. Suivi de campagne phoenicicole. Note de conjoncture N° 1-2 , Observatoire National des Filières Agricoles et Agroalimentaires, Algiers (Algeria), 5-7 p.

40- FAOSTAT, 2019. Données 2017. http://www.fao.org/faostat/fr/#data/QC.

41- Benziouche, S.E., 2017. L'agriculture biologique, un outil de développement de la filière dattes dans la région des Ziban en Algérie. Cah. Agric. 26, 35008.

42- Benziouche, S.E., Chehat, F., 2019. Irrigation problem in Ziban oases (Algeria): causes and consequences. Environ., Develop. Sustain. 21 (6), 2693–2706.

43- Fang, Y. Z., Yang, S., & Wu, G. (2002). Free radicals, antioxidants, and nutrition. Nutrition, 18(10), 872-879.

44- Pham-Huy, L. A., He, H., & Pham-Huy, C. (2008). Free radicals, antioxidants in disease and health. International journal of biomedical science: IJBS, 4(2), 89..

45- Asma, A. M. I. A. R. (2009). Caractérisation et évaluation des pieds mâles de palmier dattier Phoenix dactylifera. L dans la région d'Oued Souf cas d'exploitation" DAOUIA" (Doctoral dissertation, Université KASDI Merbah-Ouargla).

46- A. Zaid and E.J.(2002). Arias –Jimenez, Date palm cultivation ,FAO plant production and protection, 156, P 110.

48- Benslimane M., 1974-Etude phénologique de quatre variétés de palmier dattier. Mémoire. Ing. INA. El-Harrach.

49- MUNIER P., 1973. Le palmier-dattier. G.-P.Maisonneuve et Larose., Paris, 30-31p.

50- Hammond, E. G., & White, P. J. (2011). A brief history of lipid oxidation. Journal of the American Oil Chemists' Society, 88, 891-897.

54- BEZATO T.2013. Les palmiers dattiers « Phoenix dactylifera » a Toliara ètude de la filière, utilisation et diversitè variètale p23 .

58- AL-Oqla, F. M., Alothman, O. Y., Jawaid, M., Sapuan, S. M., & Es-Saheb, M. H. (2014). Processing and properties of date palm fibers and its composites. Biomass and bioenergy: Processing and properties, 1-25.

59- Azwa, Z. N., Yousif, B. F., Manalo, A. C., Karunasena, W. (2013). A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. Materials and Design, 47, 424-442.

60- Kaur, J. (2020). Date palm as a potential candidate for environmental remediation. Green Materials for Wastewater Treatment, 171-190.

61- Al-Oqla, F. M., Sapuan, S. M. (2014). Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry. Journal of Cleaner Production, 66, 347-354.

62- BELGUEDJ M., 2002- Les ressources génétiques du palmier dattier, Caractéristiques des cultivars de dattiers dans les palmeraies du Sud-Est Algérien. Edt. I.N.R.A.A, 289p.

63- Al-Khanbashi, A., Al-Kaabi, K., Hammami, A. (2005). Date palm fibers as polymeric matrix reinforcement: fiber characterization. Polymer Composites, 26(4), 486-497.

64- Alves, C., Silva, A. J., Reis, L. G., Freitas, M., Rodrigues, L. B. et al. (2010). Ecodesign of automotive components making use of natural jute fiber composites. Journal of Cleaner Production, 18(4), 313-327.

65- Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P., Sain, M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers. Progress in Polymer Science, 37(11), 1552-1596.

66- Dittenber, D. B., GangaRao, H. V. (2012). Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 43(8), 1419-1429.

67- Wong, K. J., Yousif, B. F., Low, K. O. (2010). The effects of alkali treatment on the interfacial adhesion of bamboo fibres. Proceedings of the

Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications, 224(3), 139-148.

68- John, M. J., Thomas, S. (2008). Biofibres and biocomposites. Carbohydrate Polymers, 71(3), 343-364.

69- Methacanon, P., Weerawatsophon, U., Sumransin, N., Prahsarn, C., Bergado, D. T. (2010). Properties and potential application of the selected natural fibers as limited life geotextiles. Carbohydrate Polymers, 82(4), 1090-1096

70- Ahmad, T., Danish, M., Rafatullah, M., Ghazali, A., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ibrahim, M. N. M. (2012). The use of date palm as a potential adsorbent for wastewater treatment: a review. Environmental Science and Pollution Research, 19, 1464-1484

الجزء التطبيقي

الفصل الثالث

الخطة التجريبية

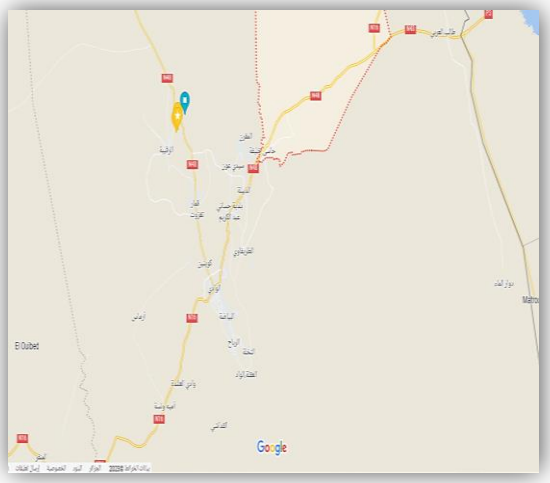
1. تمهيد:

يعرض هذا الفصل الدراسة التجريبية حيث استعملنا مخلفات النخيل كمادة مازة حيوية لإمتزاز الملوثات العضوية الموجودة في الماء، واستعملنا صبغة أزرق الميثيلين كملوث عضوي (مادة ممتزة)، كما سيعرض التقنيات والبروتوكولات والأجهزة المستخدمة في هذه الدراسة، وسنحدد من خلالها كمية الإزالة اعتمادا على العوامل المؤثرة في عملية الإمتزاز (درجة الحرارة، درجة الحموضة pH، الكتلة، التركيز، سرعة الرج ...).

2. الموقع الجغرافي لمكان أخذ العينة:

تقع ولاية الوادي في الجنوب الشرقي لدولة الجزائر، يحد ولاية الوادي شمالا كل من ولاية تبسة، خنشلة وبسكرة، وجنوبا ولاية ورقلة وغربا ولاية الجلفة، ورقلة وبسكرة، وشرقا تونس. تتميز ولاية الوادي بالطابع الفلاحي كذلك تنوع المحاصيل الزراعية وأكثر ما يميزها عن باقي مناطق الصحراوية زراعة نخيل التمر الذي يتمتع بخصائص فريدة من نوعها، خاصة دقلة نور التي كان لها الأهمية البالغة من حيث العدد والإنتاج، وتحتل المرتبة الأولى من حيث النوعية بين نخيل الجزائر، كما أنها من أهم الموارد الاقتصادية لسكان المنطقة منذ القدم.

العينة المستخدمة في هذه الدراسة مأخوذة من نخلة دقلة نور وهي عبارة عن كتلة حيوية(غلافة) من منطقة حاسي خليفة التي تقع في شمال الشرقي لولاية الوادي "الجزائر"، وفقا للموقع الجغرافي في الشكل التالي.



الشكل(1) . الموقع الجغرافي لولاية الوادي ولمنطقة حاسي خليفة بولاية الوادي .

3. تحضير ودراسة خصائص الكتلة الحيوية :

1.3. الأدوات والأجهزة :

- غربال.
- بيشر.
- الغلافة (الكم).
- الهاون النحاسي.
- مطحنة كهربائية.
- ماء مقطر.
- جهاز تجفيف.

2.3.طريقة العمل :

1.2.3.تحضير الكتلة الحيوية (الغلافة):

بعد قطعها من مصدرها يتم تقسيمها إلى أجزاء صغير وذلك لسهولة التحكم فيها ،ثم نقعها وغسلها جيدا في ماء الحنفية عدت مرات لتخلص من الشوائب العالقة فيها ,ثم غسلها جيدا في الماء المقطر ثم تجفيفها لتسهيل عملية الطحن ثم توضع في (حاضنة حرارية) في درجة حرارة 50 درجة مئوية لمدة24ساعة لتخلص من الرطوبة فيها.

2.2.3.تحضير المسحوق الخام من الغلافة:

يتم طحن (الغلافة)، يدويا باستخدام هاون نحاسي للحصول على شظايا صغيرة ثم باستخدام مطحنة كهربائية "منزلية" نحصل في الأخير على مسحوق ناعم . يتم تجفيف المسحوق الناتج في حاضنة حرارية عند درجة حرارة 50 درجة مئوية لمدة ثلاثة أيام ثم يتم تخزينه في عبوات محكمة الإغلاق.

الشكل(2) . الكتلة الحيوية (الكم) قبل وبعد الطحن.

3.2.3.خصائص الكتلة الحيوية المدروسة:

قبل التطرق لاستعمال أي مادة ضرورية في معالجة المياه ، وجب علينا معرفة خصائصها الفزيائية والكيميائية ، وللمساهمة في فهم العديد من الظواهر مثل الامتزاز وغيرها ، قمنا بدراسة الغلافة وخصائصها باستعمال الطريق التالية :

- **الأدوات والأجهزة المستخدمة :**

- بيشر سعته 100مل.
- حوجلة ذات السعة 100مل.
- حوجلة عيارية ذات سعة 1000مل.
- مخبار مدرج سعته 50مل.
- ماصة عيارية 1 مل.
- قمع.
- قارورات بلاستيكية ذات سعة 50مل.
- إجاصة.
- ماء مقطر.
- NaCl.
- NaOH.
- HCl.
- الكتلة الحيوية(الغلافة).
- ميزان إلكتروني حساس.

- خلاط مغناطيسي.
- جهاز الطرد المركزي.
- جهاز قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية.
- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويلات فورييه (FTIR).
- المجهر الإلكتروني الماسح MEB.
- جهاز قياس درجة الحموضة (pH –mèter).

الشكل(3) . جهاز قياس درجة الحموضة (pH –meter).

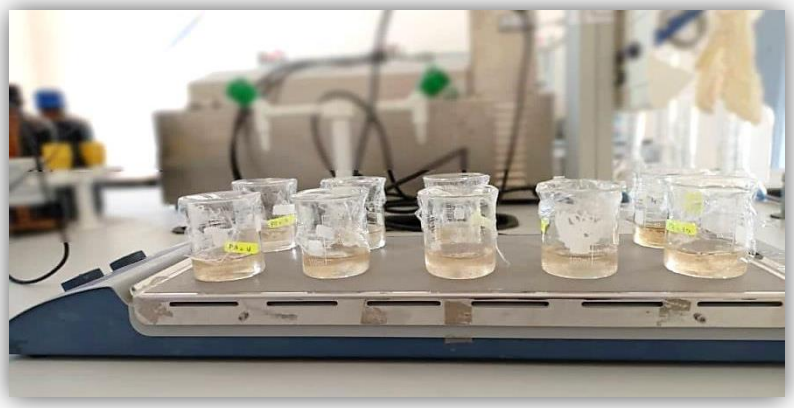
- **طريقة العمل:**

أ-دراسة شحنة العينة (pH_z):

لمعرفة شحنة الغلافة " كاتيونية ، معتدلة أو أيونية " قمنا بتحضير محلول كلوريد الصوديوم NaCl بتركيز 0.1 مولاري وذلك بوزن 1.461 غ من كلوريد الصوديوم بميزان حساس ثم إضافة الماء المقطر وصولا لحجم 250 مل.

نقوم بوضع 25 مل في 9 بياشر ونعدل درجة الحموضة في كل بيشر من (3-11) بإضافة محلول الصودا الكاوية وحمض الهيدروكلوريك المخففين بتركيز 0.1 مولاري ونتتبع القيم المعدلة بدقة باستعمال جهاز القياس درجة الحموضة (pH –mèter) من نوع inolab 7310. نقوم أخيرا بإضافة 25 ملغ من الغلافة، ويترك في جهاز الرج المغناطيسي لمدة 24ساعة، ثم طرد العينات

باستخدام جهاز الطرد المركزي عند 5000 دورة في الدقيقة لمدة 10 دقائق، ثم نقيس الرقم الهيدروجيني النهائي pH_f.



الشكل(4) . الجهاز المغناطيسي أثناء عملية دراسة شحنة العينة.

ب -مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه (FTIR):

يستعمل طيف الإمتصاص للأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه في معرفة نوعية الروابط الكيميائية المتواجدة بالعينة المدروسة، ومعرفة العناصر المكونة لها. عن طريق قياس الإثارة الإهتزازية للذرات المحيطة بالروابط التي تجمعهم ، المنطقة تحت الحمراء حيث تتراوح أطوال موجاتها بين 500-4500 سم$^{-1}$ ، حيث هذا الإهتزاز ناتج عن امتصاص هاته الأشعة عبر مختلف الروابط الكيميائية بتغير المسافات بين الذرات والزوايا [1]. حيث قمنا بوضع حوالي 0.02غ من العينة (الغلافة) قبل وبعد الإمتزاز في جهاز التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء(FTIR).

الشكل(5) . جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويلات الفوريه (FTIR).

ت- حيود الأشعة السينية (XRD):

حيود الأشعة السينية DRX هي تقنية تدرس البنية البلورية للعينة المدروسة وتعطي معلومات عنها من حيث التركيب الكيميائي والخصائص الفيزيائية وكذا عدة معلومات أخرى ، من خلال إسقاط الاشعة على العينة ومتابعة زاوية السقوط والتبعثر. ولأنها تقنية تحليلية غير مدمرة لصلب أثناء تحديد الأشكال البلورية المختلفة الموجودة فيها كان لها أهمية كبيرة في المجال العلمي وخاصة في علم البلورات[2].

ث- المجهر الاكتروني الماسح (SEM-EDX):

المجهر الإلكتروني الماسح (SEM-EDX) هو تقنية تسمح بتصوير ومعرفة مورفولوجيا سطح المادة الصلبة، حيث تعطي معلومات عن بنية العينة وملمسها واعتمادا على التكبير المختار تعطي أيضا حجم وشكل الحبيبات الأولية ، ومن خلال إكتشاف الإلكترونات الثانوية الخارجة من السطح وتحت تأثير حزمة دقيقة جدا من الإلكترونات الأولية التي تمسح سطح العينة ، والذي يعطي صورة ذات قوة فصل ومجال عمق كبير[3.4] .

4. الصبغة المدروسة:

استعملنا في هذه الدراسة صبغة أزرق الميثيلين لأنها وكما يعرف عنها مادة مسرطنة ومطفرة، ولإمتزازها المعروف على المواد الصلبة، ولديها ذوبانية عالية في الماء، واستعمالها الكثير خاصة في المخابر والمصانع، وكذا لأنه الملوث العضوي الأكثر انتشارا [5].

1.4. صبغة أزرق الميثيلين (Methylene Blue):

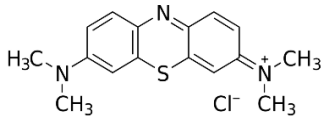
1.1.4.تعريف الصبغة:

صبغة أزرق الميثيلين من الأصباغ الكاتيونية (القاعدية)، ذات الصيغة الكيميائية التالية $C_{16}H_{18}N_3SCl$ ، وهي مركب كيميائي حلقي غير متجانس ، عبارة عن مسحوق أخضر داكن ويصبح لونه أزرق عند إذابته في الماء وتستخدم في مصانع النسيج لصباغة القطن والصوف والحرير [6.7] .

2.1.4.الخصائص الفيزيائية والكيميائية:

يتميز MB بالخصائص الفيزيائية والكيميائية الملخصة في الجدول التالي:

الجدول (1). بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأزرق الميثيلين [8].

البنية الجزيئية	
الصيغة الجزيئية	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
الكتلة المولية	M=319.85 g/mol
الذوبانية 20°م	40 غ/ل في الماء
الإسم النظامي	Bis (dimethylamino)-phenothiazin -5-ium-3.7- chioride
درجة الانصهار	190°م

2.4.-تحضير محلول المعايرة:

1.2.4.تحضير المحلول الأم:

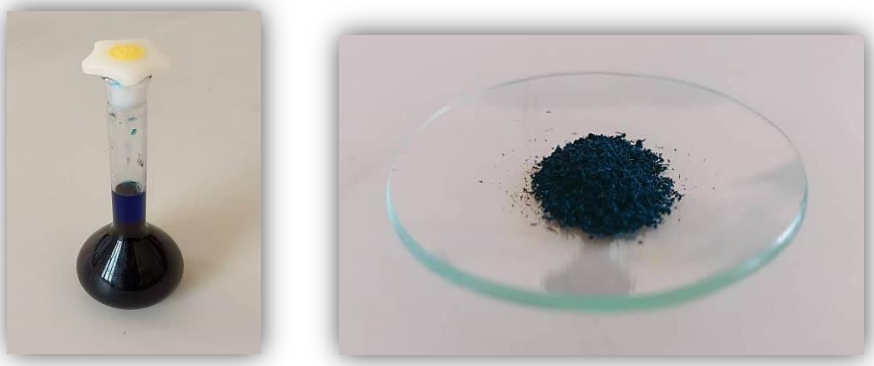
- **الأدوات والأجهزة المستعملة:**

- حوجلة عيارية سعتها 1ل.
-حوجلة سعتها 100مل.
- بيشر سعته 100مل.
- ماصة 1 مل.
- اجاصة.
- قمع.
- ملعقة.
- صبغة أزرق الميثيلين.
- ماء مقطر.
- جهاز UV-visible.
- خلاط مغناطيسي.
- ميزان إلكتروني حساس.

- **طريقة التحضير:**

من أجل تحضير المحلول الأم تركيزه 100ملغ/ل نتبع الخطوات التالية :

- قمنا بوزن 100 ملغ من الصبغة و وضعناها داخل حوجلة 1 ل.
- نذيب مبدئيا الصبغة الموزونة بكمية قليلة من الماء المقطر حتى تذوب كليا.
- نكمل كمية الماء المتبقية وصولا إلى الخط العياري.
- نضع المزيج على الجهاز الخلاط المغناطيسي ويترك مدة زمنية كافية حتى تذوب الصبغة كليا.



(أ) (ب)

الشكل(6). صورة لصبغة أزرق الميثيلين (أ) على شكل مسحوق ، (ب) في شكل محلول.

2.2.4. تحديد القيمة التجريبية لطول الموجة الأعظمي لصبغة أزرق الميثيلين :

- **الأدوات والأجهزة المستعملة :**

- محلول أزرق الميثيلين تركيزه 100ملغ/ل (المحلول الأم).
- ماصة 1 مل.
- مخبار مدرج 25 مل .
- بيشر سعته 25 مل.
- جهاز UV-visible.
- ماء مقطر.

- **طريقة التحضير:**

نقوم بتحضير محلول مخفف جدا إنطلاقا من المحلول الأم ذو التركيز 100 ملغ/ل ، نضع العينة في جهاز المطيافية للأشعة فوق البنفسجية المرئية ونقوم بالمسح في المجال الموضح في الشكل أدناه

لتحديد طول الموجة الأعظمي والذي وجدناه عند القيمة 667 نانومتر. ومن ثم رسم الإمتصاصية مقابل التركيز الاستخراج معامل الامتصاص المولاري وحسب قانون بير-لامبرت.

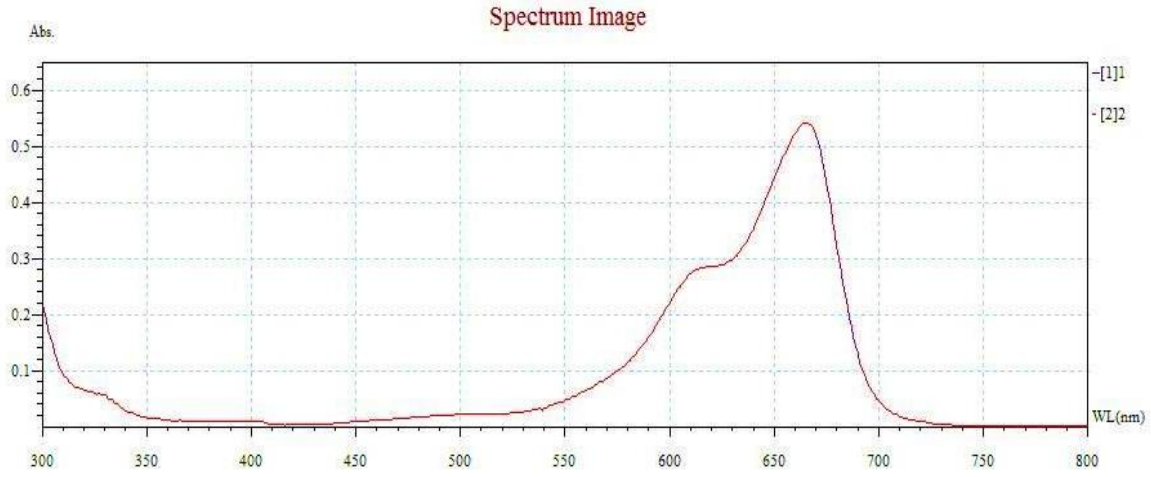
$$A = \varepsilon\, b\, c \qquad \text{III-1}$$

A : الإمتصاصية.

