



جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي
Université Echahid Hamma Lakhdar - El-Oued

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:



جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي
Université Echahid Hamma Lakhdar - El-Oued

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -
كلية العلوم الدقيقة
قسم الكيمياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة
ماستر أكاديمي في الكيمياء
التخصص: كيمياء عضوية
من إعداد الطالبات:
بسي حليلة - نصيره صفاء - نصرات هنية
تحت عنوان:

دراسة مقارنة لإمتزاز صبغتين مختلفتين (كاتيونية وأنيونية) على مواد نباتية

نوقشت يوم: 2022/06/16

أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -	أستاذ محاضر قسم - أ	حدّاد العربي
مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -	أستاذ التعليم العالي	أحمادي رضا
مشرفا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -	أستاذ محاضر قسم - أ	محلو أحمد

السنة الجامعية: 2021-2022

ملخص

يرتكز عملنا أساسا على دراسة مقارنة لإمتزاز صبغتين مختلفتين، أنيونية (الميثيل البرتقالي (MO)) وكاتيونية (البلورة البنفسجية (CV)) على مسحوق جذوع نخيل التمر (PT). أظهرت التحاليل الطيفية و المورفولوجية (FTIR, XRD, SEM) أن لهذه المادة الخام تركيبة عضوية غير منتظمة في بنيتها البلورية الضعيفة، و تمتلك سطح مسامي و غير متجانس. كما أنها تحتوي على العديد من المجموعات الوظيفية القوية كهروستاتيكيًا ما يجعل إمكانية استخدامها في عملية الإمتزاز ممكنة جدا.

تناول هذا العمل في مرحلة أولى تجربة لإمكانية إمتزاز الصبغتين على مسحوق PT ثم بعد ذلك يشمل دراسة تأثير بعض العوامل المؤثرة على عملية الإمتزاز. حيث أظهرت النتائج أن نسبة الإمتزاز مهمة جدًا (90.4%) في حالة الـ CV و مقبولة نوعا ما (57.41%) من أجل الـ MO. الكتل المثلى لمسحوق PT اللازمة لإمتزاز الصبغتين هي 1g و 3g من أجل الـ CV و الـ MO على الترتيب. الكمية الممتزة (Q_{ads}) لكلا الصبغتين و من أجل كل التراكيز الابتدائية المدروسة ($C_0=25-150 \text{ mg/l}$) تكون مهمة منذ بداية زمن التلامس ثم تزيد قليلا لتثبت في لحظة الإمتزاز ($t_e \approx 45 \text{ min}$). عملية الإمتزاز على الـ PT تحفز بقوة في الوسط الحمضي بالنسبة لصبغة MO في حين أنها لا تتأثر كثيرا بتغير الـ pH في حالة الـ CV. الزيادة في درجة الحرارة من 20 إلى 55°C تزيد قليلا في إمتزاز صبغة CV في حين أنها تؤثر سلبا على فعالية إمتزاز صبغة الـ MO.

من خلال قيم R^2 تُظهر الدراسة الحركية أن نموذج الرتبة شبه الثانية ثم نموذج إلفيتش ملائمان جدا لتفسير حركية إمتزاز الصبغتين. نمذجة الإمتزاز أثبتت أن إيزوتارم إمتزاز الصبغتين يتبع نموذج فروندليتش وذلك لتسجيله أعلى قيم لـ R^2 مقارنة بالنماذج الأخرى ، حيث كانت قيمه 0.9815 و 0.9035 من أجل MO و CV على الترتيب. من نتائج الدراسة الترموديناميكية يُلاحظ أن قيم ΔG° موجبة في كل درجات الحرارة المدروسة و من أجل كلا الصبغتين ، فهذا يدل على أن الإمتزاز في الحالتين غير تلقائي و غير مفضل في هذا المجال الحراري.

الكلمات المفتاحية: الإمتزاز ، الميثيل البرتقالي ، البلورة البنفسجية ، جذوع نخيل التمر ، المواد اللجنوسيلولوزية.

Abstract

Our work is based on studying the comparative of two different dyes, anionic (Methyl Orange (MO)) and cationic (Crystal Violet (CV)) on date Palm trunks powder. The morphologic and spectroscopic analysis (FTIR, XRD, SEM) shows that this raw material has an unorganized combination in its crystal structure and it has an heterogeneous and porous surface. Also it contains many strong electrostatic functional groups which make that this matter it very efficient in the adsorption process.

The first part of this work contains an experiment of possibility adsorption of two dyes on PT powder. After that, this work it contains a study of influence of the some factors on the adsorption operation. Where the results show the percentage of adsorption is very important (90.4%) in CV case and accepted (57.41%) for MO respectively. The optimal mass of PT powder that's necessary for the dyes adsorption is 1g and 3g for the CV and the MO respectively. The adsorbed quantity (Q_{ads}) for two dyes and for all initial concentrations ($C_0=25-150$ mg/l) is important from the beginning of the contact time. Then it stabilized at the equilibrium moment ($t_e \approx 45$ min) until the end of the experiment. The adsorption operation is very favored in acidic medium for the MO dye while it doesn't get affected that much with the pH in CV case. The temperature increase from $20C^\circ$ to $55C^\circ$ increases slightly the adsorption of CV dye. However, it has a negative effect on the adsorption of MO dye.

From the value of R^2 , the kinetic study shows that the second-order model and Elovich kinetic model are very suitable for explaining the dyes adsorption process. The modeling of adsorption isotherm proved that the adsorption of the dyes follows the Freundlich model because this is due to the value of R^2 , where it was 0.9815 for MO and 0.9035 for CV. From the results of the thermodynamics study we note that the values of ΔG° are positive for all studied temperatures. It means that the adsorption is spontaneous and unfavorable in this range of studied temperatures.

Keywords: Adsorption, Methyl Orange, Crystal Violet, Date Palm Trunks, Lignocellulosic Material.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿نَرْفَعُ دَرَجَاتٍ مِّنْ نَّشَأٍ
وَفَوْقَ كُلِّ ذِي عِلْمٍ عَالِمٌ﴾

صدق الله العلي العظيم

سورة يوسف

«الآية 76»

شكر وتقدير

الحمد لله الذي وفقنا لإنجاز هاته المذكرة

نتقدم في المقام الأول بأسمى عبارات الشكر والامتنان للأستاذ المشرف الدكتور **محلو أحمد** لما بذله من جهد في توجيهنا لإنجاز هاته المذكرة بالشكل الأمثل، فله منا فائق الاحترام والتقدير.

كما نشكر كلا من الدكتور **حداد العربي** الذي منحنا شرف رئاسة لجنة المناقشة و الأستاذ الدكتور **أحمادي رضا** لقبوله مناقشة مذكرتنا وإثرائها بالنصائح والإرشادات القيمة. بدون أن ننسى توجيه شكر خاص إلى المشرفات على مختبرات الكيمياء بكلية العلوم الدقيقة-جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي، ولكل من وقف بجانبنا وساعدنا من أصدقاء وزملاء.

إهداء

نهدي ثمرة جهدنا و عملنا المتواضع إلى الوالدين الكريمين ولكل عزيز في
قلوبنا لكل عائلاتنا، أحبائنا وأصدقائنا، فهم سندنا وقوتنا في هذه الحياة.

الفهرس

	ملخص
	الفهرس
	شكر و إهداء
i	قائمة الأشكال
iv	قائمة الجداول
v	قائمة الرموز و الإختصارات
01	مقدمة عامة
	الفصل الأول
	تلوث المياه والتلوث بالأصبغ العضوية
04	مقدمة
04	(1-I) تلوث المياه
04	(1-1-I) مصادر تلوث المياه
05	(2-1-I) أنواع ملوثات الماء
06	(3-1-I) تأثيرات تلوث المياه
07	(2-I) طرق معالجة المياه
08	(3-I) الأصبغ العضوية
08	(1-3-I) تعريف الأصبغ العضوية
08	(2-3-I) بنية الصبغ العضوية
09	(3-3-I) تصنيف الأصبغ
12	(4-I) صبغة البلورة البنفسجية ((CV) Crystal Violet)
12	(1-4-I) استخدامات صبغة البلورة البنفسجية
13	(2-4-I) خطورة وسمية صبغة البلورة البنفسجية
13	(5-I) صبغة الميثيل البرتقالي ((MO) Methyl Orange)
14	(1-5-I) استخدامات صبغة الميثيل البرتقالي
14	(2-5-I) خطورة وسمية صبغة الميثيل البرتقالي
15	المراجع

الفصل الثاني

عموميات حول الامتزاز

17	مقدمة
17	(1-II) تعريف الامتزاز
18	(2-II) أنواع الامتزاز
18	(1-2-II) الامتزاز الفيزيائي (Physisorption)
19	(2-2-II) الامتزاز الكيميائي (Chemisorption)
19	(3-II) آلية الامتزاز
20	(4-II) العوامل المؤثرة على ظاهرة الامتزاز
20	(1-4-II) طبيعة المادة الممتزة
21	(2-4-II) طبيعة المادة المازة
21	(3-4-II) ظروف العمل
21	(5-II) ايزوثرام الامتزاز (Adsorption Isotherm)
24	(6-II) نماذج ايزوثرام الامتزاز (Adsorption Isotherm Models)
24	(1-6-II) نموذج لنجمير (Langmuir isotherm)
26	(2-6-II) نموذج فروندليش (Freundlich isotherm)
26	(3-6-II) نموذج تمكين (Temkin isotherm)
27	(7-II) حركية الامتزاز (Adsorption Kinetics)
27	(1-7-II) نموذج شبه الرتبة الاولى (First-order model)
28	(2-7-II) نموذج شبه الرتبة الثانية (Second-order model)
28	(3-7-II) نموذج الانتشار الجزيئي (Intra-particle diffusion)
29	(4-7-II) نموذج إيلوفيتش (Elovich model)
29	(8-II) ترموديناميكية الامتزاز (Thermodynamic Adsorption)
30	(9-II) تطبيقات الامتزاز
31	المراجع

الفصل الثالث

المآزات و المواد اللجنوسيليلوزية (جدوع النخيل)

35	مقدمة
35	(1-III) المآزات (Adsorbants)
35	(1-1-III) تعريف المادة المازة

35	(2-1-III) معايير اختيار المواد المازة
35	(3-1-III) أنواع المواد المازة
35	(1-3-1-III) الكربون النشط (Activated carbon)
36	(2-3-1-III) الزيوليت (Zeolites)
36	(3-3-1-III) هلام السيليكا (Silica Gel)
36	(4-3-1-III) الألومينات المنشطة (Activated Alumina)
37	(5-3-1-III) الأطينان (Clays)
37	(4-1-III) الخصائص الفيزيائية للمازات
38	(2-III) المواد اللجنوسيلولوزية (Lignocellulosic materials)
38	(1-2-III) لمحة عن المواد اللجنوسيلولوزية
38	(2-2-III) التركيب الكيميائي للمواد اللجنوسيلولوزية
39	(1-2-2-III) اللجنين (Lignin)
39	(2-2-2-III) الهيميسليلوز (Hemicellulose)
40	(3-2-2-III) السليلوز (Cellulose)
40	(3-2-III) استخدام المواد اللجنوسيلولوزية في معالجة المياه الملوثة
41	(4-2-III) جذوع نخيل التمر
41	(1-4-2-III) التصنيف العلمي لنخيل التمر
41	(2-4-2-III) الوصف المورفولوجي لجذوع نخيل التمر
43	المراجع

الفصل الرابع

الطرق والوسائل

46	مقدمة
46	(1-IV) تحضير المادة المازة (PT)
46	(1-1-IV) موقع أخذ عينة المادة المازة
47	(2-1-IV) تحضير مسحوق جذوع النخيل (PT)
48	(1-2-1-IV) التقطيع و الغسيل
48	(2-2-1-IV) التجفيف
48	(3-2-1-IV) الطحن
49	(2-IV) تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية للمادة المازة
50	(1-2-IV) درجة الحموضة (pH)

50	2-2-IV) الكتلة الحجمية الظاهرية
50	3-2-IV) نسبة الرطوبة
51	4-2-IV) التحليل الطيفي بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)
52	5-2-IV) التحليل المورفولوجي بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) المزود بتقنية التحليل الطيفي للتشتت الطاقوي (EDS)
52	6-2-IV) التحليل بواسطة تقنية حيود الأشعة السينية (DRX)
53	3-IV) تحليل تركيز محاليل الأصباغ بواسطة مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-visible)
53	1-3-IV) مبدأ عمل تقنية مطيافية UV-Visible
54	2-3-IV) تحضير و تحليل محاليل الأصبغة
56	4-IV) إمتزاز صبغتي الميثيل البرتقالي (MO) و البلورة البنفسجية (CV) على مسحوق جذع النخيل (PT)
56	1-4-IV) تجارب الإمتزاز
57	2-4-IV) دراسة تأثير بعض العوامل الفيزيوكيميائية على إمتزاز صبغتي الميثيل البرتقالي و البلورة البنفسجية على مسحوق جذوع النخيل
57	1-2-4-IV) كتلة المادة المازة (m)
58	2-2-4-IV) زمن التلامس (t)
59	3-2-4-IV) التركيز الابتدائي (C ₀)
59	4-2-4-IV) تأثير درجة الحموضة (pH)
60	5-2-4-IV) تأثير درجة الحرارة
60	6-2-4-IV) تأثير القوة الأيونية
61	المراجع

الفصل الخامس

النتائج و مناقشتها

62	مقدمة
62	1-V) تحديد بعض الخصائص الفيزيوكيميائية للمادة المازة (PT)
62	1-1-V) درجة الحموضة (pH)، الكتلة الحجمية الظاهرية (ρ) ونسبة الرطوبة (H)
63	2-1-V) دراسة شحنة السطح (pH _{zc})
63	3-1-V) التحليل الطيفي بواسطة (FTIR)
65	4-1-V) التحليل المورفولوجي و البنوي بواسطة تقنية SEM المزودة بتقنية EDS
67	5-1-V) التحليل بواسطة تقنية XRD

- 68 (2-V) تحديد الخصائص الطيفية و إنشاء منحنيات المعايرة لصبغتي MO و CV بواسطة مطيافية الـ UV-visible
- 68 (1-2-V) طيف الإمتصاص الأعظمي
- 69 (2-2-V) منحنى المعايرة (منحنى الشاهد)
- 69 (3-V) إمتزاز صبغتي الميثيل البرتقالي (MO) و البلورة البنفسجية (CV) على مسحوق جذع النخيل
- 69 (1-3-V) تجربة إمتزاز الصبغتين على مسحوق جذوع النخيل (PT)
- 70 (2-3-V) دراسة تأثير بعض العوامل الفيزيوكيميائية على إمتزاز الصبغتين على مسحوق PT
- 70 (1-2-3-V) تأثير كتلة المادة المازة
- 71 (2-2-3-V) تأثير زمن التلامس
- 72 (3-2-3-V) تأثير التركيز الابتدائي
- 74 (4-2-3-V) تأثير درجة الحموضة (pH)
- 76 (5-2-3-V) تأثير درجة الحرارة
- 77 (6-2-3-V) تأثير القوة الأيونية
- 79 (4-V) الدراسة الحركية لإمتزاز الصبغتين
- 82 (5-V) دراسة نمذجة إيزوتارم إمتزاز الصبغتين
- 84 (6-V) الدراسة الحرارية (الترموديناميكية) لإمتزاز الصبغتين
- 87 المراجع
- 90 خلاصة عامة
- الملاحق

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
05	صورة توضح مختلف مصادر تلوث المياه.	شكل (1-I)
09	صورة توضح أمثلة لمجموعات Chromophore و Auxochrome.	شكل (2-I)
11	مخطط يوضح التصنيف التطبيقي للأصباغ حسب شحنة الأيون	شكل (3-I)
17	رسم تخطيطي يوضح ظاهرة الإمتزاز.	شكل (1-II)
18	رسم تخطيطي يوضح الإمتزاز (A) أحادي الطبقة (B) متعدد الطبقة.	شكل (2-II)
18	رسم تخطيطي يوضح الإمتزاز (A) الفيزيائي (B) الكيميائي.	شكل (3-II)
20	رسم تخطيطي يوضح آلية الإمتزاز.	شكل (4-II)
23	رسم تخطيطي يوضح ايزوتارم الإمتزاز بتصنيف Giles.	شكل (5-II)
23	رسم تخطيطي يوضح ايزوتارم الإمتزاز بتصنيف IUPAC	شكل (6- II)
36	(a) البنية المجهرية للكربون المنشط ، (b) حبيبات الكربون المنشط.	شكل (1-III)
37	رسم توضيحي لهيكل الطين.	شكل (2-III)
38	بنية المواد اللجنوسيلولوزية.	شكل (3-III)
39	التركيب الكيميائي للوحدات الأساسية للجنين	شكل (4-III)
39	البنية الكيميائية للهيميسليلوز.	شكل (5-III)
40	تركيب البنائي للسيليلوز.	شكل (6-III)
42	رسم توضيحي للسعفة وأجزائه.	شكل (7-III)
47	موقع أخذ عينة جذوع النخيل (PT).	شكل (1-IV)
48	جذوع النخيل.	شكل (2-IV)
48	جذوع النخيل بعد التقطيع.	شكل (3-IV)
49	مسحوق جذوع النخيل جاهز لتجارب الإمتزاز.	شكل (4-IV)
50	عملية ترشيح العينة.	شكل (5-IV)
50	الرج لمدة 24 ساعة.	شكل (6-IV)
51	جهاز التجفيف.	شكل (7-IV)
51	جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR).	شكل (8-IV)

52	جهاز المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) المزود بنظام EDS.	شكل (9-IV)
54	مبدأ عمل مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية -UV (visible)	شكل (10-IV)
54	صبغة MO.	شكل (11-IV)
54	صبغة CV.	شكل (12-IV)
55	صورة تعبيرية للمحلول الأم لصبغة CV و MO.	شكل (13-IV)
55	المحاليل المخففة لـ CV.	شكل (14-IV)
55	المحاليل المخففة لـ MO.	شكل (15-IV)
58	صورة تعبيرية لتجربة دراسة تأثير الكتلة على الإمتزاز.	شكل (16-IV)
58	عينات تأثير الزمن على امتزاز صبغتي MO و CV.	شكل (17-IV)
59	جهاز الـ pH metre المستعمل.	شكل (18-IV)
60	تثبيت أوساط الإمتزاز عند درجات الحرارة المختلفة.	شكل (19-IV)
63	منحنى تغير الـ ΔpH بدلالة الـ pH_i الابتدائي.	شكل (1-V)
64	طيف FTIR لمسحوق PT الخام.	شكل (2-V)
65	صور SEM لمسحوق PT الخام.	شكل (3-V)
66	طيف EDS لمسحوق PT الخام.	شكل (4-V)
67	مخطط حيود الأشعة السينية (XRD) لمسحوق PT خام.	شكل (5-V)
68	منحنى الطول الموجي الأعظمي لصبغة MO.	شكل (6-V)
68	منحنى الطول الموجي الأعظمي لصبغة CV.	شكل (7-V)
69	منحنيات المعايرة لصبغتي MO و CV.	شكل (8-V)
71	مردود R(%) إمتزاز صبغتي MO و CV بدلالة كتلة المادة المازة $m_{ads}(g)$.	شكل (9-V)
72	تغير الكتلة الممتزة $Q_t(mg/g)$ للصبغتين الزمن $t(min)$.	شكل (10-V)
72	تغير مردود R(%) إمتزاز الصبغتين بدلالة الزمن $t(min)$.	شكل (11-V)
73	تغير الكتلة الممتزة $Q_t(mg/g)$ لصبغة MO بدلالة زمن الإمتزاز $t(min)$.	شكل (12-V)
73	تغير الكتلة الممتزة $Q_t(mg/g)$ لصبغة CV بدلالة زمن الإمتزاز $t(min)$.	شكل (13-V)
74	تغير الكمية الممتزة $Q_{max}(mg/g)$ للصبغتين بدلالة التركيز الابتدائي $C_0(mg/L)$.	شكل (14-V)

74	تغير مردود R(%) إمتزاز الصبغتين بدلالة التركيز الإبتدائي $C_0(\text{mg/L})$.	شكل (15-V)
75	تغير الكمية الممتزة $Q_t(\text{mg/g})$ للصبغتين بدلالة الـ pH.	شكل (16-V)
75	تغير مردود R(%) إمتزاز الصبغتين بدلالة الـ pH.	شكل (17-V)
77	تغير الكتلة الممتزة $Q_e(\text{mg/g})$ للصبغتين بدلالة درجة الحرارة $T(^{\circ}\text{C})$.	شكل (18-V)
77	تغير مردود R(%) إمتزاز الصبغتين بدلالة درجة الحرارة $T(^{\circ}\text{C})$.	شكل (19-V)
78	تغير مردود R(%) إمتزاز صبغة MO بوجود ملحي NaCl و Na_2SO_4 بمختلف التراكيز المولية.	شكل (20-V)
78	تغير مردود R(%) إمتزاز صبغة CV بوجود ملحي NaCl و CaCl_2 بمختلف التراكيز المولية.	شكل (21-V)
80	نمذجة حركية إمتزاز صبغتي MO و CV على مسحوق PT.	شكل (22-V)
82	نمذجة إيزوتارم إمتزاز صبغتي MO و CV على مسحوق PT.	شكل (23-V)
85	ترموديناميكية إمتزاز صبغتي MO و CV على مسحوق PT.	شكل (24-V)

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
9	أهم مجموعات Chromophore و Auxochrome مصنفة حسب زيادة الشدة	جدول (1-I)
10	أهم فئات الأصباغ مصنفة حسب التركيب الكيميائي.	جدول (2-I)
12	أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لصبغة البلورة البنفسجية.	جدول (3-I)
13	أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لصبغة الميثيل البرتقالي.	جدول (4-I)
19	الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي.	جدول (1-II)
37	الخصائص الفيزيائية الرئيسية للمازات.	جدول (1-III)
41	التصنيف النباتي لنخيل التمر (Phoenix dactylifera L).	جدول (2-III)
59	قيم الـ pH المستعملة في عملية إمتزاز كل صبغة.	جدول (1-IV)
62	قيمة الـ pH، الكتلة الحجمية الظاهرية (ρ) ونسبة الرطوبة (H) لمسحوق PT.	جدول (1-V)
65	أهم المجموعات الوظيفية و الروابط الكيميائية المميزة لتركيب الـ PT.	جدول (2-V)
66	النسب المئوية للمكونات العنصرية لمسحوق PT الخام حسب تحليل EDS.	جدول (3-V)
70	مردود إمتزاز صبغتي MO و CV على مادة PT.	جدول (4-V)
81	معاملات نمذجة حركية إمتزاز صبغتي MO و CV على مسحوق PT.	جدول (5-V)
83	معاملات نمذجة إيزوتارم إمتزاز صبغتي MO و CV على مسحوق PT.	جدول (6-V)
85	العوامل الترموديناميكية لإمتزاز صبغتي MO و CV على مسحوق PT.	جدول (7-V)

قائمة الرموز و الاختصارات

الرمز أو الاختصار	الدلالة باللغة الأجنبية	الدلالة باللغة العربي
B	The Temkin constant related to heat of the adsorption	ثابت تيمكن المرتبط بحرارة الإمتزاز
b_t	Temkin constant	ثابت تيمكن
C	Constant score	درجة ثابتة
C₀	Initially Concentration	التركيز الابتدائي
C_e	Equilibrium solution concentration	تركيز المحلول عند التوازن
C_i	A constant related to the thickness of the boundary layer	ثابت متعلق بسمك الطبقة الحدودية
CV	Crystal Violet	البلورة البنفسجية
EDS	Energy dispersive X-ray spectroscopy	طيفي التشتت الطاقوي
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy	التحليل الطيفي بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه
H	High affinity	انجذاب شديد
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية
K₁	The equilibrium rate constant of pseudo-first-order model	ثابت معدل التوازن لنموذج شبه الدرجة الأولى
K₂	The equilibrium rate constant of pseudo- second-order model	ثابت معدل التوازن لنموذج شبه الدرجة الثانية
K_f	Freundlich equilibrium constant	ثابت توازن فرندليش
K_{ipd}	The intraparticle diffusion constant	ثابت الانتشار داخل الجسيمات
K_L	Langmuir equilibrium constant	ثابت توازن لونغمير
K_t	Temkin equilibrium binding constant	ثابت ربط التوازات لتيمكن
L	Langmuir	لونغمير
m	Mass	الكتلة
MO	Methyl Orange	الميثيل البرتقالي
pH	Potential (or power) of hydrogen	الأس الهيدروجيني
PT	Palm Trunks	جذوع النخيل
Q_e	Adsorbed quantity per gram of adsorbent	كمية المادة الممتزة لكل غرام عند التوازن
q_m	Theoretical maximum adsorption	سعة الإمتزاز النظرية العظمى

	capacity	
ثابت الغازات المثالية	The universal gas constant	R
معامل الاتزان للونغمير	Equilibrium coefficient of Langmuir	R_L
السيني	Sigmoid	S
المجهر الإلكتروني الماسح	Scanning electron microscope	SEM
درجة الحرارة المطلقة	The absolute temperature	T
زمن	Time	t
الحجم	Volume	V
هيئة الصحة العالمية	World Health Organization	WHO
حيود الأشعة السينية	X-ray Powder diffraction	XDR
الطاقة الحرة القياسية	Standard free energy	ΔG°
الأنثالبي القياسي	Standard enthalpy	ΔH°
الأنتروبي القياسي	Standard entropy	ΔS°

مقدمة عامة

يُعد التلوث بمختلف صورته وأشكاله من أكبر المشاكل التي تواجه الإنسان والبيئة لاسيما في ظل التطور التكنولوجي بصفة عامة، والصناعي بصفة خاصة. فالتلوث مرتبط بشكل مباشر بأنشطة الإنسان المختلفة وكذلك ببعض الظواهر الطبيعية التي تحدث في البيئة، ويحدث نتيجة لوجود بعض المواد العضوية و/أو اللاعضوية المضرّة بالإنسان وبيئته أو بسبب خلل في التركيبة الطبيعية لبعض الأوساط البيئية [2،1].

تلوث المياه هو من أخطر أشكال التلوث وأكثرها انتشارا. حيث تكمن خطورته في كون الماء من أهم العناصر الموجودة في الطبيعة فهو أساس الحياة ليس فقط للكائنات الحية، بل يعتبر أيضا مكونا أساسيا في جميع العمليات الصناعية، إذ تحتاج هذه العمليات كميات هائلة من المياه تتفاوت من حيث نوعيتها ودرجة نقاوتها لاعتبارات ومواصفات معينة يتطلبها كل نشاط صناعي. فيؤدي ذلك إلى زيادة الضغط على احتياطات المياه العذبة في كوكب الأرض، ليس فقط بسبب الاستهلاك الكبير لهذا المورد، بل أيضا نتيجة لتصريف النفايات الصناعية السائلة المحملة بالمواد الكيميائية والتي تنتشر لمسافات بعيدة وعلى نطاق واسع لتلوث المسطحات المائية [3-6].