ε : معامل الإمتصاصية المولاري.

b : سمك الخلية.

c : التراكيز.



الشكل(7) . منحنى طول الموجة الأعظمي لأزرق الميثيلين.

5. تجارب الإمتزاز :

1.5. الأدوات والأجهزة :

- 10 بياشر سعتها 100 مل.
- ماصة (1 مل).
- إجاصة.
- مخبار مدرج.
- الكتلة الحيوية (الغلافة).
- ملعقة.
- قارورات سعتها 50 مل.
- محلول أزرق الميثيلين.

- محلول HCl (0.01M).
- محلول NaOH (0.01M).
- جهاز الطرد المركزي.
- جهاز UV-visible.
- خلاط مغناطيسي.
- جهاز pH متر.

2.5.طريقة العمل:

تم إجراء تجارب الإمتزاز بنمط الدفعات من خلال متغيرات (كمية المادة المازة ودرجة الحموضة في المحلول وتراكيز محلول أزرق الميثيلين ودرجة الحرارة والمدة الزمنية للتلامس). تم نمذجة بيانات إمتزاز التوازن لنماذج متساوية الحرارة لونجمير و فروندليش بينما تم تركيب البيانات الحركية المحققة على النماذج الحركية من الدرجة شبه الأولى وشبه الثانية.

في درجة حرارة الغرفة أجريت تجارب الإمتزاز على دفعات باستخدام بياشر سعة 100 مل تم تحضير محلول الأم صبغة MB عن طريق إذابة 0.1 غ من بودرة أزرق الميثيلين في لتر واحد من الماء المقطر. وتحضير سلسلة من عينات الصبغة MB (حجم 100 مل، تركيز 100 ملغ/ل) وتم استخدام لجميع التجارب اللاحقة. لاستقصاء تأثيرات المتغيرات التالية:

1.2.5. تأثير تركيز المادة الممتزة :

تم استخدام كتل من المادة الممتزة تتراوح بين (2.5 إلى 25 ملغ) قمنا بتحضير تراكيز التالية (25.50.100.150.200.250.ملغ/ل) حيث تم اختيار (0.1 ملغ) من المادة الممتزة في حجم العينة (100 مل) بتركيز (100 مغ/ل).

الشكل(8) . محاليل Mathylene Blue بتراكيز مختلفة.

2.2.5. تأثير درجة الحموضة :

من أجل دراسة تأثير درجة الحموضة للمحلول ، مع درجة حموضة مختلفة تتراوح من (4-10). تم تعديل درجة حموضة لهذه المحاليل باستخدام محلول (HCl) و (NaOH). تم اختيار درجة حموضة الأمثل (محلول محايد ، درجة الحموضة 7.4).

3.2.5.تأثير تركيز المادة المازة :

تم استخدام كميات مختلفة من المادة المازة والتي تتراوح بين (50- 150 ملغ) حيث تم اختيار كتلة محايدة (116.667 ملغ) من مادة الإمتزاز لتكون الكتلة المثلى.

4.2.5.تأثير المدة الزمنية للتلامس :

تمت دراسة تأثير وقت التلامس مع وقت التلامس الذي يتراوح من 15-105 دقيقة.

5.2.5. تأثير درجة الحرارة :

من أجل دراسة درجة الحرارة قمنا بوضع المحاليل في درجة حرارة مختلفة (55.50.40.30).

الشكل(9) . العينة في درجة حرارة 40°C.

تم طرد العينات بعد كل تجربة باستخدام جهاز الطرد المركزي عند 5000 دورة في الدقيقة لمدة 10 دقائق لفصل الطور السائل والمواد الصلبة. ثم القيم بعملية التخفيف حسب قانون التمديد ($C_1V_1=C_2V_2$) وتحليله باستخدام مقياس الطيف الضوئية الأشعة فوق البنفسجية بطول موجة 667 نانومتر.

تم حساب مقدار الإمتزاز عند التوازن ، qe (mg/g) ، بالمعادلة التالية :

$$qe = \frac{(C0 - Ce) \times V}{M} \qquad III - 2$$

حيث ، تركيز الصبغة الأولى C_0 (mg/L) ، وCe هو تركيز صبغة عند التوازن في محلول (mg/L) ، V هو حجم المحلول (L)، و M هو كتلة المادة المازة المستخدمة (g). تم حساب النسبة المئوية لإزالة الصبغة بالعلاقة التالية :

$$qe = \frac{(C0 - Ce) \times V}{C0} \qquad III - 3$$

6. عملية فصل الصبغة MB عن الكتلة الحيوية (الغلافة):

- **المواد والأجهزة المستعملة :**

- الكتلة الحيوية المستخدمة لإزالة أزرق الميثيلين .
- عامل امتصاص NaOH.
- بياشر زجاجية سعتها 100 مل.
- قارورات سعتها 60 مل.
- ماء مقطر.
- خلاط مغناطيسي.
- جهاز الطرد المركزي.
- ميزان إلكتروني حساس.

- **طريقة العمل :**

لإمتصاص الكتلة الحيوية بعد استخدامها في إزالة الميثيلين الأزرق يمكن اتباع الخطوات التالية :

- نقوم بوزن الكتلة الحيوية المستخدمة لإزالة أزرق الميثيلين. ثم ننقل الكتلة الحيوية إلى عدة بياشر زجاجية نظيف ، بحيث نقسم في كل بيشر 0.25غ منها.
- نظيف عامل الامتصاص NaOH إلى البياشر التي تحتوي على الكتلة الحيوية. بحيث يجب أن يكون حجم عامل الامتصاص NaOH كافية لتغطية الكتلة الحيوية بالكامل أي بين (10-100 مل).
- نضع البياشر التي تحتوي على الكتلة الحيوية وعامل امتصاص على محرك مغناطيسي لمدة ما بين (1-6 ساعات). كما ضبطنا سرعة التحريك على مستوى يضمن أن الكتلة الحيوية في

حركة ثابتة ولكن لا تتلفها ما بين (50-450 rpm)، ودرجة حرارة بين (30-50 درجة مئوية). وبعد مرور الوقت المحدد ، نوقف المحرّك ويترك الخليط يستقر لبضع دقائق.

- ننقل الخليط إلى قارورات الطرد المركزي وجهاز الطرد المركزي بسرعة عالية (3000 دورة في الدقيقة على الأقل) لمدة 10-15 دقيقة. سيؤدي هذا إلى فصل الكتلة الحيوية عن عامل امتصاص.
- نسكب بعناية عامل الامتصاص ، الذي يجب أن يحتوي الآن على الميثيلين الأزرق الماص في وعاء نظيف لإجراء مزيد من التحليل عليه كحساب الامتصاصية وغيرها.
- نغسل الكتلة الحيوية عدة مرات بالماء المقطر لإزالة أي عامل امتصاص متبقي.
- ثم أخيرًا ، نجفف الكتلة الحيوية في فرن عند درجة حرارة حوالي 60-80 درجة مئوية حتى تصل إلى وزن ثابت.

7.إعادة استخدام الممتزات :

واحدة من أكثر القضايا صعوبة أثناء عملية الامتزاز هي قابلية إعادة استخدام الممتزات ، مما يجعلها مرشحة جيدة للتطبيقات التجارية. لهذا الغرض ، قمنا بالتحقق من قابلية إعادة استخدام الممتزات من خلال تجارب الامتزاز المتتالية تحت نفس الظروف. وبعد كل دورة ، تم فصل المادة المازة (الغلافة) والمتناثر في المحلول لإزالة الصبغة MB المحتبسة والممتزة ، ثم غسلها بلماء المقطر ، وتجفيفها عند (60-80 درجة مئوية) ، ثم استخدامها في التجربة اللاحقة.

الشكل(10) . جهاز مطيافية UV.

الشكل(11) . جهاز الطرد المركزي.

الشكل(12) . فرن(حاضنة حرارية) .

الشكل(13) . ميزان إلكتروني حساس.

8.دراسة الإنبات:

1.8.المادة النباتية:

صنف القمح المستخدم في دراسة الإنبات هو (VITRON) ذو الخصائص التقنية الموضحة في الجدول التالي:

الجدول(2) . بعض الخصائص لصنف القمح الصلب (VITRON)[9] .

الصنف	الأصل الجغرافي	خصائص مورفولوجية	خصائص تكنولوجية	الإنتاجية	المنطقة الملائمة	الدورة الزراعية
VITRON	إسبانيا	الحبوب متوسطة	وزن حبة مرتفع PMG	جيد	المرتفعات والمناطق الصحراوية	مبكرة شتوية

2.8.المحاليل والأدوات المستخدمة:

- ماء مقطر.
- ماء جافيل °12.
- محلول أزرق الميثيلين.
- علب بتري.
- إبر بسعة 10مل.
- حوجلة.
- مقص.
- ورق صحي.
- ورق ألمنيوم.

3.8.طريقة الدراسة:

1.3.8.تحضير بذور القمح:

- قمنا بإنتقاء بذور القمح سليمة ومتجانسة في اللون والحجم والشكل، ثم تعقيمها وذلك بنقعها في محلول ماء جافيل بتركيز 10% لمدة 10دقائق، ثم غسلها جيدًا بالماء المقطر ثلاث مرات.
- كما استعملنا في التجربة المحلول الشاهد عبارة عن ماء مقطر ذو التركيز C_0 (0 ملغ/غ من MB)، والماء الملوث ذو التركيز C_1 (100 ملغ/ل من MB) والماء المعالج ذو التركيز C_2 (5 ملغ/ل من MB)، حيث أجريت التجربة في غرفة مظلمة وفي درجة حرارة الجو 1±27°م.

2.3.8.طريقة العمل:

- تم اجراء اختبار الانبات في علب بتري أبعاد 9 سم تحتوي على طبقتين من الورق الصحي، قمنا بوضع 15 بذرة في كل علبة بتري، تم إعتماد 03 معاملات لكل معامل 10 تكرارات، وقمنا بسقي بمعدل 5 إلى 6 مل لكل 24ساعة ولتفادي تراكم الصبغة نقوم باستبدال الوسط(طبقتي الورق الصحي) كل 48 ساعة، نستعمل حجم 8 مل لكل محلول.
- تم بعد ذلك حساب عدد البذور النابتة يوميا طوال فترة التجربة والتي هي 06 أيام، ثم أخذ جميع القياسات للمعايير المراد دراستها في مختلف المعاملات.

(أ) (ب) (ج)

الشكل(14).عملية إنبات نبات القمح في اليوم السادس: الشاهد (أ). الماء الملوث(ب).الماء المعالج (ج).

4.8.المعايير المدروسة:

قمنا بعد أيام من عملية الإنبات بدراسة عدة معايير، بحيث تم أخذ قياسات العينات (عينتان/ تكرار/معامل) وهي طازجة. قمنا بتجفيف العينات عند 80 درجة مئوية (حاضنة حرارية) لمدة 24 ساعة من أجل تقدير المادة الجافة.

5.8.معايير الإنبات:

1.5.8.النسبة المئوية للإنبات (GP %):

يتم حساب النسبة المئوية للإنبات في اليوم السادس أي النهائية، حسب المعادلة التالية [10]:

$$GP\ \% = (\text{Germinated seeds} / \text{Total seed}) \times 100 \qquad \text{III- 4}$$

2.5.8.معايير نمو بادرة القمح:

- يتم تقدير الأوزان الجافة لبادرة TSW والطول الكلي للبادرة TSL وذلك بإستخدام الميزان الإلكتروني الحساس للوزن، عبر تجفيف العينات المقاس أطوالها مسبقا، و يتم حساب الوزن الجاف الكلي للبادرة TSW، أيضا النسبة[11].

الشكل (15). جهاز حيود الأشعة السينية (XRD).

الشكل (16). المجهر الاكتروني الماسح (SEM-EDX).

المراجع

1-Bentahar, Y. (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse (Doctoral dissertation, Université Côte d'Azur (ComUE)).

2- J. W. Jeffry, Method In X-R Cristallography Et Radiographie, 2000.

3- Jacky RUSTE, " Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement", Date de publication : 10 mars 2013. Réf : P865 v3.

4- Sahli, M. (2015). Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène (Doctoral dissertation, Université des Frères Mentouri de Constantine (Algérie)).

5- Baghriche, O. (2005). Contribution de méthodes destructives (Photolyse et POA's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène
et rouge Congo) en solution aqueuse.

6- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption
of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. Journal of hazardous materials, 177(1-3), 70-80.

7- Singh, H., Chauhan, G., Jain, A. K., & Sharma, S. K. (2017). Adsorptive potential of agricultural wastes for removal of dyes from aqueous solutions. Journal of Environmental Chemical Engineering, 5(1), 122-135.

8- Tafer, R. (2007). Photodégradation directe et induite de micro-polluants organiques (cas d'un colorant azoique).

9- Benbelkacem A., Kellou K. 2000. Evolution du progrès génétique chez quelques variétés de blé dur (Triticum durum Desf.) cultivées en Algérie. Symposium blé 2000 enjeux et stratégie. Pp192.

10- Tanveer A, Rehman A, Javaid M.M, Abbas R.N, Sibtain M, Ahmad A, Zamir M.S, Chaudhary K.M et Aziz A., (2010). Allelopathicpotential of Euphorbiahelioscopia L. againstwheat (Triticum aestivum L.), chickpea (Cicer arietinum L.) and lentil (Lens culinarisMedic.). Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 34, 75−81.

11- Gupta S., Meena M., Datta S.,(2016): Effect Of Selected Heavy Metals (Lead And Zinc) On Seedling Growth Of Soybean Glycine Max (L.) Merr.International Journal Of Pharmacy And Pharmaceutical Sciences8: (8),302-305.

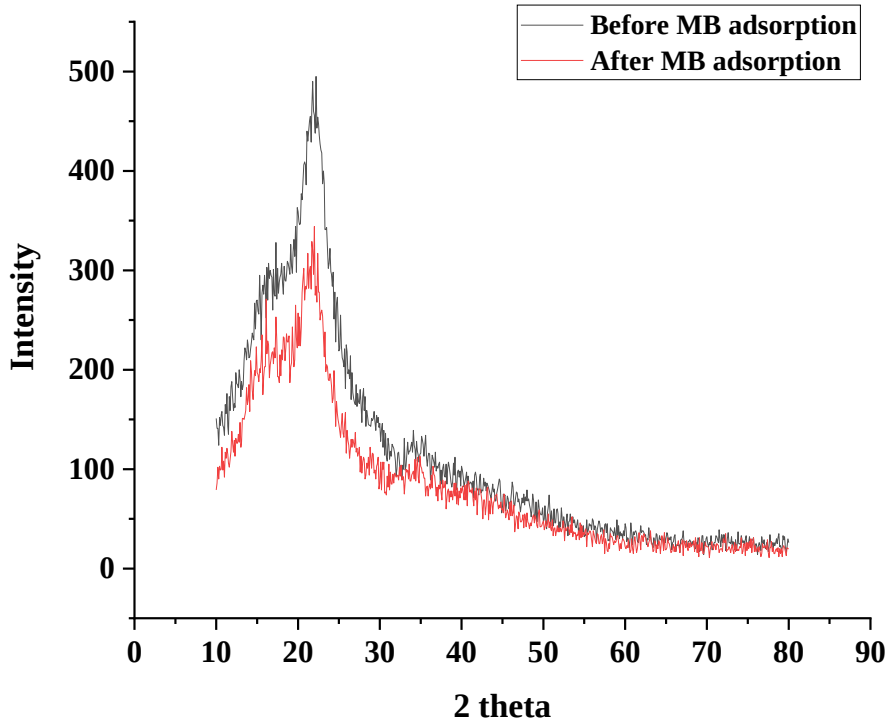
الفصل الرابع

عرض النتائج ومناقشتها

نستظهر في هذا الفصل دراسة قدرة إمتزاز مخلفات النخيل (الغلافة) في معالجة المياه الملوثة بملوثات عضوية حيث اخترنا صبغة Methylene blue كمثال. نتطرق في البداية لمعرفة الخواص الفيزيوكيميائية والمعدنية بواسطة عدة تحاليل من بينها حيود الأشعة السينية DRX ومطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR وغيرها. يليها دراسة الشروط التجريبية التي تؤثر في مردود الإمتزاز (الإزالة) واختيار الشروط الأمثل التي تعطي أعلى مردود. وفي الأخير نناقش النتائج الخاصة بنماذج متساوية الحرارة والنماذج الحركية، ودراسة الديناميكية الحرارية.

1. دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للغلافة :

1.1. حيود الأشعة السينية XRD:



الشكل (1). طيف حيود الأشعة السينية للعينة المدروسة قبل و بعد الامتزاز.

يظهر طيف حيود الأشعة السينية للعينة المدروسة كما في الشكل (1) وجود ذروة واحدة عالية ذات القيمة 2θ=°22.5 تتوافق مع العينة قبل وبعد الإمتزاز للمستوى البلوري200 وبنسبة تبلور2.22%. حيث كان هناك إختلاف في شدة الإشارة قبل وبعد الإمتزاز 500 و350 على التوالي وهذا راجع إلى [1]. حيث و بإستعمال معادلة شريور (schrrer equation) تم حساب متوسط ابعاد حبيبات المادة المازة نجد انها تساوي 37.5 نانومتر[1].وفق المعادلة التالية[2]:

$$L=\frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad \text{IV-1}$$

حيث:

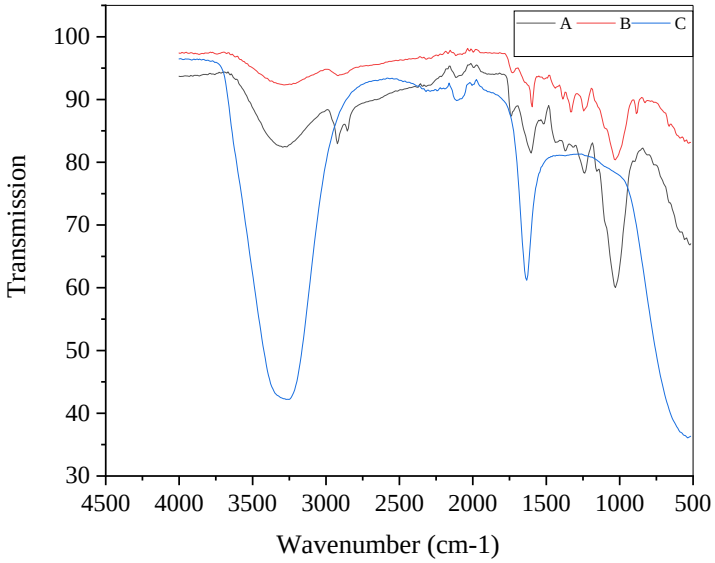
λ: الطول الموجي للأشعة السينية (نانومتر).

β:عرض الذروة (ذروة الانعراج عند النصف أقصى ارتفاع ناتج عن حجم بلوري صغير في راديان).

K: ثابت مرتبط بالشكل البلوري.

2.1.التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء FTIR :

تبرز أهمية طيف الأشعة تحت الحمراء في معرفة نوعية وكمية الروابط الكيميائية المتواجدة في الكتلة الحيوية ، والشكل التالي يوضح الطيف الأشعة المتحصل عليه .

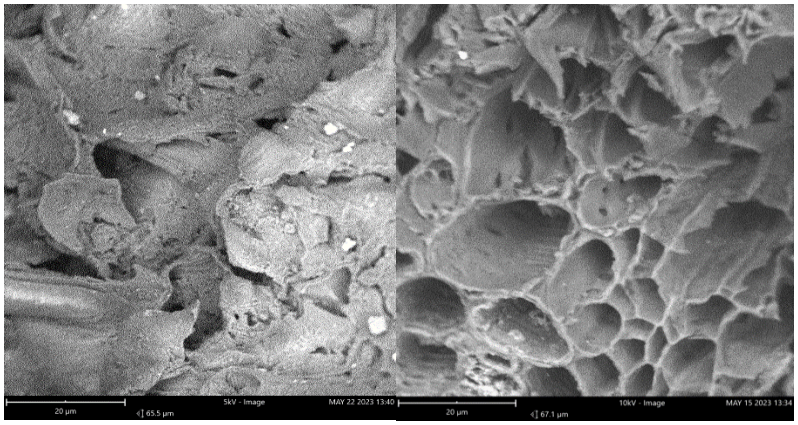


الشكل (2). طيف الأشعة تحت الحمراء لـ MB. (A) قبل، (B)بعد الإمتزاز، و(C) لأزرق الميثيلين.

يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء الناتج على وجود العديد من النطاقات للكتلة الحيوية قبل وبعد إمتزازMB، مما يشير إلى مجموعات وروابط وظيفية مختلفة على الممتز، حيث أن قبل الامتزاز وكما هو موضح في (الشكل 2 (أ))، يُعزى النطاق العريض والمكثف عند 3375 سم $^{-1}$ إلى اهتزازات التمدد ((OH- من السليلوز والبكتين واللجنين بينما يتوافق النطاق عند 2922 سم$^{-1}$ مع

اهتزازات التمدد (C-H) لمجموعة الميثيل. والنطاق عند 1735 سم $^{-1}$ يشير إلى تمدد C-O لحمض الكربوكسيل أو الأسترات. كما يتم تمثيل الاهتزازات غير المتماثلة والمتناظرة لـ COO- للمجموعات الكربوكسيلية اللونية داخل الكتلة الحيوية بواسطة النطاق عند 1630 و1433 سم$^{-1}$ على التوالي. كما يُعزى النطاق عند 1380 سم$^{-1}$ إلى التمدد المتماثل لـ COO- للبكتين. ويتم تعيين نطاقات الأشعة تحت الحمراء بين منطقة 1300 و1000 سم $^{-1}$ إلى اهتزازات التمدد C-O وC-O-C في الأحماض الكربوكسيلية أو الكحولات أو الفينولات أو مجموعات الإستر. وبالتالي فإن طيف الأشعة تحت الحمراء قبل إمتزاز MB يُظهر بقوة أن السطح الخارجي للغلافة غني بمجموعات الكربوكسيل والهيدروكسيل، والتي يمكن أن يتم فكه لربط MB موجب الشحنة. كما هو موضح بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء للغلافة بعد إمتزاز MB(الشكل 2 (ب))، تحولت بعض النطاقات وأصبحت أكثر وضوحًا حيث كانت العصابات المخففة عند حوالي 1620 سم $^{-1}$ إلى انحناء (-NH) و1240 سم $^{-1}$ إلى اهتزاز (C-N)تشير إلى تفاعل جزيئات MB مع المجموعات الوظيفية في الغلافة[3].

3.1.تقنية المسح بالمجهر الإلكتروني SEM:



(ب) (أ)

الشكل (3). صورة مجهرية نموذجية لـ SEM لعينة الغلافة (أ)قبل، (ب) بعد إمتزاز MB.

تم تحديد التغييرات في الشكل السطحي للغلافة قبل وبعد إمتزاز MB ومن خلال صور SEM الخاصة بهما. نجد في الشكل (3.أ) أن سطح الغلافة قبل الإمتزاز غير مستوي وغير منتظم مع وجود العديد من الطبقات التي تشكل مسامات خشنة وغير متجانسة والتي تعطي إحتمالية عالية لإمتزاز جزيئات الصبغة [4]. بعد ذلك نلاحظ صورة SEM للغلافة بعد الإمتزاز في الشكل (3.ب)

سمات السطح أكثر سلاسة مع هياكل مسامية منخفضة واضحة، مما تدل على إمتزاز جزيئات BM من خلال تجاويف مسامية لسطح الغلافة التي تمكن صبغة MB من الوصول إليها، كما يمكن إرتباط صبغة أزرق الميثيلين بمجموعات الكربوكسيل والهيدروكسيل داخل الغلافة التي تعمل كمواقع نشطة لإمتزاز هاته الصبغة، والذي يعزز ما تم ذكره في طيف الأشعة تحت الحمراء (الشكل 2).

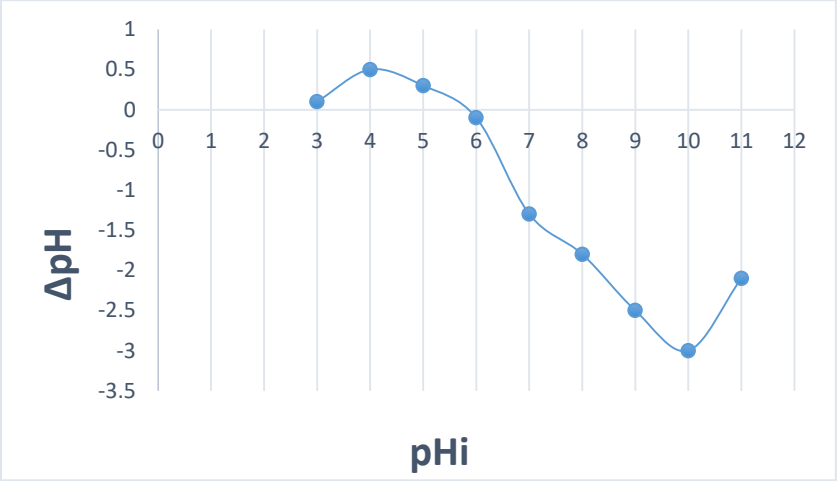
الجدول (1). التحليل الكمي لنسب الذرية و الكتلية للغلافة.

	قبل الإمتزاز		بعد الإمتزاز	
العناصر الكيميائية	النسبة الذرية	النسبة الكتلية	النسبة الذرية	النسبة الكتلية
O	64.318	61.434	26.294	32.072
C	34.542	35.024	73.544	65.528
S	/	/	0.81	2.00

من خلال النتائج الموضحة في الجدول (1) تشير القيم إلى أن الكربون والأكسجين هما المكونين الرئيسيين للغلافة بنسب ذرية وكتلية معتبرة. يرجع الإختلاف في تراكيز الكربون والأكسجين إلى الارتباط الجزيئي بين المادة المازة وجزيئات أزرق الميثيلين. كما يرجع أصل وجود آثار الكبريت على سطح المادة المازة بعد الإمتزاز إلى جزيئات أزرق الميثيلين[5].

4.1.دراسة شحنة العينة pH_{pzc}:

تم قياس الرقم الهيدروجيني عند النقطة الصفر شحنة pH_{pzc} للمادة المازة. والنتائج موضحة في الشكل 3.



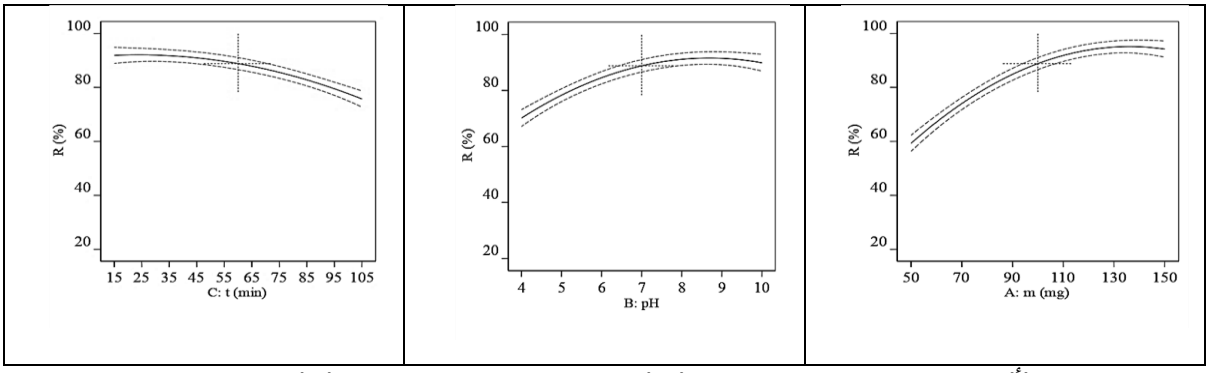
الشكل (4). منحنى الشحنة الصفرية pH_{pzc} الغلافة (الكم).

تم تحديد الرقم الهيدروجيني الذي تكون عنده الشحنة الكهربائية لسطح الغلافة صفرًا. يوضح (الشكل 4) أن pHpzc للغلافة كان عند درجة الحموضة 5.8 مما يعكس الطابع الحمضي للغلافة (الكم)، وهذا ما يتفق ونتائج الأشعة تحت الحمراء المذكورة أعلاه (الشكل 1) حيث أثبتنا وجود الأحماض الكربوكسيلية على سطح الغلافة.

يُفضل إمتزاز الأنيونات عند درجة حموضة المحلول أقل من قيمة pH_{pzc} حيث يكون سطح الغلافة مشحون بشحنات موجبة بسبب البروتونات بينما عند درجة الحموضة أعلى من قيمةpH_{pzc} ، يصبح سطح الغلافة سالبًا وبالتالي، يفضل إمتزاز الكاتيونات. وفي هذا الصدد من المتوقع أن يكون إمتزاز MB الكاتيوني بواسطة الغلافة مناسبًا عند الأس الهيدروجيني للمحلول أعلى من 5.8 بسبب التفاعلات الكهروستاتيكية[6].

أولا: الإمتزاز

1. دراسة تأثير عوامل الإمتزاز:



(أ) (ب) (ج)

الشكل (5). تأثير عوامل الإمتزاز: (أ) كتلة الغلافة، (ب) الرقم الهيدروجيني، (ج) زمن الامتزاز، على مردود إزالة MB.

تمت دراسة تأثير كتلة المادة المازة على مردود إزالة أزرق الميثيلين في المجال (50 – 150 ملغ) بتثبيت حجم محلول MB 100 مل، تركيز محلول صبغة MB ابتدائي 100 ملغ/ل وسرعة الرج 120 دورة/د وذلك بالاحتفاظ بباقي قيم المتغيرات عند القيمة المتوسطة.

كما هو موضح في (الشكل 5 (أ))، أظهرت نتيجة هذه التجربة أن إزالة MB زادت بشكل متناسب مع كتلة الغلافة حتى القيمة المتوسطة، كما تُعزى الزيادة في إزالة أزرق الميثيلين مع زيادة كتلة الغلافة (الكم) إلى العدد الأكبر من مواقع الإمتزاز على سطح المازات مما سمح بربط المزيد من جزيئات MB مع الغلافة[7] . ومع ذلك فإن الزيادة الإضافية لكتلة الغلافة التي تتجاوز القيمة المتوسطة لم تشهد أي تحسن في نسبة إمتزازMB. يمكن تفسير هذه الزيادة غير المعنوية إلى تشكل تجمعات جزيئات الغلافة بكميات أعلى مما أدى إلى انخفاض في مساحة السطح الفعالة للغلافة لإمتزاز MB .

تمت دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني للمحلول على مردود إزالة أزرق الميثيلين في المجال (4 - 10) بتثبيت حجم محلول MB 100 مل، تركيز محلول صبغة MB ابتدائي 100ملغ/ل وسرعة الرج 120 دورة/د وذلك بالاحتفاظ بباقي قيم المتغيرات عند القيمة المتوسطة.

كما هو موضح في (الشكل 5 (ب)) زيادة إمتزاز MBعلى سطح الغلافة تدريجيًا مع زيادة درجة الحموضة في المحلول حتى القيمة المتوسطة، وبعد ذلك لم تظهر الزيادة الإضافية في قيم الرقم

الهيدروجيني أي تغييرات كبيرة. قد تكون القيمة المنخفضة لسعة الإمتزاز عند الرقم الهيدروجيني الحمضي بسبب زيادة تركيز أيونات H^+ التي تتنافس مع كاتيونات صبغة MB على مواقع الامتزاز. كما أن عند درجة الحموضة $pH<pH_{pzc}= 5.8$ كان سطح الغلافة مشحونًا بشكل إيجابي، وبالتالي يحدث التنافر بين كاتيونات MB والغلافة مما يؤدي إلى التقليل من سعة إمتزازMB ، ومع زيادة الرقم الهيدروجيني للمحلول تتشكل على سطح الغلافة شحنات سالبة لتصبح ملائمة بشكل متزايد لإمتزاز MBبسبب قوى الجذب الكهروستاتيكية [8].

تمت دراسة تأثير زمن التلامس بين المادة المازة والممتزة على مردود إزالة أزرق الميثيلين في المجال (15 -105 دقيقة) بتثبيت حجم محلول MB 100 مل، تركيز محلول صبغة MB ابتدائي 100 ملغ/ل وسرعة الرج 120 دورة/د وذلك بالاحتفاظ بباقي قيم المتغيرات عند القيمة المتوسطة.

كما هو موضح في (الشكل 5 (ج)) يبقى مردود إزالة MB ثابتا من1 بداية مجال الدراسة وحتى الزمن 30 دقيقة ثم يبدأ المردود في الإنخفاض. يمكن من ذلك فهم أن عملية الإمتزاز كانت سريعة منذ بداية التلامس، ثم لم يعد هناك تأثير لزمن الإمتزاز على رفع مردود الإزالة بل شهد انخفاضا كبيرا حتى نهاية التجربة ليصل إلى حوالي 75% بعد أن كانت في حدود 95%، يمكن أن يعزى هذا الانخفاض إلى تشكل مجموعة كبيرة من التكتلات للغلافة فيما بينها، حيث بمرور الوقت وزيادة حجم التكتلات تبدأ بعملية الامتزاز العكسي بفعل قوة طاردة خارج التكتل إلى المحلول.

2. النمذجة الرياضية لأزرق الميثيلين:

1.2. التحليل الإحصائي: Statistical analysis

الجدول (2). تحليل التباين (ANOVA) لكفاءة إزالة MB.

المصدر	مجموع المربعات	درجة الحرية	المربع المتوسط	قيمة F-	قيمة p–	ملاحظة
النموذج	6201.28	9	689.03	155.42	<0.0001	مقبول
الكتلة A–	2438.28	1	2438.28	549.97	<0.0001	مقبول
الرقم الهيدروجيني B –	781.12	1	781.12	176.19	<0.0001	مقبول
الزمن-C	520.44	1	520.44	117.39	<0.0001	مقبول
AB	1190.06	1	1190.06	268.42	<0.0001	مقبول
AC	0.1756	1	0.1756	0.0396	0.8479	غيرمقبول
BC	118.68	1	118.68	26.77	0.0013	مقبول
A^2	614.53	1	614.53	138.61	<0.0001	مقبول
B^2	325.98	1	325.98	73.53	<0.0001	مقبول
C^2	106.44	1	106.44	24.01	0.0018	مقبول
المتبقية	31.03	7	4.43			
الخطأ في النموذج	31.03	3	10.34			
الخطأ الناتج عن المجرب	0.0000	4	0.0000			
التصحيح العام	6232.32	16				

تشير قيمة النموذج F البالغة 155.42 إلى أن النموذج مهم ويمكن أخذه بإعتبار مهم. كما يمكن الإستدلال على قبول النموذج الرياضي بإعتبار القيمة الإحتمالية P-Value التي تقل عن 0.0001

حسب ما ورد في الجدول. ومن خلال معايير تباين (ANOVA) يعتبر النموذج الرياضي مقبولا إذا كانت قيمة الإحتمالية أقل من 0.05.

من خلال الجدول 1، تشير قيمة P الأقل من 0.0500 إلى أن شروط النموذج مهمة. في هذه الحالة، تعتبر A وB وC وAB وBC وA^2 وB^2 وC^2 متغيرات نموذجية مهمة. تشير القيم الأكبر من 0.1000 إلى أن شروط النموذج ليست مهمة. إذا كان هناك العديد من المتغيرات غير المهمة في النموذج (بدون احتساب المتغيرات المطلوبة لدعم التسلسل الهرمي)، فقد يؤدي تقليل النموذج إلى تحسينه.

2.2. التناسب الإحصائي:

من خلال الجدول نلاحظ أن قيمة معامل الإنحدار للنموذج R^2=0.9950 قريبة جدا من 1 والتي تدل على مدى قبول النموذج الرياضي.

كما نلاحظ تقارب في قيمة R^2 للنتائج المتوقعة 0.9203 وقيمة R^2 المعدلة 0.9886 حيث أن هذا الفرق بينهما أقل من 0.2 يدل على مدى قوة النموذج الرياضي في توقع النتائج.

تشير قيمة الدقة المناسبة (Adeq Precision) نسبة الإشارة إلى الضوضاء. تكون هذه النسبة مقبولة لما تفوق القيمة 4. حيث تشير القيمة الناتجة 45.62 إلى إشارة جيدة جدا تمكن من استخدام هذا النموذج في مساحة التصميم.

3.2.المعادلات الرياضية:

حسب البرنامج المستعمل في تصميم التجارب، فقد تم الربط بين المردود التجريبي المقاس (R%) والمتغيرات المستقلة بالمعادلة الرياضية كما يلي:

1.3.2.المعادلة النهائية من حيث العوامل المشفرة للمتغيرات المستقلة:

$$R=+88.83+17.46*A+9.88*B-8.07*C-17.25*AB+0.2095*AC+5.45*BC-12.08*A^2-8.80*B^2-5.03*C^2$$

يمكن استخدام المعادلة من حيث العوامل المشفرة لمعرفة نوع تأثير المعيار وكذا مقدار تأثيره على الاستجابة، يتم ترميز المستويات العالية من العوامل +1 ويتم ترميز المستويات المنخفضة -1 ويتم

ترميز المستويات المتوسطة بـ 0. المعادلة المشفرة مفيدة لتحديد التأثير النسبي للعوامل من خلال مقارنة معاملات العوامل.

2.3.2.المعادلة النهائية من حيث العوامل الفعلية للمتغيرات المستقلة:

$$R=-126.54795+2.11499\times m+26.05912\times pH-0.173029\times t-0.114991\times m\times pH+0.000093\times m\times t+0.040348\times pH\times t-0.004832\times m^2-0.977654\times pH^2-0.002483\times t^2$$

يمكن استخدام المعادلة من حيث العوامل الفعلية لحساب القيمة الفعلية للمردود من خلال تعويض المتغيرات المستقلة بقيمها الفعلية. لا يمكن استخدام هذه المعادلة لتحديد التأثير النسبي لكل عامل لأن المعاملات يتم تحجيمها لاستيعاب وحدات كل.

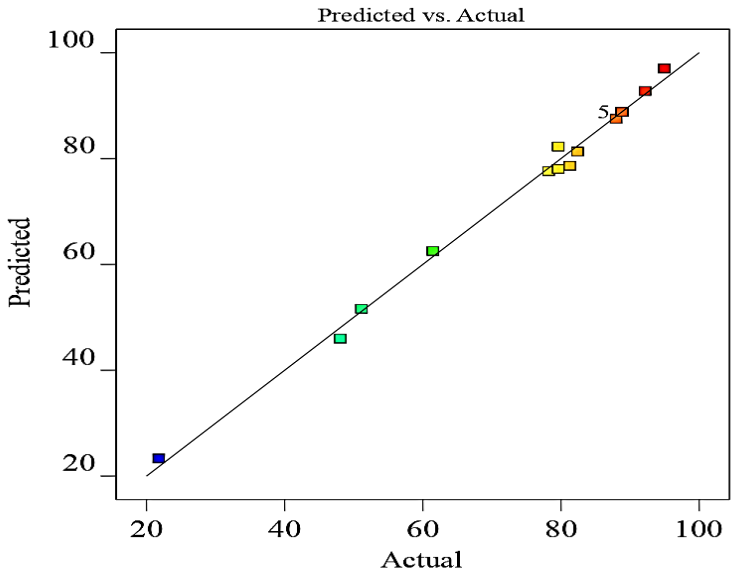
4.2.جدول القيم الفعلية والمتوقعة للكمية الممتزة:

الجدول (3). القيم التجريبية والقيم المتوقعة لمردود التفاعل (R%).