تعد الأصباغ العضوية من أكثر ملوثات المياه انتشارا، ويعود السبب في ذلك إلى أهميتها الكبيرة واستخدامها الواسع في مختلف الصناعات مثل صناعة الورق، المنسوجات، ألوان التصوير الفوتوغرافي، وكمضافات في الصناعات النفطية... الخ [3،7،8].

استخدم البشر الأصباغ منذ آلاف السنين حيث كان يتم الحصول عليها قديما من مصادر طبيعية نباتية وحيوانية كالحشرات والرخويات وغيرهم، ثم تطورت مع الزمن بحيث تمكن الكيميائيون من تصنيع الأصباغ وتطوير تركيبها مخبريا وصناعيا خصوصا في ظل تطور طرائق التحليل والاصطناع العضوي [9،10]. اكتسبت هاته الأصباغ الاصطناعية رواجًا واستعمالا كبيرين بسبب سهولة تطبيقها وانخفاض تكلفتها مقارنة بالأصباغ الطبيعية. حيث يوجد حاليا أكثر من 1000 نوع مختلف من الأصبغة متوفر تجاريا، معظمها يعتبر ساما ومسرطنا أو يتم تصنيعها انطلاقا من مواد سامة مثل البنزيدين ($C_{12}H_{12}N_{12}$) والأنيلين (C_6H_7N) وغيرها من المركبات العطرية [1].

تشير التقديرات إلى أن حوالي 10 إلى 15% من كميات الأصباغ المستخدمة في الصناعة يتم طرحها كمخلفات في المياه المستعملة، مسببة مشاكل صحية وبيئية خطيرة وطويلة الأمد تؤثر على الإنسان والحيوان والنبات [11]. لذلك فإنه من الضروري إيجاد حلول مناسبة لمعالجة المياه الملوثة بها خصوصا وأنه يصعب التخلص منها بالطرق التقليدية مثل الترشيح (*Filtration*)، الترسيب

(*Precipitation*)، التخثر (*Coagulation*) والتخثر الكهربائي (*Electrocoagulation*) وغيرهم [11،12]. فدفعت ذلك العديد من الباحثين إلى السعي لإيجاد طرق أكثر كفاءة وفاعلية للتخلص من هذه الملوثات العضوية، وخلصوا في النهاية إلى أن تقنية الإمتزاز (*Adsorption*) هي الأكثر ملائمة، فضلا عن كونها الأبسط في التطبيق والأقل تكلفة اقتصاديا مقارنة مع الطرق الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية الأخرى، والتي أصبحت تستعمل على نطاق واسع في مجال معالجة المياه [5،3].

في تقنية الإمتزاز غالبا ما يتم استعمال الكربون المنشط (*Activated Carbon*) كمادة مازة، ولكن حديثا بدأ الاهتمام بتطوير مازات جديدة صديقة للبيئة وغير مكلفة، وذلك بالاستعانة بمواد ذات منشأ طبيعي مثل جذوع نخيل التمر الجافة والتي تعتبر من المخلفات النباتية التي تنتمي إلى عائلة المواد اللجنوسيليلوزية (*Lignocellulosic*) الوفيرة وغير مكلفة [12].

ضمن هذا الإطار تقع هذه الدراسة التي تهدف إلى التخلص من بعض الأصباغ العضوية الكاتيونية (كصبغة البلورة البنفسجية (*Crystal violet dye*) والأنيونية (كصبغة الميثيل البرتقالي (*Methyl orange dye*) المستعملة بكثرة في الصناعات النسيجية وغيرها بواسطة الإمتزاز على مسحوق جذوع النخيل (*Palm Trunks*). حيث يتمثل الهدف الرئيسي لهذا العمل في شقين أساسيين وهما: تطبيق تقنية معالجة نظيفة وتثمين نفايات نباتية بإمكانها أن تلوث البيئة. تحقيقا لهذا العمل تم تقسيم هاته المذكرة إلى خمسة فصول رئيسية:

الفصل I: يقدم عموميات حول تلوث المياه والتلوث بالأصباغ العضوية.

الفصل II: يعرض تقنية الإمتزاز وأهم الآليات المتحكمة فيها.

الفصل III: يتمحور حول مختلف أنواع المواد المازة وخصوصا المواد اللجنوسيليلوزية.

الفصل IV: يصف الوسائل المستعملة والطرق المتبعة لتحقيق هاته الدراسة.

الفصل V: يعرض النتائج المتحصل عليها ومناقشتها.

المراجع العربية

- [1] إسراء محمد توفيق، (2019)، دراسة قابلية وحركية امتزاز بعض الصبغات العضوية على سطح مسحوق الصخور السليسية العراقية، شهادة ماجستير، جامعة بغداد، كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم.
- [2] د. حمدي أبو النجا، (2012)، مخاطر التلوث البيئي، ط1، المكتبة الأكاديمية، مصر.
- [3] زهراء أسماعيل حسن، (2017)، التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الإمتزاز، شهادة بكالوريوس، جامعة القادسية، كلية العلوم.
- [4] محمد عبد الكريم قعدان، (2016)، الحياة الخضراء، التلوث، الطبعة العربية الأولى، العبيكان للنشر.
- [7] لقاء حسين علوان السامرائي، (2009)، "دراسة تأثير موقع المعوضات على امتزاز 3، 2، 1-مثيل آزو بيتا-نفتول"، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 14، العدد 2، ص 29-2.
- [10] د. بلال عبد الوهاب الرفاعي، (2016)، كيمياء وتقنيات الصباغة والطباعة النسيجية، ج1، الكيمياء العربي، جامعة دمشق-سوريا، كلية العلوم.
- [12] عموري مروة، صياد سهام، (2018)، دراسة إدمصاص صبغة أزرق الميثيلين باستعمال مخلفات نخيل التمر (قاعدة السعف)، شهادة ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي، كلية التكنولوجيا.

المراجع الأجنبية

- [5] Gnonoro, et al. (2015), Adsorption du benzo (a) pyrène sur du charbon activé à base de coques de coco provenant de Côte d'Ivoire. *ijbacs*, vol.9, no 5, 2015, p. 2701-2711.
- [6] Moussa, A. (2015), Valorisation du noyau d'abricot dans la depollution des eaux (Doctoral dissertation, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediè).
- [8] KARIM A, et al.(2010), Élimination du colorant basique «Bleu de Méthylène» en solution aqueuse par l'argile de Safi, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, vol. 23, no 4, p. 375-388.
- [9] Garg, D. (2012), Adsorptive removal of dyes from aqueous solution using Cu-BTC and Commercial Activated Carbon (Doctoral dissertation).
- [11] Bhayani, R. B. (2014), Color removal of dyes wastewater by coagulation and microfiltration processes (Doctoral dissertation, Cleveland State University).

الفصل الأول

تلوث المياه والتلوث بالأصباغ

العضوية

مقدمة

عرف الإنسان منذ القديم العديد من الأصباغ الطبيعية التي تم الحصول عليها من مصادر نباتية وحيوانية، أما اليوم فقد شهد هذا المجال تطورا كبيرا، حيث أصبحت أغلب الأصباغ المستعملة اصطناعية وتحضر انطلاقا من مركبات عضوية عطرية، مصدرها الرئيسي هو قار (قطران) الفحم الحجري (Coal Tar) [1]. لهذه الأصباغ أهمية كبيرة واستخدامات واسعة في عدة مجالات مختلفة، فلا يمكن الاستغناء عنها رغم كونها من المواد العضوية الملوثة للمصادر المائية. ويعد تلوث المياه الموجهة للاستعمال من بين أكبر المشاكل التي تمثل خطرا على الإنسان والبيئة، لذلك فإنه من الضروري إيجاد حلول عملية للتخلص من هذه المشكلة [2].

1-I) تلوث المياه

حسب تعريف هيئة الصحة العالمية (WHO) الصادر عام 1961م، تلوث المياه هو أي تغير يطرأ على خصائصها الطبيعية، الكيميائية والبيولوجية، بشكل مباشر أو غير مباشر بسبب نشاط الإنسان أو بسبب بعض الظواهر الطبيعية. ما يقلل من قابلية استعمالها لبعض الأغراض المخصصة لها سواء الشرب أو الاستهلاك المنزلي أو الزراعي... إلخ [3].

كما يمكن أن ينتقل التلوث إلى مجاري الأنهار، البحيرات، والمحيطات، إضافة إلى مياه الآبار والمياه الجوفية. ما يجعل مياهها غير قابلة للاستخدام البشري أو مضره بالإنسان وبيئته. يقال أيضا أن الماء ملوث إذا زاد تركيز المواد الموجودة فيه بشكل طبيعي عن النسب الآمنة [4].

1-1-I) مصادر تلوث المياه

مصادر تلوث المياه عديدة ومتنوعة كما هو موضح في الشكل (1-I) [5]. ويمكن تصنيفها على النحو التالي:

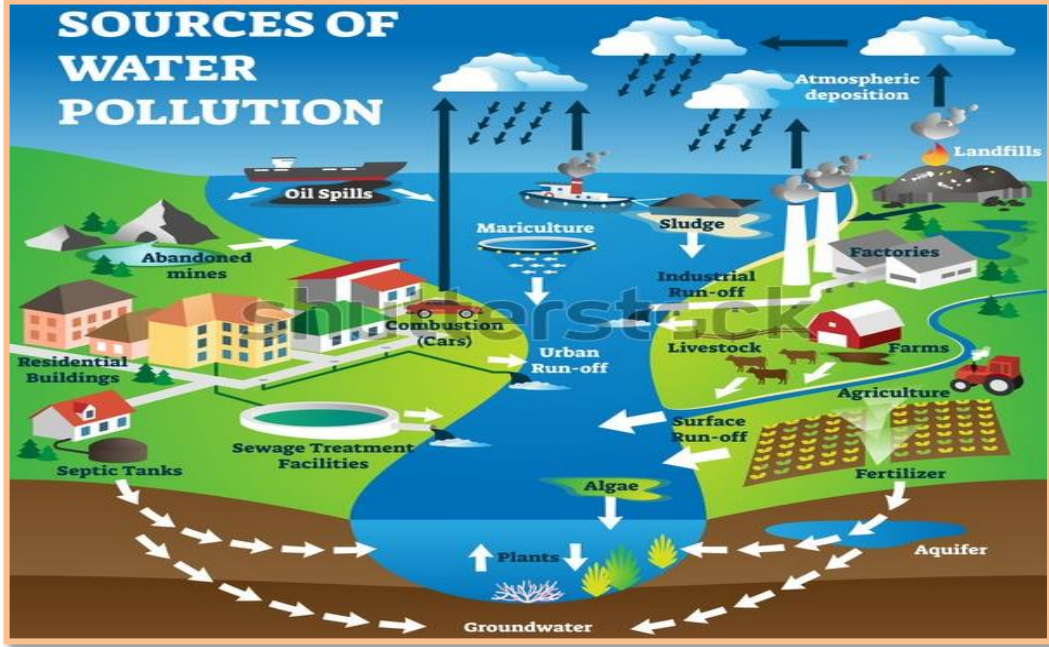
• مصادر الصرف الصحي

تشمل المخلفات الأدمية من الأفراد، المخلفات الحيوانية، المواد العضوية الميته، مخلفات المستشفيات والمدارس... إلخ.

• مصادر صناعية

تشمل مخلفات المصانع، الكيماويات بأنواعها، الأصباغ، الأدوية، المعادن والغازات... إلخ [6]. عادة ما تزيل أنظمة المعالجة الصناعية أكثر من 90% من المواد الصلبة والعضوية في مياه الصرف الصناعي، كما أنها تعالج مشكلات أخرى عن طريق إزالة المعادن أو تحييد الأحماض

(Neutralization) ومع ذلك يمكن لهذه الأنظمة أيضا أن تساهم في تلوث المياه على الرغم من أن الهدف منها هو منع ذلك.



شكل (1-I): صورة توضح مختلف مصادر تلوث المياه [5].

• مصادر زراعية

تشمل المبيدات، الأسمدة، استخدام المنتجات الكيماوية ومخلفات الحيوانات... إلخ. يمكن أن يحدث التلوث أيضا عندما يتم تخزين المواد الكيماوية في مناطق مفتوحة غير محمية من الرياح والأمطار، أضف إلى ذلك أن استخدام أنظمة الري غير الجيدة يؤدي إلى زيادة معدلات التبخر وملوحة الأرض [3،7].

• مصادر طبيعية

تشمل الأمطار، العواصف، الغبار، الإشعاعات المختلفة، المعادن الذائبة التي تسقط مع الأمطار، تأكل التربة والصخور... إلخ [6]. تحتوي بعض طبقات المياه الجوفية على تركيزات عالية بشكل طبيعي من المكونات الذائبة مثل الزرنيخ (As) والبورون (B) والسيلينيوم (Se) [7].

2-1-I أنواع ملوثات الماء

تحتوي المياه الملوثة من مختلف المصادر المذكورة سابقا على ملوثات عضوية وأخرى غير عضوية.

• الملوثات العضوية

هي الأكثر انتشارا وخطورة بعضها مواد مسرطنة أو مطفرة (تحدث طفرات جينية) وتؤثر على تبادل الأكسجين وتوازنه. تذوب في الماء وتؤثر على خصائصه الكيميائية وعلى الكائنات الحية فيه. من أهم الملوثات العضوية التي تشكل إلى حد بعيد السبب الرئيسي في تلوث الموارد المائية: الأصباغ، الفينولات، الهيدروكربونات، المنظفات، الأسمدة والمبيدات، مركبات الفوسفور العضوي ومركبات الكبريت. هذه المواد العضوية تأتي على وجه الخصوص من النفايات المنزلية السائلة (مخلفات الحيوانات، الإنسان، الدهون...إلخ). وقد تنتج أيضا عن التصريفات الصناعية (صناعة النسيج، تكرير البترول، تعدين الفحم، التخليق العضوي (*Organic Synthesis*) وتصنيع المنتجات التركيبية، تصنيع المبيدات...إلخ).

• الملوثات غير العضوية

هي مواد تقاوم التحلل الكيميائي والبيولوجي، تشكل مع المعادن الثقيلة (الزئبق (Hg)، الرصاص (Pb)، الكاديوم (Cd)، والزنك (Zn)...إلخ)؛ عائلة من الملوثات شديدة الخطورة تمتصها النباتات أو الكائنات الدقيقة، وهي تتراكم وتتركز على طول السلسلة الغذائية وعلى رأسها الإنسان. تعتبر الأملاح المعدنية (كبريتات أو كلوريدات الكالسيوم (CaSO₄ أو CaCl₂)، المغنيزيوم (Mg)، الصوديوم (Na)، البوتاسيوم (K)...إلخ) أيضا من الملوثات غير العضوية وهي تحدث بشكل طبيعي في الماء بكميات صغيرة، لكنها قد تشهد ارتفاعا في تراكيزها نتيجة للتصريفات الصناعية فتصبح مضرّة للأحياء المائية [7،8].

I-3-1 تأثيرات تلوث المياه

المياه الملوثة ضارة ومؤذية سواء للإنسان أو الحيوان أو النبات أو الكائنات والأحياء المائية [6]. يمكن تصنيف التأثيرات الناتجة عن تلوث المياه إلى:

• التأثيرات على الإنسان

يجب اعتبارها أولوية لأنها تكون مرتبطة باستهلاك المنتجات الغذائية الملوثة بالمياه (كالأسماك والمحاصيل الزراعية ومياه الشرب...إلخ) [8].

يتسبب تلوث المياه في حوالي 14000 حالة وفاة يوميا، ويرجع ذلك في الغالب إلى تلوث مياه الشرب بمياه الصرف الصحي غير المعالجة [9]. وجود البكتيريا مثلا يتسبب في الإصابة بالأمراض الخطيرة، إذ تنتقل هذه الأنواع من البكتيريا مع مختلف مصادر تلوث المياه وصولا إلى المسطحات

المائية حيث تعيش بالغذاء المتوافر إلى أن تنتقل إلى الإنسان إما بالابتلاع مع الطعام أو المياه، أو بالنفاذ من خلال الجلد أو الجروح... إلخ [6]. الأضرار المباشرة التي تلحق بتغذية النباتات والحيوانات تؤثر أيضا على الإنسان [9]. مثال على ذلك:

- تراكم المعادن الثقيلة في أجزاء من النباتات التي قد تدخل جسم الإنسان من خلال السلسلة الغذائية (كالكاديوم (Cd) الموجود في الأسمدة). يسبب الاستهلاك البشري لهذه النباتات الملوثة اضطرابات هضمية خطيرة وتلف في الكبد أو الكلى.
- المعادن الثقيلة المتواجدة في الأعلاف الخضراء التي تتراكم في حليب الأبقار تؤدي إلى تراكمات خطيرة في جسم المستهلك.
- النترات (أملاح حمض النتريك (HNO_3)) الموجودة في مياه الشرب يمكن أن تسبب أمراض مميتة عند الأطفال الصغار [8،10،11].

• التأثيرات على البيئة والأحياء المائية

عواقب التلوث المائي لا تقتصر فقط على الإنسان بل تؤثر أيضا على البيئة والأحياء المائية؛ ومن أبرز هذه التأثيرات، ظاهرة فرط التغذية (*EUTROPHICATION*)، تعرف أيضا بفرط وجود المواد المغذية كالفوسفور (P) والنيتروجين (N) تؤدي هذه العملية إلى نضوب كميات الأوكسجين الذائبة في الماء بسبب الاستهلاك الكبير له من قبل النباتات المائية والبكتيريا المسؤولة عن تحليل النفايات [7،9،10]. يتسبب ذلك في الفناء لكميات كبيرة من الأسماك والأحياء المائية، ثم يحدث تعفن للمياه لتصبح ذات رائحة كريهة ولا تصلح لأي استخدام [6].

2-I طرق معالجة المياه

تعتبر المياه الملوثة من المصادر المسببة للأمراض؛ لذا من المهم معالجتها حتى تصبح صالحة للاستعمال سواء للشرب أو للأغراض الزراعية والصناعية... إلخ. توجد عدة طرق تقليدية لمعالجة المياه معالجة أولية أهمها: الترسيب الطبيعي (*Deposition*)، الترشيح (*Filtration*)، التطهير (*Disinfection*) والتخزين المرهلي (*Storage*)... إلخ. تتطلب هذه الطرق مساحات كبيرة، وتتأثر بنظام تدفق مياه الصرف الصحي والاختلافات المميزة. أما الطرق الحديثة فهي تركز على الكفاءة والكلفة الاقتصادية [6،9،12]، وتقسّم إلى ثلاثة أصناف:

- الطرق الفيزيائية: تشمل عدة أنواع منها: الإمتزاز (*Adsorption*)، التبخثر الحركي الكهربائي (*Electrocoagulation*)، التعويم (*Flotation*)، الترشيح الغشائي (*Membrane Filtration*)... إلخ.

- **الطرق الكيميائية:** تشمل الأكسدة الكيميائية (*Chemical Oxidation*) بواسطة عدة عوامل أهمها: بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2)، الأوزون (O_3) والكلورين ($C_2H_16N_4$). وقد لوحظ أن هذه التقنية ليست دائما فعالة في معالجة الملوثات العضوية الثابتة، وفي هذه الحالة يتم استخدام تقنيات الأكسدة المتقدمة (*Advanced Oxidation*).
- **الطرق البيولوجية:** المعالجة البيولوجية هي تحطيم المواد العضوية بواسطة الكائنات الدقيقة، تحت الظروف الهوائية أو اللاهوائية؛ ويستعمل فيها البكتيريا والخمائر وبعض أنواع الطحالب والفطريات [12،13].

جميع هذه الطرق لها حدودها في التطبيق على أساس التكلفة وكفاءة الفصل والتصميم، باستثناء تقنية الإمتزاز؛ فهي تمثل البديل الأفضل لمعالجة المياه بسبب انخفاض التكلفة وبساطة التصميم وسهولة التشغيل [6،14].

I-3) الأصبغ العضوية

I-3-1) تعريف الأصبغ العضوية

هي مواد كيميائية عضوية قادرة على الارتباط بطريقة ما مع الألياف المراد صباغتها مانحة إياها اللون [15]. تتبع قدرة الأصبغ على إنتاج اللون من احتوائها على مجموعات مانحة للون تسمى الكروموفور (*Chromophore*)، ومجموعات معزز اللون تسمى الأوكسوكروم (*Auxochromes*)، وهياكل عطرية مترافقة. تمتلك هذه المجموعات خاصية امتصاص إشعاع الضوء الأبيض في مجال الطيف المرئي (380-750nm) وتحويله إلى ضوء ملون عن طريق الانعكاس على الجسم، أو الامتصاص الانتقائي للطاقة [16،17].

I-3-2) بنية الصباغ العضوية

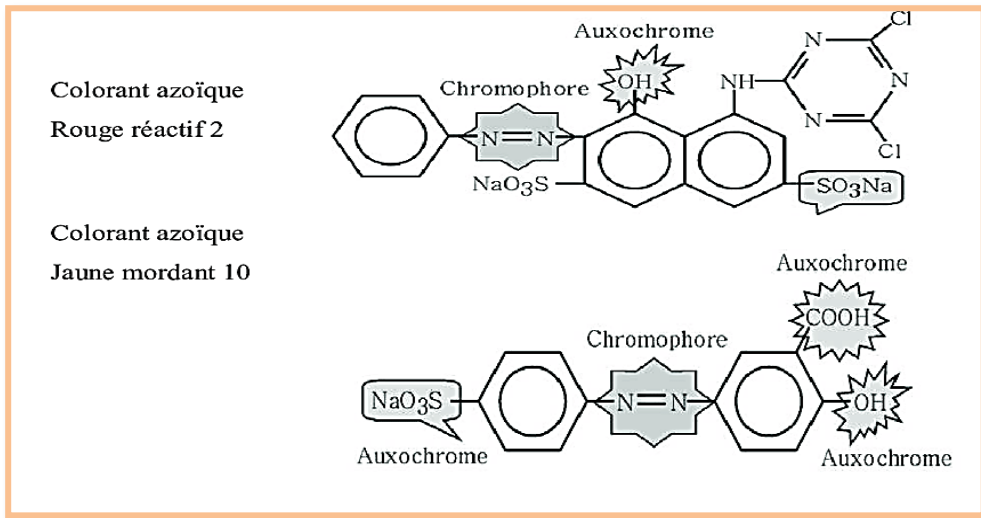
تتكون جزيئات الصباغ بشكل أساسي من:

- **مجموعات مانحة للون (*Chromophores*):**

هي الوحدة المسؤولة عن وجود اللون ومهمتها امتصاص الحزمة الضوئية. الكروموفور عبارة عن نظام مترافق يمنح المركب لونا، والجزيئات غير الحاوية على هذا القسم تكون عديمة اللون.

- **مجموعات معزز اللون (*Auxochromes*):**

وتكون ذات طبيعة حمضية أو أساسية، مهمتها إزاحة العصابة الضوئية الممتصة حتى أمواج أطول مما يؤدي لزيادة عمق اللون وتكثيفه [15].



شكل (2-I): صورة توضح أمثلة لمجموعات Chromophore و Auxochrome [18].

جدول (1-I): أهم مجموعات Chromophore و Auxochrome مصنفة حسب زيادة الشدة [16].

مجموعات حامل اللون (Chromophore)	مجموعات معزز اللون (Auxochromes)
أزو (-N=N-)	أمينو (-NH ₂)
نيتروزو (-N-OH أو -NO)	ميثيل أمينو (-NHCH ₃)
كربونيل (=C=O)	ثنائي ميثيل أمينو (-N(CH ₃) ₂)
فينيل (-C=C-)	هيدروكسيل (-OH)
نيترو (=N-OH أو -NO ₂)	ألكوكسيل (-OR)
سلفر (>C=S)	مجموعات مانحة للإلكترونات

• هياكل عطرية مترافقة

مثل: حلقات البنزن (C₆H₆)، الأنتراسين (C₁₄H₁₀)، البيريلين (C₂₀H₁₂)... إلخ [17].

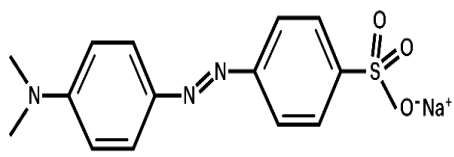
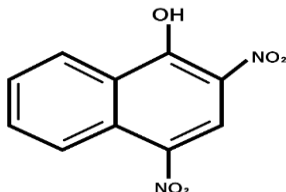
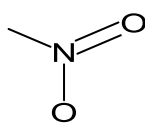
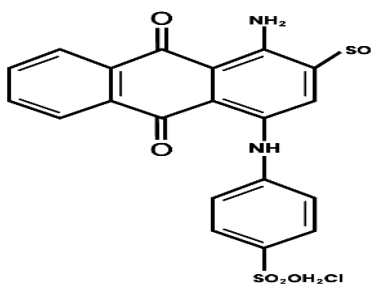
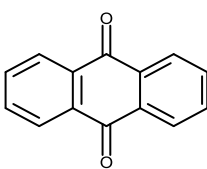
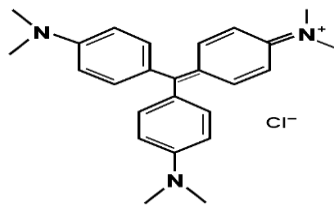
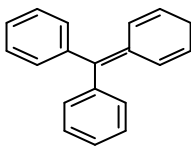
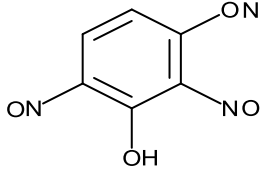
3-3-I تصنيف الأصباغ

تعتمد الطرق الرئيسية لتصنيف الأصباغ على معيارين مختلفين، أولهما كيميائي تأخذ به مخابر البحث العلمي، والآخر تطبيقي يأخذ به الصباغون وشركات صناعة الأصبغة [15].

• التصنيف الكيميائي

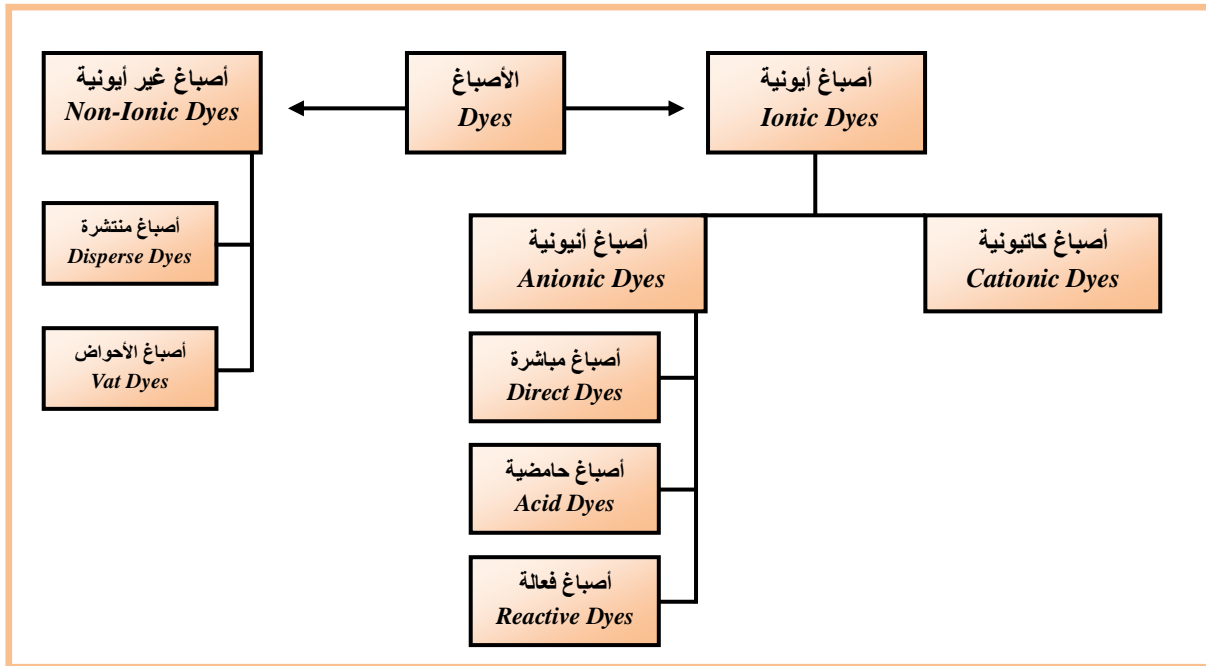
يعتمد على طبيعة المجموعة الحاملة للون (*Chromophore*)، وتصنف الأصباغ حسب التركيب الكيميائي إلى عدة فئات أهمها الموضحة في الجدول (2-I):

جدول (2-I): أهم فئات الأصباغ مصنفة حسب التركيب الكيميائي [19، 20].

مثال	مجموعة حامل اللون (<i>Chromophore</i>)	الفئة
 <i>Methyl Orange</i>	—N=N—	أصباغ الأزو <i>Azo Dyes</i>
 <i>Acid Yellow 24</i>		أصباغ النيترو <i>Nitro Dyes</i>
 <i>Reactive Blue 19</i>		أصباغ أنثراكوينون <i>Anthraquinone Dyes</i>
 <i>Crystal Violet</i>		أصباغ ثلاثي فينيل ميثان <i>Triphenyl methane Dyes</i>
 <i>Fast Green O</i>	—N=O	أصباغ النيتروزو <i>Nitroso Dyes</i>

• التصنيف التطبيقي

يعتمد على طبيعة مجموعة معزز اللون (*Auxochromes*)، ويتم تصنيف الأصباغ حسب شروط التطبيق (قابلية الذوبان، درجة الحرارة...إلخ.) [7،15]، ومدى ارتباطها بالألياف المختلفة. كما تصنف أيضا بناءا على شحنة الأيون التي تلعب دورا كبيرا في عملية الإمتزاز [21]. يوضح المخطط الموالي التصنيف التطبيقي للأصبغ حسب شحنة الأيون:



شكل (I-3): مخطط يوضح التصنيف التطبيقي للأصبغ حسب شحنة الأيون [21،22].

- الأصبغ الكاتيونية: تسمى أيضا الأصبغ القاعدية؛ وهي قابلة للذوبان في الماء، ويمكن رؤية ألوانها حتى عند تراكيز قليلة.
- الأصبغ الأنيونية: تحوي أيونات موجبة لوجود فائض من أيونات (OH-) في المحلول المائي.
- الأصبغ الفعالة: تمثل أكبر فئة من الأصبغ، وهي قابلة للذوبان في الماء وسريعة التفاعل.
- الأصبغ المباشرة: قابلة للذوبان في الماء، وهي أبسط مجموعة من الأصبغ.
- الأصبغ الحامضية: قابلة للذوبان في الماء، وهي أصبغ لاذعة ومعدنة.
- أصبغ الأحواض: غير قابلة للذوبان في الماء، وهي من أقدم الأصبغ وأكثرها تعقيدا كيميائيا.
- الأصبغ المنتشرة: شحيحة الذوبان في الماء، تستخدم في الغالب للبوليستر [7،21،22].

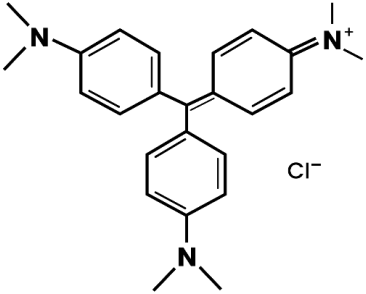
4-I صبغة البلورة البنفسجية (Crystal Violet ((CV)

هي صبغة اصطناعية كاتيونية (قاعدية)، تكون على شكل مسحوق أخضر داكن يعطي اللون البنفسجي عندما يذوب في الماء. تم تصنيعها أول مرة عام 1883م من قبل العالم

"ALFRED KERN"، وتصنف كيميائيا ضمن مجموعة *Triphenylmethane* [23].

يلخص الجدول (3-I) أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لصبغة البلورة البنفسجية:

جدول (3-I): أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لصبغة البلورة البنفسجية [24].

	البنية الجزيئية
<i>Crystal Violet</i>	الاسم الكيميائي
$C_{25}H_{30}N_3Cl$	الصيغة الجزيئية
<i>Tris (4-(dimethylamino) phenyl) methylum chloride</i>	التسمية بنظام IUPAC
407.99g/mol	الكتلة المولية
591 nm	λ_{max}
16 g/l (25°C)	الذوبانية في الماء
205°C	درجة الانصهار
1.19 g/cm ³ (20°C)	الكثافة

1-4-I استخدامات صبغة البلورة البنفسجية

- تستعمل على نطاق واسع في الصناعات النسيجية لصيغ القطن، الصوف والحريير...إلخ.
- تستخدم طبيا كمضاد للجراثيم والفطريات، ولوسم خلايا البكتيريا حتى تظهر بوضوح تحت المجهر.

- تدخل في تصنيع أحبار الطباعة وصبغة الورق، وفي أقلام الحبر الجاف.

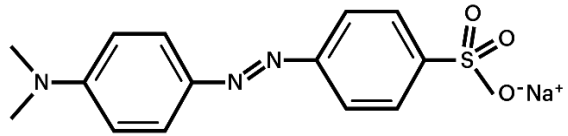
2-4-I) خطورة وسمية صبغة البلورة البنفسجية

تعتبر صبغة البلورة البنفسجية سامة؛ ويمكن امتصاصها عن طريق الجلد مما يسبب تهيجا. لكنها ضارة أكثر في حالة استنشاقها أو ابتلاعها، أو ملامستها للعين، وفي الحالات القصوى تؤدي إلى تهيج شديد في العين قد يصل إلى العمى الدائم، تسبب فشل الكلى، تعتبر من المواد المسرطنة. يمكن تفادي الآثار السمية الناتجة عن صبغة CV من خلال تجنب التعرض المباشر لها سواء عن طريق ملامسة الجلد أو الاستنشاق، وفي حالة ملامستها للجلد يجب تجنب لمس العينين والفم [24،23].

5- I) صبغة الميثيل البرتقالي (Methyl Orange (MO):

هي صبغة اصطناعية أنيونية حامضية، تكون على شكل مسحوق برتقالي يعطي نفس اللون عندما يذوب في الماء، وتصنف كيميائيا ضمن مجموعة أصباغ AZO [25،1]. يلخص الجدول (4-I) أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لصبغة الميثيل البرتقالي:

جدول (4-I): أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لصبغة الميثيل البرتقالي [27،26،25].

	البنية الجزيئية
<i>Methyl Orange</i>	الاسم الكيميائي
$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	الصيغة الجزيئية
<i>Sodium 4-[(4-dimethylamino) phenyldiazenyl] benzenesulfonate</i>	التسمية بنظام IUPAC
327.33g/mol	الكتلة المولية
463 nm	λ_{max}
5 g/l (25°C)	الذوبانية في الماء
300°C	درجة الانصهار
1.28 g/cm ³ (20°C)	الكثافة

I-5-1) استخدامات صبغة الميثيل البرتقالي

- تستخدم بشكل أساسي كمؤشر للأس الهيدروجيني (pH) في عملية معايرة الأحماض والقواعد القوية نظرا للتغير الواضح في لونه خلال هاته العملية؛ حيث يتغير لونها من الأحمر إلى الأصفر البرتقالي كلما قلت حامضية المحلول.
- تستخدم في الصناعات النسيجية، كما تدخل في الطباعة وصناعة الورق.
- تستخدم على نطاق واسع في الصناعات الدوائية والغذائية، وفي المختبرات [25،28].

I-5-2) خطورة وسمية صبغة الميثيل البرتقالي

- تنتمي لمركبات الأزو شديدة السمية، وقد تكون قاتلة إذا تم استنشاقها بكميات كبيرة نسبيا.
 - قد تتحلل عند التسخين لإنتاج أبخرة سامة، كما تعتبر من المواد المسرطنة
- يمكن تفادي الآثار السمية الناتجة عن صبغة MO من خلال تجنب التعرض المباشر لها سواء عن طريق ملامسة الجلد أو الاستنشاق، وفي حالة ملامستها للجلد يجب تجنب لمس العينين والفم [29].

المراجع العربية:

- [1] كاخيا طارق إسماعيل، (2015)، الأصبغة العضوية، 31. كولوفوز 2020.
- [2] زهراء أسماعيل حسن، (2017)، التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الإمتزاز، شهادة بكالوريوس، جامعة القادسية، كلية العلوم.
- [3] هدى عساف، د. محمد سعيد المصري، (2007)، مصادر تلوث المياه الجوفية، هيئة الطاقة الذرية السورية، قسم الوقاية والأمان، ت د ع 749-أيلول.
- [4] علي عدنان الفيل، (2013)، شرح التلوث البيئي في قوانين حماية البيئة العربية (دراسة مقارنة)، ط1، دار المنهل.
- [6] د. حمدي أبو النجا، (2012)، مخاطر التلوث البيئي، ط1، المكتبة الأكاديمية، مصر.
- [11] نديم خوري، Carl R. Bartone، John M. Kalbermatten، (2003)، إعادة استعمال مياه الفضلات في الزراعة: دليل إرشادي للمخططين، منظمة الصحة العالمية، المكتب الإقليمي لشرق المتوسط، المركز الإقليمي لأنشطة صحة البيئة، عمان – الأردن.
- [12] هديل عبد الأمير خيون، (2014)، الأكسدة الضوئية المحثة للمحاليل المائية لمركبات الثيازين، شهادة الماجستير، جامعة القادسية، كلية التربية.
- [15] د. بلال عبد الوهاب الرفاعي، (2016)، كيمياء وتقنيات الصباغة والطباعة النسيجية، ج1، الكيمياء العربي، جامعة دمشق-سوريا، كلية العلوم.
- [20] حقيق نورة، قدوري وحيدة، (2021)، إزالة الأصبغة الكاتيونية والأنيونية من المحاليل المائية بواسطة الطين الطبيعي، شهادة ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي، كلية العلوم الدقيقة.
- [21] أمينة سعد علي ماضي، جواهر عثمان سالم عصر، (2018)، تخليق وتوصيف مسحوق حبيبات أكسيد السببيل النانوية المغناطيسية من نوع فيرايت الكوبلت المطعم بالمولبيديوم والمحضر بطريقة السول جل واستخدامها في إزالة صبغة الكونغو الأحمر من المحاليل المائية، شهادة بكالوريوس، جامعة سبها، كلية العلوم.

المراجع الأجنبية:

- [7] Maibeche, T., Hammar, A., (2020). Adsorption de colorants et de métaux lourds par des bioadsorbants Etude bibliographique (Doctoral dissertation, Université Abderahmane MIRA de Bejaia).
- [8] Kertiou, K., Zeghdi, M., Beribech, Ch., (2019-2020). Adsorption du phénol en milieux aqueux sur une argile Ain Touta, (Academic Master Certificate, Université Echahid Hamma Lakhdar, faculte de la technologie).
- [9] Owa, F. W. (2014). Water pollution: sources, effects, control and management. International Letters of Natural Sciences, 3.
- [13] HACHEMI, F., MORTAD, W., (2019). Elimination des deux colorants par adsorption sur un matériau issu de la coquille d'escargot, (Academic Master Certificate, Université ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN, faculte DES SCIENCES).
- [14] A. Kausar et al, (2018) Journal of Molecular Liquids 256. 395–407.

[16] **BENTAHAR, Y.**, (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, (thèse de doctorat, UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS, UFR Sciences Ecole Doctorale de sciences Fondamentales et appliquées).

[17] **AMROUCHE, S., AROURI, T.**, (2013). Adsorption des colorants textiles sur le minerai du phosphate noir de Kef Es Sennoun (Tébessa, Algérie), (Academic Master Certificate, Université Abderrahmane MIRA-BEJAIA, Faculté de Technologie).

[18] **Mansour, H., Boughzala, O., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R.** (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 24(3), 209-238.

[19] **Marzec, A.** (2014). The effect of dyes, pigments and ionic liquids on the properties of elastomer composites (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I; Université lodzki).

[22] **Ratnapandian, S.** (2013). Application of natural dyes by padding technique on textiles (Doctoral dissertation, RMIT University).

[23] **Bertolini, T. C. R., Izidoro, J. C., Magdalena, C. P., & Fungaro, D. A.** (2013). Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto zeolites from coal fly and bottom ashes. Orbital: The Electronic Journal of Chemistry, 5(3), 179-191.

[25] **Tir, M., Kadri, S.**, (2018). Elimination du colorant (Méthyl orange) Par les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), (Academic Master Certificate, Université Echahid Hamma Lakhdar, faculte de la technologie).

[27] **Sabnis, R. W.** (2010). Handbook of biological dyes and stains: synthesis and industrial applications. John Wiley & Sons.

[28] **Kaur, A.** (2020). Investigation of azo-bond cleavage in Methyl Orange and Direct Yellow 12 using soybean peroxidase (Doctoral dissertation, University of Windsor (Canada)).

[29] **BOUANIMBA, N.** (2019). Modelisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse, (magister certificate, université mentouri-constantine, faculte des sciences).

المواقع الإلكترونية:

[5] <https://image.shutterstock.com/image-vector/sources-water-pollution-freshwater-contamination-600w-1833077728.jpg>.

[10] <https://www.nios.ac.in/media/documents/313courseE/L34>.

[24] https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalProperties-CB2161846_EN.htm.

[26] <https://byjus.com/chemistry/methyl-orange/>.

الفصل الثاني

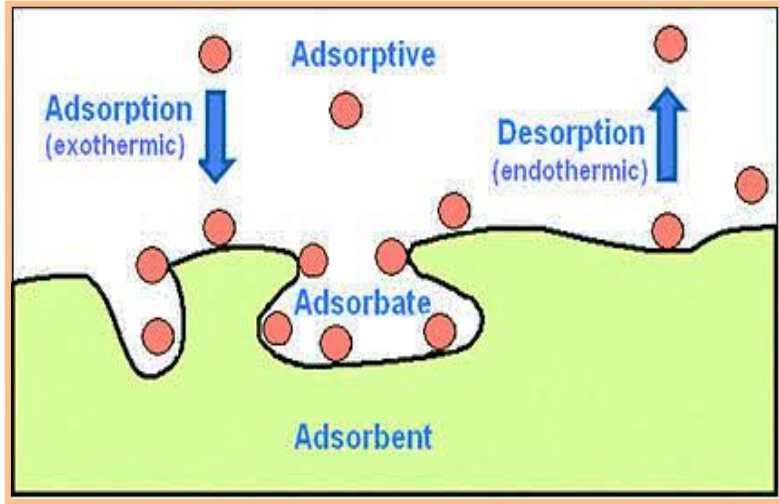
عموميات حول الإمتزاز

مقدمة

في الآونة الأخيرة وبعد الانتشار الكبير لمشكلة تلوث المياه بالمواد العضوية الناتجة عن نشاطات الإنسان خصوصا الصناعة النسيجية أصبح من الضروري إيجاد حلول بسيطة وعملية وغير مكلفة لمعالجة هذا التلوث [1]، ومن بين هذه الحلول تقنية الإمتزاز التي تعد من أهم التقنيات المعتمدة وذلك لكفاءتها العالية في هذا المجال فضلا عن تكلفتها الاقتصادية الأقل بالنسبة للتقنيات الأخرى. أكتشفت ظاهرة الإمتزاز لأول مرة في السوائل سنة 1785 من قبل العالم (Lowits) [2].

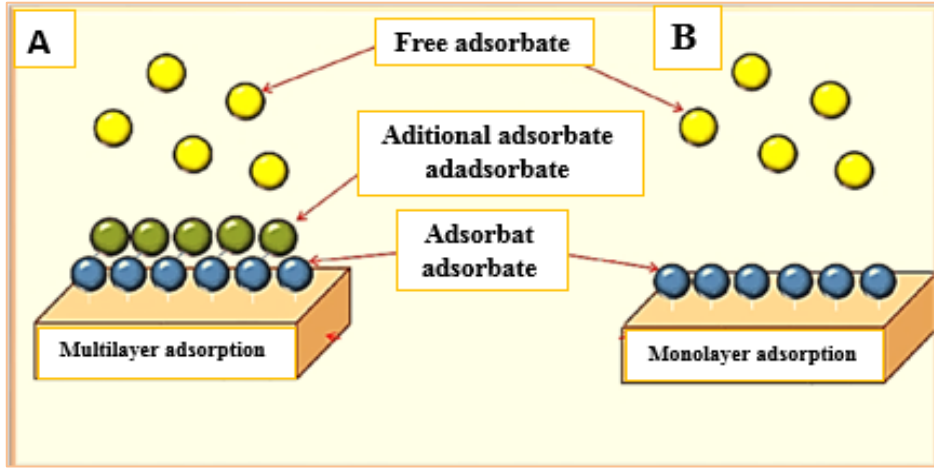
1-II تعريف الإمتزاز

هو ظاهرة فيزيوكيميائية تجمع بين جزيئات أو ذرات أو أيونات مادة معينة إما سائلة أو غازية، تدعى بالمادة الممتزة (Adsorbate) على سطح مادة صلبة مسامية تدعى بالمادة المازة (Adsorbent). حيث تكون هذه الظاهرة ناتجة عن قوى الترابط الناشئة بين سطح المادة المازة وسطح المادة الممتزة [3].



شكل (1-II): رسم تخطيطي يوضح ظاهرة الإمتزاز.

كما يعرف الإمتزاز بأنه انتقال الملوثات المنحلة (الممتزة) من محاليلها المائية الى سطح المادة الصلبة (المازة) [4]. يكون الإمتزاز إما أحادية الطبقة (Mono layer) حيث في هذه الحالة يقتصر على تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز، أما في حالة تكوين عدة طبقات جزيئية على سطح الإمتزاز تسمى العملية بالإمتزاز متعدد الطبقات (Multi layer) [5].



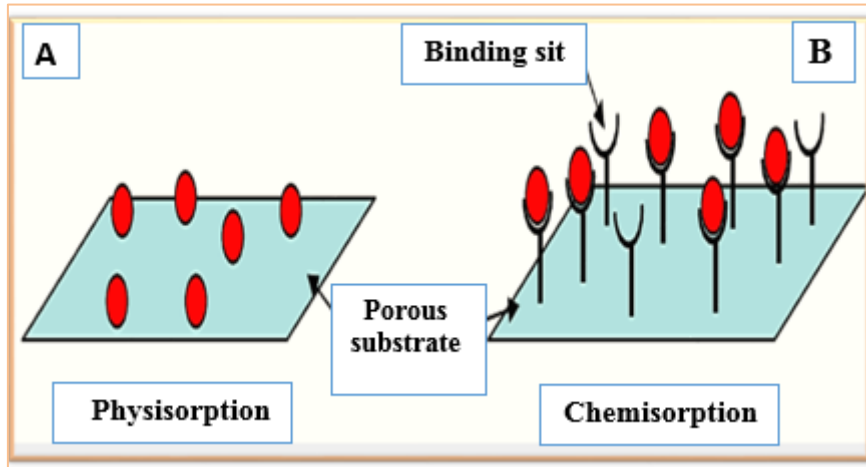
شكل (2-II): رسم تخطيطي يوضح الإمتزاز (A) أحادي الطبقة (B) متعدد الطبقة.

(2-II) أنواع الإمتزاز

استنادا على نوع وطبيعة القوى المؤثرة التي تربط بين جزيئات أو ذرات المادة الممتزة بالسطح الصلب (الماز). يتم تصنيف الإمتزاز الى نوعين (الفيزيائي والكيميائي) [6].

(1-2-II) الإمتزاز الفيزيائي (Physisorption)

في هذا النوع من الإمتزاز يتم تثبيت المادة الممتزة على سطح المادة المازة بشكل أساسي بواسطة قوى التجاذب الطبيعي أو ما يعرف بقوى (Van der Waals) والقوى الناتجة عن الاستقطاب الكهروستاتيكي والتفاعلات ثنائية القطب، ويتميز هذا النوع بتكوين عدة طبقات جزيئية (متعدد الطبقات)، وبأنه يحدث بكفاءة عالية في ظروف اعتيادية ودرجات حرارة منخفضة [7,8].



شكل (3-II): رسم تخطيطي يوضح الإمتزاز (A) الفيزيائي (B) الكيميائي.

(2-2-II) الإمتزاز الكيميائي (Chemisorption)

ينتج هذا النوع من الإمتزاز عن قوى الربط الكيميائي حيث يتم تكوين روابط كيميائية بين الجزيئات الممتزة والسطح الماز يمكن أن تكون تساهمية، أو أيونية [9]. يمتاز هذا النوع من الإمتزاز بالخصوصية أي أنه يحدث في ظروف معينة على سطح ما، ولا يحدث على سطح آخر عند نفس الشروط. يصاحب هذا النوع تكوين طبقة أحادية الجزيئة يحدث على السطوح النشطة الغير مشبعة إلكترونيا في درجة حرارة مرتفعة [10].

جدول (II-1): الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي [11,12].

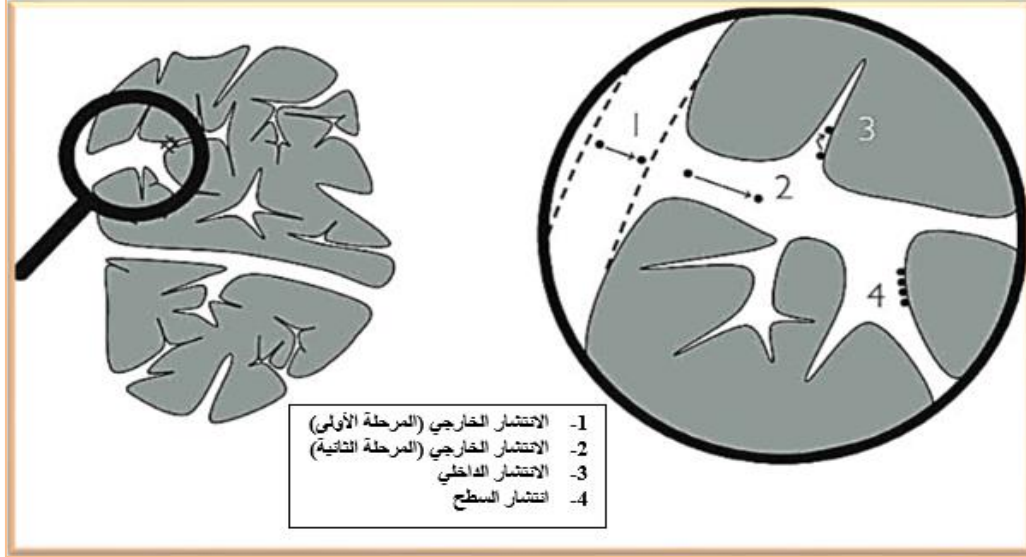
الخصائص	الإمتزاز الفيزيائي	الإمتزاز الكيميائي
أنواع الروابط	روابط فاندرالس	روابط كيميائية
درجة الحرارة	ضعيفة نسبيا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة	مرتفعة جدا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة
الطاقة المطبقة	ضعيفة	مرتفعة جدا
الحركية	سريع مستقل عن درجة الحرارة	بطيء جدا
عدد الطبقات المتشكلة	تتكون طبقة واحدة أو عدة طبقات على السطح	تتكون طبقة واحدة على السطح
حرارة الإمتزاز	أقل من 20kcal/mol	أكبر من 20kcal/mol
الخصوصية	عملية غير انتقائية	عملية انتقائية

(3-II) آلية الإمتزاز

يمكن تلخيص آلية الإمتزاز في ثلاثة خطوات رئيسية وهي [13,14]:

- الانتشار الخارجي: ينقسم الى مرحلتين: المرحلة الأولى: انتشار المادة الممتزة من الطور السائل الخارجي إلى المنطقة القريبة من سطح المادة المازة (مرحلة سريعة). المرحلة الثانية: انتقال المادة الممتزة من خلال غشاء سائل نحو سطح المادة المازة (مرحلة سريعة).
- الانتشار الداخلي: يتم فيها انتقال المادة داخل البنية المسامية للسطح الخارجي للحبيبات نحو المواقع النشطة (مرحلة بطيئة).

- انتشار السطح: تثبت الجزيئات على السطح أي أن ظاهرة الإمتزاز في اتصال مع المواقع النشطة (مرحلة سريعة) [15].



شكل (II-4): رسم تخطيطي يوضح آلية الإمتزاز.

4-II العوامل المؤثرة على ظاهرة الإمتزاز

تتأثر عملية الإمتزاز بعدة عوامل تتعلق إما بالماز أو بالمتنز، أو ظروف العمل. من أهمها [16].

1-4-II طبيعة المادة الممتزة

- الكتلة الجزيئية: يزداد الإمتزاز بزيادة الكتلة الجزيئية للمادة.
- القطبية: المادة الممتزة القطبية تكون أكثر ألفة للمادة المازة الأكثر قطبية
- الذوبانية: كلما كانت ذوبانية المادة الممتزة في المحلول أقل زادت سعة الإمتزاز.
- التركيز: تزداد كمية المادة الممتزة بزيادة تركيزها؛ وذلك راجع إلى زيادة معدل الانتشار وانتقال الكتلة على السطح الماز. [17]
- المادة الممتزة الغير مترابطة (محايدة) تكون أفضل من الممتزات المتأينة [18].
- كما يتأثر الامتزاز بالشكل الكيميائي للأجسام المذابة (الممتزة) [19].