رقم التجربة	الكتلة	درجة الحموضة	الزمن	المردود		
	mg		min	%		
				التجريبي	المتوقع	متوسط الخطأ القياسي
1	50	7	105	48.04	45.98	1.82
2	50	10	60	78.21	77.61	1.82
3	100	7	60	88.83	88.82	0.94
4	50	4	60	21.79	23.35	1.82
5	150	7	105	82.40	81.31	1.82
6	150	4	60	92.18	92.77	1.82
7	100	7	60	88.83	88.82	0.94
8	150	10	60	79.61	78.03	1.82
9	100	7	60	88.83	88.82	0.94
10	100	4	15	81.28	78.63	1.82
11	100	10	15	87.99	87.5	1.82

12	50	7	15	61.45	62.53	1.82
13	100	7	60	88.83	88.82	0.94
14	100	4	105	51.12	51.60	1.82
15	150	7	15	94.97	97.03	1.82
16	100	10	105	82.27	82.26	1.82
17	100	7	60	88. 83	88.82	0.94

5.2.التشخيص:

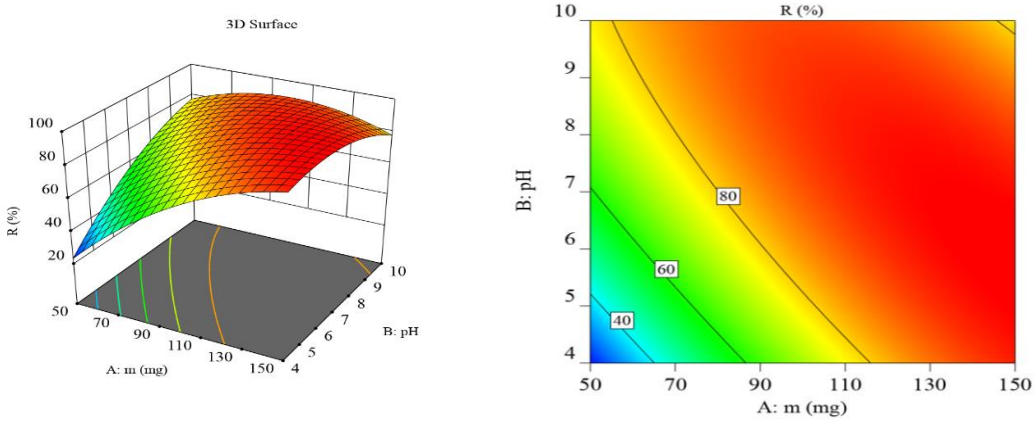


الشكل (6). منحنى القيم المتوقعة والتجريبية للمردود R(%).

يوضح الشكل 6 تموضع القيم التجريبية والمتوقعة للمردود R(%) بالنسبة للمنصف الأول بواسطة النموذج الرياضي للإمتزاز، حيث تظهر قوة وقدرة التنبؤ النموذج بملاحظة مدى تطابق وتقارب القيم التجريبية والمتوقعة.

6.2. نموذج الرسومات البيانية:

1.6.2. التغير في مقدار المردود بدلالة الكتلة ودرجة الحموضة :

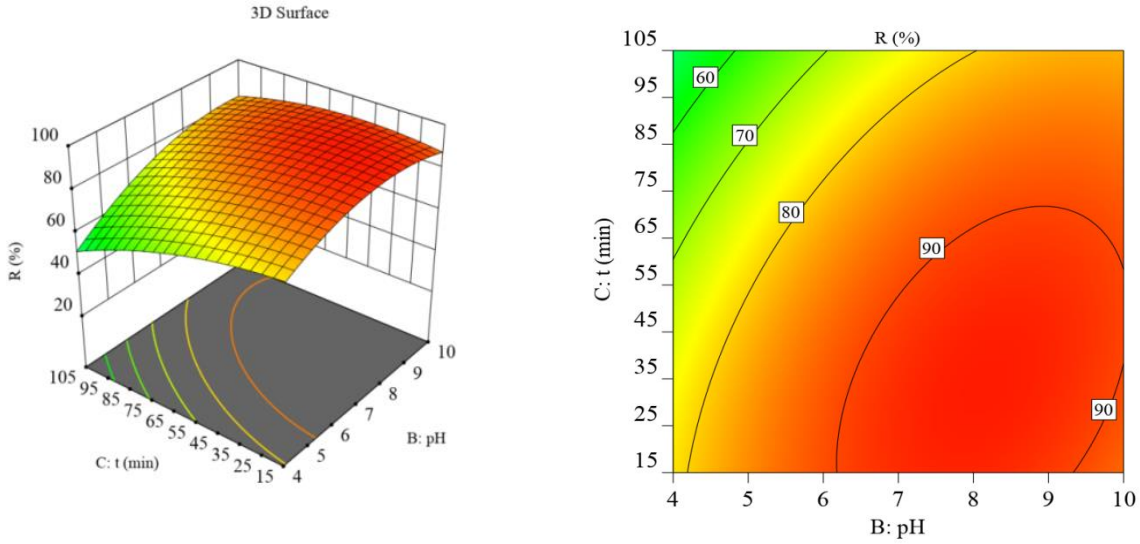


(أ) ثنائي الأبعاد (ب) ثلاثي الأبعاد

الشكل (7). منحنى التغير في مقدار المردود بدلالة الكتلة ودرجة الحموضة.

يمثل الشكل 7 تغير مردود إزالة أزرق الميثيلين بدلالة الكتلة ودرجة الحموضة. في المجمل يتناسب التغير التفاعلي بين الكتلة ودرجة الحموضة تناسبا طرديا، حيث يتزايد المردود من 21.78 إلى 94.97% بزيادة درجة الحموضة والكتلة معا. بالإضافة إلى ذلك يمكن ملاحظة أن للكتلة المازة تأثيرا أكبر على المردود من pH، تتوافق هذه الملاحظة والمعادلة المشفرة التي تعطي تنبؤا مسبقا بأن للكتلة تأثيرا إيجابيا على المردود بمقدار أكبر من الذي تعطيه درجة حموضة المحلول وذلك باعتبار القيميتين الثابتتين للمتغيرات المستقلة بالقيميتين 17.46+ و9.88+ للكتلة وpH على الترتيب.

2.6.2. التغير في مقدار المردود بدلالة درجة الحموضة وزمن الإمتزاز:

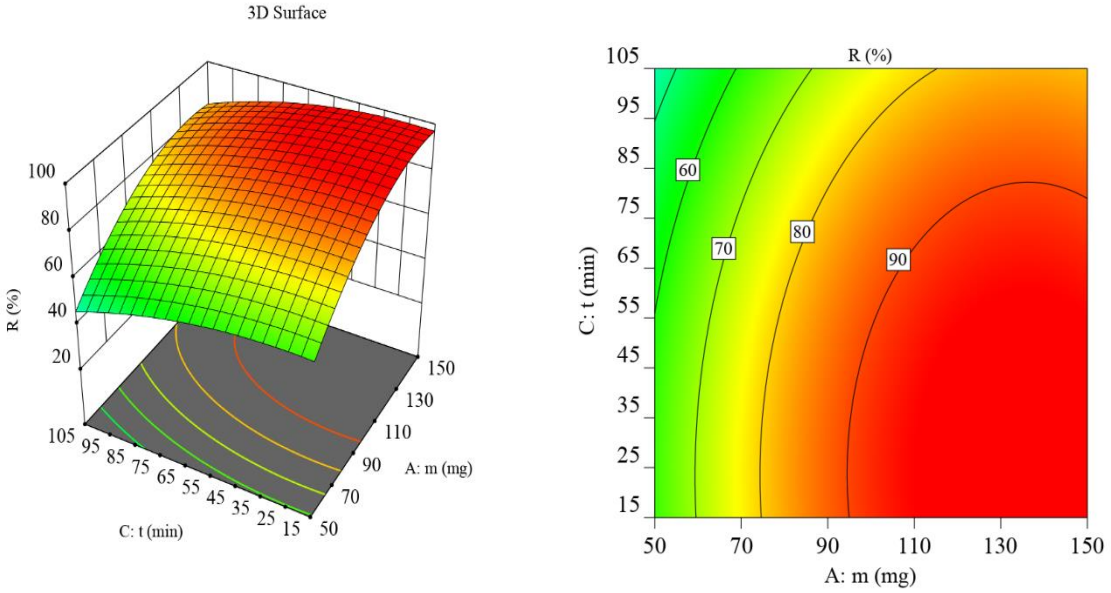


(أ) ثنائي الأبعاد (ب) ثلاثي الأبعاد

الشكل (8). منحنى تغير المردود بدلالة الزمن ودرجة الحموضة.

يمثل الشكل 8 تغير مردود إزالة أزرق الميثيلين بدلالة الزمن ودرجة الحموضة. حيث يتزايد المردود من 21.78 إلى 94.97% بتأثير درجة الحموضة والزمن معا. بالإضافة إلى ذلك يمكن ملاحظة أن لدرجة الحموضة تأثيرا أكبر على المردود من الزمن حيث في فترة معينة أصبح لزمن تأثير عكسي، تتوافق هذه الملاحظة والمعادلة المشفرة التي تعطي تنبؤا مسبقا بأن لدرجة الحموضة تأثيرا إيجابيا على المردود بمقدار أكبر من الذي يعطيه الزمن للمحلول وذلك باعتبار القيميتين الثابتتين للمتغيرات المستقلة بالقيميتين 8.07-و9.88+ لزمن وpH على الترتيب.

3.6.2.التغير في مقدار المردود بدلالة الكتلة وزمن الإمتزاز:



(أ) ثنائي الأبعاد (ب) ثلاثي الأبعاد

الشكل (9). التغير لمقدار المردود بدلالة الكتلة وزمن الإمتزاز.

يمثل الشكل 9 تغير مردود إزالة أزرق الميثيلين بدلالة الكتلة وزمن الإمتزاز. حيث يتزايد المردود من 21.78 إلى 94.97% بتأثير الكتلة والزمن معا. بالإضافة إلى ذلك يمكن ملاحظة أن للكتلة تأثيرا أكبر على المردود من الزمن حيث بزيادة الزمن أصبح له تأثير عكسي، تتوافق هذه الملاحظة والمعادلة المشفرة التي تعطي تنبؤا مسبقا بأن للكتلة تأثيرا إيجابيا على المردود بمقدار أكبر من الذي يعطيه الزمن للمحلول وذلك باعتبار القيمتين الثابتتين للمتغيرات المستقلة بالقيمتين 8.07-و17.46+ لزمن والكتلة على الترتيب.

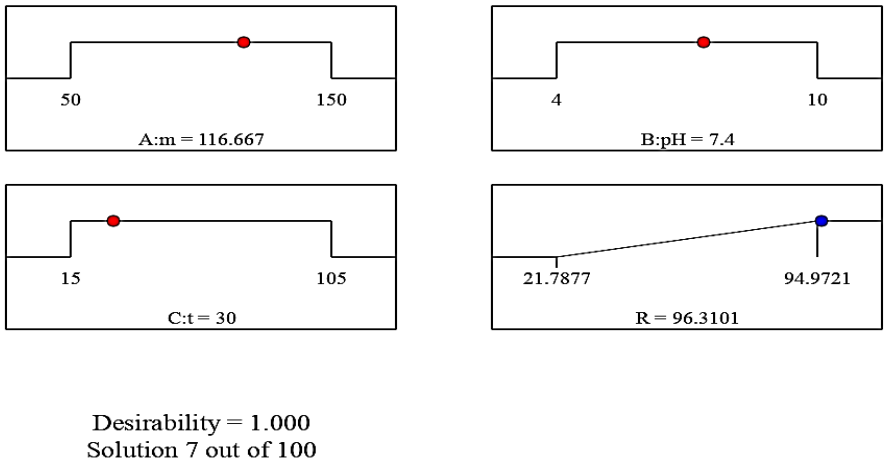
7.2. القيم المثلى:

من خلال الشكل (10) فقد تم إمتزاز أزرق الميثيلين عند كمية من الغلافة تقدر بـ 116.667ملغ، ودرجة حموضة 7.4، وزمن إزالة 30 دقيقة، حيث في الظروف التجريبية هذه يكون مردود إزالة MB 96.3103% مع قيمة إستحسان تساوي 1.

تم التحقق من صحة هذه القيم المثلى عبر تجارب تأكيدية مكررة حيث أسفرت النتائج حسب الشروط الموضحة في الشكل (9) على نسب مردود قدرها 95.94%، 94.13% و97.76% أي بمتوسط مردود قدره 95.94%، ومن خلال تنبؤ النموذج بمردود إمتزاز قدره 96.31%. نجد أن:

الخطأ المطلق = |القيمة المتوقعة – القيمة التجريبية|=0.367

الخطأ النسبي = ((القيمة التجريبية + الخطأ المطلق) -القيمة التجريبية)/القيمة التجريبية = 0.0038 أي بنسبة 0.38%، هذا يشير إلى أنه يمكن إستخدام هذا النموذج الرياضي لتحديد الظروف التجريبية المثلى لإمتزاز MB بواسطة الغلافة، لهذا تم تطبيقها كظروف تجريبية مثلى لإمتزاز MB في باقي التجارب[9].



الشكل (10). منحنيات القيم المثلى.

3. دراسة متساوي حرارة الإمتزاز(إيزوتارم):

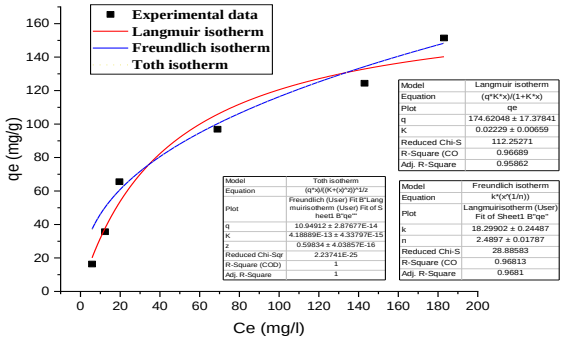
يستخدم متساوي حرارة الإمتزاز لدراسة وتفسير ظاهرة الإمتزاز من حيث توزع الجزيئات الممتزة على السطح الماز ووصولها إلى حالة التوازن، حيث يعبر عنه بمعادلة رياضية تضم بعض المتغيرات التي تقوم بحساب أقصى سعة للإمتزاز وكذا بعض الخصائص الأخرى، ومن أهم النماذج التي تطرح هذه المعادلات هي (لونجمير، فروندليش وتوث).

الجدول (4). متساوي حرارة الإمتزاز.

متساوي حرارة الإمتزاز	المعادلة	الثوابت	المرجع	الترتيب
نموذج لونجمير	$q_e = \frac{q_e}{1+K_L C_e}$ حيث: $R_L = \frac{1}{1+K_L C_0}$	C_e : تركيز المادة الممتزة عند التوازن (ملغ/ل). K_L : ثابت توازن لونجمير (ملغ/ل). q_e : كمية المادة الممتزة عند التوازن (ملغ/غ). q_{max} : السعة العظمى للامتزاز (ملغ/غ).	[10.11]	IV-2 IV-3
نموذج فروندليش	$q_e = K_f C_e^{1/n}$ بتكامل العلاقة نجد: $\text{Ln}(q_e) = \ln(K_f) + (\frac{1}{n}) \times \ln(C_e)$	q_e : كمية المادة الممتزة عند التوازن (ملغ/غ). K_f : ثابت يتعلق بسعة الإمتزاز. Ce : تركيز المادة الممتزة عند التوازن (ملغ/غ). n : عامل عدم التجانس.	[12]	IV-4 IV-5
نموذج توث	$q_e = \frac{q_{max} C_e}{(K_{TO} + C_e^{Z_{TO}})^{1/Z_{TO}}}$	q_e : كمية المادة الممتزة عند التوازن (ملغ/غ). K_{TO} : ثابت يتعلق بسعة الإمتزاز. Ce : تركيز المادة الممتزة عند التوازن (ملغ/غ). Z_{TO} : معامل عدم التجانس لتوث.	[13.14]	IV-6

يتم عرض المنحنيات غير الخطية لنماذج متساوي الحرارة (الشكل (10)) وثوابت متساوي الحرارة الأخرى في الجدول (4).

الشكل (11). نماذج لونجمير، فروندليش وتوث لإمتزاز صبغة أزرق الميثيلين على الغلافة.



الجدول (5). قيم ثوابت متساويات الحرارة لنماذج لونجمير، فروندليش وتوث.

النموذج	R^2		الثوابت	
لونجمير	0.966	q_{max}	ملغ/غ	174.62
		K_L	غ/ملغ	0.022
		R_L	/	0.31
فروندليش	0.968	K_F	ملغ/غ	18.29
		n_F	غ/ل	2.48
توث	1	q_{max}	ملغ/غ	10.94
		K_{TO}	جول/مول	4.18
		Z_{TO}	/	0.59

من خلال النتائج المعروضة في كل من الشكل (11) والجدول (5) للمعادلات غير الخطية للونجمير، فروندليش وتوث، يتضح أن متساوي الحرارة الإمتزاز يتبع نموذج توث بدرجة أولى ثم فروندليش ثم لونجمير وفقا للمعاملات R^2 =1، R^2 =0.968، R^2 =0.966على التوالي ، التي تبين مدى أفضلية هذا الإمتزاز.

من خلال نتيجة توث R^2 =1 نستنتج أن حرارة الإمتزاز تعتمد على شبه نظرية توزيع الطاقة لغاوسي، التي تحسن دقة التنبؤات من خلال النظر في تغطية الطبقة الفرعية، كما تم استخدامه كنموذج أساسي لمجموعة منخفضة وعالية من الركائز التي تركز على الأسطح غير المتجانسة [13.14]. وهذا ما نلاحظه من نتيجة فروندليش R^2 =0.968 على أن الإمتزاز يحدث على أسطح غير متجانسة مع توزيع غير منتظم لطاقة الإمتزاز[12].

ومن خلال نتيجة نموذج لونجمير لمتساوي الحرارة R^2 =0.966 على أن هناك إمتزاز موضعي على طبقة أحادية، وأن بعض مواقع الإمتزاز في المازات تكون متجانسة من الناحية الهيكلية[10.11].

الجدول (6). معامل الفصل R_L لإمتزاز MB على الغلافة بتراكيز أولية مختلفة.

C_0 (ملغ/ل)	R_L
25	0.64
50	0.47
100	0.31
150	0.23
200	0.18
250	0.15

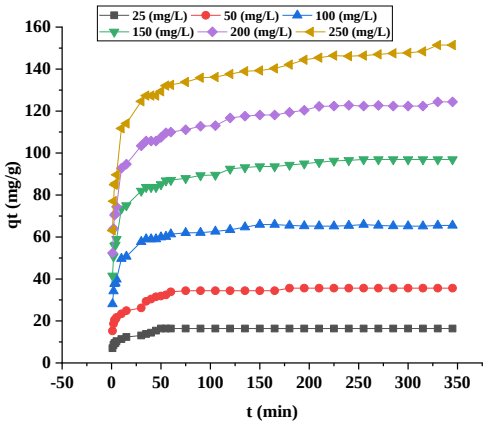
4. النمذجة الحركية:

تم تحليل حركية الإمتزاز لـMB على بيانات سطح الغلافة باستخدام نماذج الحركية لتحديد معدل الإمتزاز وكذا لشرح التفاعل بين المادة المازة والممتزة. وتم تقديم التوافق بين البيانات التجريبية والقيم المتوقعة للنموذج من خلال معامل التحديد قيم R^2 .

1.4. -تأثير زمن التلامس والتركيز الابتدائي على الإمتزاز:

يوضح (الشكل 12) تأثير تركيز MB الأولي ووقت التلامس على الكمية الممتزة لصبغة MB على سطح الغلافة. تُظهر نتائج إمتزاز MB عند كل التركيز أن العملية في المرحلة الأولى كانت سريعة فيما يتعلق بوقت التلامس لتصبح تدريجيًا أبطأ مع اقتراب حالة التوازن، يمكن تفسير هذا التصرف إلى أنه في المرحلة الأولى من عملية الامتزاز هناك الكثير من المواقع السطحية النشطة الخالية في الغلافة والتي تعتبر مواقع امتزاز محتملة لإمتزاز جزيئات MB ، ومع مرور الوقت يتم امتزاز عدد أكبر من جزيئات أزرق الميثيلين لتصبح المواقع المتاحة للامتزاز أقل و بالتالي تتباطأ عملية الامتزاز تدريجيا حتى يتشبع كل السطح و لا يصبح لمرور الوقت أي تأثير دلالة على الوصول للكمية الممتزة العظمى [15]. ومع ذلك، أدت الزيادة في التركيز الأولي لأزرق الميثيلين إلى زيادة قدرة الإمتزاز للغلافة، حيث من خلال الشكل نجد أن الإمتزاز عند تركيز 25 ملغ/ل استغرق حوالي 10 دقيقة للوصول إلى التوازن بكمية ممتزة تقدر بـ 16.38 ملغ/غ، بينما يتطلب تركيز 250 ملغ/ل في

حدود 225 دقيقة تقريبًا بكمية ممتزة قدرها 151.42 ملغ/غ، أدى إمتزاز الكمية المحدودة من الصبغة بواسطة الغلافة إلى تثبيت أسرع لحالة التوازن. ومع ذلك فإنه عند التركيز الأعلى لـ MB يتطلب الوصول إل حالة التوازن وقتًا أطول وذلك لأن القوة الدافعة الأعلى لجزيئات MB تسمح باختراق أعمق في الداخل المسامي للمادة المازة [16].



الشكل (12). تأثير التراكيز الأولية وزمن الإتزان على إمتزاز MB بواسطة الغلافة.