II-4-2) طبيعة المادة المازة

- القطبية: تلعب قطبية الماز دورا أساسيا في التأثير على فعالية الإمتزاز حيث في حالة ما كان الماز قطبي ترتبط عليه الكاتيونات والأنيونات حسب شحنة السطح الماز. أما الماز غير القطبي فلديه ألفة كبيرة تجاه المركبات غير القطبية.
- مساحة السطح: كلما كانت مساحة السطح كبيرة زادت فعالية الإمتزاز. [20]
- حجم المسامات: يؤثر حجم المسامات وتوزيعها على السطح على عملية الإمتزاز فكلما كان حجم المسامات أقل زادت سعة الإمتزاز [21].

II-4-3) ظروف العمل

- درجة الحرارة: يعتبر الإمتزاز في أغلب الأحيان تفاعل طارد للحرارة لذلك فهو يفضل درجات الحرارة المنخفضة إذ تزداد سعة الإمتزاز بانخفاض درجة الحرارة وذلك في حالة الامتزاز الفيزيائي. أما في حالة الإمتزاز الكيميائي فهو يفضل درجات حرارة مرتفعة [22].
- درجة الحموضة (الرقم الهيدروجيني pH): الـ pH هو أحد العوامل المهمة المؤثرة على عملية الإمتزاز، فمن الممكن أن يؤثر pH المحلول على الاستقرار البنيوي للجزيء وكذلك شحنة السطح للمادة المازة [23].
- زمن التلامس: يؤثر الزمن المستغرق في عملية الإمتزاز على كمية المادة الممتزة حيث تزداد مع الزمن حتى الوصول الى مرحلة الاتزان ويسمى ذلك الزمن بزمن الاتزان [24].

II-5) إيزوترام الإمتزاز (*Adsorption Isotherm*):

هي عبارة عن منحنيات تجريبية تمثل العلاقة التي تربط عند درجات حرارة ثابتة بين كمية المادة التي يتم إمتزازها على السطح الماز بوحدة الكتلة وتركيزها في المحلول عند الاتزان [25].
يتم حساب كمية المادة الممتزة وفق المعادلة التالية [26].

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (1 - II)$$

Q_e : كمية المادة الممتزة (mg/g)

C_0 : التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L)

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

V : حجم المادة الممتزة (L)

m : كتلة المادة المازة (g)

✓ كما نجد من أشهر تصنيفات الايزوتارم عند درجات الحرارة المتساوية :

(1) تصنيف (Giles)

وهذا التصنيف يكون في حالة الإمتزاز في المحاليل المائية اقترحه العالم (Giles) وآخرون في عام 1947 حيث صنفه إلى أربع فئات رئيسية تسمى [27]:

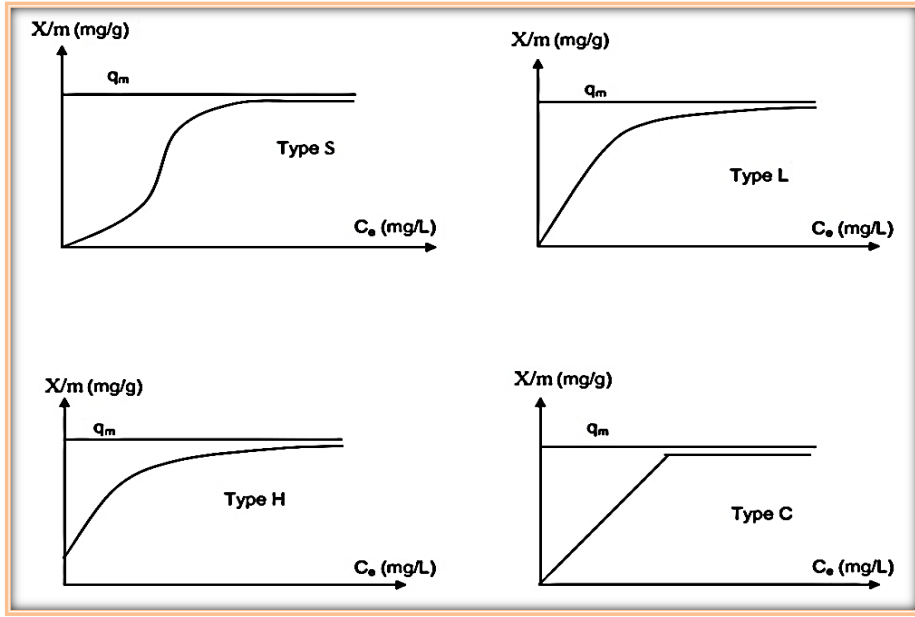
S (Sigmoid), L (Langmuir), H (High affinity), C (constant score)

النوع S: يتم هذا النوع عند التراكيز المنخفضة وفيه نجد أن ميل المنحنى في البداية يزيد بزيادة تركيز المادة الممتزة وذلك لتواجد ألفة نسبية بين المادة المازة والممتزة بواسطة قوى (Van der Waals)، ثم يبدأ في التناقص حتى ينعدم عند امتلاء كل مواقع الإمتزاز الحرة وهذا النوع من المنحنيات يدل على ان سطح المادة المازة تكون قابلية إمتزازه قليلة عند التراكيز المنخفضة وتزيد بزيادة التركيز [28].

النوع L: في هذا النوع يقل ميل المنحنى بزيادة تركيز المادة الممتزة وهو عبارة عن تقعر موجه للأسفل يدل على انخفاض في عدد المواقع الحرة للإمتزاز نتيجة لملأ هذه المواقع عند التراكيز المنخفضة أي وجود ألفة عالية نسبيا في الطور الصلب للمادة المازة، كما يمكن تفسير ذلك بأن سطح المادة المازة له قابلية كبيرة للإمتزاز عند التراكيز المنخفضة. ونتيجة لملأ أغلب المواقع الحرة للإمتزاز في التركيزات المنخفضة فإن الإمتزاز يقل بزيادة التركيز [28].

النوع H: تكون بدايته جزء من النوع L لكنه لا يبدأ من الصفر حيث تحدث هذه الظاهرة عندما تكون التفاعلات بين سطح المادة المازة والمادة الممتزة قوية جدا، كما يعبر هذا المنحنى عن العلاقة القوية بين المادة المازة والممتزة. وفي هذا النوع لا تتوقف كمية المادة الممتزة على تركيزها في المحلول [28].

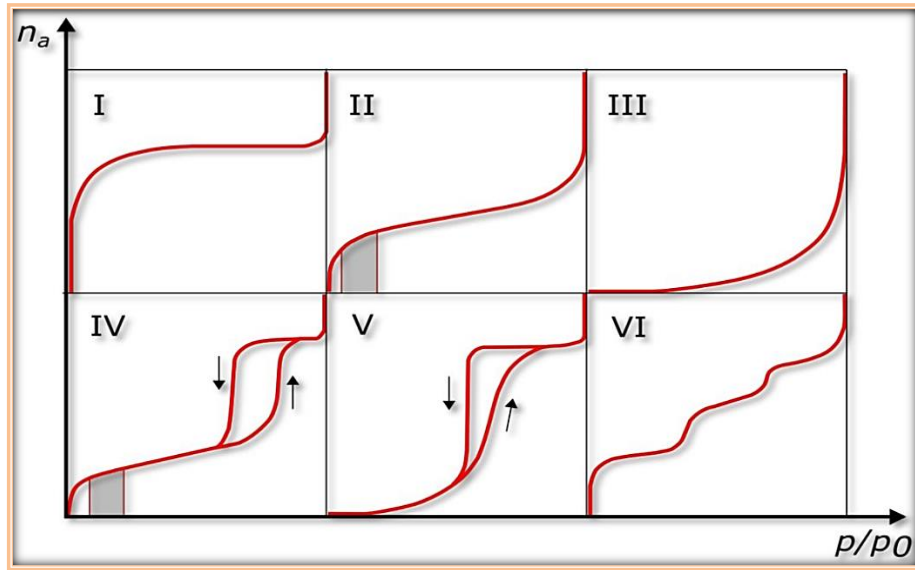
النوع C: وفي هذا النوع يكون الميل ثابت وبدل المنحنى عن ميكانيكية الإمتزاز بالتجزئة حيث تتوزع المادة الممتزة بين سطح الانفصال للطور الصلب والطور السائل دون أن يحدث إرتباط بينهما. أو أن عدد مواقع الماز لا تزال ثابتة أثناء الإمتزاز أي أن هذه المواقع يتم انشاؤها أثناء الإمتزاز [29].



شكل (II-5): رسم تخطيطي يوضح ايزوتارم الإمتزاز بتصنيف Giles.

(2) تصنيف (IUPAC)

ويطبق في حالة الإمتزاز في الطور الغازي حيث في عام 1937 قام كل من *Brunauer* و *Emmett* و *Teller (E.T.B)* باقتراح خمسة أصناف الايزوتارم الإمتزاز التي اعتمدت من قبل الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) والتي بدورها قامت التصنيف السادس كما هو موضح في الشكل [30]:



شكل (II-6): رسم تخطيطي يوضح ايزوتارم الإمتزاز بتصنيف (IUPAC).

النوع I: يتميز هذا النوع بزيادة سريعة في كمية الغاز الممتزة عند ضغط التوازن المنخفض (أي امتلاء كل مواقع الإمتزاز الحرة عند الضغوط المنخفضة والوصول الى نقطة التوازن بصفة سريعة)، عادة ما يطبق هذا النوع على المواد الممتزة الصلبة الغير مسامية أو على السطوح التي بها مسام دقيقة أقل من 2 نانو متر، ويكون الإمتزاز في هذه الحالة أحادي الطبقة.

النوع II: يسمى هذا النوع ب (*Sigmoïde*) ويعتبر الأكثر شيوعا، الجزء الأول من المنحنى يكون الإمتزاز فيه أحادي الطبقة الجزئية ثم بعد ذلك يتم تشكيل عدة طبقات اخرى ليصبح الإمتزاز متعدد الطبقة

النوع III: يطبق هذا النوع مع المواد الصلبة ذات المسامات الكبيرة، ويكون الإمتزاز متعدد الطبقة.

النوع IV و V: يتم الحصول على هذا النوع عندما يكون السطح الماز يحوي مسام ذات أقطار صغيرة تسمى البلورات (تتراوح بين 2 و 50 نانو متر)، لها خصوصية تقديم الهيسترياس (التلاكو أو التأخر) التي تظهر عندما تختلف ضغوط التوازن أثناء الإمتزاز، وفي هذا النوع أيضا يدل وجود تباطؤ للإمتزاز على وجود مسامات يتكاثف بها البخار تشكل انحناء قويا، تحليل هذا النوع من متساوي الحرارة يجعل من الممكن الحصول على مزيد من المعلومات حول النسيج المسامي للماز

النوع VI: تكون فيه خاصية الإمتزاز على سطح موحد أي يكون غير مسامي ومتجانس، ويكون إمتزاز متعدد الطبقة حيث يحدث بشكل طبقة تلو طبقة وهذا ما يفسر الانحناءات المتتالية في المنحنى [31].

6-II نماذج ايزوتارم الامتزاز (*Adsorption Isotherm Models*) :

تم تطوير العديد من النماذج الرياضية لوصف تفاعلات الإمتزاز (ماز/ممتز) حيث تقدم دراسة هذه النماذج معلومات عن عملية الإمتزاز من بينها طبيعة السطح الماز من حيث سعة إمتزازه الأعظمية، مساحته السطحية، طاقة إمتزاز الجزيء على السطح الماز. ومن أكثرها استخداما ما يلي [32]:

1-6-II نموذج لنجمير (*Langmuir isotherm*)

في عام 1916 اقترح العالم *Langmuir* نموذجا حركيا لعملية الإمتزاز حيث شرح فيه الاختلاف في الإمتزاز مع التركيز وبناء على نظريته اشتق معادلته الشهيرة معادلة *Langmuir* [33].

كما تستند هذه النظرية على عدة افتراضات من بينها [34]:

- عند وصول عملية الإمتزاز الى الحد الأقصى فإن سمك الطبقة الممتزة على السطح الصلب لا يزيد عن طبقة واحدة (تشكيل طبقة أحادية الجزيء فقط على سطح المادة الصلبة)
- يكون سطح المادة المازة موحد بمعنى أن كل المواقع التي يحدث عندها الإمتزاز متماثلة
- يحدث الإمتزاز على السطح كله وعند جميع مواقع الإمتزاز بنفس الكيفية.
- لا يوجد تفاعلات بين الجزيئات الممتزة.
- الإمتزاز هو عملية عكسية
- حرارة الإمتزاز لا تعتمد على مدى كمية المادة الممتزة

وتكون معادلة *Langmuir* غير الخطية كالاتي:

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot c_e}{1 + k_L \cdot c_e} \quad (2 - II)$$

وتكتب بالشكل الخطي وفق المعادلة التالية [33]:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot k_L} + \frac{c_e}{q_m} \quad (3 - II)$$

q_e : كمية المادة الممتزة عند التوازن (mg/g)

q_m : السعة العظمى للإمتزاز (الكمية اللازمة لتغطية السطح بأكمله من المادة المازة) (mg/g)

C_e : تركيز المادة الممتزة عند التوازن في المحلول (mg/l)

K_L : ثابت توازن *Langmuir* (l/mg).

كما يتميز هذا النموذج بمعامل اتزان R_L معادلته من الشكل [35]:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot c_e} \quad (4 - II)$$

حيث إذا كان:

$R_L < 1$: تكون شروط الإمتزاز جيدة

$R_L > 1$: تكون شروط الإمتزاز غير جيدة

$R_L = 1$: يكون الإمتزاز خطي

$R_L = 0$: يكون الإمتزاز غير عكوس

(2-6-II) نموذج فروندليش (Freundlich isotherm)

اقترح العالم (Freundlich) عام 1909 نموذجاً لتفسير الإمتزاز عن طريق معادلة تربط بين كمية المادة الممتزة على سطح المادة المازة والكمية المتبقية في المحلول، تتضمن هذه المعادلة توزيعاً للطاقة يمكن تبريره بعدم تجانس السطح، حيث ترتبط الجزيئات الممتزة مع المراكز الأعلى طاقة ومن ثم المراكز الأقل في الطاقة وهكذا تتناقص طاقة الارتباط مع زيادة امتلاء المناطق الفعالة للإمتزاز، وعلى عكس نموذجة Langmuir التي تكون أحادية الطبقة فإن معادلة Freundlich تكون متعددة الطبقة، يعبر عنها بالعلاقة التالية [36]:

$$q_e = k_f \cdot (c_e)^{\frac{1}{n}} \quad (5 - II)$$

q_e : كمية المادة الممتزة عند التوازن (mg/g)

C_e : تركيز المادة الممتزة عند التوازن (mg/l)

K_f et n : ثوابت (Freundlich) ويمكن تحديدهم وذلك بكتابة معادلة (Freundlich) بالشكل الخطي كما يلي [37]:

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (6 - II)$$

حيث إذا كانت

- $(1/n) = 1$: في هذه الحالة يكون الإمتزاز خطي (من النوع C).

- $1/n < 1$: يكون الإمتزاز جيد (مقعر من النمط S).

- $1/n > 1$: يكون الإمتزاز غير جيد (محدب من النمط L) [38].

(3-6-II) نموذج تمكين (Temkin isotherm)

اقترح هذا النموذج من طرف العالم (Temkin) سنة 1941 الذي يعبر عن حرارة الإمتزاز ويأخذ بعين الاعتبار التأثيرات المتبادلة بين الماز والممتز على السطح الماز في عملية الإمتزاز [39]، ويعبر عنه بالمعادلة [40]:

$$q_e = B \ln K_t + B \ln C_e \quad (7 - II)$$

حيث:

Q_e : كمية المادة الممتزة عند التوازن (mg/g)

C_e : تركيز المادة الممتزة عند التوازن (mg/l)

K_t : ثابت توازن Temkin ($l.mg^{-1}$)

B : ثابت متعلق بحرارة الإمتزاز حيث ($B=RT/b_t$) وحدته ($J.mol^{-1}$)

T : درجة الحرارة المطلقة (K)

R : ثابت الغازات المثالية ($R= 8,314j/mol. K$)

b_t : ثابت Temkin

(7-II) حركية الإمتزاز (Adsorption Kinetics)

يصف تطور كمية الممتزات المثبتة على سطح المادة الصلبة كدالة للزمن حركية عملية الإمتزاز. وهي عدة نماذج حركية تستعمل لتعبير عن ثوابت سرعة الإمتزاز، كما تعتبر دراسة حركية الإمتزاز مهمة جدا حيث تجعل من الممكن فهم آلية عملية الإمتزاز وتقييم ومعرفة كفاءة المادة المازة ومعرفة الوقت اللازم لحدوث التوازن بين السطح الماز والمادة الممتزة. وقد تم تطوير عدة نماذج لغرض دراسة هذه الحركية من بينها [41]:

(1-7-II) نموذج شبه الرتبة الأولى (First-order model)

تم اقتراح هذا النموذج في عام 1898 من طرف العالم (lagergren) حيث افترض هذا النموذج أن سرعة الإمتزاز عند الزمن (t) تتناسب مع الفرق بين كمية المادة الممتزة عند الاتزان وكمية المادة الممتزة عند الزمن (t) ويتم التعبير عن هذا النموذج وفق المعادلة التالية [42]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (8 - II)$$

Q_e : الكمية الممتزة عند الاتزان (mg/g)

Q_t : الكمية الممتزة عند زمن (t) (mg/g)

K_1 : ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الاولى (min^{-1})

وبمكاملة العلاقة من اجل شروط معينة: عند $t=t$ يكون $q_t=q_t$ وعند $t=0$ يكون $q_t=0$ لغرض الحصول على الثوابت q_e و K_1 تصبح المعادلة من الشكل [43]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (9 - II)$$

(2-7-II) نموذج شبه الرتبة الثانية (Second-order model)

اقترحت هذه المعادلة سنة 1999 من قبل (HO and McKay) ، يعتبر هذا النموذج النموذج الأكثر شيوعاً من بين النماذج المستخدمة في شرح حركية الإمتزاز. هذه المعادلة هي نفس نموذج شبه الرتبة الأولى السابق باستثناء أن اعتماد معدل التفاعل على $(q_e - q_t)$ هو من الدرجة الثانية وليس من الدرجة الأولى. ويعبر عنه بالمعادلة التالية [44]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (10 - II)$$

Q_e : الكمية الممتزة عند الاتزان (mg/g)

Q_t : الكمية الممتزة عند زمن t (mg/g)

K_2 : ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الثانية ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

ومع تطبيق الشروط الحدود $t=0, q_t=0$ و $t=t, q_t=0$ تصبح المعادلة من الشكل [45]:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e t k_2} \quad (11 - II)$$

أو من الشكل:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} t + \frac{1}{q_e} \quad (12 - II)$$

(3-7-II) نموذج الانتشار الجزيئي (Intra-particle diffusion)

يعرف أيضاً بنموذج (Weber and Morris) ويستخدم في تحليل إزالة الملوثات بواسطة مادة مازة خلال عملية الانتشار التي يفترض أنها هي الخطوة الوحيدة التي تتحكم في عملية الإمتزاز [46]، وتعطى بالعلاقة التالية :

$$q_t = K_p t^{0,5} + C \quad (13 - II)$$

Q_t : الكمية الممتزة عند زمن t (mg/g)

K_p : ثابت نموذج الانتشار داخل الجزيئات ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$)

C : ثابت يعطي فكرة عن سمك الطبقة الحدودية (mg.g^{-1})

(4-7-II) نموذج إيلوفيتش (Elovich model)

يصف نموذج Elovich الحركي الإمتزاز الكيميائي على المازات غير المتجانسة. عادة ما يتم التعبير عن معادلة Elovich على النحو التالي:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{(-\beta q t)} \quad (14 - II)$$

α : معدل الإمتزاز الأولي (mg/g/min)

β : ثابت الإمتزاز المرتبط بمدى تغطية السطح وطاقة التنشيط للإمتزاز الكيميائي (g / mg).

وبمكاملة العلاقة (14-II) من أجل للشروط الحدودية $q_t = 0$ عند $t = 0$ و $q_t = q_t$ عند $t = t$ ومع $1 \gg \beta$. α تصبح المعادلة بالشكل الخطي [47]:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (15 - II)$$

(8-II) ترموديناميكية الإمتزاز (Thermodynamic Adsorption) :

تعكس الدراسة الترموديناميكية للإمتزاز الهدف والقابلية والطبيعة التلقائية له، وتتضمن الدراسة الترموديناميكية الحرارية للطاقة الحرة القياسية (ΔG°)، التغير في الأنتالبي القياسي (ΔH°) الذي يعبر عن طاقة التفاعل بين الجزيئات و سطح الماز، الاختلاف في الأنتروبي القياسي (ΔS°) الذي يعبر عن انتشار وترتيب الجزيئات في الطور السائل على السطح، يمكن تقدير هذه المتغيرات من ثوابت التوازن عند درجات حرارة مختلفة. كما تعرف (ΔG) بقابلية التفاعل ويتوافق مع تغير الأنتالبي وفق المعادلة التالية :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (16 - II)$$

أو بالعلاقة (15-II) التي نعين من خلالها العوامل الحرارية التي توضح تأثير درجة الحرارة

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_d \quad (17 - II)$$

R : ثابت الغازات المثالية (R= 8,314J/mol. K)

K_d : ثابت توازن الإمتزاز

يمكن تحديد قيم ΔH° و ΔS° من علاقة (Van 't Hoff) التالية: [48]

$$\ln k_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (18 - II)$$

9-II تطبيقات الإمتزاز

تطبق عملية الإمتزاز في العديد من المجالات من بينها:

- تطبيقه في أقنعة الغاز: تستخدم أقنعة الغازات كأجهزة واقية من الغازات السامة، حيث تحتوي على مواد مازة تمتز الغازات السامة وبالتالي تنقي الهواء المستخدم للتنفس
- إزالة مواد التلوين: إذ يستخدم الإمتزاز في إزالة مواد التلوين الغير مرغوب فيها من محلول السكر الخام أو العصائر والزيوت النباتية والنفط وغيرها
- في مجال معالجة المياه: من الأصباغ العضوية أو العسرة أو القساوة أو غيرها من الملوثات
- في مجال التحليل الكروماتوغرافي: حيث يتم استخدام الإمتزاز الانتقائي لفصل مواد معينة بواسطة مادة مازة صلبة معينة لفصل مكونات الخليط في التحليل الكروماتوغرافي
- في معايير الترسيب باستخدام مؤشرات الإمتزاز
- التجفيف، فصل الغازات النبيلة، صناعة الأدوية، صناعة الطلاء والصباغة [49].

المراجع العربية

- [5] محمد مجدوي واصل (2007). أسس كيمياء السطوح.
- [11] فرح حسين الرمحي (2018)، استخدام تقنية الإمتزاز لإزالة الملوثات العضوية، بحث مقدم لنيل درجة البكالوريوس، علوم الكيمياء، العراق، جامعة القادسية.
- [32] رشا حسين المصطفى (2019) ، تحضير فحوم فعالة من مواد أولية محلية لنزع ملوثات من المحاليل ودراسة خواصها الإمتزازية، أطروحة مقدمة لنيل درجة دكتوراه في الكيمياء، كلية العلوم قسم الكيمياء، جامعة دمشق.
- [34] حاتم بن محمد الطس (2007)، كيمياء السطوح، المحاضرة الثامنة.

المراجع الأجنبية

- [1] Sifoun, N., Abbas, M., Yeddou, A. R., Nouri, L., & Nadjemi, B. (2018). Removal in batch mode experiment of Methylene Blue onto trimming Wood of Orange Tree—Equilibrium and Kinetics Studies—. Algerian Journal of Environmental Science and Technology, 4(1).
- [2] Daoud, T. (2007). Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus ». Ecole nationale polytechnique-ENP-10 avenue hassan badi, el-harrach-Alger.
- [3] Djelloul, C. (2014). Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider Biskra).
- [4] Albanis, T. A., Hela, D. G., Sakellarides, T. M., & Danis, T. G. (2000). Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques. Global Nest : Int. J, 2(3), 237-244.
- [6] Masmoudi, T. (2014). Etude de l'incidence de la présence simultanée de la cytosine et de la caféine au cours de la chloration et de l'adsorption sur charbon actif des substances humiques en eaux minéralisées (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider Biskra).
- [7] Kamercho, A. (2017). Utilisation d'un charbon actif préparé à partir des dérivés du palmier dattier (noyau de datte de deglete noir) dans le traitement des eaux résiduaires urbaines : Etude comparative (Doctoral dissertation, Université kasdi merbah ourgla).
- [8] Mebarki, B., & Gomri, R. (2017). Etude des transferts de chaleur et de masse dans une machine frigorifique à adsorption solaire (Doctoral dissertation, Université des Freres Mentouri Constantine 1).
- [9] Gouarir, B. (2017). Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux.
- [10] Derroueche nee Touileb, F. (2007). Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales (Doctoral dissertation, Boumerdes, Université M'hamed Bougara).

- [12] **Slasli, M. A. (2002).** Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale (Doctoral dissertation, Université de Neuchâtel).
- [13] **Abbas, M., Harrache, Z., & Trari, M. (2019).** Removal of gentian violet in aqueous solution by activated carbon equilibrium, kinetics, and thermodynamic study. *Adsorption Science & Technology*, 37(7-8), 566-589.
- [14] **Montacer, H. (1999).** Contribution à l'étude du devenir de la terbuthylazine dans le sol et l'eau. Doctorat d'Etat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat.
- [15] **Aksas, H. (2013).** Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels (Doctoral dissertation, Université de Boumerdès-M'hamed Bougara).
- [16] **Amrouche, S., & arouri, T. (2013).** Adsorption des colorants textiles sur le minerai du phosphate noir de Kef Es Sennoun (Tébessa, Algérie).
- [17] **Schramke, J. A., Murphy, S. F., Doucette, W. J., & Hintze, W. D. (1999).** Prediction of aqueous diffusion coefficients for organic compounds at 25 C. *Chemosphere*, 38(10), 2381-2406.
- [18] **Chaouch, N. (2014).** Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées (Doctoral dissertation, Université Hadj Lakhdar Batna).
- [19] **Benkhannouche, N., & Ledjeri, A. (2013).** "Adsorption des métaux lourds sur le minerai de phosphate naturel de Kef Es Sennoun (Tébessa) et de l'apatite synthétique", (université Abderrahmane Mira-Bejaia).
- [20] **Sedira, N. (2013).** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes (Doctoral dissertation, University of Souk Ahras).
- [21] **Maibeche, T., Bezzi, A. N., & Hammar, A. (2020).** Adsorption de colorants et de métaux lourds par des bioadsorbants Etude bibliographique (Doctoral dissertation, Université Abderahmane MIRA de Bejaia).
- [22] **BOULKRAH, H. (2008).** Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. (Mémoire de Magister, université du 20 août 1955 SKIKDA).
- [23] **KHALLADI, A., DAMANE, F., & KHELIFT, O. (2020).** Elimination d'un polluant organique (Rouge Congo) par adsorption (Doctoral dissertation, université Ahmed Draia-ADRAR).
- [24] **BOUDIA, R. (2021).** Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et activé (Doctoral dissertation, Université djillali libes).
- [25] **HAMZAOU, M. (2012).** Etude comparative des modèles d'isothermes linéaires et non linéaires pour l'adsorption de colorants (Doctoral dissertation, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis).

- [26] **Naima, F., Mazouz, R., Hamel, A., Hattab, Z., & Guerfi, K. (2014).** Contribution à l'étude de l'immobilisation des ions plomb en solution aqueuse par l'adsorption sur le phosphate naturel. *Synthèse*, 20(2), 88-89.
- [27] **Knani, S. (2007).** Contribution à l'étude de la gustation des molécules sucrées à travers un processus d'adsorption. Modélisation par la physique statistique. (Thèse de Doctora, Université de reimes champagne ardenne).
- [28] **DALI YUCEF, L. (2020).** Purification et caractérisation de la palygorskite Algérienne et ses applications (Doctoral dissertation, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella).
- [29] **Bouziane, N. (2007).** Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre (diplôme de magister en chimie, Université des Freres Mentouri Constantine 1).
- [30] **Mouton-Chazel, V. (1994).** Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarisation (Doctoral dissertation, Montpellier 2).
- [31] **Martin, G. A. (1981).** Détermination des tailles de particules métalliques et de leur distribution en catalyse hétérogène. *Revue de Physique Appliquée*, 16(5), 181-191.
- [33] **Safer, A. (2018).** Introduction à la chimie des surfaces.(coure et applications, université des sciences et de la technologie à Oran).
- [35] **Tanaydin, M. K., & Goksu, A. (2021).** Optimization of the adsorption of methyl green dye on almond shells using central composite design. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 227, 425-439.
- [36] **Hamdoudi, N. E. H., & Smaili, F. (2017).** Etude expérimentale de l'élimination du bleu de méthylène de l'eau par adsorption sur des déchets naturels (déchets de palmiers dattier).
- [37] **Lin, J. Q., Yang, S. E., Duan, J. M., Wu, J. J., Jin, L. Y., Lin, J. M., & Deng, Q. L. (2016).** The adsorption mechanism of modified activated carbon on phenol. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 67, p. 03040). EDP Sciences.
- [38] **Shojaeipoor, F., Masoumi, B., Banakar, M. H., & Rastegar, J. (2017).** Aminopropyl-containing ionic liquid based organosilica as a novel and efficient adsorbent for removal of crystal violet from wastewaters. *Chinese journal of chemical engineering*, 25(9), 1294-1302.
- [39] **Goel, A. (2006).** Surface chemistry. Discovery Publishing House.
- [40] **Angm, D., & Ilci, A. (2021).** Adsorption of metribuzin from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive-waste cake.
- [41] **Vallerand, R. (2010).** Adsorption d'acide poly galacturonique et d'acide abiétique sur des silices modifiées, de l'alumine et des résines échangeuses d'ions (Doctoral dissertation, Université du Québec à Trois-Rivières).

- [42] Venkatesh, R., Amudha, T., Sivaraj, R., Chandramohan, M., & Jambulingam, M. (2010). Kinetics and equilibrium studies of adsorption of Direct Red-28 onto Punica granatum carbon. *Int J Eng Sci Technol*, 2(6), 2040-2050.
- [43] Ho, Y. S., McKay, G., Wase, D. A. J., & Forster, C. F. (2000). Study of the sorption of divalent metal ions on to peat. *Adsorption science & technology*, 18(7), 639-650.
- [44] Bullen, J. C., Saleesongsom, S., Gallagher, K., & Weiss, D. J. (2021). A revised pseudo-second-order kinetic model for adsorption, sensitive to changes in adsorbate and adsorbent concentrations. *Langmuir*, 37(10), 3189-3201.
- [45] Ghasemi, N., Tamri, P., Khademi, A., Nezhad, N. S., & Alwi, S. R. W. (2013). Linearized equations of pseudo second-order kinetic for the adsorption of Pb (II) on pistacia atlantica shells. *Ieri Procedia*, 5, 232-237.
- [46] Lv, N., Wang, X., Peng, S., Zhang, H., & Luo, L. (2018). Study of the kinetics and equilibrium of the adsorption of oils onto hydrophobic jute fiber modified via the sol-gel method. *International journal of environmental research and public health*, 15(5), 969.
- [47] Zeghache, H., & Hafsi, S. (2020). Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux charbon actif (Doctoral dissertation, Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi).
- [48] Bouras, O. (2003). Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation (Doctoral dissertation, Limoges).
- [49] Koller, E. (2010). Génie chimique (p. 399). Dunod.

الفصل الثالث

المآزات و المواد اللجنوسيللوزية

(جدوع النخيل)

مقدمة

تؤدي مختلف الأنشطة الحضرية والزراعية والصناعية إلى إطلاق ملوثات مختلفة في البيئة المائية مثل المعادن الثقيلة والمواد العضوية السامة [1]. لذلك يعد الإمتزاز من أهم التقنيات المستعملة لمعالجة هذا النوع من التلوث لكفاءته العالية وبساطة تطبيقه مقارنة مع الطرق الأخرى فضلا عن كلفته الاقتصادية أقل. وقد اتجه العديد من الباحثين حديثا إلى تطوير مواد مازة جديدة بالاستعانة ببعض المواد ذات المنشأ الطبيعي [2] كالمواد اللجنوسيلولوزية ذات الأصل النباتي [1]. وفي هذا الإطار يخصص هذا الفصل لإعطاء فكرة مفصلة عن مختلف المواد المازة المستعملة خصوصا المواد اللجنوسيلولوزية.

III-1 المآزات (Adsorbants)

III-1-1 تعريف المادة المازة

المواد المازة عبارة عن مواد صلبة صغيرة يسهل اختراقها ذات سطح كبير ذات أسطح كبيرة لكل وحدة كتلة (من $100 \text{ m}^2/\text{g}$ وحتى $1000 \text{ m}^2/\text{g}$) من أجل تحقيق أقصى قدر من الإمتزاز. المواد المازة المستخدمة في الممارسة العملية إما ذات طبيعة عضوية (نباتية أو حيوانية)، أو ذات طبيعة معدنية؛ يتم استخدامها كما هي أو بعد علاج تنشيط يهدف إلى زيادة المسامية [3].

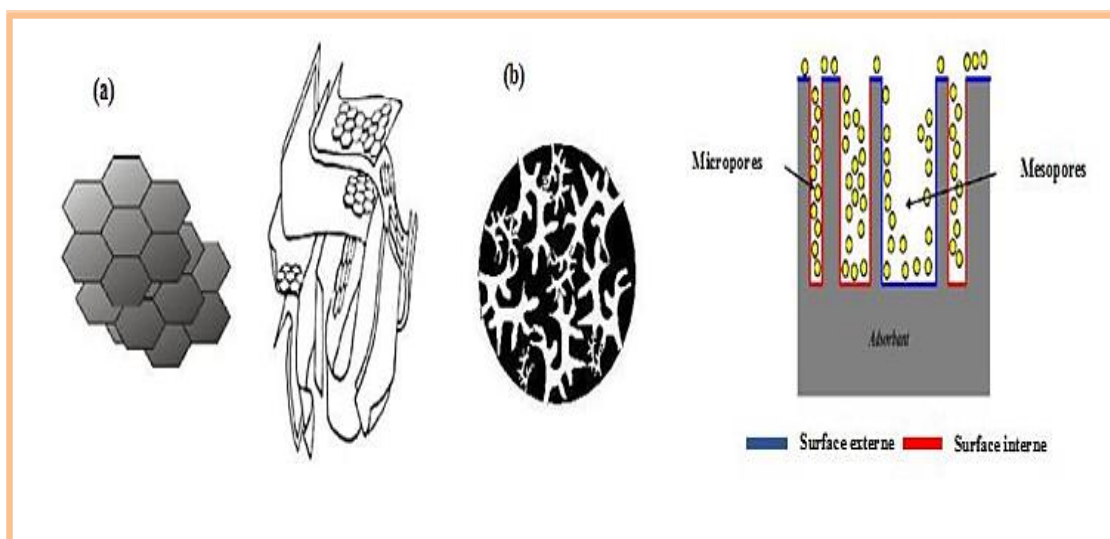
III-1-2 معايير اختيار المواد المازة

وجد أن المادة المازة المستخدمة تتمتع بالصفات التالية: انتقائية و قدرة إمتزاز عالية خصوصا من أجل المواد منخفضة التركيز، إمكانية تجديدها بسهولة واستخدامها مرة أخرى و تكلفة منخفضة [4].

III-1-3 أنواع المواد المازة

III-1-3-1 الكربون المنشط (Activated carbon)

الكربون المنشط هو عبارة عن مواد كربونية ذات بنية مسامية تعطي مساحة احتكاك داخلية كبيرة وهذه المواد قادرة على إمتزاز مركبات عديدة على سطحها الداخلي [5].



شكل (1-III): (a) البنية المجهرية للكاربون المنشط [6]، (b) حبيبات الكربون المنشط [7].

III-1-3-2) الزيوليت (Zeolites)

الزيوليتات هي عبارة عن ألومينوسيليكات (*Aluminosilicates*) متبلورة، يتكون هيكل خليتها من تجميع رباعي السطوح من أكاسيد السيليكون (*Silicon oxides*) والألومينيوم (*Aluminium*). تحتوي البنية البلورية للزيوليتات على تجايف بحجم معين حسب حجم أبعاد الجزيئات [8].

III-1-3-3) هلام السيليكا (*Silica Gel*)

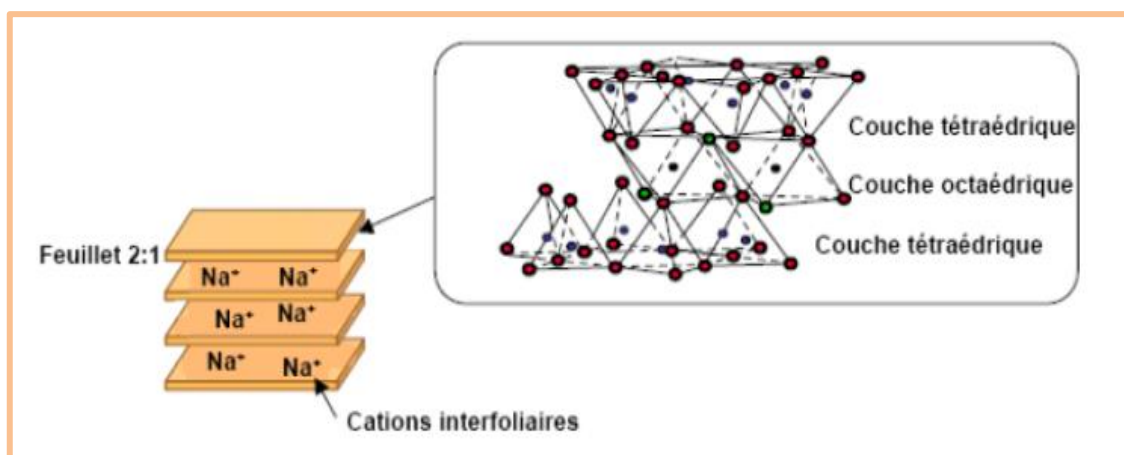
هلام السيليكا له شكل غير متبلو من SiO_2 الخامل كيميائياً، غير سام، قطبي ومستقر الأبعاد. يمكن الحصول عليها عن طريق ترسيب السيليكا بواسطة تفاعل محلول سيليكات الصوديوم مع حمض معدني. يكون سطح هلام السيليكا قطبياً بواسطة مجموعات الهيدروكسيل ولهذا المواد الهلامية تمتص بشكل تفضيلي الجزيئات القطبية مثل الماء والكحول [9].

III-1-3-4) الألومينات المنشطة (*Activated Alumina*)

يتم الحصول على الألومينات المنشطة بالتحلل الحراري لثلاثي هيدروكسيد الألومينيوم $Al(OH)_3$ مما يؤدي إلى منتج ذو تركيبة تقريبية Al_2O_3 ، $0.5 H_2O$ ، لها بنية مسامية ناتجة عن رحيل جزيئات الماء، سطح المسام مغطى بمجموعات $Al-OH$ ويتم الإمتزاز بشكل تفضيلي عن طريق الرابطة الهيدروجينية. الألومينات المنشطة هي مواد مازة غير متبلورة، قطبية معتدلة ومحبة للماء [10].

III-1-3 (Clays) الأتيان

الطين أو الصلصال هو مادة في معظم أنواع التربة تستخدم في صناعة السيراميك والطوب، يصفه الجيولوجيون بأنه ذرات صغيرة جدا من التربة حجم قطرها أقل من أربعة ميكرو مترات. كلمة الطين تعني أيضا مادة من الأرض مكونة من أنواع معينة من معادن السيليكات التي تكسرت بعوامل التعرية يقل حجمها عن $1/256\text{mm}$ [11]. ويمكن استخدام الطين كمادة مازة في الطور المائي لإزالة المواد العضوية والمعادن الثقيلة في مياه الصرف الصناعية [12].



شكل (III-2): رسم توضيحي لهيكل الطين.

III-1-4 الخصائص الفيزيائية للمآزات

يوضح الجدول (III-1) أهم الخصائص الفيزيائية لبعض المآزات:

جدول (III-1): الخصائص الفيزيائية الرئيسية للمآزات [13].

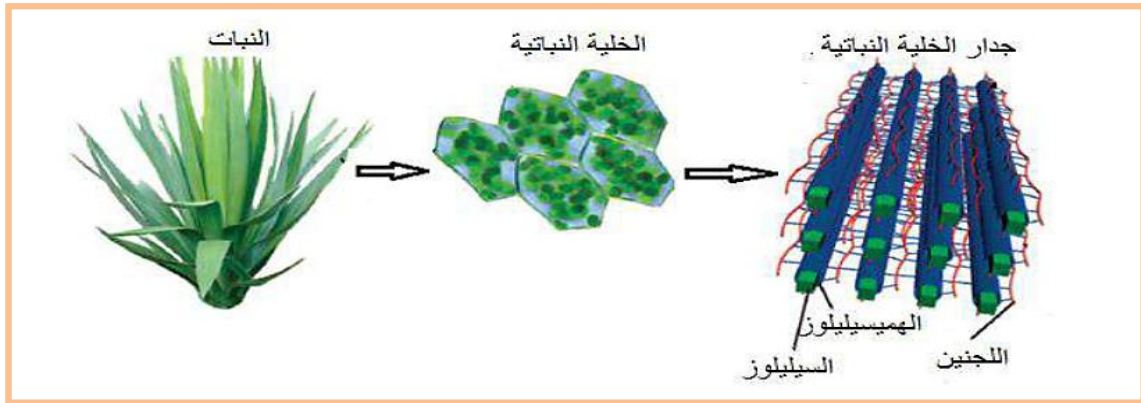
المآزات	مساحة السطح الخاصة ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	حجم المسام (nm)	المسامية الداخلية	الكتلة الحجمية الظاهرة ($\text{Kg}.\text{m}^{-3}$)
الكربون المنشط	400-2000	1.0-4.0	0.4-0.8	300 - 600
الزيوليت	500-800	0.3-0.8	0.3-0.4	600 - 750
هلام السيليكا	600-800	1.0-6.0	0.4-0.5	700 à 800
الألومنيات المنشطة	200-400	1.0-6.0	0.3- 0.6	800 - 950
المآزات القائمة على البوليمر	100-700	4.0-20	0.4- 0.6	400 - 700

III-2) المواد اللجنوسيلولوزية (Lignocellulosic materials)

غالبًا ما يكون الإمتزاز بواسطة المآزات الصناعية فعالاً ولكن له العديد من العيوب المتعلقة بتكاليف التجديد والإنتاج. هذا هو السبب في أن المهندسين والمنتجين يوجهون أبحاثهم وتطبيقاتهم نحو مواد جديدة من الطبيعة من أجل تلبية متطلبات التكلفة والتنمية المستدامة. تشمل هذه المواد الجديدة نفايات الزراعة [14].

III-2-1) لمحة عن المواد اللجنوسيلولوزية

المادة اللجنوسيلولوزية أو الكتلة الحيوية النباتية، هي أي مادة عضوية متوفرة على أساس متجدد والتي تشمل محاصيل الطاقة والمخلفات الزراعية والنباتات المائية والأخشاب ومخلفات الأخشاب بالإضافة إلى النفايات الأخرى. تتكون المواد اللجنوسيلولوزية بشكل أساسي من السليلوز، والهيميسليلوز واللجنين. يقدر الإنتاج السنوي العالمي للكتلة الحيوية لجنوسيلولوز بما يقرب من 10-50 مليار طن جاف [15].



شكل (III-3): بنية المواد اللجنوسيلولوزية.

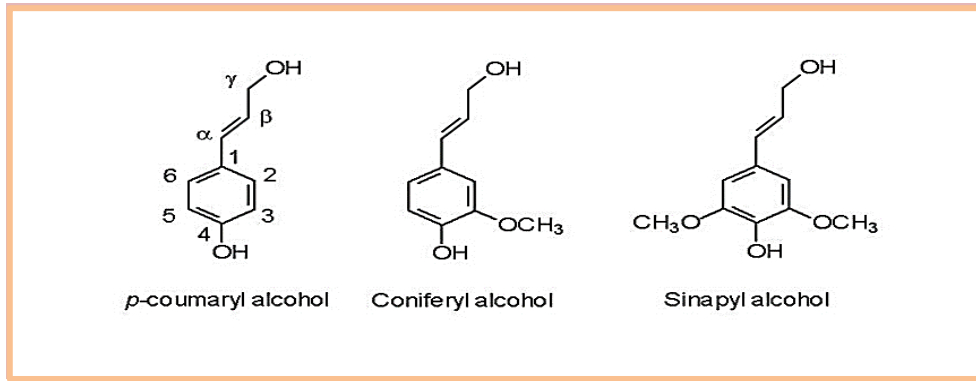
III-2-2) التركيب الكيميائي للمواد اللجنوسيلولوزية

بالإضافة إلى المكونات الثلاثة الرئيسية: السليلوز، الهيميسليلوز واللجنين، تحتوي المواد اللجنوسيلولوزية أيضاً على كميات صغيرة من البكتين، والبروتينات، والمواد المستخلصة (المواد غير الهيكلية القابلة للذوبان مثل السكريات غير الهيكلية، والنيتروجين، والكلوروفيل، والشموع) والرماد. ومع ذلك، ليس لديهم تأثير كبير في تكوين البنية اللجنوسيلولوزية [16]. قد تختلف نسبة كل من هذه المكونات من نوع نباتي إلى آخر أيضاً، تختلف نسب المكونات المختلفة داخل نبات واحد باختلاف العمر ومنطقة النمو والظروف الأخرى. يعتمد التركيب الكيميائي للمواد اللجنوسيلولوزية

بشكل كبير على مصدرها عادةً ما تتكون من 50-38% سليوز، 23-32% هيميسيليلوز و 15-25% لجنين [17].

III-2-2-1) اللجنين (Lignin)

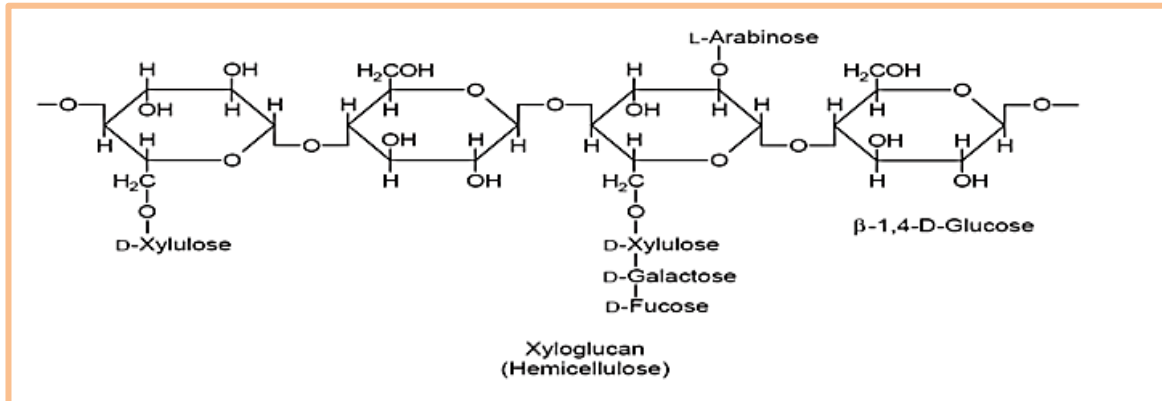
اللجنين مركب كيميائي معقد والبوليمر العطري الوحيد الموجود في الخشب، يتركز بشكل رئيسي في منطقة الصفيحة الوسطى. كمية اللجنين في الخشب العادي تتراوح من 20% إلى 35% اعتمادًا على أنواع الخشب المختلفة [18].



شكل (III-4): التركيب الكيميائي للوحدات الأساسية للجنين

III-2-2-2) الهيميسيليلوز (Hemicellulose)

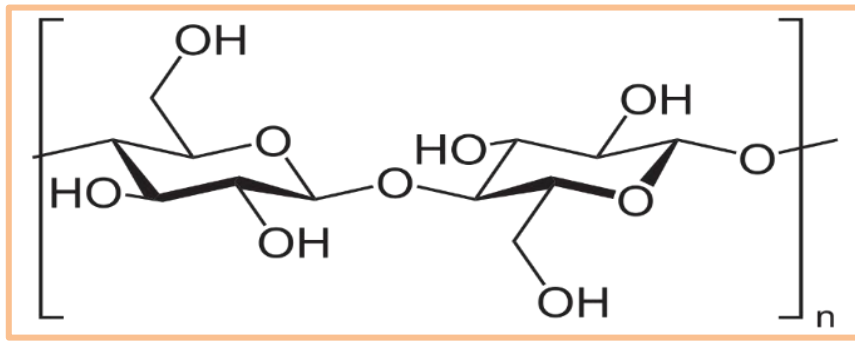
الهيميسيليلوز عبارة عن عديدات السكاريد غير المتجانسة. يختلف تركيب الهيميسيليلوز من الخشب اللين والخشب الصلب، ويلعب دورًا مهمًا في قدرة الألياف على الترابط، أي القدرة على تكوين روابط بين الألياف إن له هيكل غير متبلور. يتم تحلله بسهولة عن طريق حمض أو قاعدة مخففة [18].



شكل (III-5): البنية الكيميائية للهيميسيليلوز.

III-2-2-3) السيليلوز (Cellulose)

السيليلوز هو المكون الرئيسي لكاربوهيدرات الخشب (*wood carbohydrates*). وهو عديد السكريد يتكون من وحدات الجلوكوز (*glucose*). يكون جزيء السيليلوز خطيًا ويشكل بسهولة روابط هيدروجينية مع الجزيئات المجاورة. يعتبر السيليلوز من أكثر المركبات الكيميائية وفرة على وجه الأرض وأكثرها رواجًا حيث تشكل قرابة 33% من بنية النباتات و90% من بنية القطن و45% في الخشب ويشكل المادة الخام الأساسية في كثير من الصناعات المختلفة مثل صناعة الورق والمنسوجات القطنية والألياف الصناعية [19].



شكل (III-6): تركيب البنائي للسيليلوز.

III-2-3) استخدام المواد اللجنوسيلولوزية في معالجة المياه الملوثة

تستخدم تقنية الإمتزاز مواد مازة مصنعة او طبيعية قد تكون مكلفة أحيانا، لهذا أصبح البحث عن مواد مازة قليلة التكلفة وتطويرها محط اهتمام كثير من الباحثين في السنوات الأخيرة وبذلهم لمحاولات كثيرة في إمكانية استخدام المواد اللجنوسيلولوزية في هذا المجال كونها مواد اقتصادية وصديقة للبيئة [20]. وطبقت المواد اللجنوسيلولوزية في حالتها الطبيعية كماد مازة او كماد أولية لإنتاج الفحم المنشط كما تم تطويرها عن طريق المعالجة الكيميائية لتحسين قدرتها الإمتزازية من هذه المواد نجد أوراق شجرة الصنوبر [21]، قصب السكر [22]، قشور السندي (*Pomelo*) [23]، بقايا الكانولا (*Canola*) [24]، مخلفات الأناناس [25]، شعيرات الذرة (*maize silk*) [26]، قشور الموز [27]، ألياف الجبلج (*Kenaf*) [28]، نوى زيتون [29]، قشور جوز الهند [30]، قشور البطيخ الأحمر [31]، نوى التمر [32]، جذوع نخيل التمر [33]، قشور الحمص [34]، قشور المانجو [35].

III-4-2) جذوع نخيل التمر

III-4-2-1) التصنيف العلمي لنخيل التمر

يدعى نخيل التمر (*Phoenix dactylifera*) من طرف (linné) عام 1753 وينتمي لعائلة النخيليات. يعرف هذا النوع النباتي بأنه من احاديات الفلقة وشجرة مضاعفة في التركيب الوراثية ($2n=36$ chromosomes). النخيليات تشكل اليوم عائلة وحيدة (*arécacées*) التي تجمع على الأقل 2800 نوعا موزعة على 226 جنس أصل اسم الجنس (*phoenix*) يوناني بافترض ان الفينيقيين هم من نشروا هذه النبتة لذا يطلق عليها شجرة الفينيقيين وأصل كلمة *dactylifera* يوناني (*dactylos*) تعني الاصبع نظرا لشكل الثمار و(*fero*) تعني حامل الثمار [36]. والتصنيف النباتي لنخيل التمر كالآتي:

جدول (III-2): التصنيف النباتي لنخيل التمر (*Phoenix dactylifera L*) [37].

النوع	الجنس	تحت فصيلة	الفصيلة	القبيلة	الترتيب	المجموعة	المملكة
<i>Phoenix dactylifera L</i>	phoenix	Coryphoideae	Palmaceae	Phoeniceae	Palmea	Spadiciflora	Plantae

III-4-2-2) الوصف المورفولوجي لجذوع نخيل التمر

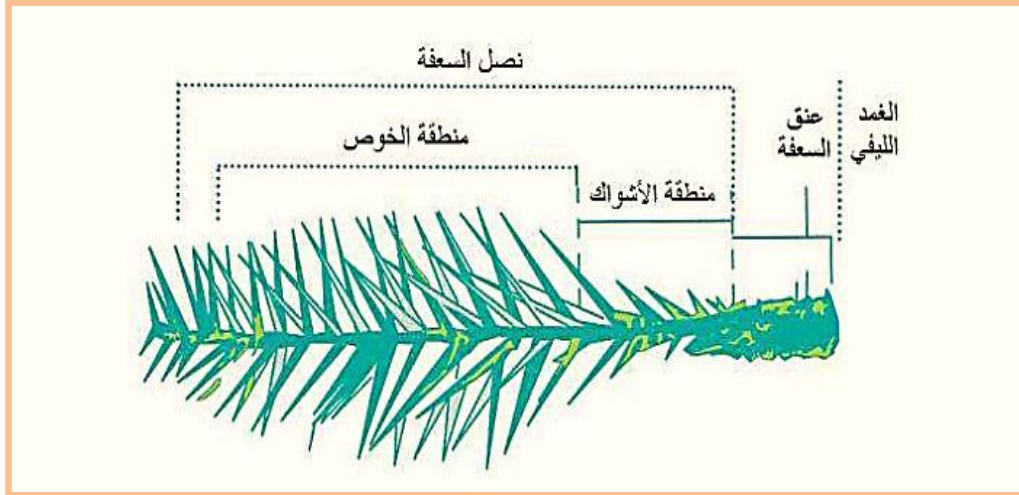
• الجذع:

يمتاز نخيل التمر بعدم تفرعه حيث يكون أسطواناني الشكل ذو لون بني ومتخشب. ارتفاعه وسرعة نموه بتغيرات حسب الصنف طول وارتفاع الجذع يمكن ان يصل الى 20 متر، لا يزيد عرضا فيحافظ على قطر واحد طيلة حياة شجرة نخيل التمر. يغطي الجذع بقواعد الأوراق (السعف) المسماة حاليا (بالكرناف) ويكون النشاط النباتي غير محدود خلال حياة النبات [36].