2.4. حركية الإمتزاز:

الجدول (7). حركية الإمتزاز.

حركية الإمتزاز	المعادلة	الثوابت	المرجع	الترتيب
حركية من الرتبة شبه الأولى (PFO)	$\frac{d_q}{d_t}=$ $K1(qe-qt)$	K_1: ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الاولى (دقيقة$^{-1}$). q_e: سعة الإمتزاز عند التوازن بوحدة (ملغ/غ). q_t: سعة الإمتزاز عند اللحظة t بوحدة (ملغ/غ). t: زمن الاتصال (دقيقة).	[16.17]	IV-7
حركية من الرتبة شبه الثانية (PSO)	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 \times q_e^2)} + \frac{t}{q_e}$	K_2 : ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الثانية (دقيقة$^{-1}$). q_e: سعة الإمتزاز عند التوازن بوحدة (ملغ/غ). q_t: سعة الإمتزاز عند اللحظة t بوحدة (ملغ/غ).	[18]	IV-8
نموذج الإنتشار داخل الجسيمات	$q_t=K_i \times t^{1/2}+C$	K_i : ثابت معدل الإنتشار داخل الجسيم (ملغ/غ.د$^{0.5}$). C : ثابت يصف سمك الطبقة الحدية (ملغ/غ).	[20]	IV-9

تم تطبيق النماذج من الرتبة شبه الأولى والنماذج من الرتبة شبه الثانية على النتائج التجريبية لدراسة حركية عملية الإمتزاز.

الجدول (8). ثوابت حركية الرتبة شبه الأولى والثانية لإمتزاز أزرق الميثيلين.

/	ثوابت حركية الرتبة شبه الأولى				ثوابت حركية الرتبة شبه الثانية			
التراكيز (ملغ/غ)	qmax (ملغ/غ)	qe (ملغ/غ)	K1 (ملغ/غ.د)	R2	SE	qe (ملغ/غ)	K2 (ملغ/غ.د)	R2	SE
25	16.38	15.82	0.26	0.76	0.26	16.37	0.024	0.90	0.18
50	35.65	33.48	0.27	0.68	0.65	34.75	0.01	0.86	0.49
100	65.52	62.62	0.27	0.80	0.90	64.63	0.0066	0.94	0.56
150	96.92	90.79	0.29	0.77	1.41	93.73	0.0048	0.91	0.95
200	124.37	114.94	0.28	0.77	1.82	118.72	0.0037	0.91	1.25
250	151.42	/	/	/	/	142.39	0.0031	0.91	1.51

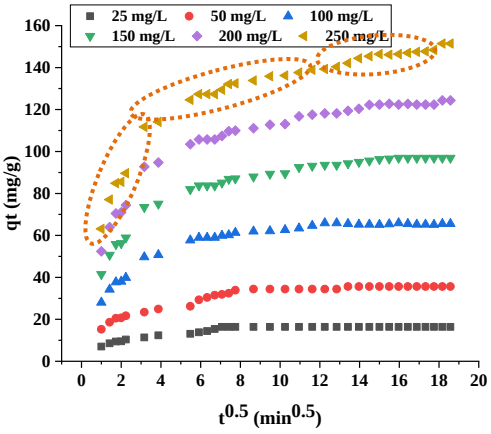
من خلال النتائج المدونة الجدول (8) لثوابت حركية إمتزاز MB التي كانت تتبع نموذج الحركية الرتبة شبه الثانية (PSO) بقيم معامل إرتباط R^2 أعلى. كما نجد قيمة q لهذا النموذج (PSO) أكثر ملائمة من قيمة (PFO) التي تظهر أنها تتزايد طرديا مع زيادة التركيز الأولي لصبغة MB، هذه النتيجة تشير إلى أن معدل إمتزاز MB على الغلافة يبدو أنه تتحكم فيه عملية كيميائية تنطوي على مشاركة الإلكترونات أو عن طريق القوى التساهمية من خلال تبادل الإلكترونات بين المادة المازة والممتزة [19].

كما يتم حساب الثوابت من خط qt مقابل $t^{0.5}$ لنموذج الإنتشار داخل الجسيمات، كما هو موضح في الجدول (9) التالي:

الجدول (9). ثوابت نموذج الإنتشار داخل الجسيمات وقيم R^2 عند عدة تراكيز أولية لـ MB.

/	ثوابت نموذج الإنتشار داخل الجسيمات		
التراكيز (ملغ/ل)	R^2	C (ملغ/غ)	Ki (ملغ/غ.د$^{0.5}$)
25	0.65	10.67	0.40
50	0.77	21.71	0.94
100	0.70	42.40	1.58
150	0.77	60.78	2.39
200	0.78	76.46	3.07
250	0.78	91.90	3.68

الشكل (13). تمثيل نموذج الإنتشار داخل الجسيمات لإمتزاز أزرق الميثيلين عند تراكيز أولية مختلفة.



نلاحظ من خلال الشكل (13) تواجد ثلاثة أقسام، مما تشير إلى أن عملية إمتزاز أزرق الميثيلين على الغلافة تمر بثلاث مراحل، الإنتشار الخارجي، الإمتزاز التدريجي والتوازن النهائي. ومن خلال هذه الدراسة، نلاحظ في المرحلة الأولى (الإنتشار الخارجي) حيث انتشر أزرق الميثيلين من المحلول نحو سطح الخارجي للغلافة، وفي المرحلة الثانية (الإمتزاز التدريجي) وهي مرحلة يرتفع فيها معدل الإمتزاز نسبيًا أي إنتقال أزرق الميثيلين من السطح الخارجي إلى المواقع النشطة،

وفي المرحلة الأخيرة (التوازن النهائي) وهي مرحلة يتساوى فيها معدل الإمتزاز مع معدل الإنتشار، أي إنخفاض المواقع النشطة الخالية من صبغة أزرق الميثيلين.

5. النمذجة الترموديناميكية:

تحديد المعاملات الديناميكية مهم جدًا لفهم تأثير درجة الحرارة على الإمتزاز بشكل أفضل، من حيث المبدأ يمكنها أيضًا التنبؤ بقوة الروابط بين المادة المازة والممتزة ويمكن حساب هذه المعاملات من خلال الجمع بين المعادلة الديناميكية الحرارية $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ومعادلة فانت-هوف للوصول إلى معادلةEyning [22-21]:

$$\mathrm{Ln}\,(K_d) = \frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta H}{RT} \qquad \text{IV-10}$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \qquad \text{IV-11}$$

حيث:

ΔG°: يمثل طاقة جيبس الحرة (كيلو جول/مول).

ΔH°: يمثل التغير في المحتوى الحراري القياسي (الأنتالبي) (كيلو جول/مول).

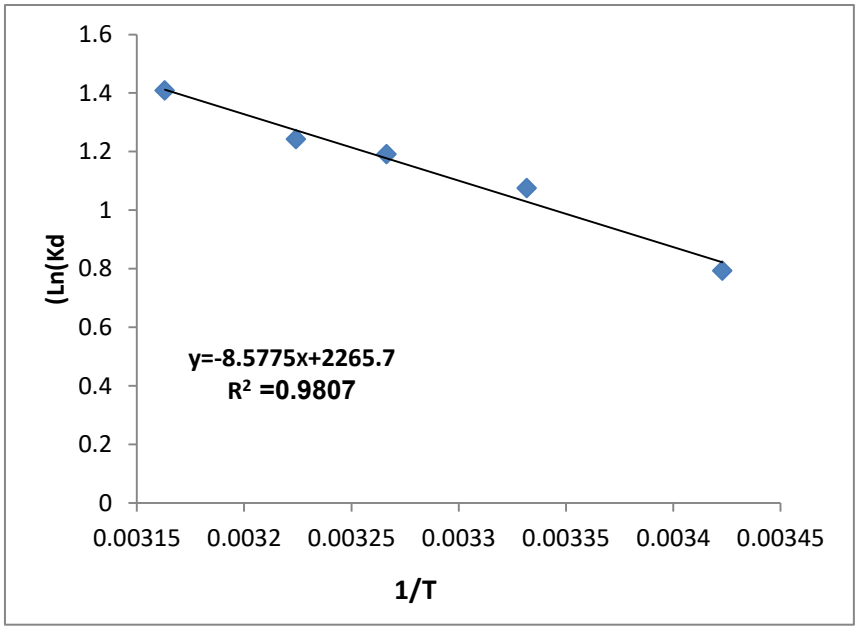
T : درجة الحرارة المطلقة (كلفن).

ΔS°: يمثل التغير في الأنتروبي القياسي (كيلو جول /مول.كلفن).

K_d : معامل التوزيع للإمتزاز.

ΔH°: تعبر عن طاقة التفاعل بين الجزيئات والسطح الماز، إذا كانتΔH سالبة فإن عملية الإمتزاز طاردة للحرارة، وتشير القيمة الموجبة إلى أن الإمتزاز ماص للحرارة.

الشكل (14). ترموديناميكية الإمتزاز لـ MB.



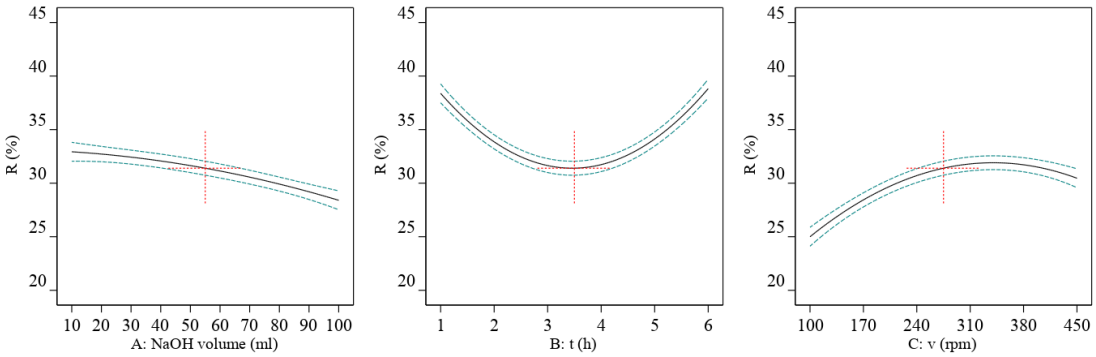
الجدول (10). العوامل الترموديناميكية لإمتزاز لـ MB عند درجات حرارة مختلفة.

T(كلفن)	ΔG°(كيلوجول/مول)	ΔH°(كيلوجول/مول)	ΔS°(كيلوجول/مول)
292.15	-38.488	-18.33	0.069
300.15	-39.040		
306.15	-39.454		
310.15	-39.730		
316.15	-40.144		
321.15	-40.489		

كما هو موضح في الشكل 14 والجدول 10 والتي تمثل النمذجة الحرارية لعملية الإمتزاز حيث تمت التجارب في دراجات حرارة مختلفة كما مبينة في الشكل 14. من خلال النتائج نستنتج أن الإمتزاز كان تلقائي لأن قيم الطاقة الحرة لغيبس كانت سالبة في كل المجال المدروس. يمكن أيضا استنتاج أن الامتزاز ذو طبيعة فيزيائية لأن كل قيم الطاقة الحرة أقل من 50 كيلوجول/مول [24.23]. كما تشير قيمة ΔH° السالبة 18.33- كيلوجول/مول إلى أن الإمتزاز ناشر للحرارة. وتظهر قيمة ΔS° الموجبة ذات القيمة 0.069 كيلوجول/مول.كلفن إلى زيادة في مستوى عدم الإنتظام والفوضى في مكونات سطح النظام المدروس، والذي يحتمل إرتباطها بالتغيرات في تكوين الجزيئات وتغير سطح المادة المازة[25].

ثانيا: الإمتزاز العكسي

1. دراسة تأثير عوامل الإمتزاز:



(ا) (ب) (ج)

الشكل (15). تأثير عوامل الإمتزاز العكسي: (أ) سرعة الرج، (ب) زمن الإنتشار، (ج) حجمNaOH، على مردود إنتشار MB.

تمت دراسة تأثير سرعة الرج على مردود إنتشار أزرق الميثيلين في المجال (100-450 دورة/دقيقة) بتثبيت حجم محلول NaOH 10.66مل، عند تركيزNaOH 1.46 مولاري وذلك بالاحتفاظ بباقي قيم المتغيرات عند القيمة المتوسطة.

يظهر (الشكل 15 (أ)) أن أظهرت نتيجة هذه التجربة أن زيادة إنتشار أزرق الميثيلين في المحلول تدريجيًا مع زيادة سرعة الرج حتى بعد القيمة المتوسطة، وبعد ذلك لم تظهر الزيادة الإضافية في سرعة الرج أي تغييرات كبيرة، بل شهد انخفاض في المردود. قد تكون القيمة المنخفضة لسعة الإنتشار عند سرعة الرج تعود لسرعة وصول عامل الفصل (NaOH) إلى سطح الغلافة لفصل أزرق الميثيلين عنها، حيث يتضح زيادة مردود الإزالة مع زيادة سرعة الرج، ثم عند زيادة سرعة الرج يصبح لها تأثير عكسي على العملية وذلك بعودة أزرق الميثيلين إلى سطح الغلافة حيث يبدأ من هذه السرعة تفضيل الامتزاز على الامتزاز العكسي.

تمت دراسة تأثير الزمن على مردود إنتشار أزرق الميثيلين في المجال (1-6 ساعات) بتثبيت حجم محلول NaOH 10.66مل، عند تركيز1.46 مولاري وذلك بالاحتفاظ بباقي قيم المتغيرات عند القيمة المتوسطة.

كما هو موضح في (الشكل 15 (ب)) إنخفاض مردود إنتشار MB في المحلول تدريجيًا مع زيادة الزمن حتى القيمة المتوسطة، وهذا لأن عملية الإنتشار كانت سريعة أي في أقل من ساعة تمكن عامل الفصل من انتشار أزرق الميثيلين بمردود حوالي 46%، وانخفاض المردود دلالة على

حدوث عملية الإمتزاز في المواقع الشاغرة، ثم عند القيمة المتوسطة بدأ المردود في الزيادة دلالة على أن جميع المواقع في سطح الغلافة ممتلأ بجزيئات أزرق الميثيلين وبدأ عامل الفصل في انتشاره من جديد في المحلول .

تمت دراسة تأثير حجم NaOH على مردود إنتشار أزرق الميثيلين في المجال (10-100 مل) عند تركيز1.46 مولاري وذلك بالاحتفاظ بباقي قيم المتغيرات عند القيمة المتوسطة.

كما هو موضح في (الشكل 15 (ج)) ثبات طفيف لمردود إنتشار MB عند القيمة الأعظمية حوالي 10.66مل الأولى أي قبل القيمة المتوسطة ثم يواصل المردود في الإنخفاض دلالة على أن عملية الإنتشار تحدث في الحجوم الصغيرة، وأن بزيادة حجم NaOH يصبح له تأثير عكسي على الغلافة.

2. النمذجة الرياضية:

1.2. التحليل الإحصائي:Statistical analysis

الجدول (11). تحليل التباين (ANOVA) لكفاءة إنتشار MB.

المصدر	مجموع المربعات	درجة الحرية	المربع المتوسط	قيمة F –	قيمة p-	ملاحظة
النموذج	463.77	9	51.53	134.79	<0.0001	مقبول
حجم A– NaOH	41.00	1	41.00	107.24	<0.0001	مقبول
الزمن B–	0.3828	1	0.3828	1.00	0.3503	غير مقبول
سرعة الرج C-	59.73	1	59.73	156.25	<0.0001	مقبول
AB	5.09	1	5.09	13.30	0.0082	مقبول
AC	27.04	1	27.04	70.73	<0.0001	مقبول
BC	65.12	1	65.12	170.35	<0.0001	مقبول
A^2	2.25	1	2.25	5.89	0.0456	مقبول
B^2	218.50	1	218.50	571.55	<0.0001	مقبول
C^2	56.67	1	56.67	148.24	<0.0001	مقبول

المتبقية	2.68	7	0.3823
الخطأ في النموذج	2.68	3	0.8920
الخطأ الناتج عن المجرب	0.0000	4	0.0000
التصحيح العام	466.44	16	

تشير قيمة النموذج F البالغة 134.79 إلى أن النموذج مهم ويمكن أخذه بإعتبار مهم. وهناك فرصة بنسبة 0.01% فقط لحدوث قيمة F بهذه القيمة بسبب الضوضاء. كما يمكن الإستدلال على قبول النموذج الرياضي بإعتبار القيمة الإحتمالية P-Value التي تقل عن 0.0001 حسب ما ورد في الجدول. ومن خلال معايير تباين (ANOVA) يعتبر النموذج الرياضي مقبولا إذا كانت قيمة الإحتمالية أقل من 0.05.

من خلال الجدول 9 تشير قيمة P الأقل من 0.0500 إلى أن شروط النموذج مهمة. في هذه الحالة، تعتبر A وB وC وAB وBC وA^2 وB^2 وC^2 متغيرات نموذجية مهمة. تشير القيم الأكبر من 0.1000 إلى أن شروط النموذج ليست مهمة. إذا كان هناك العديد من المتغيرات غير المهمة في النموذج (بدون احتساب المتغيرات المطلوبة لدعم التسلسل الهرمي)، فقد يؤدي تقليل النموذج إلى تحسينه.

2.2.التناسب الإحصائي:

من خلال الجدول نتائج النمذجة نلاحظ أن قيمة معامل الإنحدار للنموذج R^2=0.9934 قريبة جدا من 1 والتي تدل على مدى قبول النموذج الرياضي. كما نلاحظ تقارب في قيم R^2 للنتائج المتوقعة 0.9082 وقيم R^2 قيمة المعدلة 0.9869 حيث أن هذا الفرق بينهما أقل من 0.2. والقيمة المتوقعة لمعامل الإنحدار 0.9082 تدل على مدى قوة النموذج الرياضي في توقع النتائج.

تشير قيمة الدقة المناسبة (Ade Precision) نسبة الإشارة إلى الضوضاء. تكون هذه النسبة مقبولة لما تفوق القيمة 4. حيث تشير القيمة الناتجة 37.9363 إلى إشارة جيدة تمكن من إستخدام هذا النموذج في مساحة التصميم.

3.2.المعادلات الرياضية:

حسب البرنامج المستعمل في تصميم التجارب، فقد تم الربط بين المردود التجريبي المقاس (R%) والمتغيرات المستقلة بالمعادلة الرياضية كما يلي:

1.3.2.المعادلة النهائية من حيث العوامل المشفرة للمتغيرات المستقلة:

$$Ri=+31.40-2.26*A+0.2188*B+2.73*C-1.13*AB-2.60*AC+4.03*BC-0.7312*A^2+7.20*B^2-3.67*C^2$$

يمكن استخدام المعادلة من حيث العوامل المشفرة لمعرفة نوع تأثير المعيار وكذا مقدار تأثيره على الاستجابة، يتم ترميز المستويات العالية من العوامل +1 ويتم ترميز المستويات المنخفضة -1 ويتم ترميز المستويات المتوسطة بـ 0. المعادلة المشفرة مفيدة لتحديد التأثير النسبي للعوامل من خلال مقارنة معاملات العوامل.

2.3.2. المعادلة النهائية من حيث العوامل الفعلية للمتغيرات المستقلة:

$$Ri(\%)= +35.48812+0.115288\times NaOH\ volume+9.96576\times t+0.067381\times V-0.010022\times NaOH\ volume\times t-0.000330\times NaOH\ volume\times V+0.009223\times t\times V-0.000361\times NaOH\ volume^{2}+1.15260\times t^{2}-0.000120\times V^{2}$$

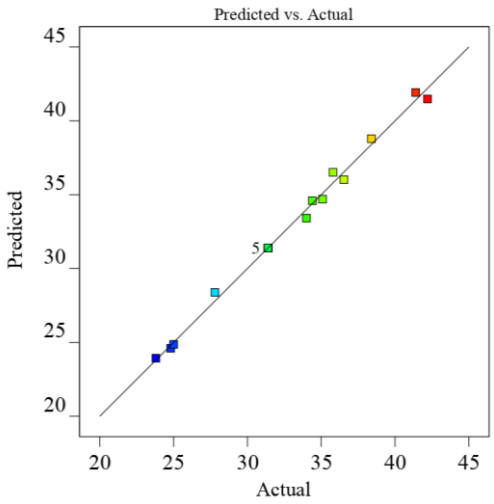
يمكن استخدام المعادلة من حيث العوامل الفعلية لحساب القيمة الفعلية للمردود من خلال تعويض المتغيرات المستقلة بقيمها الفعلية. لا يمكن استخدام هذه المعادلة لتحديد التأثير النسبي لكل عامل لأن المعاملات يتم تحجيمها لاستيعاب وحدات.