• السعف:

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

على جذع النخلة يأخذ ثلاثة اتجاهات حسب انحدار الخطوط المعينة ويلاحظ أن اتجاهات ترتيب السعف تختلف باختلاف الصنف. تتكون السعفة الواحدة من الأجزاء التالية كما هي موضحة في الشكل التالي [37]:



شكل (III-7): رسم توضيحي للسعفة وأجزائه.

المراجع العربية:

[2] الزهراء إسماعيل حسن، (2017)، التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظهارة الامتزاز. بحث مقدم الى مجلس كلية العلوم، قسم الكيمياء العراق.

[11] الموسوعة العلمية المعرفة <https://www.marefa.org> في 2022/05/30

[36] ب. بن عمر، (2016). انتخاب أشجار النخيل المذكورة بمحطة الضاوية (واد سوف، الجزائر) دراسة ميدانية ومخبرية. رسالة لنيل شهادة دكتوراه الطور الثالث. جامعة باجي مختار – عنابة.

[37] حسام حسن علي غالب، (2003). التصنيف النباتي والوصف المورفولوجي والتركيب التشريحي لنخلة التمر (L, dactylifera Phoenix)، دائرة بلدية أبو ظبي وتخطيط المدن، إدارة الإرشاد والتسويق الزراعي والثروة الحيوانية.

المراجع الأجنبية:

[1] Hokkanen, S., A. Bhatnagar, and M. Sillanpää, (2016) . A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. Water research. 91 : p. 156173.

[3] M. CHENINE, (2012). Préparation ET caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de café par voie chimique (effet de taux d'adjuvant), Mémoire master, Université Kasdi MERBAH OUARGLA,

[4] YAHIAOUI, Nouara. (2012). " Étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. " Thèse de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, p. 35, 37, 38, 45.

[5] ZIATI, M. (2012). Adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) surcharbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement.

[6] Bansal, R. C., Donnet, J. B., & Stoeckli, F. (1988). Active Carbon, Marcel Decker. Inc., New York, 482.

[7] Slasli, M. A. (2002). Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale (Doctoral dissertation, Université de Neuchâtel).

[8] SEKIRIFA, M. L. (2013). Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux (Doctoral dissertation, Université de Annaba-Badji Mokhtar).

[9] Coulson, J. M., & Richardson, J. F. (1979). Chemical Engineering: Chemical reactor design, biochemical reaction engineering including computational techniques and control (Vol. 3). Macmillan.

[10] Daheb, Z., & Yaddadene, M. (2012). Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur une argile locale (Doctoral dissertation, UMMTO).

[12] Nouacer, S. (2015). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat).

- [13] **L.M. SUN, F. MEUNIER. (2003).** Adsorption Aspects théoriques, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés J 2 730 pp 3.
- [14] **Rodriguez-Reinoso, F., Santana, P., Palazon, E. R., Diez, M. A., & Marsh, H. (1998).** Delayed coking: industrial and laboratory aspects. Carbon, 36(1-2), 105-116.
- [15] **Maity, S. K. (2015).** Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 43, 1427-1445.
- [16] **Anand, B., Sudha, S., Keshaw, A., & Harit, J. (2013).** Value added products from agrowaste. Recent Research in Science and Technology, 5(2).
- [17] **Pérez, J., Munoz-Dorado, J., De la Rubia, T. D. L. R., & Martinez, J. (2002).** Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. International microbiology, 5(2), 53-63.
- [18] **Jingjing, L. (2011).** Isolation of lignin from wood. Saimaa University of Applied Sciences, Imatra.
- [19] **Mohammed, A. H. (2016).** Studying the Improvement of the Solubility of Cellulosic Fibers. Journal of Engineering, 22(7), 21-37.
- [20] **Abdolali, A., Guo, W. S., Ngo, H. H., Chen, S. S., Nguyen, N. C., & Tung, K. L. (2014).** Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review. Bioresource technology, 160, 57-66.
- [21] **Yagub, M. T., Sen, T. K., & Ang, H. M. (2012).** Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves. Water, Air, & Soil Pollution, 223(8), 5267-5282.
- [22] **Zhang, Z., O'Hara, I. M., Kent, G. A., & Doherty, W. O. (2013).** Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. Industrial Crops and Products, 42, 41-49.
- [23] **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.
- [24] **Balarak, D., Jaafari, J., Hassani, G., Mahdavi, Y., Tyagi, I., Agarwal, S., & Gupta, V.K. (2015).** The use of low-cost adsorbent (Canola residues) for the adsorption of methylene blue from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. Colloids and Interface Science Communications, 7, 16-19.
- [25] **Chan, S. L., Tan, Y. P., Abdullah, A. H., & Ong, S. T. (2016).** Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a new potential biosorbent for the removal of Basic Blue 3 and Congo red dyes: Pineapple (*Ananas comosus*) plant stem. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 61, 306-315.
- [26] **Miraboutalebi, S. M., Nikouzad, S. K., Peydayesh, M., Allahgholi, N., Vafajoo, L., & McKay, G. (2017).** Methylene blue adsorption via maize silk powder: kinetic,

equilibrium, thermodynamic studies and residual error analysis. *Process Safety and Environmental Protection*, 106, 191-202.

[27] **Munagapati, V. S., Yarramuthi, V., Kim, Y., Lee, K. M., & Kim, D. S. (2018).** Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as an adsorbent. *Ecotoxicology and environmental safety*, 148, 601-607.

[28] **Shamsuddin, M. S., Yusoff, N. R. N., & Sulaiman, M. A. (2016).** Synthesis and characterization of activated carbon produced from kenaf core fiber using H₃PO₄ activation. *Procedia Chemistry*, 19, 558-565.

[29] **Yakout, S. M., & El-Deen, G. S. (2016).** Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S1155-S1162.

[30] **Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N., & Alkaim, A. F. (2017).** Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian journal of chemistry*, 10, S3381-S3393.

[31] **Üner, O., Geçgel, Ü. & Bayrak, Y. (2016).** Adsorption of methylene blue by an efficient activated carbon prepared from *Citrullus lanatus* rind: kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism analysis. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(7), 247.

[32] **Abbas, A. F., & Ahmed, M. J. (2016).** Mesoporous activated carbon from date stones (*Phoenix dactylifera* L.) by one-step microwave assisted K₂CO₃ pyrolysis. *Journal of Water Process Engineering*, 9, 201-207.

[33] **Alshabanat, M., Alsenani, G., & Almufarij, R. (2013).** Removal of crystal violet dye from aqueous solutions onto date palm fiber by adsorption technique. *Journal of Chemistry*.

[34] **Özsin, G., Kılıç, M., Apaydın-Varol, E., & Pütün, A. E. (2019).** Chemically activated carbon production from agricultural waste of chickpea and its application for heavy metal adsorption: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Applied Water Science*, 9(3), 56.

[35] **Jawad, A. H., Mamat, N. F. H., Abdullah, M. F., & Ismail, K. (2017).** Adsorption of methylene blue onto acid-treated mango peels: kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Desal Wat Treat*, 59, 210-219.

الفصل الرابع

الطرق والوسائل

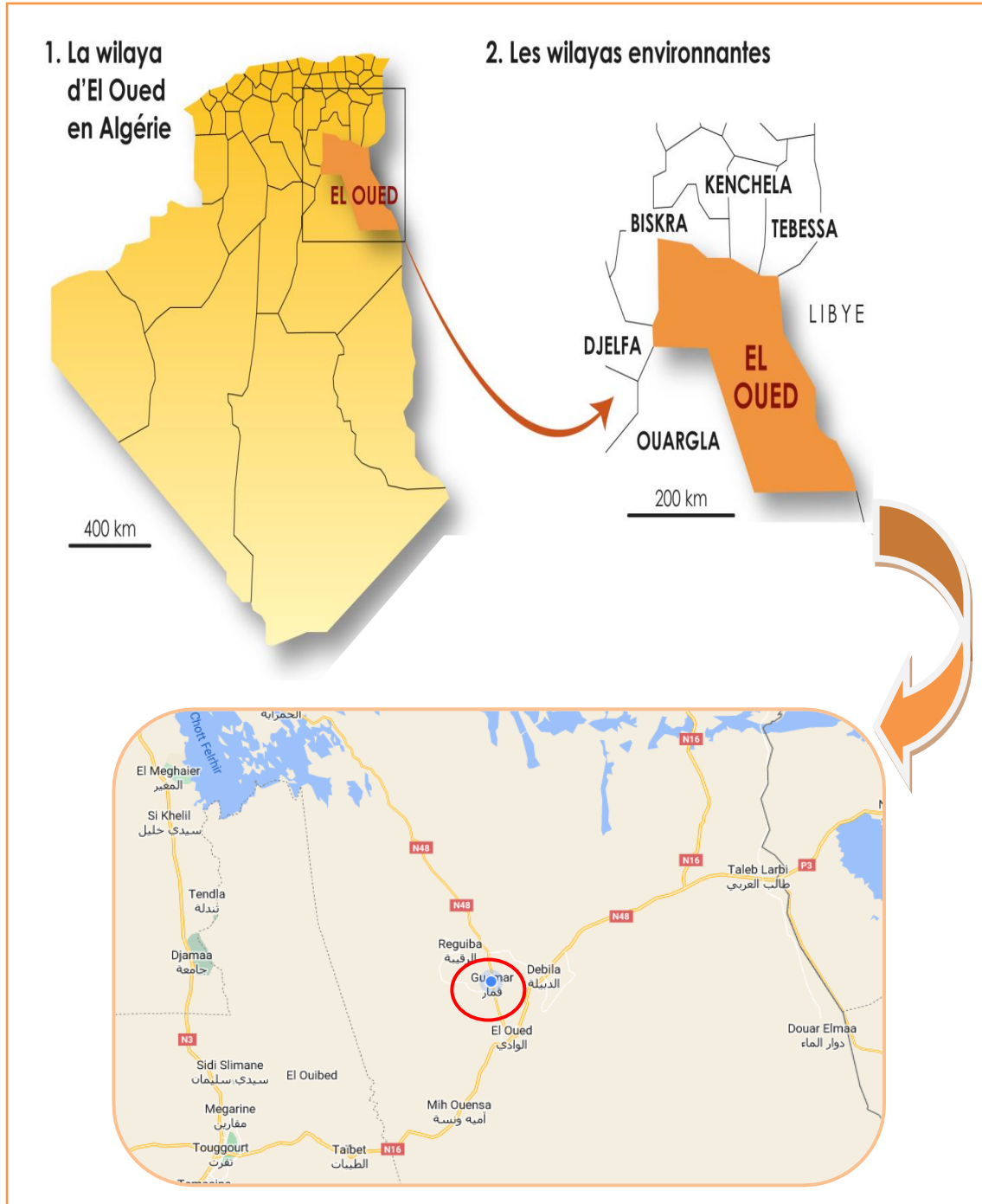
مقدمة

هذا الفصل يهتم بعرض جميع الطرق والبروتوكولات المتبعة لإنجاز هذا العمل، وكذلك الأجهزة والوسائل اللازمة لتحقيقه. حيث نهتم في البداية بكيفية تهيئة جذوع النخيل (PT) وتحديد بعض خصائصها الفيزيوكيميائية، لاستعمالها كمادة مازة من أجل إزالة بعض الأصباغ العضوية من المحاليل المائية. ثم يتطرق هذا الفصل إلى كيفية تحضير محاليل الأصباغ المدروسة وكيفية تحليلها بواسطة تقنية المطيافية، فقد فتم اختيار صبغة البلورة البنفسجية (CV) ذات الطبيعة الكاتيونية وصبغة الميثيل البرتقالي (MO) ذات الطبيعة الأنيونية كمواد ممتزة للمقارنة بينهما في عملية الإمتزاز.

في هذا الفصل يتم كذلك شرح طريقة تحقيق تجارب الإمتزاز وأهم الوسائل المستعملة في ذلك. في النهاية سيتم عرض الطرق العملية لدراسة تأثير أهم العوامل الفيزيوكيميائية المؤثرة على عملية الإمتزاز (كتلة المادة المازة، زمن التلامس، التركيز الابتدائي، درجة الحموضة، درجة الحرارة والقوة الأيونية).

(1-IV) تحضير المادة المازة (PT)**(1-1-IV) موقع أخذ عينة المادة المازة**

تم أخذ جذوع النخيل المستعملة في هذه التجربة من منطقة قمار بولاية وادي سوف، حيث تقع هذه المنطقة في الجنوب الشرقي الجزائري (شكل (1-IV)). تتميز هذه المنطقة بكونها منطقة صحراوية تنشط فيها زراعة نخيل التمر، مما ينتج عنه مخلفات كثيرة لهذا النشاط الزراعي بما فيها جذوع النخيل ونوى التمر المَحْوَل وغيرهم. ولهذا كان الهدف الأساسي لهذا العمل هو استغلال إحدى هاتاه المخلفات ألا وهي الجذوع الجافة في عملية معالجة محاليل مائية ملوثة بالأصباغ العضوية.



شكل (1-IV): موقع أخذ عينة جذوع النخيل (PT) [1، 2].

2-1-IV تحضير مسحوق جذوع النخيل (PT)

من أجل تحضير مسحوق PT انطلاقاً من الجذوع الكبيرة الجافة (شكل (2-IV)) ، و حتى تصبح جاهزة لاستعمالها في تجارب الإمتزاز تم المرور بثلاثة مراحل رئيسية وهي :



شكل (2-IV): جذوع النخيل.

1-2-1-IV التقطيع و الغسيل

بعد إزالة السعف و الأشواك ثم غسل الجذوع بالماء المقطر لإزالة الغبار و الأتربة العالقة فيها ، ثم تمت عملية تقطيعها إلى قطع صغيرة (شكل (3-IV)) ذات طول بين 1.5 إلى 2 cm لتسهيل عملية طحنها. بعد ذلك تم غسل العينة عدة مرات بالماء المقطر حتى الحصول على ماء صافي اللون.



شكل (3-IV): جذوع النخيل بعد التقطيع.

2-2-1-IV التجفيف

بعد عملية التقطيع و الغسيل تجفف القطع لمدة 24 h في جهاز التجفيف عند درجة حرارة 80°C.

3-2-1-IV الطحن

تم تقطيع العينة إلى قطع أصغر، ثم طحنها بجهاز الطحن (Mill)، وغربلتها بغربال ذو مسامات قطرها 0.5 mm.



شكل (4-IV): مسحوق جذوع النخيل جاهز لتجارب الإمتزاز.

2-IV) تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية للمادة المازة

قبل استعمال أي مادة مازة في تجارب الإمتزاز من المهم جدا التعرف أولاً على أهم خصائصها الفيزيائية والكيميائية، ولذلك قد تمت في مرحلة أولى من هذا العمل دراسة وتحديد بعض الخصائص لمسحوق PT المستعمل كمادة مازة. ومن أجل هاته الدراسة تم استعمال الأجهزة والأدوات التالية:

■ الأجهزة والمواد المستعملة

- بيشر سعته 100ml.
- جهاز الترشيح تحت الفراغ.
- جهاز قياس درجة الحموضة (pH mètre).
- مخلاط مغناطيسي.
- مخبار مدرج.
- ميزان حساس.
- جهاز التجفيف.
- جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR).
- جهاز حيود الأشعة السينية (XRD).
- المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) المزود بتقنية (EDS).
- مسحوق جذوع النخيل.
- ماء مقطر.

1-2-IV) درجة الحموضة (pH)

من أجل قياس pH مسحوق PT تم أخذ 5g من هذا الأخير ووضعت في 50ml من الماء المقطر تحت التحريك لمدة 24 ساعة. بعد ذلك تم ترشيح العينة وقياس قيمة الـ pH بواسطة جهاز قياس درجة الحموضة (pH mètre) [3].



شكل (6-IV): الرج لمدة 24 ساعة.

شكل (5-IV): عملية ترشيح العينة.

2-2-IV) الكتلة الحجمية الظاهرية

وهو مقدار يرمز له بالرمز (ρ) ويعبر عن الحجم $V(\text{cm}^3)$ الذي تشغله كتلة $m(\text{g})$ من المادة المازة. يعبر عنه بوحدة (g/cm^3) ، ويحسب بالمعادلة التالية :

$$\rho = \frac{m}{V} \dots \dots \dots (1 - IV)$$

لقياس ρ لمسحوق PT تم وضع كتلة m بالـ g من هذا الأخير في مخبار مدرج فيه كمية من الماء المقطر ثم يُقرأ الحجم الذي تشغله المادة و ليكن $V(\text{ml})$ ، و في النهاية يتم حساب قيمة الكتلة الحجمية الظاهرية وفق المعادلة السابقة.

3-2-IV) نسبة الرطوبة [4]

لقياس نسبة الرطوبة يجب التأكد من تجفيف المادة بشكل جيد. ولهذا الغرض تم وضع كتلة $m_1=1\text{g}$ من المادة المازة في جهاز التجفيف لحوالي 60min عند درجة حرارة 105°C ثم تترك حتى تبرد والقيام بوزنها. تكرر العملية عدة مرات حتى ثبات الكتلة m_2 . ويتم حساب نسبة الرطوبة وفق المعادلة التالية :

$$H (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} . 100 \dots \dots \dots (2 - IV)$$



شكل (IV-7): جهاز التجفيف.

IV-2-4) التحليل الطيفي بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)

طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) هو تحليل سريع وبسيط، يعطي معلومات عن المجموعات الوظيفية الرئيسية و نوعية الروابط الكيميائية الموجودة في المادة المدروسة اعتماداً على الاهتزازات المميزة للروابط والوظائف المتواجدة بهاته المادة ، وكذلك معرفة أهم العناصر الكيميائية المكونة لها [5].

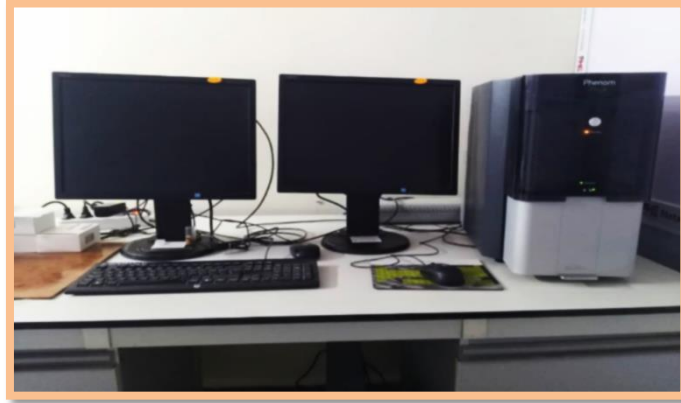


شكل (IV-8): جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR).

IV-2-5) التحليل المورفولوجي بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) المزود بتقنية التحليل الطيفي للتشتت الطاقوي (EDS)

تسمح تقنية المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) عموماً بتحديد حالة الشكل الفيزيائي و طبيعة سطح المادة ، وتتوفر هذه المعلومات في شكل صورة ضوئية ناتجة عن تفاعل حزمة الإلكترونات مع حجم مجهري للعينة المدروسة. كما أن تقنية التحليل الطيفي للتشتت الطاقوي (EDS) تسمح كذلك في الغالب بالتحليل النوعي للمواد أي تحديد طبيعتها الكيميائية، ولكنها قادرة كذلك على تقديم نتائج شبه كمية أيضاً على شكل نسب مئوية للمكونات الكيميائية العنصرية للمادة المدروسة [6].

وتقنية الـ SEM المستعملة في هذا العمل مجهزة بنظام EDS حيث تسمح في نفس الوقت بالتحليل الكيميائي للميزات التي يتم ملاحظتها في التحليل المورفولوجي للمادة المازة المدروسة.



شكل (IV-9): جهاز المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) المزود بنظام EDS.

IV-2-6) التحليل بواسطة تقنية حيود الأشعة السينية (XRD)

حيود الأشعة السينية (XRD) هي تقنية تسمح بإعطاء معلومات على البنية البلورية، التركيب الكيميائي العنصري والخصائص الفيزيائية للعينة المدروسة حيث أن مبدأ التحليل في هذا التقنية يرتكز على إسقاط الأشعة السينية (X) على العينة ومتابعة زاوية السقوط والتبعثر. كما أن هاته التقنية تمكّن كذلك من تحديد القد الحبيبي (D) لحبيبات المادة، حيث أن D يُحسب بمعادلة (Debye-Scherrer) التالية [7، 8]:

$$D(nm) = \frac{k \lambda}{\beta \cos(\vartheta)} \dots \dots \dots (3 - IV)$$

حيث : k : معامل الشكل البلوري (0.9).

λ : الطول الموجي للأشعة السينية (0.1546 nm).

β : العرض الكلي لنصف الحد الأقصى (FWHM) بـ (Rad).

θ : زاوية الحيود بـ (Rad).

3-IV) تحليل تركيز محاليل الأصباغ بواسطة مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-visible)

عموما يوفر التحليل بواسطة مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-visible) أو ما يسمى كذلك بمطياف الامتصاص الجزيئي معلومات نوعية حول طبيعة الروابط الكيميائية الموجودة داخل العينة، وتسمح أيضاً بتحديد تركيز الأنواع الممتصة في هذا النطاق الطيفي. يعتبر هذا التحليل الطيفي غير مكلف وسريع، ويستخدم على نطاق واسع في التحليل الكيميائي أو الكيميائي الحيوي.

1-3-IV) مبدأ عمل تقنية مطيافية UV-Visible

يتم تلخيص مبدأ هاته التقنية في أن شعاع ضوئي بطول موجة معين (λ) يعبر من خلال محلول ملون أو عديم اللون (شكل (10-IV))، فيتم امتصاص جزء من الضوء الساقط وفقاً لتركيز وسماكة المحلول. يعمل مطياف UV-Visible على نفس مبادئ مطياف الامتصاص الذري، ولكن في هذه الحالة لا يتم استهلاك أو امتصاص المحلول بواسطة الجهاز [9، 10]. من أجل المحاليل المخففة، ترتبط شدة الحزمة الضوئية الواردة بعد السقوط على العينة بتركيز العينة حيث أن هذه العلاقة تسمى بقانون بير لامبرت (Beer-Lambert) [11]:

$$\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot l \cdot C \dots \dots (4 - IV)$$

حيث :

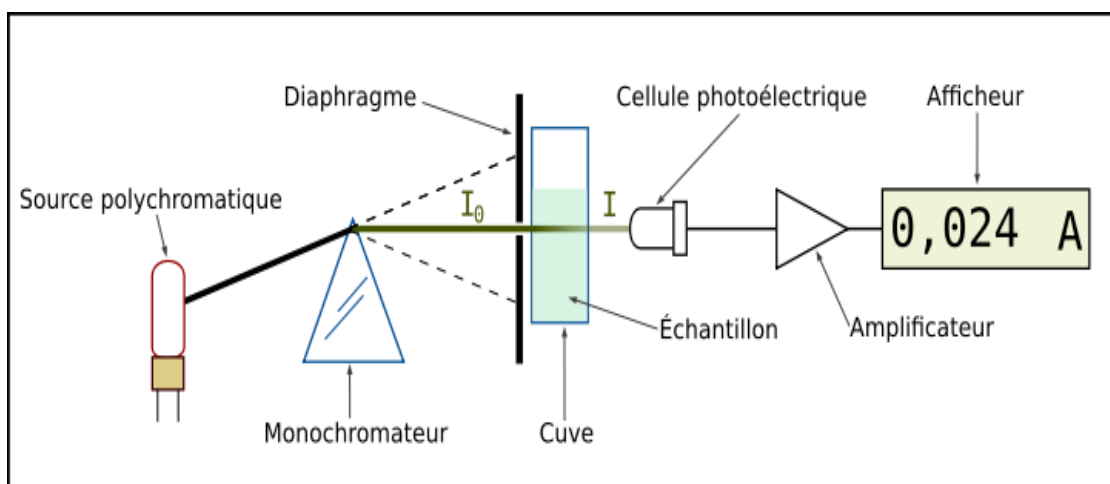
I_0 : الكثافة الضوئية المرجعية.

I : الكثافة الضوئية للتحليل.

ε : عامل يتعلق بالطول الموجي للضوء الساقط و السطح المعترض للشعاع الضوئي.

l : طول المسار الضوئي.

C : تركيز العينة المدروسة.



شكل (10-IV): مبدأ عمل مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-visible) [12].

2-3-IV تحضير و تحليل محاليل الأصبغة

تم اختيار صبغة البلورة البنفسجية (CV) وصبغة الميثيل البرتقالي (MO) كمواد ممتزة:



شكل (12-IV): صبغة CV.



شكل (11-IV): صبغة MO.

• تحضير المحلول الأم

لتحضير محلول أم بتركيز 1g/l تمت إذابة كتلة $m=0,25g$ من الصبغة في حجم 250 ml من الماء المقطر. وهذا المحلول يُستعمل لتحضير بقية المحاليل المستعملة حسب التركيز وذلك بإتباع طريقة التمديد.

• تحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي (λ_{max}) للأصبغة

يتم تحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي (λ_{max}) للمادة المدروسة من أجل استعمالها في كل عمليات التحليل لتلك المادة حيث يتم تثبيت طول موجة الشعاع الضوئي في قيمة λ_{max} . من أجل

تحديد قيمتها تم أخذ حجم 1 ml من المحلول الأم لكل صبغة وتم تمديده بإضافة القليل من الماء المقطر ثم يتم تمريره على جهاز مطياف *UV-Visible* فيقوم الجهاز بمسح شامل لمجال طيف الضوء المرئي وذلك بتعريضها لشعاع ضوئي ذو طول موجة متغير وفي النهاية يمكننا من تحديد قيمة λ_{max} للعينة.



شكل (IV-13): صورة تعبيرية للمحلول الأم لصبغة CV و MO.

• منحنى المعايرة

من أجل كل صبغة تم إنشاء منحنى المعايرة الخاص بها من خلال محاليل مخففة محضرة انطلاقاً من المحلول الأم. حيث أن هاته المحاليل المخففة لها تراكيز متغيرة من 0.5mg/1 إلى 20mg/1. ثم تم قياس الامتصاصية لهذه المحاليل بواسطة جهاز (*UV-visible*) عند الطول الموجي الأعظمي (λ_{max}) الخاص بكل صبغة. في النهاية تستعمل النتائج المتحصل عليها من أجل إنشاء منحنى المعايرة والذي يستعمل فيما بعد لتحديد التراكيز المتبقية في اختبارات الإمتزاز.



شكل (IV-14): المحاليل المخففة لـ CV. شكل (IV-15): المحاليل المخففة لـ MO.

4-IV) إمتزاز صبغتي الميثيل البرتقالي (MO) و البلورة البنفسجية (CV) على مسحوق جذع النخيل (PT)

▪ الأجهزة والمواد المستعملة

- مجموعة بياشر ذات حجم (10ml)
- جهاز الرج المغناطيسي
- حوجلات بسعة (50ml, 100ml, 250ml, 500ml.)
- ماصات سعة (1ml, 10ml, 25ml.)
- مخبار مدرج وقمع زجاجي
- أنابيب بلاستيكية
- ميزان حساس
- جهاز الطرد المركزي
- جهاز (UV-visible)
- جهاز (pH mètre)
- الفرن
- الماء المقطر
- محلول الصبغتين البلورة البنفسجية (CV) وصبغة الميثيل البرتقالي (MO)
- محلول HCl (0,01M)
- محلول NaOH(0,01M).
- ملح (NaCl)
- ملح (CaCl₂)
- ملح (Na₂SO₄)

1-4-IV) تجارب الإمتزاز

كل تجارب الإمتزاز المطبقة في هذا العمل من أجل إزالة صبغتي MO و CV من محاليل مائية مخففة تمت عبر دفعات. حيث تمزج كتلة معينة m (g) من المادة المازة مع حجم معين V (ml) من المحلول المراد معالجته في بياشر أو إرلن ويترك المزيج تحت التحريك المغناطيسي لمدة زمنية معينة t (min) [13]. بعد ذلك يُفصل المحلول عن المادة المازة بواسطة جهاز الطرد المركزي و يتم

تحليل تركيز المحلول المتبقي و هذا التحليل يمكننا في النهاية من معرفة العديد من المعاملات بما في ذلك التركيز المتبقي $C_e(mg/l)$ و كمية الصبغة الممتزة $Q_{ads}(mg/g)$ و كذلك مردود الإزالة $R(\%)$ بواسطة العبارات التالية :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \dots \dots \dots (5 - IV)$$

$$Q_{ads}(mg/g) = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \dots \dots \dots (6 - IV)$$

حيث: R: مردود إزالة الصبغة (%).

Q_{ads} : كمية الصبغة الممتزة في واحد غرام من الماز (mg/g).

C_0 : التركيز الابتدائي للصبغة في المحلول (mg/l).

C_e : التركيز المتبقي للصبغة في المحلول بعد إتران عملية الإمتزاز (mg/l).

m : كتلة المادة المازة المستعملة بـ (g).

V : حجم المحلول المستعمل في عملية الإمتزاز بـ (l).

كتجربة أولية لإمكانية إمتزاز صبغتي MO و CV على مسحوق PT تم وضع كتلة $m = 1g$ من مسحوق PT مع حجم $V = 50ml$ من المحلول ذو تركيز ابتدائي $C_0 = 50mg/l$. حيث تترك العينة على جهاز الرج المغناطيسي لمدة 120 min. بعد ذلك يتم فصل المحلول عن المادة المازة بواسطة جهاز الطرد المركزي (مدة 4min بسرعة 3500 rpm) وقياس امتصاصيته بواسطة جهاز (UV-visible).

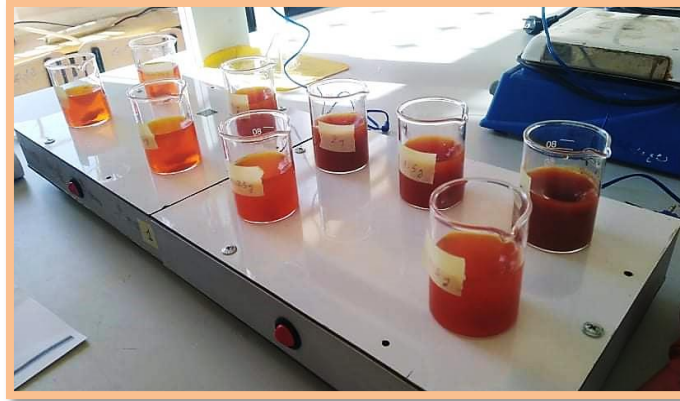
IV-4-2) دراسة تأثير بعض العوامل الفيزيوكيميائية على إمتزاز صبغتي الميثيل البرتقالي (MO) و البلورة البنفسجية (CV) على مسحوق جذوع النخيل

بهدف الحصول على أحسن مردود للإمتزاز تمت دراسة تأثير عدة عوامل فيزيوكيميائية على عملية إمتزاز صبغتي MO و CV على مسحوق PT. وأهم العوامل المدروسة هي:

IV-4-2-1) كتلة المادة المازة (m)

لدراسة تأثير كتلة المادة المازة على عملية إمتزاز الصبغتين وتحديد الكتلة الأمثل للحصول على أفضل إمتزاز تم استعمال 10 كتل مختلفة من مسحوق الـ PT حيث كانت هاته الكتل متغيرة بين

0.5g و 5g من أجل صبغة الـ MO و بين 0.025g و 5g من أجل صبغة الـ CV. من الناحية العملية تم وضع كل كتلة من الكتل المدروسة مع 50 ml من محلول إحدى الصبغتين ذات التركيز 50 mg/l. تترك المزائج تحت التحريك المغناطيسي لمدة 2 h (شكل (16-IV)).



شكل (16-IV): صورة تعبيرية لتجربة دراسة تأثير الكتلة على الإمتزاز.

IV-2-4-2 زمن التلامس (t)

لتحديد الزمن (زمن التلامس) اللازم لحدوث الاتزان حضرت سلسلة من العينات تحتوي كل واحدة منها على حجم 50 ml من محلول إحدى الصبغتين (MO أو CV) وتوضع فيها الكتلة m المثالية من المادة المازة والمحددة من خلال الدراسة السابقة وتترك العينات تحت الرج المغناطيسي في الأزمنة التالية:

$$t = 2, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240 \text{ min.}$$



شكل (17-IV): عينات تأثير الزمن على امتزاز صبغتي MO و CV.

3-2-4-IV التركيز الابتدائي (C₀)

تم إمتزاز صبغتي MO و CV من محاليلها المائية ومتابعة تأثير زيادة التركيز الابتدائي للصبغة على عملية الإمتزاز. حيث من أجل كل صبغة تم تحضير محاليل ذات حجم 50 ml وبتراكيز ابتدائية مختلفة كالآتي: (25mg/l, 50mg/l, 75mg/l, 100mg/l, 150mg/l)، واستعمال لكل صبغة الكتلة المثالية من مسحوق PT المحددة سابقا. وكان زمن التلامس متغير من 2 إلى 240 min لكل تركيز ومن أجل كل صبغة على حدى.

4-2-4-IV تأثير درجة الحموضة (pH)

تم دراسة تأثير pH محلول الصبغة على عملية إمتزازها حيث كانت قيم الـ pH المستعملة من أجل كل صبغة كما هو موضح في الجدول التالي:

جدول (1-IV): قيم الـ pH المستعملة في عملية إمتزاز كل صبغة.

	pH				
MO	1.5	3	6.3	9	11.5
CV	1.5	3	5.6	7.6	10

تم تثبيت قيمة pH للمحاليل المدروسة في القيمة المراد دراستها باستعمال محلول HCl (0.01M) و NaOH(0,01M) وتمت المتابعة باستعمال جهاز الـ pH متر (شكل (18-IV)). هاته الدراسة تمت في كل حالات الـ pH على تركيز ابتدائي 50 mg/l وفي حجم 50 ml وزمن الاتزان المحدد سابقا وكانت كتلة المادة المازة هي نفس الكتلة المثالية والمستعملة في التجارب السابقة.



شكل (18-IV): جهاز الـ pH mètre المستعمل.

IV-4-2-5) تأثير درجة الحرارة

من أجل كل صبغة من الصبغتين المدروستين تمت دراسة تأثير تغير درجة الحرارة على عملية إمتازها على PT، حيث تم استعمال محاليل متساوية الحجم (50ml) والتركيز (50mg/l) وتم وضعها على جهاز التسخين عند درجات حرارة مثبتة في القيم الآتية:

$$T = 20, 30, 35, 45, 55 \text{ } ^\circ\text{C}$$

بالنسبة لكتلة الماز تم استعمال الكتل المثالية المحدد من أجل الصبغتين (MO و CV). تترك العينات في عملية رج مغناطيسي خلال مدة زمنية t (min) (زمن الاتزان المثالي المحدد).



شكل (IV-19): تثبيت أوساط الإمتزاز عند درجات الحرارة المختلفة.

IV-4-2-6) تأثير القوة الأيونية

لدراسة تأثير القوة الأيونية الموجودة في محلول الصبغة على عملية إمتازها تم استعمال من أجل كل صبغة أيونين إثنين، أحدهما أحادي الشحنة والآخر ثنائي الشحنة بتركيز مختلفة. فمن أجل الصبغة الأيونية (MO) أستعمل أيوني Cl^- و SO_4^{2-} حيث تم توفير هاذين الأيونين من خلال ملحي NaCl و Na_2SO_4 على الترتيب. أما بالنسبة للصبغة الكاتيونية (CV) فأستعمل الكاتيونين Na^+ و Ca^{2+} و هاذين الأخيرين تم توفيرهما باستعمال ملحي NaCl و CaCl_2 .

التركيز المولية المستعملة لكل أيون من هذه الأيونات الأربعة (Cl^- و SO_4^{2-} من أجل MO و Na^+ و Ca^{2+} من أجل CV) كانت كالاتي : $C_{\text{Sel}} = 0, 0.05, 0.1, 0.5, 1 \text{ mol/l}$

من أجل كل العينات تم تثبيت حجم المحلول في الحجم 50 ml وتركيز الصبغة في القيمة 50 mg/l وتم استعمال الكتل المثالية للمادة المازة. أما زمن التلامس (تحت الرج المغناطيسي) كان 45 min.

المراجع الأجنبية

- [3] **S. Nouacer (2015)**, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau, Thèse de doctorat, Université d'Annaba.
- [4] **F-Z. Khelaifia (2019)**, Application des noyaux de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau, Thèse de doctorat, Université d'Annaba.
- [5] **P.J., Larkin, (2011)**, Infrared and raman spectroscopy: Principles and spectral interpretation, Elsevier, Waltham, USA.
- [6] **J. RUSTE (2013)**, Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, Techniques de l'ingénieur, Réf : P865 v3.
- [7] **J.L. Halary., F. Lauprêtre (2006)**, De la macromolécule au matériau polymère : Synthèse et propriétés des chaînes, Éditions Belin, Paris, France.
- [8] **M. Faraji., Y. Yamini., N. Salehi (2021)**, Characterization of magnetic nanomaterials, Magnetic Nanomaterials in Analytical Chemistry, p39-60, Book chapter.
- [9] **L.C. Marieta-Passos., V.M. Biju (2019)**, Spectrophotometry : Organic Compounds, Encyclopedia of Analytical Science, p236-243, Third Edition, Book chapter.
- [10] **Bernard A. S., Clède S., Emond M., Monin-Soyer H., Quérard J. (2012)** Techniques expérimentales en Chimie, Dunod, Paris, France.
- [11] **Rouessac F., Rouessac A. (2004)** Analyse chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6^{ème} édition, Dunod, Paris, France.
- [12] **Benedetto D. (1997)** Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation : Les métaux lourds, Ecole des Mines de Saint-Etienne, France.
- [13] **H. Patel. (2021)** Comparison of batch and fixed bed column adsorption: a critical Review, International Journal of Environmental Science and Technology.

مواقع الأنترنت

- [1] <https://journals.openedition.org/emam/1554>
- [2] <https://www.google.com/maps/@33.5072178,6.7826803,11z?hl=fr>

الفصل الخامس

النتائج و مناقشتها

مقدمة

يتمثل الهدف الأساسي لهذه الدراسة في تطبيق تقنية معالجة نظيفة و غير مكلفة من أجل معالجة محاليل مائية ملوثة بالأصبغ العضوية، و ذلك بإستغلال بعض المخلفات النباتية التي بإمكانها أن تلوث البيئة بشكل أو بآخر.

بعد تحقيق كل الخطوات العملية المذكورة سابقا من أجل إنجاز هذا العمل سيتم في هذا الفصل عرض و مناقشة أهم النتائج المتحصل عليها خلال هاته الدراسة. في البداية سيتم عرض أهم الخصائص الفيزيوكيميائية للمادة المازة المستعملة (مسحوق جذوع النخيل الجافة (PT)) ، و من ثم عرض نتائج كيفية تحليل صبغتي الميثيل البرتقالي (MO) و البلورة البنفسجية (CV) بواسطة تقنية مطيافية UV-Visible. بعد ذلك يتطرق هذا الفصل إلى مناقشة نتائج دراسة تأثير بعض العوامل الفيزيوكيميائية المعروفة و التي بإمكانها أن تساهم كثيرا في التحكم في عملية الإمتزاز. في النهاية يُخصص جزء من هذا الفصل لتفسير آليات الإمتزاز الحاصلة من خلال نمذجة العملية بإستعمال نماذج إيزوتارم الإمتزاز المعروفة و كذلك دراسة حركية و ترموديناميكية هذا الإمتزاز.

1-V تحديد بعض الخصائص الفيزيوكيميائية للمادة المازة (PT)

1-1-V درجة الحموضة (pH)، الكتلة الحجمية الظاهرية (ρ) ونسبة الرطوبة (H)

إن معرفة خصائص المادة المازة الخام تعتبر عاملا مهما للغاية و ضروريا لفهم آلية الإمتزاز و مناقشة نتائج تجاربه. من خلال التجارب التي أجريت على المادة المازة الخام و المُحددة لبعض خصائصها الفيزيوكيميائية حصلنا على النتائج المذكورة في الجدول التالي :

جدول (1-V): قيمة الـ pH، الكتلة الحجمية الظاهرية (ρ) ونسبة الرطوبة (H) لمسحوق PT.

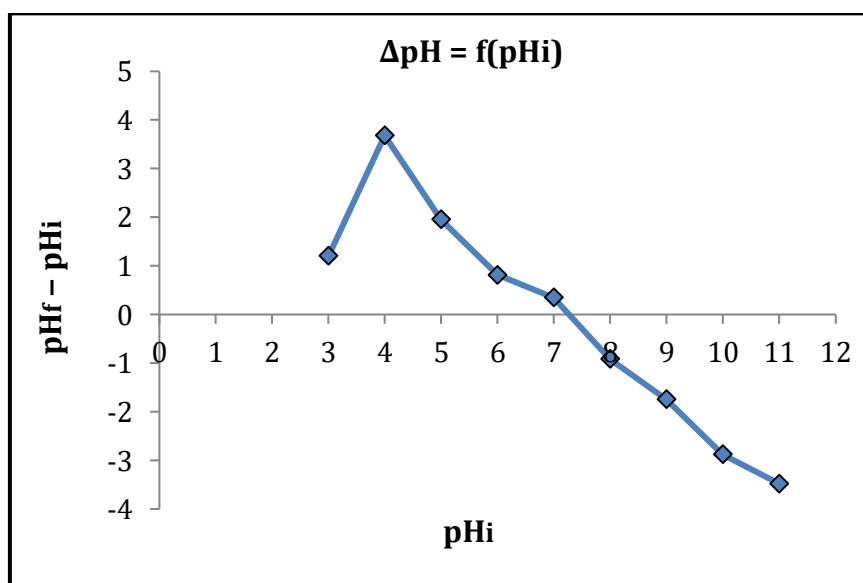
H (%)	pH	ρ (g/cm ³)
5.11	7.077	0.31

نسبة الرطوبة (H) المُتحصل عليها لها قيمة معتبرة و هذا ربما راجع إلى التركيبة الفيزيائية و الكيميائية للمادة. فمن الناحية الفيزيائية هي ذات طبيعة ليفية مجوّفة ، أما من الناحية الكيميائية فهي تحتوي على العديد من المجموعات الوظيفية القوية كهروستاتيكيًا و هذا ما يجعلها تحتفظ بجزيئات الماء بشكل مهم في تركيبها مهما كانت درجة حرارة و مدة التجفيف.

وُجد كذلك أن pH هذه المادة هي في حدود 7 ، هذه القيمة قد تدل على أن المادة في تركيبها الأصلية هي ذات طبيعة معتدلة. أما عن الكتلة الحجمية الظاهرية فقيمتها ضعيفة لكنها منطقية بالنسبة للمواد الليجنوسيليلوزية و التي تحتوي على نسبة كبيرة من الليجنين و السيليلوز ذو الكتلة الحجمية الضعيفة. فبعض الدراسات السابقة المنجزة على نفس المادة المازة (PT) وجدت أن معدل السيليلوز والليجنين في مسحوق PT هي 14.87% و 20.78% على الترتيب [1].

2-1-V دراسة شحنة السطح (pH_{zc})

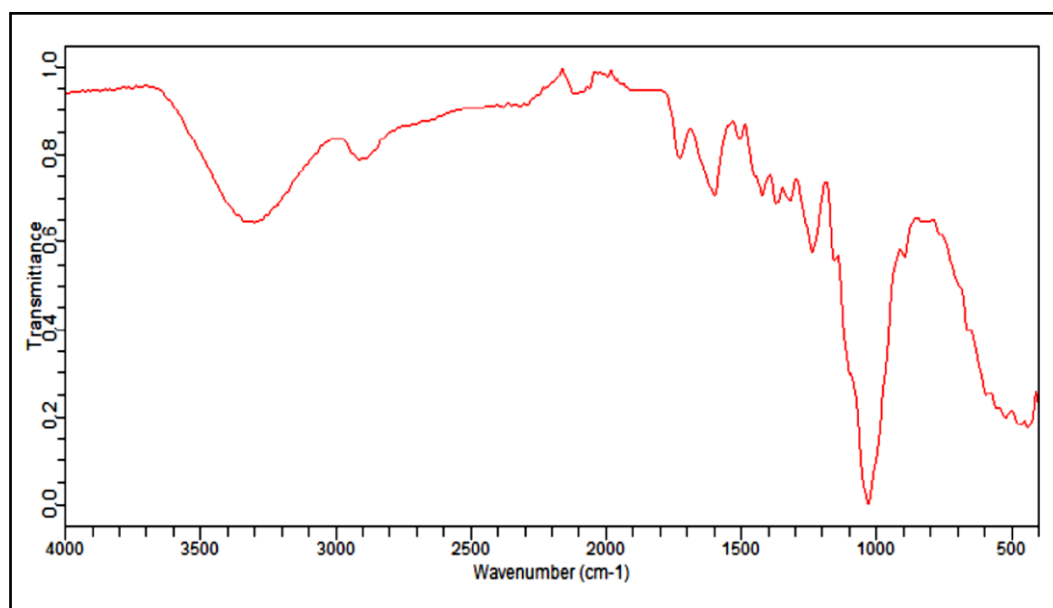
بالنسبة لـ pH الشحنة الصفرية (pH zero charge) لمسحوق PT، فقد تم تحديدها باتباع البروتوكول المستعمل في بعض الدراسات السابقة [2,1]. من خلال الشكل (1-V) وُجد أنها تساوي تقريبا 7.3 وهذا يعني أن شحنة سطح المادة المازة تكون موجبة في المجال $pH < 7.3$ وتكون سالبة في المجال $pH > 7.3$. وهذه النتائج تتوافق مع العديد من الدراسات السابقة التي أجريت على بعض المواد اللجنوسيليلوزية [3,2,1].



شكل (1-V): منحنى تغير الـ ΔpH بدلالة الـ pH_i الابتدائي.

3-1-V التحليل الطيفي بواسطة (FTIR)

تم إجراء تحليل طيفي بتقنية FTIR لمسحوق PT خام في مجال الطول الموجي ($4000-400cm^{-1}$) وذلك لمعرفة أهم المجموعات الوظيفية و الروابط الكيميائية المكونة له.



شكل (2-V): طيف FTIR لمسحوق PT الخام.

من خلال الطيف المعروف في الشكل (2-V) لوحظ وجود إشارة عريضة ومتوسطة الشدة عند الطول الموجي ($3200-3400 \text{ cm}^{-1}$) تدل على الرابطة (O-H) المميزة للكحولات أو الفينولات، وتدل الإشارة الضعيفة عند 2890 cm^{-1} على الرابطة (C-H) للألكين (ميثين). أما الإشارة في المجال ($1550-1610 \text{ cm}^{-1}$) يحتمل أن تكون مميزة لرابطة (C=C) العطرية أو الرابطة (C=O) للحمض الكربوكسيلي.

والإشارات الضعيفة عند الطول 1380 cm^{-1} تدل على رابطة الميثيل (C-H). والإشارة عند الطول 1200 cm^{-1} تدل على الرابطة (C-O) للفينولات أو الرابطة (C-C). أما القمة القوية والحادة جدا عند الطول الموجي ($1040-1060 \text{ cm}^{-1}$) تدل على الرابطة (C-O) للكحولات الأولية ، في حين أن الموجة الظاهرة عند ($540-700 \text{ cm}^{-1}$) تدل على الرابطة (C-X) لمركب كلور عضوي. و الجدول (2-V) يلخص ما تم ذكره سابقا.

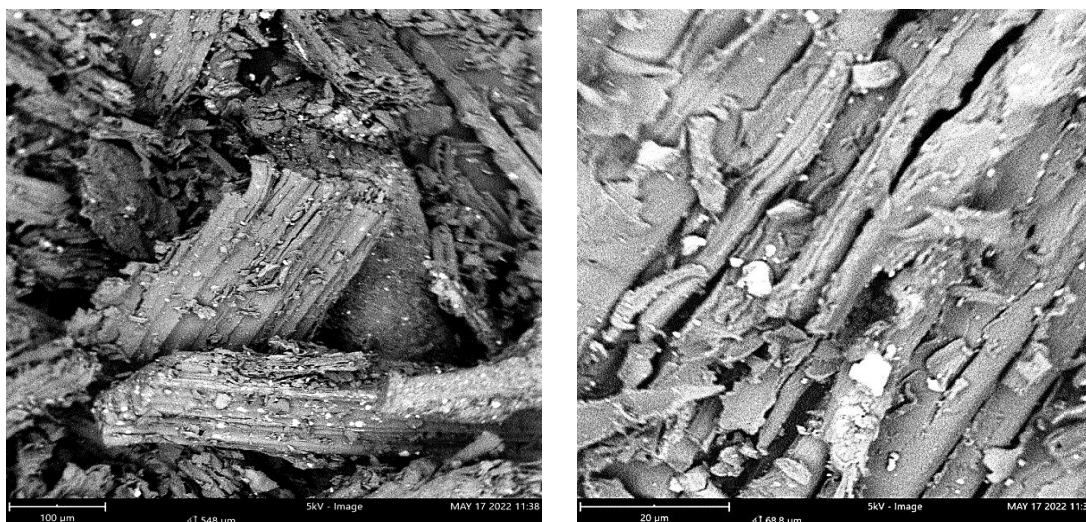
هذه النتائج مشابهة جدا للنتائج المتحصل عليها في العديد من الدراسات التي أجريت على المواد اللجنوسيليلولوزية بصفة عامة [4,5,6]، ومسحوق PT بصفة خاصة [1]. في النهاية، سمح لنا هذا التحليل بواسطة تقنية FTIR بالتعرف على التركيبة الكيميائية لهاته المادة و التي هي عضوية بشكل أساسي و كذلك أهم المجموعات الوظيفية و الروابط الكيميائية التي تحتويها.

جدول (2-V): أهم المجموعات الوظيفية و الروابط الكيميائية المميزة لتركيبية ال-PT.

الوظيفة	نوع الرابطة	طبيعة الإشارة أو القمة	الطول الموجي (cm^{-1})
مركب كلور عضوي	C-X	متوسطة	540-700
كحولات أولية	C-O	القوية والحادة	1040-1060
فينولات	C-O or C-C	ضعيفة	1200
ميثيل	C-H	ضعيفة	1380
عطرية أو حمض كربوكسيلي	C=O or C=C	ضعيفة	1550-1610
ألكين (ميثين)	C-H	ضعيفة	2890
كحولات أو فينولات	O-H	عريضة ومتوسطة	3200-3400

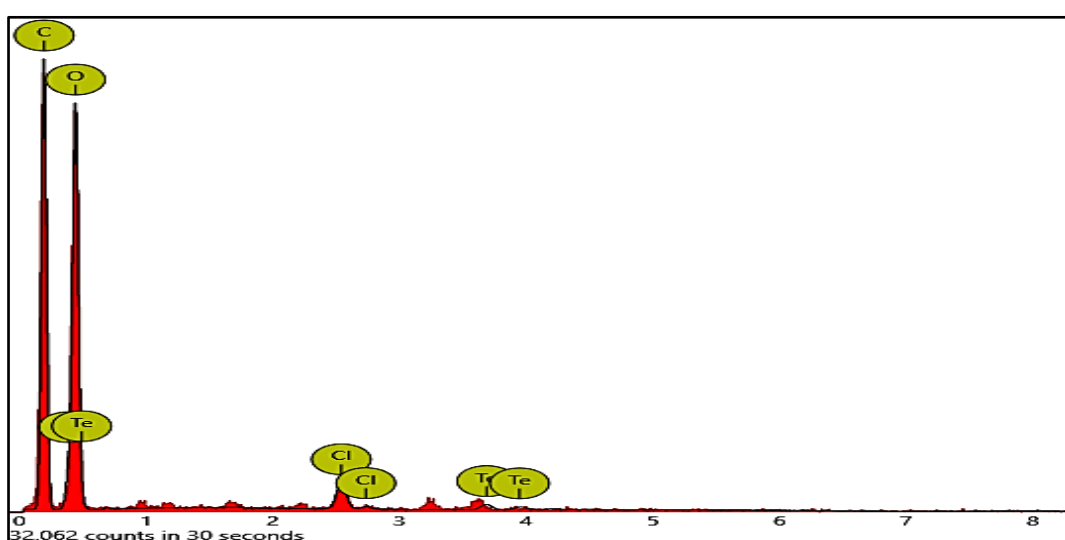
(4-1-V) التحليل المورفولوجي و البنيوي بواسطة تقنية SEM المزودة بتقنية EDS

يوضح الشكل (3-V) صور مجهرية لمسحوق PT الخام والتي تم الحصول عليها بواسطة جهاز المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) بسلّمي $20\mu\text{m}$ و $100\mu\text{m}$.