4.2.جدول القيم الفعلية والمتوقعة للمردود.

الجدول (12). القيم التجريبية والقيم المتوقعة لمردود تفاعل الإنتشار(R%).

رقم التجربة	سرعة الرج	حجم	الزمن	المردود		
	Rpm	ml	H	%		
				التجريبي	المتوقع	الخطأ متوسط القياسي
1	100	55	1	36.54	36.01	0.81
2	275	10	6	42.2	41.48	0.81
3	100	100	3.5	24.8	24.60	0.81
4	275	55	3.5	31.4	31.4	0.67
5	275	100	6	35.09	34.7	0.81
6	275	55	3.5	31.4	31.4	0.67
7	450	55	6	41.4	41.92	0.81
8	450	10	3.5	34.4	34.59	0.81
9	100	55	6	27.8	28.38	0.81
10	450	100	3.5	25	24.86	0.81
11	275	55	3.5	31.4	31.4	0.67
12	275	10	1	38.4	38.79	0.81
13	275	55	3.5	31.4	31.4	0.67
14	275	55	3.5	31.4	31.4	0.67
15	450	55	1	34	33.41	0.81
16	100	10	3.5	23.8	23.93	0.81
17	275	100	1	35.8	36.51	0.81

5.2.التشخيص:

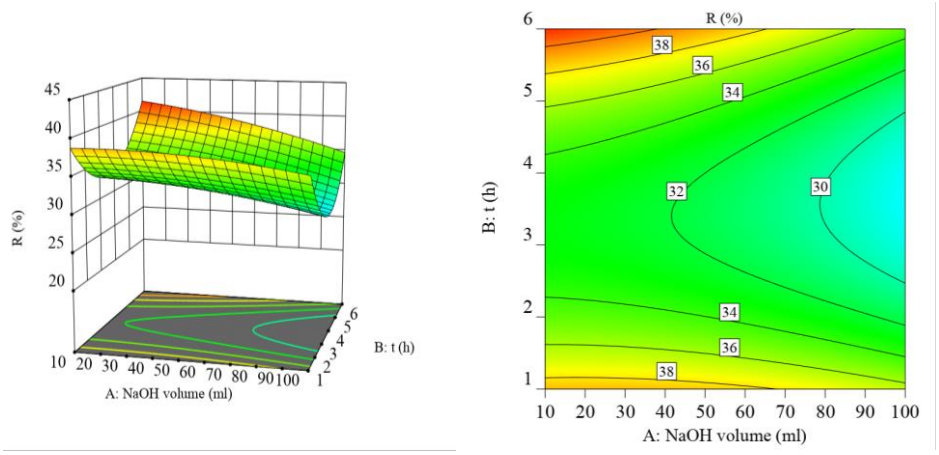


الشكل (16). منحنى القيم المتوقعة والتجريبية للمردود R(%).

يوضح الشكل 16 تموضع القيم التجريبية والمتوقعة للمردود R(%) بالنسبة للمنصف الأول بواسطة النموذج الرياضي للإنتشار، حيث تظهر قوة وقدرة التنبؤ النموذج بملاحظة مدى تطابق وتقارب القيم التجريبية والمتوقعة.

6.2.نموذج الرسومات البيانية:

1.6.2.التغير في مقدار المردود بدلالة حجم NaOH وزمن الإنتشار :

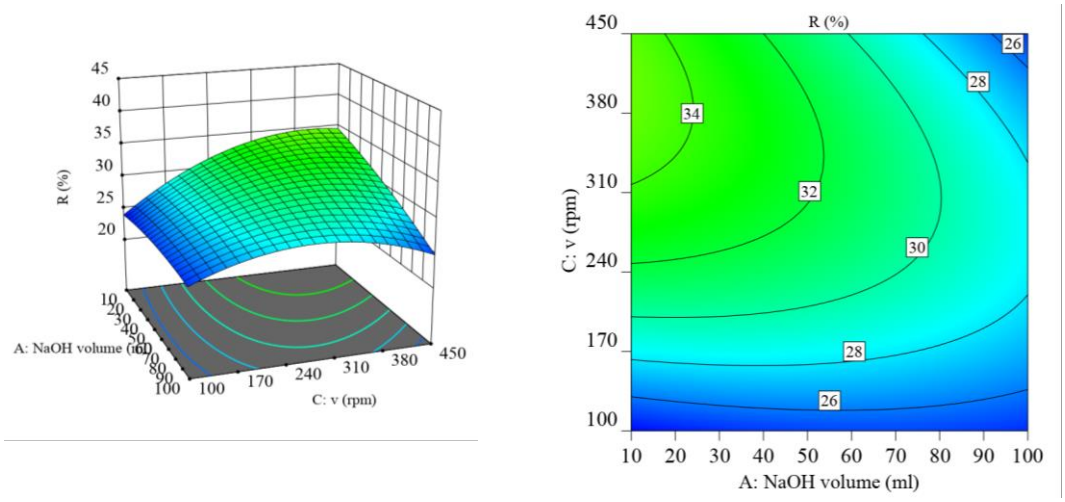


(أ) ثنائي الأبعاد (ب) ثلاثي الأبعاد

الشكل (17). منحنى التغير في مقدار مردود الإنتشار بدلالة حجم NaOH وزمن الإنتشار.

يمثل الشكل 17 تغير مردود إنتشار أزرق الميثيلين بدلالة حجم NaOH وزمن الإنتشار. حيث تتغير قيمة المردود من 23.8 إلى 42.2% بتأثير حجم NaOH والزمن معا. على العموم ، يتوافق التغير التفاعلي لحجم NaOH و زمن الانتشار مع التغيرات الخطية للمتغيرات المستقلة الممثلة في الشكل 15 و من خلال سطح الاستجابة نستطيع أن نلاحظ التأثير الإيجابي للزمن ابتداء من 3 ساعات تقريبا.

2.6.2.التغير في مقدار المردود بدلالة حجم NaOH وسرعة الرج:

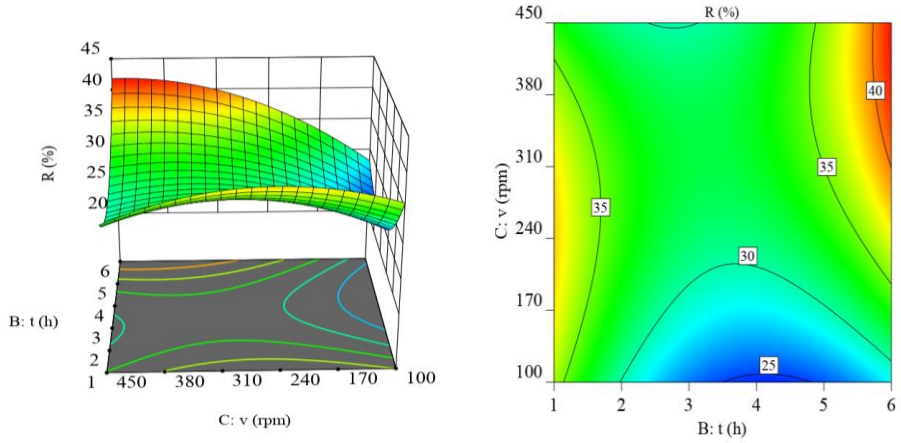


(أ) ثنائي الأبعاد (ب) ثلاثي الأبعاد

الشكل (18). منحنى التغير في مقدار مردود الإنتشار بدلالة حجم NaOH وسرعة الرج.

يمثل الشكل 18 تغير مردود إنتشار أزرق الميثيلين بدلالة حجم NaOH وسرعة الرج. حيث يتغير المردود من 23.8 إلى 42.2% بتأثير حجم NaOH وسرعة الرج معا على مساحة المجال المدروس. بالإضافة إلى ذلك يمكن ملاحظة أن لسرعة الرج تأثيرا أكبر على المردود من حجم NaOH حيث أن عند الحجوم الكبيرة لـNaOH أصبح لها تأثير عكسي على المردود، وتتوافق هذه الملاحظة و المعادلة المشفرة التي تعطي تنبؤا مسبقا بأن لسرعة الرج تأثيرا إيجابيا على المردود بمقدار أكبر من الذي يعطيه حجم NaOH للمحلول و ذلك باعتبار القيمتين الثابتتين للمتغيرات المستقلة بالقيمتين 0.2188+ و 2.26- سرعة الرج و حجم NaOH على الترتيب .

3.6.2.التغير في مقدار المردود بدلالة زمن الإنتشار وسرعة الرج:



(أ) ثنائي الأبعاد (ب) ثلاثي الأبعاد

الشكل (19). منحنى التغير في مقدار مردود الإنتشار بدلالة زمن الإنتشار وسرعة الرج.

يمثل الشكل 19 تغير مردود إنتشار أزرق الميثيلين بدلالة زمن الإنتشار وسرعة الرج. حيث يتغير المردود من 23.8 إلى 42.2% بزيادة سرعة الرج وزمن الإنتشار معا على سطح مجال التصميم. يمكن ملاحظة أن المتغيرين يؤثران إيجابا على مردود الإزالة و أن لسرعة الرج تأثيرا أكبر من زمن الانتشار ، حيث يمكن تأكيد هذه الملاحظة من خلال المعادلة المشفرة أن نجد القيميتين الموجبتين 0.2188 و 2.73 لزمن الانتشار و سرعة الرج على الترتيب.

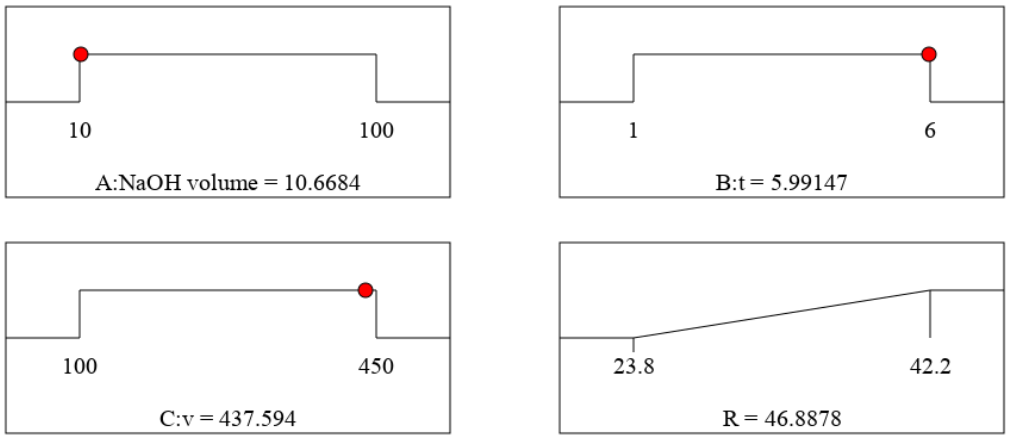
7.2. القيم المثلى لشروط الامتزاز العكسي:

من خلال الشكل (20) فقد تم إنتشار أزرق الميثيلين عند كمية من الغلافة تقدر بـ 50 ملغ ، وحجم NaOH 10.66 مل، وزمن إنتشار 6 ساعات ،سرعة رج 450 دورة/دقيقة، حيث في الظروف التجريبية هذه يكون مردود إنتشار MB 46.88% مع قيمة إستحسان تساوي 1 .

تم التحقق من صحة هذه القيم المثلى عبر تجارب تأكيدية مكررة حيث أسفرت النتائج حسب الشروط الموضحة في الشكل (19) على نسب مردود قدرها 47.12%، 46.93% و47.19% أي بمتوسط مردود قدره 47.08%، ومن خلال نتبأ النموذج بمردود إمتزاز قدره 46.88%. نجد أن:

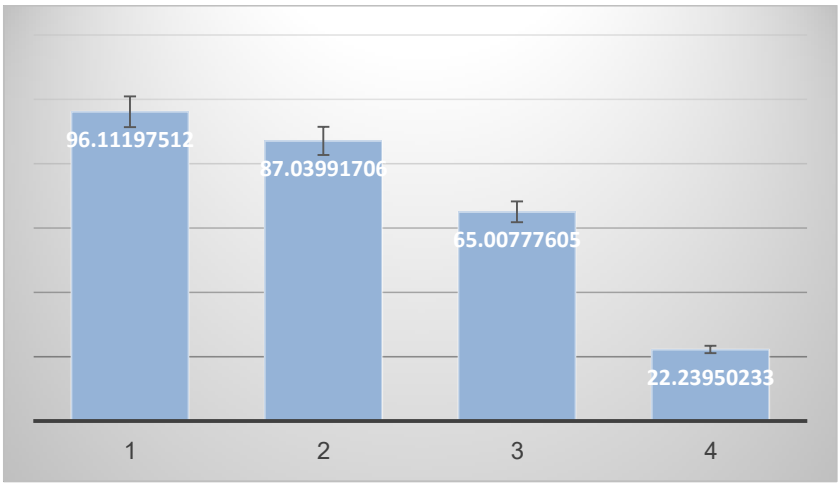
الخطأ المطلق = |القيمة المتوقعة – القيمة التجريبية|=0.2

الخطأ النسبي = ((القيمة التجريبية + الخطأ المطلق) -القيمة التجريبية) /القيمة التجريبية = 0.0042 أي بنسبة 0.42%، هذا يشير إلى أنه يمكن إستخدام هذا النموذج الرياضي مع درجات إستحسان لتحسين الظروف التجريبية لإنتشار MB بواسطة NaOH[9].



الشكل (20). منحنيات القيم المثلى لعملية الإنتشار .

3. استعادة وإعادة استخدام الغلافة:



الشكل (21). مردود إمتزاز أزرق الميثيلين على مدى أربع دورات.

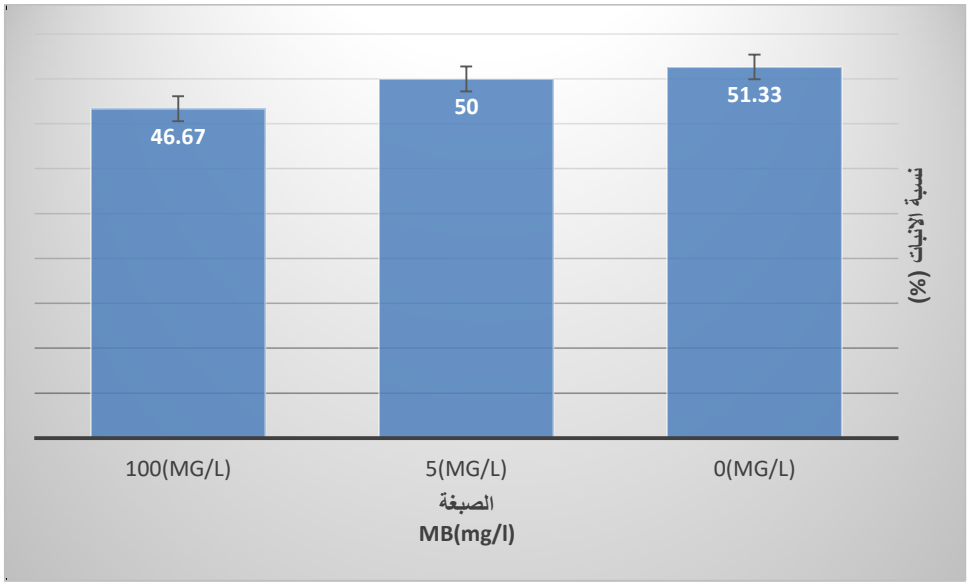
يعد إسترجاع المادة وقابلية إعادة استخدامها أمرين مهمين يتم أخذهما بعين الإعتبار عادة أثناء اختبار التطبيق العملي لأي مادة مازة. بعد كل تجربة امتزاز عكسي، تم استرجاع الغلافة ثم تجفيفها لاستخدامها مرة أخرى في دورة تالية أي عملية إمتزاز تليها عملية إنتشار. يوضح الشكل (21) أربع حلقات لمردود إمتزاز MB على الغلافة المسترجعة. يظهر من خلال الشكل 20 أن المردود الأول يتوافق مع القيمة المتحصل عليها سابقا سواء التجريبية أو المتنبأ بها والتي سبق وأثبتنا تقاربهما. يبدأ تناقص مردود الإزالة من الدورة الثانية بقيمة 85.04% و ذلك لكون أن المادة المازة بقيت محتجزة لكمية من صبغة أزرق الميثيلين التي لم يستطع هيدروكسيد الصوديوم إزالتها. قد تكون هذه الجزئيات العالقة إما محتجزة داخل مسامات و فجوات الغلافة أو حتى مرتبطة كيميائيا مع بعض الوظائف الموجودة على سطح الغلافة. يبدأ التناقص الكبير تقريبا إبتداءًا من الدورة الثالثة مما يمكننا من الاستنتاج أنه باستعمال هيدروكسيد الصوديوم كعامل فصل يمكن استعمال الغلافة مرتين فقط للحصول على مردود الامتزاز التجريبي [26].

ثالثا: الإنبات

1. النتائج:

1.1. النسبة المئوية للإنبات (GP%):

حسب النتائج المتحصل عليها (الشكل 1) فإن هناك إنخفاض غير معنوي (P=0,495) في متوسط نسب إنبات بذور القمح الصلب (*Triticum durum* Desf.) صنف VITRON تحت تأثير صبغة MB في الوسط، حيث سجلت نسبة الإنبات 46.67% و50%عند التركيزين (100، 5 مغ/ل) مقارنة مع نسبة إنبات البذور الشاهد (51.33%).



الشكل (22). نسبة الإنبات (GP%) لبذور القمح الصلب (Triticum durum Desf.)، صنف VITRON.بدلالة تركيز أزرق الميثيلين (MB) في الوسط.

2.1. الوزن الكلي الجاف للبادرة (TSW) و الطول الكلي للبادرة (TSL):

الجدول 13. الوزن الكلي الجاف للبادرة (TSW) وطول الكلي للبادرة (TSL).

القمح الصلب *T. durum* (Desf.)	تركيز صبغة MB (مغ/ل)	TSW (مغ)	TSL (سم)
صنف VITRON	0	10.066±0.563	12.44±0.685
	5	8.570±0.660	10.342±0.729
	100	6.485±0.572	5.221±0.399
تركيز MB		0.000 جد عالي المعنوية	0.0000 جد عالي المعنوية

تبين النتائج المسجلة في الجدول 13 إنخفاض جد عالي المعنوية (P=0.000) في أوزان بادرات القمح الصلب صنف VITRON تحت تأثير تركيز صبغة MB في الوسط. تم تسجيل أكبر وزن (10.066 مغ) عند باردات القمح الشاهد(0 مغ/ل)، في حين تم تسجيل أدنى وزن (6.458 مغ) عند بادرات

القمح تحت تأثير سمية التركيز الأعلى (100 مغ/ل) من صبغة MBكما تم تسجيل وزن(8.570 مغ)بادرات القمح في الوسط ذو التركيز (5 مغ/ل) .

تبين النتائج المسجلة في الجدول 1أيضا إنخفاض جد عالي المعنوية (P=0.000) في أطوال بادرات القمح الصلب صنف VITRON تحت تأثير تركيز صبغة MB في الوسط، حيث تم تسجيل أعلى طول (12.44 سم) عند باردات القمح الشاهد (0مغ/ل)، في حين تم تسجيل أدنى طول (5.221سم) عند بادرات القمح المعالجة بأعلى تركيز من صبغة MB (100 مغ/ل) وطول بادرة قمح المعالج(10.342 سم).

2. المناقشة:

1.2.تأثير صبغة MB على انبات بذور القمح الصلب:

من خلال النتائج المتحصل عليها أظهرت البذور إنخفاض غير معنوي (P=0. 495) في متوسط إنبات بذور القمح. حيث تم الحصول على أكبر نسبة إنبات (51.33%) عند البذور الشاهد (0 مغ/ل)، تليها البذور المعالجة (5 مغ/ل) لصبغة أزرق الميثيلين، بينما تم تسجيل أقل نسبة إنبات عند البذور المعاملة بالماء الملوث (100 مغ/ل). وهذا ما يتوافق مع نتائج (Mahesh et al. 2013) [27]. في نبات الأرز المعالجة بالنفايات السائلة (الأصباغ الوردي، السوداء والبنفسجي) وكذلك نتائج (Rahman et al. 2018) [28].عند نبات بذور قطيفة حمراء.

فسر العديد من الباحثين (Bray CM et al. 1989) [29] أن التراكيز المنخفضة لـ MB تزيد قدرة البذور على إمتصاص الماء للمساعدة في تحسين الإنبات وأيضا تسريع إنتاج المستقلبات مثل السكريات والأحماض الأمنية والأحماض العضوية والأيونات. حيث نفسر أن صبغة MB تحفز عملية الإنبات فهي تعمل كمضادات للأكسدة. كما وجد باحثون آخرون (Singh et al.، 2007؛ Pandey et al.، 2008؛ Samuel and Muthuk karuppan، 2011؛ Rahman et al.، 2018) [32.31.30.28]أن التراكيز العالية للأصباغ تثبط نسبة الإنبات، قد تكون بسبب تقليل إمتصاص الماء وتؤثر على مركبات تشكيل الطاقة.

2.2.تأثير صبغة MB على نمو بادرات القمح الصلب:

إتضح من خلال النتائج زيادة نمو بادرات القمح عند التركيز المنخفض لصبغة أزرق الميثيلين (5 مغ/ل) حيث زاد كل من طول ووزن بادرات القمح على عكس التركيز العالي (100 مغ/ل) الذي يؤدي إلى إنخفاض عملية النمو. وهذا ما يتوافق مع نتائج كل من (Oncel et al. 2000) [33]بالنسبة لأطوال البادرات ونتائج (Sarathchandra et al. 2006; Rani and Alikhan. 2007; Sundaramoorthy. 2017; Rahman et al. 2018 Vaithiyanathan and) [36.35.34.28] بالنسبة لأوزان الأرز عند النفايات السائلة (الصبغة الوردية).

فسر العديد من الباحثين التركيز المنخفض للأصباغ بأنه أدى إلى تعزيز النمو بسبب إحتوائها على مغذيات نباتية (Augusthy and Annsherin، 2001) [37] بينما التراكيز العالية منها تؤدي إلى إنخفاض فالنمو (Pandey et al. 2008)[38] . كذلك قد يكون تعزيز نمو البادرات عن طريق التركيز المنخفض ناتجًا عن خلق ظروف بيئية مواتية للإنبات باستخدام العناصر الغذائية الموجودة في النفايات السائلة (Augusthy and Annsherin، 2001؛ Suresh et al.، 2014؛ Vinod، 2014) [39.37]

3.2.تأثير صبغة MB على وزن واستنفاذ وحركية المدخرات البذرية للقمح الصلب:

إن وزن المدخرات المستهلكة والكفاءة التحويلية للمدخرات البذرية سمتين رئيسيتين في زيادة نشاط البذور لتحسين الإنبات ونمو البادرات في بذور الذرة [41.40]، كما يعتبر نشاط الإستقلاب الخلوي من العمليات المهمة والحاسمة لعملية الإنتاش وهذا يتوافق مع نتائج [42]في بذور الدخان، [43]في أصناف بذور الذرة.

كما يمكن أن نفسر أن التركيز المنخفض لـ MB يؤدي إلى زيادة محتوى البروتين القابل للذوبان، الذي يمكن أن يعزى إلى زيادة مستويات الإنزيم نتيجة تخليق البروتين أثناء الإنبات. حيث تؤدي هذه الزيادة إلى تحسين التمثيل الغذائي للنيتروجين الذي ينطوي على نشاط الإنزيمات المحللة للبروتين، كما يعمل التركيز المنخفض للـ MB إلى تعزيز نشاط الإنزيمات المسؤولة على عملية الإنبات مثل الأميلاز [44].

المراجع

1-Tedjani, C. F., Mya, O. B., & Rebiai, A. (2020). Isolation and characterization of cellulose from date palm tree spathe sheath. .Sustainable Chemistry and Pharmacy, 17, 100307.

2- Monshi, A., Foroughi, M. R., & Monshi, M. R. (2012). Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. *World journal of nano science and engineering*, *2*(3), 154-160.

3- Burton, A. W., Ong, K., Rea, T., & Chan, I. Y. (2009). On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. Microporous and Mesoporous Materials, 117(1-2), 75-90.

3- Üner, O., Geçgel, Ü., & Bayrak, Y. (2019). Preparation and characterization of mesoporous activated carbons from waste watermelon rind by using the chemical activation method with zinc chloride. *Arabian Journal of Chemistry*, *12*(8), 3621-3627.

4- Hameed, B. H., & El-Khaiary, M. I. (2008). Removal of basic dye from aqueous medium using a novel agricultural waste material: Pumpkin seed hull. Journal of Hazardous Materials, 155(3), 601-609.

5-Tedjani, C. F., Mya, O. B., & Rebiai, A. (2020). Isolation and characterization of cellulose from date palm tree spathe sheath. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, *17*, 100307.

6- Jawad, A. H., Waheeb, A. S., Rashid, R. A., Nawawi, W. I., & Yousif, E. (2018). Equilibrium isotherms, kinetics, and thermodynamics studies of methylene blue adsorption on pomegranate (Punica

granatum) peels as a natural low-cost biosorbent. *Desalin Water Treat*, *105*, 322-331.

7- Hameed, B. H. (2009). Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent. *Journal of hazardous materials*, *162*(1), 344-350.

8- Deng, C., Liu, J., Zhou, W., Zhang, Y. K., Du, K. F., & Zhao, Z. M. (2012). Fabrication of spherical cellulose/carbon tubes hybrid adsorbent anchored with welan gum polysaccharide and its potential in adsorbing methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, *200*, 452-.458.

9- Jawad, A. H., Abdulhameed, A. S., Hanafiah, M. M., ALOthman, Z. A., Khan, M. R., & Surip, S. N. (2021). Numerical desirability function for adsorption of methylene blue dye by sulfonated pomegranate peel biochar: Modeling, kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism study. *Korean Journal of Chemical Engineering*, *38*(7), 1499-1509.

10- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, *40*(9), 1361-1403.

11- Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry*, *22*(2), 249-275.

12- Abbou, B., Lebkiri, I., Ouaddari, H., Kadiri, L., Ouass, A., Elamri, A., & Rifi, E. H. (2022). Study of the Adsorption Performance of a Cationic Dye onto a Moroccan Clay. *Journal of Chemical Health Risks*, *12*(4), 563-574.

13-TOTH, J. (2002). Uniform and thermodynamically consistent interpretation of adsorption isotherms. *Adsorption: theory, modeling, and analysis*, *1*.

14-Tóth, J. (1995). Uniform interpretation of gas/solid adsorption. *Advances in colloid and interface science*, *55*, 1-239.

15- Hameed, B. H., & Hakimi, H. (2008). Utilization of durian (Durio zibethinus Murray) peel as low cost sorbent for the removal of acid dye from aqueous solutions. *Biochemical Engineering Journal*, *39*(2), 338-343.

16- Lagergren S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances, kungl. Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, Band. 24(4):1–39.

17- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, *34*(5), 1179-1204.

18- Gupta, V. K., Mohan, D., & Saini, V. K. (2006). Studies on the interaction of some azo dyes (naphthol red-J and direct orange) with nontronite mineral. *Journal of colloid and interface science*, *298*(1), 79-86.

19- Jawad, A. H., Kadhum, A. M., & Ngoh, Y. S. (2018). Applicability of dragon fruit (Hylocereus polyrhizus) peels as low-cost biosorbent for adsorption of methylene blue from aqueous solution: kinetics, equilibrium and thermodynamics studies. *Desalin Water Treat*, *109*, 231-240.

20- Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of the sanitary engineering division, 89(2), 31-59.

21- Gupta, V. K., Mohan, D., & Saini, V. K. (2006). Studies on the interaction of some azo dyes (naphthol red-J and direct orange) with nontronite mineral. *Journal of colloid and interface science*, *298*(1), 79-86.

22- Senturk, H. B., Ozdes, D., & Duran, C. (2010). Biosorption of Rhodamine6G from aqueous solutions onto almond shell (Prunus dulcis) as a low cost biosorbent. *Desalination*, *252*(1-3), 81-87.

23- Noll, K. E., Gounaris, V., & Hou, W. S. (1992). Adsorption Technology for Air and Water Pollution Controll Lewis. *Chelsea, MI*, 21-22.

24- Jawad, A. H., Razuan, R., Appaturi, J. N., & Wilson, L. D. (2019). Adsorption and mechanism study for methylene blue dye removal with carbonized watermelon (Citrullus lanatus) rind prepared via one-step liquid phase H2SO4 activation. *Surfaces and Interfaces*, *16*, 76-84.

25- Ghibate, R., Senhaji, O., & Taouil, R. (2021). Kinetic and thermodynamic approaches on Rhodamine B adsorption onto pomegranate peel. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, *3*, 100078.

26- Paramesh, C. C., Halligudra, G., Gangaraju, V., Sriramoju, J. B., Shastri, M., Rangappa, D., ... & Shivaramu, P. D. (2021). Silver nanoparticles synthesized using saponin extract of Simarouba glauca oil seed meal as effective, recoverable and reusable catalyst for reduction of organic dyes. *Results in Surfaces and Interfaces*, *3*, 100005.

27-Mahesh, K. S., Chandrashekara, K. T., Rajashekar, N., & Jagannath, S. (2013). Physiological behaviour of few Cultivars of Paddy (Oryza sativa L.) during Seed Germination and early Growth, subjecting to distillery Effluent Stress. *Int Res J Biological Sci*, *2*, 5-10.

28- Rahman, M. A., Rayhan, M. Y. H., Chowdhury, M. A. H., Mohiuddin, K. M., & Chowdhury, M. A. K. (2018). Phytotoxic effect of synthetic dye effluents on seed germination and early growth of red amaranth. Fundamental and Applied Agriculture, 3(2), 480-490.

29- Bray, C. M., Davison, P. A., Ashraf, M., & Taylor, R. (1989). Biochemical changes during osmopriming of leek seeds. *Annals of Botany*, *63*(1), 185-193.

30- Singh, P. K., Sharma, K. P., Kumar, S., & Sharma, S. (2007). Assessment of environmental contamination potential of distillery effluent using plant and animal bioassays. *Nature, Environment and Pollution Technology*, *6*(1), 63-74.

31- Pandey, S. N., Nautiyal, B. D., & Sharma, C. P. (2008). Pollution level in distillery effluent and its phytotoxic effect on seed germination and early growth of maize and rice. *Journal of Environmental Biology*, *29*(2), 267.

32- Samuel, S., & Muthukkaruppan, S. M. (2011). Physico-chemical analysis of sugar mill effluent, contaminated soil and its effect on seed germination of paddy (Oryza sativa L.). *International Journal of Pharmaceutical & Biological Archives*, *2*(5), 1469-1472.

33- Öncel, I., Keleş, Y., & Üstün, A. S. (2000). Interactive effects of temperature and heavy metal stress on the growth and some biochemical compounds in wheat seedlings. *Environmental pollution*, *107*(3), 315-320.

34- Kumar, J., Hasan, W., & Rani, S. (2016). Plastic mulching based okra cultivation for moisture conservation: an innovative approach of farmer. Natural Resou Manag Sustain Agric, 90-92.

35- Sarathchandra, U., Ghani, A., Waller, J., Burch, G., Sayer, S., Waipara, N., & Dexter, M. (2006). Impact of carbon-rich dairy factory effluent on

growth of perennial ryegrass (Lolium perenne) and soil microorganisms. *European journal of soil biology*, *42*(1), 13-22.

36-Vaithiyanathan, T., & Sundaramoorthy, P. (2017). Analysis of sugar mill effluent and its influence on germination and growth of African marigold (Tagetes erecta L.). *Applied Water Science*, *7*, 4715-4723.

37- Augusthy, P. O., & Mani, A. S. (2001). Effect of rubber factory effluent on seed germination and seedling growth of Vigna radiatus L. *Journal of Environmental Biology*, *22*(2), 137-139.

38- Pandey, S. N., Nautiyal, B. D., & Sharma, C. P. (2008). Pollution level in distillery effluent and its phytotoxic effect on seed germination and early growth of maize and rice. *Journal of Environmental Biology*, *29*(2), 267.

39- Suresh, B., Abraham, K., & Damodharam, T. (2014). Effect of sugar industry effluent on changes of growth and biochemical contents of Capsicum annuum. L. *Advances in Applied Science Research*, *5*(5), 305-309.

40- Wang, Q., Chen, L., He, L. Y., & Sheng, X. F. (2016). Increased biomass and reduced heavy metal accumulation of edible tissues of vegetable crops in the presence of plant growth-promoting Neorhizobium huautlense T1-17 and biochar. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, *228*, 9-18.

41- Mossor-Pietraszewska, T. (2001). Effect of aluminium on plant growth and metabolism. *Acta Biochimica Polonica*, *48*(3), 673-686.

42- Sridevi, R., & Manonmani, V. (2016). Influence of seed priming on physiological performance of foxtail, little and proso millets. *International Journal of Agricultural Science and Research*, *6*(4), 179-186.

43- Sikder, S., Hasan, M. A., & Hossain, M. S. (2009). Germination characteristics and mobilization of seed reserves in maize varieties as

influenced by temperature regimes. *Journal of Agriculture & Rural Development*, 51-58.

44- Adnan, U., Safdar, A., Treen, M. J., Ijaz, A., & Tareen, M. N. (2012). Effects of seed priming on the antioxidant enzymes activity of mungbean (Vigna radiata) seedlings. *Pakistan Journal of Nutrition*, *11*(2), 140-144.

خاتمة عامة

يعتمد نجاح معالجة المياه الملوثة بملوثات عضوية باستخدام عملية الامتزاز بشكل كبير على قدرة الامتزاز للمادة المازة المستخدمة . تم استخدام في العقود الماضية مجموعة متنوعة من الممتزات الصديقة للبيئة وغير المكلفة لإزالة الملوثات العضوية من المياه أو مياه الصرف الصحي . تشتمل هذه المواد المازة على النفايات الزراعية وأشكالها المعدلة ، ومن بينها مخلفات النخيل حيث قمنا باستخدامها على شكل مادة حيوية لدراسة خواصها الإمتزازية و استغلالها كمادة منخفضة التكلفة ، ولكونها أيضا غير مستخدمة في الجانب العملي.

✓ تمت دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للكتلة الحيوية (الغلافة) ، باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء بحويل فورييه FTIR ، المسح المجهري الإلكتروني المقرون بالتحليل الطيفي المشتت للطاقة SEM/EDS وكذلك شحنة العينة pH_Z. وتم دراسة تغير في الشروط كتلة المادة الحيوية(السباطة) ، درجة حموضة الوسط ، زمن التلامس ودرجة حرارة الوسط وملاحظة تأثيرها على مردود الإمتزاز ، ليتم بعد ذلك عرض الجانب الديناميكي الحراري للإمتزاز على الكتلة الحيوية (الغلافة).

- تم الحصول على مردود 96.31 % للإزالة تحت الشروط المثلى التالية : كتلة الغلافة 116.667ملغ ، درجة حموضة الوسط 7.4 و 30 دقيقة كزمن تلامس، عند تركيز 100 ملغ/ل.
- أظهرت نتائج نمذجة متساوي الحرارة توافقا مع نموذج توث بمعامل انحدار مقدر بـ R^2 =1 للغلافة، مقارنتا بنموذج فروندليش و لونجمير (0.968، 0.966)على التوالي، كما أظهرت دراسة النمذجة الحركية توافقًا مع النموذج الحركي من الرتبة شبه الثانية بمعامل إنحدار يساوي R^2=0.94 ، حيث حدثت عملية الإمتزاز وفق ثلاث مراحل الأولى الإنتشار الخارجي والثانية الإمتزاز التدريجي والثلاثة التوازن النهائي.
- تشير الدراسة الديناميكية الحرارية إلى أن الإمتزاز تلقائي وناشر للحرارة بإعتبار القيمة السالبة للطاقة الحرة التي تساوي 39.454- كيلوجول /مول عند 306.15 كلفن.
- تشير القيمة الموجبة للأنتروبي 0.069 كيلوجول/مول.كلفن إلى زيادة في مستوى عدم الانتظام والفوضى في مكونات النظام المدروس ، والذي يحتمل إرتباطها بالتغيرات في تكوين الجزيئات وتغير سطح المادة المازة.

✓ كما تطرقنا إلى الإمتزاز العكسي، حيث درسنا العوامل المؤثرة من حجم (10-100 مل) والزمن اللازم (1- 6 ساعات) وسرعة رج (50- 450 دورة/د) لتحديد الشروط المثلى لأعلى مردود إزالة لصبغة من الغلافة. حيث تم التوصل إلى القيم المثلى التي أعطت أحسن مردود إزالة

46.88% بإستعمال أحسن كتلة للغلافة التي تحوي على صبغة MB قدرها 105 ملغ، في زمن 6 ساعات، وبسرعة رج 437.6. دورة/د، وحجم 10.66مل.

تظهر دراسة الإنبات على بذور صنف VITRON بإستعمال الماء المعالج نتائج جيدة ، حيث من خلال التجربة تبين أن :

- من خلال نتائج الدراسة نلاحظ إنخفاضا في متوسط نسبة الإنبات GP% حيث أن قيمة كل من الشاهد 51.33%، الماء المعالج 50 %، والماء الملوث 46.67 %. وهذا يدل أن صبغة أزرق الميثيلين تعمل على تثبيط عملية الإنبات في التراكيز العالية.
- كما نجد تناسب في أطوال وأوزان البادرات لبذور القمح عكسيًا مع تركيز الماء، حيث نلاحظ أن كلما زاد تركيز من الماء الشاهد (0 ملغ/ل) ، الماء المعالج (5 ملغ/ل) ، والماء الملوث (100 ملغ/ل) نقصت أطوال البادرات.

على ضوء ما سبق ، ومن خلال النتائج التي تحصلنا عليها نستخلص أن مخلفات النخيل (الغلافة) له قدرة عالية على إمتزاز الملوثات العضوية ، ونظرًا لنتائجها القيمة تجعل منه مرشحًا قويا من بين المواد المازة الأخرى في مختلف الأبحاث العلمية.

الآفاق المستقبلية

- تثمين الموارد الصحراوية وخاصة مخلفات النخيل واستغلالها من خلال توسيع الدراسة لتشمل مختلف مناطق الجنوب.
- إستخدام سطوح مازة طبيعية ذات قدرة عالية وغير مكلفة إقتصاديا.
- إستغلال المياه المعالجة في مجال السقي.
- كما نوصي بأن يأخذ هذا البحث لدراسة قدرة مخلفات النخيل على إزالة ملوثات عضوية أخرى أو المعادن الثقيلة.
- ضرورة الإهتمام بالجانب الإقتصادي في الأبحاث من خلال إستعمال التصاميم التجريبية بدل إجراء التجارب بطريقة كلاسيكية.

الملاحق

الجدول (1). أمثلة لعلاج أكسدة بيروكسيد الهيدروجين .

ملاحظات	التعديلات الكيميائية	التعديل التركيبية	الظروف التجريبية	مواد خام
تم تثبيت مجموعات سطح الأوكسجين عند مدخل المسام الدقيقة في بعض العينات ، مما تسبب في انتشار محدد لـ N_2 عند 77 كلفن.	تم الكشف عن مجموعات الكربوكسيل والكيتون والإيثر وهياكل كربوكسيل محتملة	كانت مساحة السطح ونسيج المسام متشابهين بعد العلاج	تحضير المواد الأصلية ، الانحلال الحراري عند900° م مع تدفق النيتروجين لمدة ساعة ، تدفق البخار عند 850 °م لفترات زمنية مختلفة (يتراوح حجم الجسيمات بين 0.15 و0.25). أكسدة 1 غ من الكربون : 10مل من تركيز H_2O_2 (8.9مولاري)عند25 °م في حمام الاهتزاز لمدة 48 ساعة	قشور اللوز
أكسدة H_2O_2 عملي جدا ، حيث يتم إجراؤه عندc° 100 ، مطلوب تجفيف بسيط كالمعالجة اللاحقة ، لا يتطور الغاز الضار أثناء العملية	زاد محتوى الأوكسجين بعد الأكسدة . CO_2 قد يتم تحفيز المجموعات المتطورة بشكل كبير على السطح مع الأكسدة عند100 °م .	لم تتأثر الأوساط الهيكلية المسامية ومساحة السطح	الأكسدة ، انغمار في H_2O_2 (30-10%)، نسبة H_2O_2 إلى الكربون 2.5-10 مل/غ في درجة حرارة الغرفة . تجفيف 95°م لمدة 12 ساعة	قشور جوز الهند (التجاري)
قدمت الاكسدة مع 15% H_2O_2 عددا كبيرا من مجموعات اللاكتون والفينول على السطح.	انخفضت المجموعات الكربوكسيلية على السطح .	لم يتم تقييمه	المعالجة حرارية عند500° م في حالة النيتروجين .أكسدة ، تركيز العامل المؤكسد % 3-15 عند100 °م . 1ساعة . غسل بالماء المقطر حتى درجة حموضة محايدة	جزيئات الفحم المتفحمة وبخار ، تنشط عند 850 °م ، مساحة BET السطح 770.4 متر^2/غ

الجدول(2). أمثلة لعلاجات أكسدة حمض النيتريك.

مواد خام	الظروف التجريبية	التعديلات التركيبية	التعديلات الكيميائية	ملاحظات
قشور اللوز	تحضير الانحلال الحراري للمواد الخام عند 900°م مع تدفق النيتروجين لمدة ساعة ، والتفعيل مع تدفق البخار عند 850 °c لأوقات مختلفة ، يتراوح حجم الجسيمات النهائي بين 0.25-0.15 ممتر أكسدة 1 غ من الكربون المعالج مع 10 غ من HNO_3 المركز(13.9 مولاري) عند80 °م حتى جفاف.	انخفضت مساحة السطح ، مع مسامية دقيقة ، زادت التأثيرات مع درجات اقوى من التنشيط	تم الكشف عن مجموعات الكربوكسيل وهياكل الكربوكسيل المحتملة وكذلك مجموعات النيترو والنترات بعد العلاج	تم إدخال مجموعات حمض أقوى عن طريق المعالجة بـ $(NH_4)_2S_2O_8$ مقابل المعالجة بـHNO_3 ، على الرغم من التثبيت بواسطة HNO_3 لمزيد من معقدات سطح الأوكسجين لـ CO_2
قشور جوز الهند (التجاري)	الأكسدة HNO_3 4N ، في درجة حرارة الغرفة لمدة 10 ساعات ، تجفيف عند 70 °م في مخبر دوار .المعالجة الحرارية N_2 تتدفق عند 400 °م لمدة ساعة واحدة.	انخفضت مساحة السطح بشكل ملحوظ	زاد محتوى الأوكسجين بشكل ملحوظ	المعالجة الحرارية اللازمة لتخلص من المؤكسدات المتبقية على السطح ، يجب التخلص من الغازات الضارة ، مثل SO_3, NO_2وSO_2, NO.
نوى الزيتون	تحضير المادة الخام. الغسل بحمض الكبريتيك و	انخفضت مساحة السطح	زادت مجموعات الأوكسجين المتطور CO_2 زيادة كبيرة	العينات المؤكسدة لها مساحة أصغر ، أدى اطلاق الغازات

الجزئي اللاحق الى زيادة مساحة السطح ولكن لقيم أقل مما كانت عليه قبل الأكسدة			مرة أخرى مع الماء المقطر حتى ازالة على أيون الكبريتات ، الكربنة عند 1000 °م لمدة 1 ساعة تحت تدفق N_2 ، مع التنشيط تيار CO_2 في 840 °م لمدة 16 ساعة (حبيبات 1- 1.4ملم) علاج الأكسدة. 80 سنتمر ^{2} من محلول HNO_3 المركز (15مولاري): 4 غ من المادة ، ثم تترك الملامسة مع حمض النيتريك في درجة الحرارة المحيط لمدة 24 ساعة. الغسل. الماء المقطر حتى درجة الحموضة المحايدة. ترشيح الفصل. وتجفيف. عند 50°م.	

الجدول (3). AC بواسطة بيروكسيد الهيدروجين أو حمض النيتريك كمواد مازة لمعالجة المياه .

ملاحظات	شروط الامتزاز	ملوث	الممتزات
التطبيق : الامتزاز المعدني : تم تعزيز قدرة الامتزاز Cd(ll) بقوة بعد الأكسدة وخفضت بشكل ملحوظ بعد المعالجة الحرارية بسبب تحلل مجموعات الأوكسجين السطحية الوظيفية . زادت قدرة الامتزاز مع زيادة زمن الأكسدة ، بسبب دمج المزيد من وظائف الأوكسجين .	الامتزاز : تم الحفاظ على المحاليل المحتوية على AC ونترات الكاديوم عند 25°م خلال 48 ساعة ، تم ترشيح الكربون وشطفه بالماء (0°م) . الامتزاز : باستخلاص سوكسليت خلال 24h	Cd(ll)	تنشيط قشرة جوز الهند بالبخار عند 900 كلفن ، وتغسل بالماء ، بعد أن يتأكسد في H_2NO_4 ، محلول لمدة 4 و 48h . يستخرج بالماء حتى مستخلص . PH ثابتة ويجفف عند 75°م .
التطبيق : الامتزاز المعدني : أظهر الكربون المنشط المعالج امتزاز جيدا ، امتز معظم أيونات النحاس بسرعة في أول ساعتين ، كما تم انشاء توازن الامتزاز في حوالي 8 ساعات.	تمت اضافة AC (0.01 -2.5 غ) إلى 100 ملل من محلول CuCl المخزن (1×10^{-3} مولاري) من pH=4.9 الذي يحتوي على أسيتات الصوديوم (NaAc) 0.07 مولاري، وحمض الخليك 0.03(HAc) مولاري، كما تم تحليل إلكتروليت واحد (كلوريد الصوديوم 0.01 مولاري) ، وأضاف أيضا ، تم تقليب المحلول والحفاظ عليه عند 25°م خلال 48 ساعة	النحاس (المختار كمعدن سام نموذجي)	يتم طحن فيلترا سورب 200 التجاري إلى جزيئات بحجم شبكة 20-32 ملم، مؤكسدة باستخدام HNO_3 (1غ/10مل) بتراكيز مختلفة ، وبعد غسلها بالماء منزوع الأيونات

الجدول (4). معالجات الكبريت .

مواد خام	الظروف التجريبية	التعديلات التركيبية	التعديلات الكيميائية	ملاحظات
كربون منشط (تجاري) ناتج من قشر الجوز	درجة حرارة الغرفة . معالج بـ SO_2	انخفض S_{BET} حوالي 19% حيث زاد متوسط نصف قطر المسام من 11.95 إلى 13.08 و V_T من 0.93 سنتمتر^3/غ إلى 0.82 سنتمتر^3/غ.	امتصاص الأشعة تحت الحمراء في cm^{-1} 1160 كان الكبريت PAC مخصص لتمتد (C-S). وضع الاهتزاز	
كربون منشط محضر من قشور جوز الهند	473-873كلفن لمدة 2 ساعة معالجة بـ S	بالنسبة للكربون المشبع عند 673 كلفن(400-ACS) . انخفض S_{BET} بنحو 2/3 إلى646 متر^2/غ	يعتمد على درجة الحرارة ، يمكن للكبريت إما أن يترسب مباشرة على سطح الكربون المنشط أو يتفاعل مع مصفوفة للكربون الخاصة به لإنتاج أنواع الكبريت مثل ثيوفين ، سلفوكسيد وسولفون	بالنسبة إلى 400- ACS زاد محتوى الكبريت من صفر تقريبا إلى حوالي 34 %
AC بقشور جوز الهند 0.56 % (1000متر^2/غ)	تسخين حتى الجفاف . مع المعالجة بـ Na_2S	S_{BET} (900 متر^2/غ) انخفض بشكل طفيف	زاد محتوى S من 0.56 %بالوزن للكربون الأول إلى 7.86 %بالوزن للكربون المخصب بالكبريت . تم تحديد الروابط C-S و S-O و S-S التي تحتوي	

	على مجموعات سطحية من خلال تحليل FTIR			

الجدول(5). AC (الكبريتات) كمادة مازة لمعالجة المياه الملوثة .

ملاحظات	شروط الامتزاز	ملوث	الممتزات
تمت زيادة امتزاز الزئبق بواسطة إدخال الكبريت السطحي على الكربون ، على الرغم من عدم عرض جميع مجموعات الكبريت نفس سلوك الامتزاز تجاه الزئبق.	درجة الحرارة : 298. كلفن ، زمن الموازنة : 1 محلول ، امتزاز ضعيف : pH غير المعدل ومخزن مع HCl/KCl (نطاق pH بين (2.2-1.0 ومع$3H_2O$- / KH_2PO_4 KH_2PO_4(نطاق pHبين 7-5)	$HgCl_2$	تم استخدام ثلاثة AC_S(A,B,C) ، أحجام الجسيمات : A(0.5- 2.38ملم) ، B(2.0- 1.0ملم) ، C(1.0-2.38ملم) ، A,B,C-H_2O_2 (AO,BO,CO) و (A,B,C) -(AO,BO,CO) (غسيل)CS2/HT/CS2
امتزاز Pb(ll) بنسبة 35 %على الكربون المنشط المعالج بـ Na_2S	درجة الحرارة : 310 كلفن. زمن الموازنة : 20 ساعة. محلول الامتزاز : pH=5 ، دراسة العمود الديناميكي : ارتفاع 0.5-0.3 متر. معدل الهيدروليكي : 7.5 متر^3/هكتومتر^2.	Pb(ll)	ACمحبب قائم على قشرة جوز الهند (0.56%)بالوزن 1000متر^2/غ، تعامل مع Na_2S
كان امتزاز أعلى عند pH 8-12 وكان الحد الأقصى للإزالة 92.4 %، لمنتج PAC الذي يحتوي على الكبريت ، مع زيادة بنسبة 37.1 %في قدرة الإمتزاز.	درجة الحرارة : 303-298 كلفن. زمن الموازنة : 4 ساعات.	Cd(ll)	AC التجاري (CAC): S_{BET} =80-230 . 0.79 (سنتم^3/غ)، V_t =0.79 (سنتم^3/غ). وقشور جوز الهند منتج التنشيط : H_2PO_4 حجم الشبكة: (PAC) 80-230 . = 1557) S_{BET}سنتم^3/غ) V_T =0.93 (سنتم^3/غ).

الجدول (6). معالجة بالنيتروجين .

مواد خام	الظروف التجريبية	التعديلات التركيبية	التعديلات الكيميائية	ملاحظات
الكربنة ومنتجات تنشيط KOH المحضرة من الفحم البني البولندي	المعالجة باليوريا والهواء ، 623 كلفن لمدة 3 ساعات	تم تخفيض S_{BET} ، لكن المنتج لايزال يحتوي على مساحة سطح .	تم ادخال مقدار N في AC_S من 4.8 %إلى 5.6 % اعتمادا على درجة حرارة الكربنة . تم دمج N في المنتجات الكربونية بشكل رئيسي في شكل مجموعات N- 5 و N-6 و إيمين ، أمين ، أميد . تم تشكيل النيتروجين بيروكسيد عن طريق تنشيط الكربون المخصب .	علاجات الفحم مكن من تحضير الكربون المنشط الصغير الذي يسهل اختراقه (S_{BET} = 3000(متر^2/غ)) المخصب بشكل كبير
ثلاث AC_S (قشر البندق) -680) 1323متر^2/غ)	1073-873 كلفن لمدة 2 ساعة. ومعالجة بـ NH_2	انخفض S_{BET} و V إلى حد كبير يعتمد على بدء تشغيل AC . تراوح تخفيض الأزيز بين لـ 30 – 35 % CWZ و CW .	ارتبطت نطاقات الأشعة تحت الحمراء بمجموعات NH و CN ، والأميدات الحلقية ومجموعات الأمين العطري	تم تفضيل تشكيل مجموعات N في HTT_S أعلى عند 800°م
من AC_S مصادر مختلفة	في فرن الضغط وعند ضغط 573 كلفن. المعالجة باليوريا ، NH_3 ، dicyanodiamine, N,N-dimethylformamide.	كان تعديل المسامية عن طريق إدخال N في الكربون أكثر وضوحا في المواد ذات المسامية الضيقة . كان	فضلت اليوريا إدخال N في الكربون . في هذه الكربونات ، كان محتوى N هو 3.4 و3.0 و 2.2 % بشكل	

	رئيسي يشبه البيريدينيك ورباعي النيتروجين أو N مثل البريدين فقط N- , N ، ثاني الميثيل فورماميد	الانخفاض في S_{BET} و V_m أكبر مع علاج اليوريا		

الجدول (7). النيتروجين كممتاز لمعالجة المياه (أمثلة).

ملاحظات	شروط الامتزاز	ملوث	الممتزات
يعتمد امتزاز الاترازين على توزيع حجم المسام ووظائف السطح	درجة الحرارة : 298 كلفن. زمن الموازنة : 7 أيام المحاليل الامتزازية : عند pH=5 ، مضبوطة بـ H_2SO_4 و NaOH	اترازين	AC قائم على الفحم معالج بـ : (USA. $HT/(CH_3CO)_2O$, H_2SO_4, $HNO_3/Na_2S_2O_4$-NH_3 (محلول مائي)
زادت قدرة الإزالة حوالي خمسة أضعاف مقابل الكربون العادي	في تجارب الامتزاز ، تم استخدام الأعمدة النشطة المعدلة الثابتة . تم الحفاظ على معدل التدفق عند 2 ملل/دقيقة.	السيانيد	AC (فلوكا) 100-150ميكرومتر, 1100 متر^2/غ. تعامل مع يوديد رباعي الأمونيوم .
كان امتزاز الزئبق أسرع (أقل من 30دقيقة) أكبر 200% ، وحدث على نطاق أوسع من pH (5-7 مقابل 4-10)	درجة الحرارة : 298 كلفن، وقت الموازنة : محلول الامتزاز 24 ساعة، محمض بـ KH_2PO_4-NaOH و NaAc-HAc	Hg(II)	الكربون المنشط التجاري 40LI × 20، 650 متر^2/غ، معالج باستخدام حمض النيتريك ، كلوريد الثيونيل ، إيثيلين ديامين

الجدول(8). نفايات الأصباغ المختلفة باستخدام النفايات الزراعية والنباتية.

المخلفات الزراعية	الأصباغ	سعة الامتزاز(ملغ/غ)	المرجع
أوراق نبتة Sapindus mukorossi dead	الأحمر التفاعلي 241(Cl)	8.18 عند 30°م	Javed et al. (2019)
قشرة الدرن (Solanum)	الزمرد الأخضر	2.61 عند l25°	Rehman et al. (2019)
بذور الشيا Hispanica Salvia	الأصفر التفاعلي (B2R)	70عند pH =2 و30°c	Da Silva and Pietrobelli (2019)
حرير الذرة	الأزرق التفاعلي 19 (RB19) والأحمر التفاعلي 218(RR218)	71.6 (RB19) 63.3 (RR218) عند pH =2 و 25°م.	Degermenci et al. (2019)
الفاكهة Elaeagnus angustifolia	الميثيلين الأزرق (MB) والنيلي القرمزي (lC)	344.8 (MB) 9.7(IC) في درجة حرارة الغرفة	Oymak and Eruygur(2019)
أوراق Glossogyne Tenuifolia	أحمر الكونغو (CR) و أخضر الملاكيت (MG)	13.4 (CR) و 210.9(MG) عند 40°م.	Yang and Hong (2018)
أحجار النخيل	البنفسجي القاعدي 3 (BV3)والأحمر القاعدي 2 (BR2)	97.8 (BR2) و 117.3 (BV3) عند pH=7.7 و35°م	Wakkel et al. (2019)
بذور المورينجا أوليفيرا	الأحمر التفاعلي 120	413.32 عند 50 °م و pH=1	Celekli et al. (2019)
قشر الموز	الزمرد الأخضر	10.75 عند 50°م.	Rehman et al. (2019)
حجر الزيتون	الإيزارين الأحمر S (ARS) وأزرق الميثيلين (MB)	16.10 (ARS) , 13.2 (MB)	Albadarin and Mangwandy (2015)
قشور فول الصويا	الحمراء التفاعلية BF-4B	19 عند pH=1 و 45°م.	Mo´denes et al. (2019)
قشور الجوز	الميثيلين الأزرق	80.4 عند 45°م	Liu et al. (2019)

Guerrero-Coronilla et al. (2015)	70 عند pH=1.5 و 50°م	صبغة قطيفة	أوراق صفير الماء

الجدول (9). العملية الحرارية لبعض المخلفات الزراعية والنباتية .

المرجع	الامتزاز	العملية الحرارية	المخلفات الزراعية
Du et al. (2016)	امتزاز الميثيلين الازرق	العملية بمساعدة الميكروويف	قشور اللوز
Gupta and Khatri (2019)	امتزاز الميثيلين الأزرق والأخضر الملكيت والميثيل البرتقالي	عملية التنشيط الكيميائي الحراري باستخدام $ZnCl_2$ عند 700° م.	قشور جوز الهند
Yu et al. (2019)	امتزاز الميثيلين الأزرق	تنشيط البخار عند892 °م لمدة 40 دقيقة	كوز الذرة
Mbarki et al. (2019)	امتزاز الميثيلين الأزرق	الكربنة الحرارية المائية عند 180°م متبوعة بتفعيل CO_2 عند900°م.	قشور الذرة
Dos Santos et al. (2019)	امتزاز الميثيلين الأزرق	الانحلال الحراري الفراغي عند 400- 700 °م ويتم التنشيط باستخدام H_2SO_4 و KOH و H_3PO_4	نخيل الثعالب
Nasrullah et al. (2019)	امتزاز الميثيلين الأزرق	تفعيل $ZnCl_2$ عند 600°c	قشرة المانغوستين
Mamani et al. (2019)	امتزاز الميثيلين الأزرق	التنشيط الكيميائي عند 500°c (K_2CO_3 و KOH) والتفعيل الفيزيائي عند 910°c	قشور القهوة وتقليم شجرة الزيتون
Guo et al. (2018)	امتزاز الأخضر الملكيت	متفحمة عند 800°c في وجود $FeCl_3$ في بيئة CO_2	قشرة الفول السوداني
Astuti et al. (2019)	امتزاز الميثيل البنفسجي	الكربنة عند 500°c يليها التنشيط الكيميائي باستخدام (KOH) إشعاع الميكروويف	أوراق تاج الأناناس
Bhomic et al. (2018)	امتزاز الايزارين الأحمر S	يتحلل حراريا عند 500°م ويتم تنشيطه باستخدام $ZnCl_2$	كوز الصنوبر

Ozhan et al. (2014)	امتزاز الميثيلين الأزرق	تنشيط $ZnCl_2$ الناجم عن الميكروويف	كوز الصنوبر
Ouhammou et al. (2019)	امتزاز الميثيلين الأزرق	تم تفعيله باستخدام H_3PO_4 عند درجة حرارة 450 °م	بذور التين الشوكي والصبار
Sun et al. (2019)	امتزاز الميثيلين الأزرق	تم تفعيله باستخدام K_2CO_3 وتفحمه عند 800°م	فطر الشيتاكي
Baytar et al. (2018)	امتزاز الميثيلين الأزرق	تم استخدام $ZnCl_2$ كعامل تنشيط كيميائي ، وتم اجراء الكربنة عند500 °م باستخدام تشعيع الميكروويف كمصدر للحرارة	قشر بذور عباد الشمس
Hajialigol and Masoum (2019)	امتزاز الأخضر الملكيت	ينشط بحمض الفوسفوريك ومتفحمة عند 450°م.	قشرة الجوز
Emrooz et al. (2019)	امتزاز حمض البرتقال الثاني	متفحمة عند 300°م، ومنشطة باستخدام NaOH وKOH ثم التنشيط عند 600°م تحت جو الأرجون لمدة 3 ساعات.	السرخس المائي

المتوسطات Mean، الخطأ المعياري SE، أيضا نوع التباين بين المتوسطات (قيمة P)

———— 28/05/2023 20:36:32 ————————————————

Descriptive Statistics: طول البادرة (Cm); وزن البادرة (mg)

Variable		C(mg/l),	Mean	SE Mean
(Cm) طول البادرة	WD(0mg/L)	12,440	0,685	
	WP(100mg/L)	5,221	0,399	
	WT(5mg/L)	10,342	0,729	
(mg) وزن البادرة	WD(0mg/L)	10,066	0,563	
	WP(100mg/L)	6,458	0,572	
	WT(5mg/L)	8,570	0,660	

One-way ANOVA: طول البادرة (Cm) versus C(mg/l),

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
C(mg/l),	2	1848	924,01	35,67	0,000

```
Error     198    5130   25,91
Total     200    6978
```

One-way ANOVA: C(mg/l), وزن البادرة(mg) versus

```
Analysis of Variance

Source      DF  Adj SS  Adj MS  F-Value  P-Value
C(mg/l),     2   440,2  220,10     9,12    0,000
Error      198  4776,5   24,12
Total      200  5216,7
```

Descriptive Statistics: GP(%) نسبة الانبات

```
Variable  C(mg/l)          Mean  SE Mean
GP(%)     WD(0mg/L)      51,33     1,42
          WP(100mg/L)    46,67     3,58
          WT(5mg/L)      50,00     3,02
```

One-way ANOVA: GP(%) versus C(mg/l)

```
Analysis of Variance

Source    DF  Adj SS  Adj MS  F-Value  P-Value
C(mg/l)    2   115,6   57,78     0,72    0,495
Error     27  2160,0   80,00
Total     29  2275,6
```