شكل (3-V): صور SEM لمسحوق PT الخام.

من خلال هاته الصور يُلاحظ أن ألياف PT لها سطح غير منتظم ومسامية غير متجانسة أي ذات هيكل شبه إسفنجي. حيث يُسهل هذا الهيكل الإسفنجي المميز للمواد اللجنوسيلولوزية إمتزاز مختلف الملوثات الموجودة في المحاليل المائية كما يجعلها أيضا ذات مساحة سطح كبيرة. فمثلا الدراسة المنجزة من طرف *Nouacer et al.* [7] على مسحوق PT ذو نفس الحجم الحبيبي للمسحوق المستعمل في دراستنا هذه ($ES \leq 500 \mu m$) وجدت أنه يمتلك مساحة سطح تقارب $5.9 \text{ m}^2/\text{g}$. ومن خلال هاته النتائج يُلاحظ أيضا أن هاته المادة بمكونيها الأساسيين (السيللوز و الليجنين) تتشكل من جسيمات غير متشابهة و مختلفة الأحجام و الأبعاد.



شكل (4-V): طيف EDS لمسحوق PT الخام.

توضح نتائج EDS في الشكل (4-V) النسب الحقيقية المختلفة للعناصر الكيميائية الموجودة في مسحوق PT الخام ، حيث وُجد أنها تحوي على نسب كبيرة من عنصري الأكسجين (O) والكربون (C) ونسب ضعيفة من الكلور (Cl) والتيلوريوم (Te) كما هو موضح في الجدول (3-V).

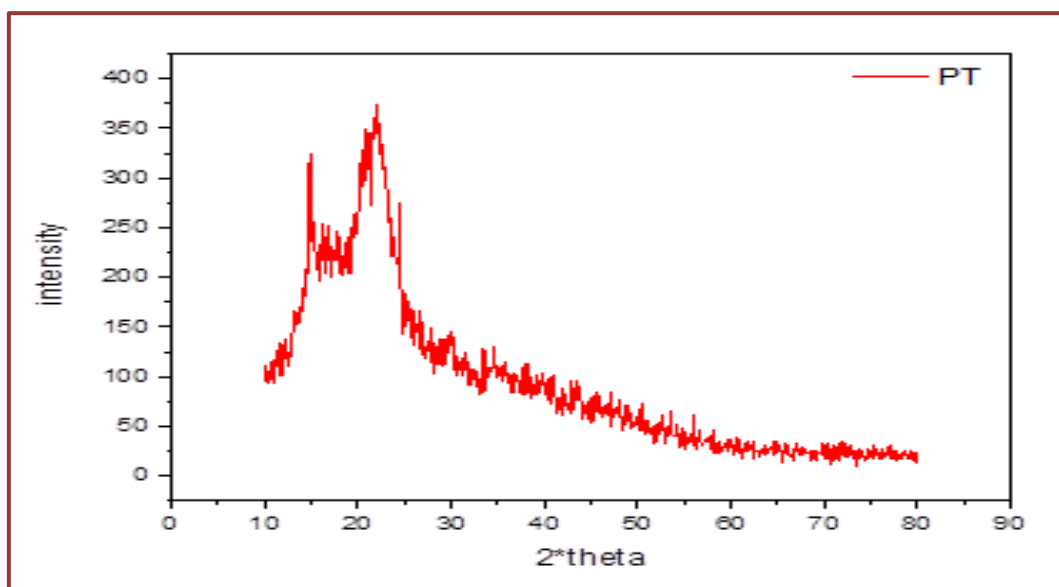
جدول (3-V): النسب المئوية للمكونات العنصرية لمسحوق PT الخام حسب تحليل EDS.

Element	Atomic percentage (%)	Weight percentage (%)
O	44.26	49.89
C	54.88	46.44
Te	0.24	2.12
Cl	0.62	1.56

5-1-V التحليل بواسطة تقنية XRD

تهدف الدراسة التحليلية بالأشعة السينية (XRD) إلى تحديد الطبيعة البلورية والتركيب المعدني لمسحوق PT خام ، كما تسمح هذه الدراسة بإجراء تحليل نوعي للعناصر المعدنية الموجودة في المواد الجافة. يوضح الشكل (5-V) طيف XRD لمسحوق PT خام حيث من خلال هذا الطيف يمكن ملاحظة أن هذه المادة هي عموما ذات طبيعة ذرية غير مرتبة و غير منتظمة أي أن بنيتها البلورية ضعيفة جدا (Amorphous). في حين أن هذا الطيف يحوي في أغلبه على إشارات ضعيفة جدا تدل على أن المادة المدروسة تحوي طورين متبلور وغير متبلور.

يحتوي هذا الطيف أيضا على قمتين واضحتين عند 15° و 22° تقريبا ، قد تدل هاتين الإشارتين على وجود بعض الأطوار المنتظمة (بلورية Crystalline) في بنية الـ PT. في الواقع، تحتوي المواد الليجنوسليلوزية على عيوب هيكلية تتيح إمكانية وجود بلورات منفردة في بنيتها [7]. عموما أثبت هذا التحليل أن المادة المازة المدروسة هي ذات طبيعة عضوية و لا تحتوي على العناصر المعدنية التي تعطي البنية المرتبة و المنتظمة للمادة. وفي دراسات سابقة على نفس المادة المازة ومواد ليجنوسليلوزية أخرى كانت النتائج متوافقة مع النتائج المتحصل عليها [7,8].



شكل (5-V): مخطط حيود الأشعة السينية (XRD) لمسحوق PT خام.

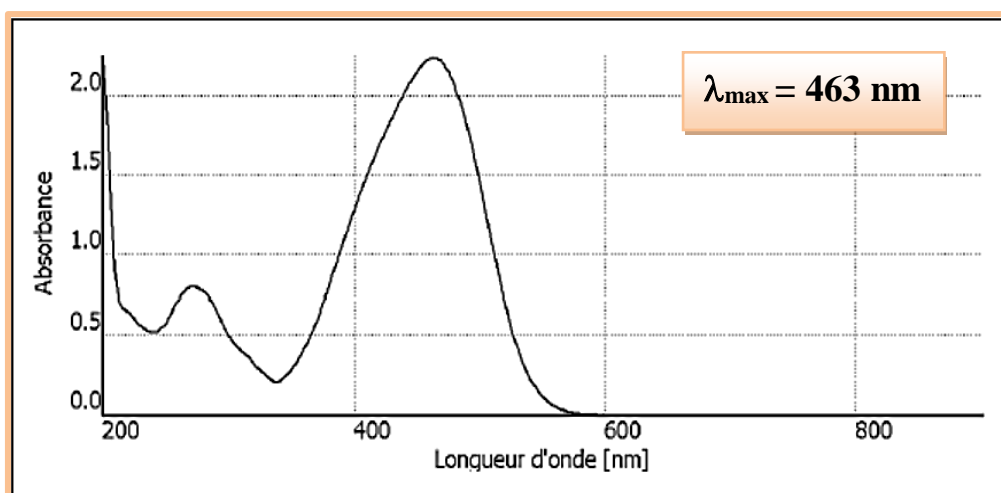
من خلال هذا الطيف يمكن أيضا تحديد حجم البلورات (الحبيبات) المكونة للمادة بإستعمال معادلة (Debye-Scherrer) (معادلة : 3-IV). تقع أعلى قمة في هذا الطيف عند $2\theta = 22.09^\circ$ ،

بتطبيق قانون *Debye-Scherrer* وُجد أن نصف القطر الحبيبي لمسحوق PT خام
 $D = 0.77 \text{ nm}$.

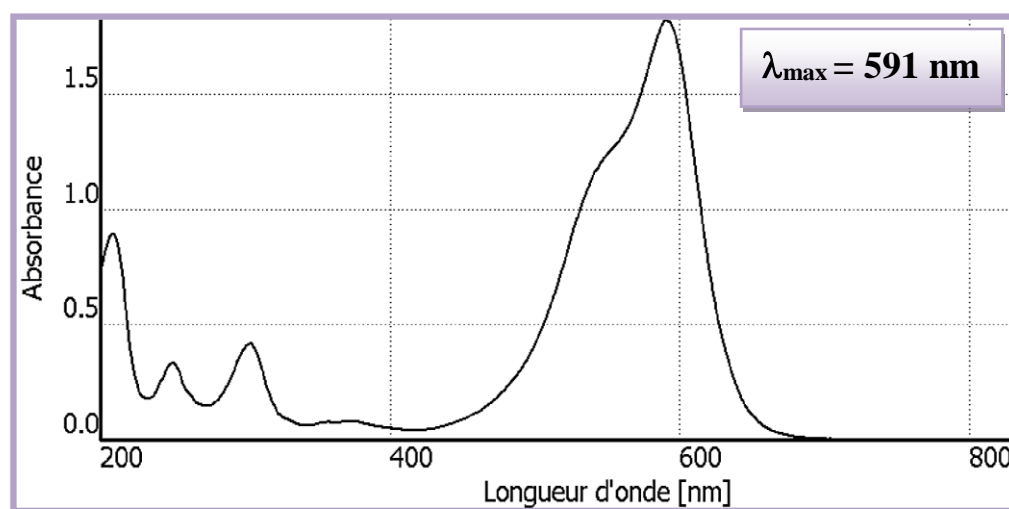
2-V) تحديد الخصائص الطيفية و إنشاء منحنيات المعايرة لصبغتي MO و CV بواسطة مطيافية الـ UV-visible

1-2-V) طيف الإمتصاص الأعظمي

تم اجراء تحليل كيميائي لصبغتي MO و CV بواسطة مطيافية UV-Visible و تم الحصول على الطيفين الموضحين في الشكلين (6-V) و (7-V).



شكل (6-V): منحنى الطول الموجي الأعظمي لصبغة MO.

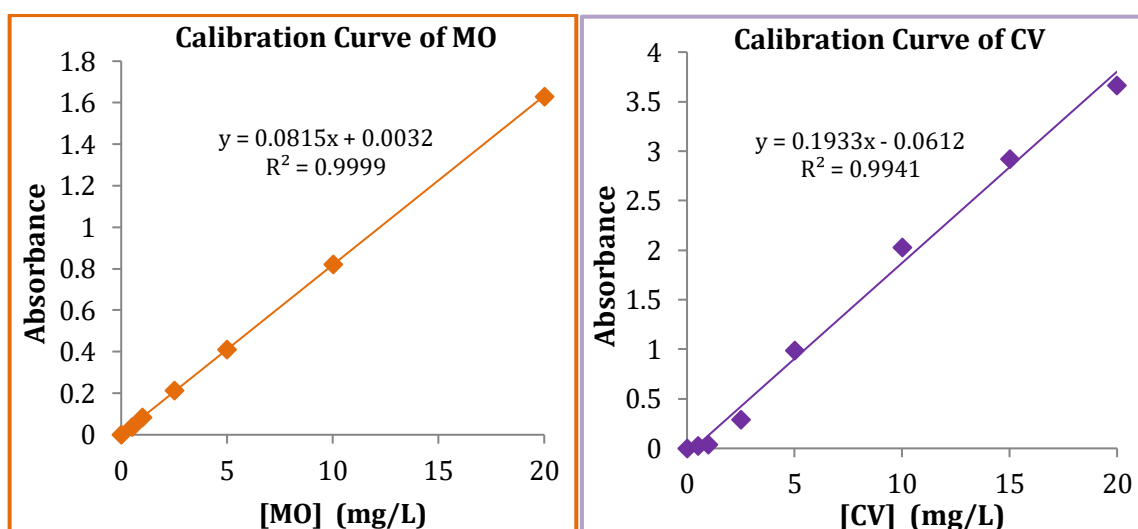


شكل (7-V): منحنى الطول الموجي الأعظمي لصبغة CV.

من خلال هاته المنحنيات وُجد أن قيم λ_{max} من أجل صبغتي MO و CV هي 463 nm و 591 nm على الترتيب.

2-2-V) منحني المعايرة (منحنى الشاهد)

تم انشاء منحنيات المعايرة للصبغتين بإستعمال محاليل مخففة محضرة بدقة عالية. بتطبيق λ_{max} المحددة سابقا من أجل كل صبغة ، تم تحليل عينات المحاليل بالترتيب تصاعديًا و رسم المنحنيين الخطيين $Abs = f(C)$ الموضحين في الشكل (8-V). حيث تستعمل عبارتي هاذين المنحنيين في تحديد تركيز أي عينة من خلال إمتصاصيتها المقروءة على جهاز المطيافية.



شكل (8-V): منحنيات المعايرة لصبغتي MO و CV.

3-V) إمتزاز صبغتي الميثيل البرتقالي (MO) و البلورة البنفسجية (CV) على مسحوق جذع النخيل

1-3-V) تجربة إمتزاز الصبغتين على مسحوق جذوع النخيل (PT)

في هذه المرحلة تم تحقيق تجربة أولية لإمكانية إمتزاز مسحوق PT لصبغتي MO و الـ CV و وُجدت النتائج المبينة في الجدول (4-V). من خلال هاته النتائج يُلاحظ أن مادة PT ذات البنية الليجنوسيليلوزية لها قابلية قوية لإمتزاز هاتين الصبغتين، نظرًا لمردود الإمتزاز المُتحصل عليه و المهم جدًا (90.4%) في حالة الـ CV و المقبول نوعا ما (57.41%) من أجل الـ MO. هذا الإختلاف في نسب إمتزاز الصبغتين على نفس المادة المازة (PT) قد يُفسر بإختلاف الطبيعة

الشحنية للصبغتين فأحدهما كاتيونية (CV) و الأخرى أنيونية (MO) ، و قد يكون راجع كذلك للبنية الكيميائية و الحجم الجزيئي لكل صبغة.

جدول (4-V) : مردود إمتزاز صبغتي MO و CV على مادة PT.

	MO	CV
R (%)	57.41	90.4

من أجل تحسين المردود و من أجل دراسة تأثير بعض العوامل الفيزيوكيميائية على عملية الإمتزاز لهاتين الصبغتين على مسحوق PT كان من الضروري جدا دراسة تأثير هاته العوامل على عملية الإمتزاز.

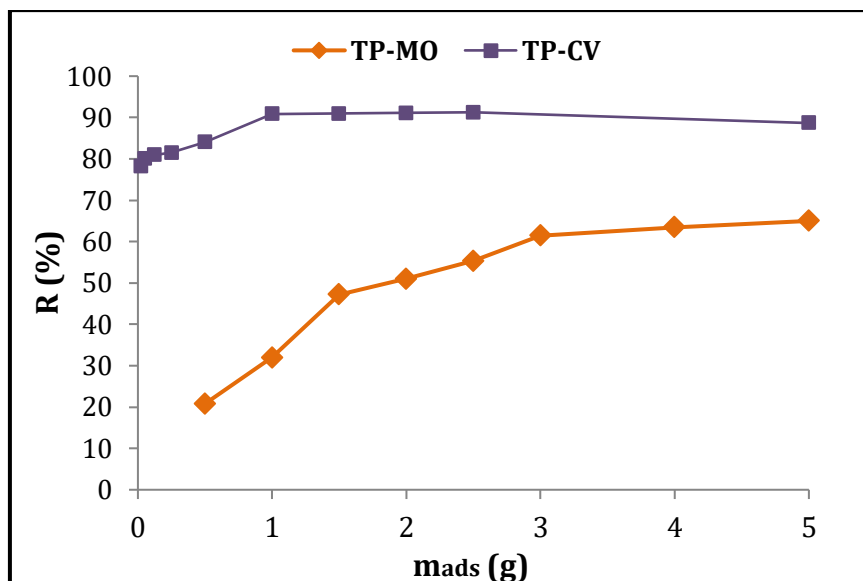
2-3-V) دراسة تأثير بعض العوامل الفيزيوكيميائية على إمتزاز الصبغتين على مسحوق PT

(1-2-3-V) تأثير كتلة المادة المازة

من خلال النتائج المتحصل عليها و المُمثلة على شكل مردود (R(%)) في الشكل (9-V) ، يُلاحظ أنه من أجل الصبغتين كلما زادت كتلة المادة المازة (m_{ads}) المستعملة زاد مردود الإمتزاز حتى يثبت عند قيمة معينة. فمن أجل الـ MO يثبت المردود عند القيمة 61% تقريبا ابتداء من $m_{ads} = 3g$ في حين أنه من أجل الـ CV يثبت عند 90% ابتداء من 1g.

ترجع الزيادة في المردود مع زيادة الكتلة إلى أن هذه الزيادة في الكمية تؤدي بكل بساطة إلى الزيادة في مساحة السطح الماز و بالتالي زيادة في المواقع الفعالة لعملية الإمتزاز. في حين أن الثبات ابتداء من كتلة معينة يفسر بأن المادة المازة قد وصلت إلى مرحلة بداية التكتل والتخثر مما يجعلها غير قابلة لإمتزاز كمية أكبر من المادة الممتزة.

في دراسة سابقة من قبل **Lairini et. [9]** تم إزالة صبغة CV بإستعمال مسحوق قشور البطاطس الجافة، وأظهرت نتائج التجارب أن 0.5g من المادة المازة تعتبر مثالية لإزالة صبغة CV. وفي دراسة أخرى أجريت من طرف **Dakhil, I. H. [10]**، من أجل إزالة صبغة MO بواسطة الإمتزاز على مزيج من المخلفات الزراعية (ألياف نخيل التمر، نشارة الخشب و قشور الأرز) ، حيث أظهرت هذه الدراسة أن كتلة المادة المازة المثلى هي 0.6g في حجم 100ml من محلول الصبغة.

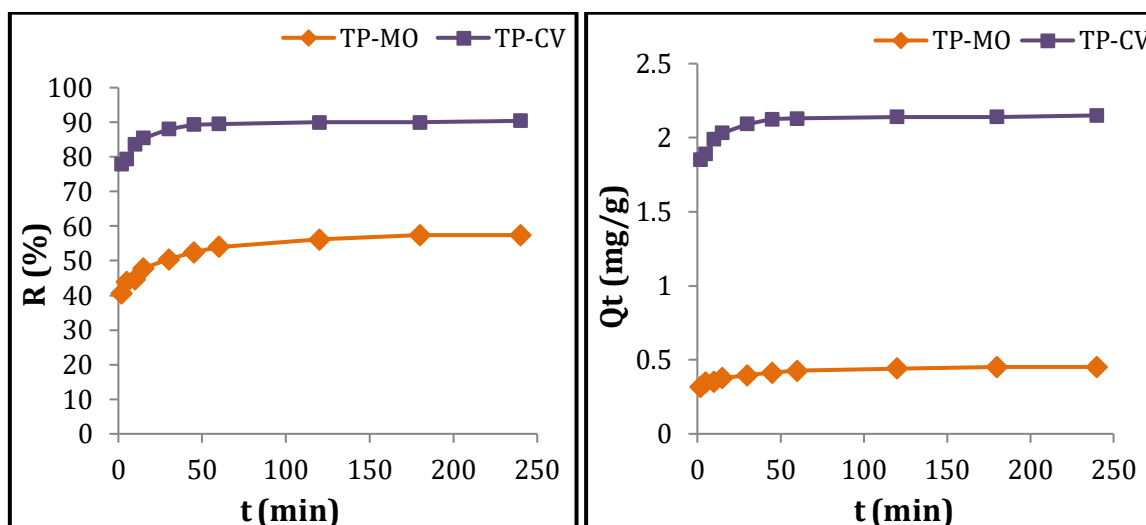


شكل (9-V): مردود إمتزاز صبغتي MO و CV بدلالة كتلة المادة المازة $m_{ads}(g)$.

2-2-3-V تأثير زمن التلامس

تبين النتائج الموضحة في الشكل (10-V) أن الكمية الممتزة من الصبغتين تزيد مع الزمن إلى غاية اللحظة $t = 45 \text{ min}$ تقريباً أين تبدأ الكمية الممتزة في ثبات واضح وإلى غاية نهاية المجال الزمني المدروس ($t = 240 \text{ min}$). حيث تثبت في القيمة 2.12 mg/g و 0.41 mg/g من أجل الـ CV و الـ MO على الترتيب. يمكن تفسير التزايد بكون مواقع الإمتزاز شاغرة في بداية العملية ، ثم تشغل تدريجياً حتى التشبع و هي ما يفسر بالثبات الذي يظهر على المنحنى. و تسمى لحظة بلوغ حالة التشبع بلحظة (زمن) الإلتزان (*Equilibrium time*) بين المادة المازة و المادة الممتزة.

الشكل (11-V) يبين أن مردود إزالة صبغة MO يزداد حتى يصل إلى 54% تقريباً عند زمن الإلتزان (45min) مع زيادة طفيفة إلى غاية 57% في نهاية المجال الزمني المدروس، في حين أنه يصل إلى حدود 89.5% في حالة الـ CV و يثبت إلى النهاية في هذه القيمة تقريباً. هذه النتائج موافقة إلى حد ما للعديد من الدراسات السابقة ، فمثلاً وجدت [11] Priyanthaa et al. خلال دراستهم لإزالة صبغة CV من خلال تعديل بسيط لأوراق *Mata Kuching*، أن زمن التلامس الذي يحدث عنده الإلتزان هو 30min. وفي دراسة أخرى مماثلة [10] تم إزالة صبغة MO بواسطة الإمتزاز على مزيج من المخلفات الزراعية و اظهرت النتائج ان زمن التلامس الأمثل هو 120min دقيقة مع أقصى كفاءة إزالة في باقي الشروط المثالية.



شكل (11-V): تغير مردود R(%)
إمتزاز الصبغتين بدلالة الزمن t(min).

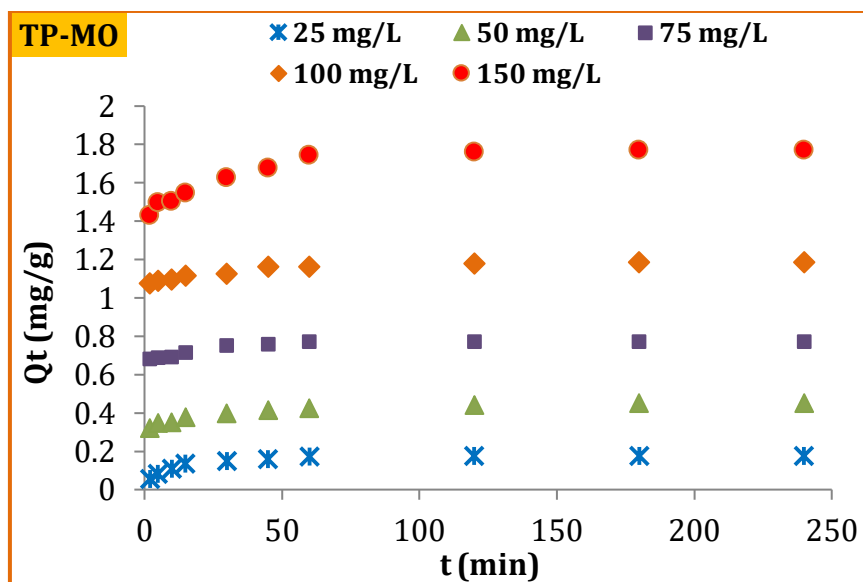
شكل (10-V): تغير الكتلة الممتزة
 Q_t (mg/g) للصبغتين الزمن t(min).

3-2-3-3 تأثير التركيز الابتدائي

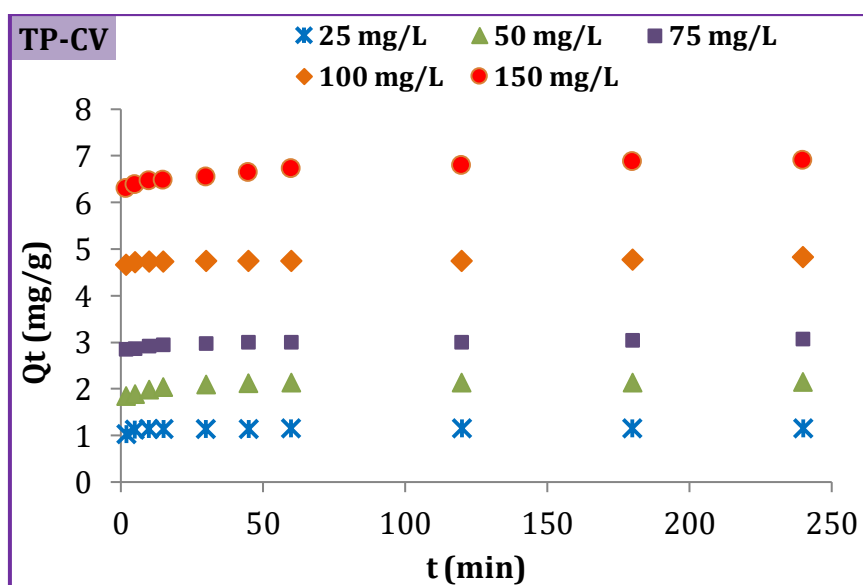
الشكلين (12-V) و (13-V) يحتويان تمثيل لنتائج تغير الكتلة الممتزة Q_t (mg/g) للصبغتين بدلالة الزمن و من أجل مختلف التراكيز الابتدائية المدروسة ($C_0 = 25, 50, 75, 100, 150$ mg/l). من خلال هاذين الشكلين يُلاحظ مبدئياً أن الكمية الممتزة في كل الحالات تكون ذات قيمة مهمة منذ بداية زمن التلامس بين الماز و الممتزّ ثم تزيد قليلاً إلى غاية لحظة معينة (زمن الإتزان) لتثبت بعدها إلى غاية نهاية التجربة. من خلال هاته النتائج يمكن أخذ زمن الإتزان في كل الحالات هو $t_e = 45$ min باعتبار أنه زمن بداية ثبات ال-Q.

كما يُلاحظ أيضاً من خلال منحنى الشكل (14-V) أن الكمية الممتزة الأعظمية (Q_{max}) و هي الكمية المسجلة عند لحظة الإتزان (t_e) تزيد مع زيادة C_0 لكنها تختلف بشكل كبير بين الصبغتين. ففي حالة صبغة ال-CV تكون محصورة بين 1.15 و 6.9 mg/g في حين أنها من أجل ال-MO تتواجد بين 0.17 و 1.76 mg/g. هذا الفرق في الإمتزاز بين الصبغتين يرجع إلى عدة أسباب من أهمها الطبيعة الشحنة للصبغتين فيبدو أن مادة ال-PT الليجنيوسيليلوزية لها ألفة كبيرة مع الأصبغة الكاتيونية كحالة ال-CV وألفة معتبرة مع الأصبغة الأنأيونية مثل ال-MO. في دراسة مشابهة تمت من طرف [3] Hachani et al., على صبغتي أحمر الكونغو (CR) ذو الطبيعة الأنأيونية و أزرق الميثيلين (MB) ذو الطبيعة الكاتيونية بإستعمال مسحوق نوى التمر الجاف، ففي الشروط المثالية وُجد أن Q_{max} للصبغتين تختلفان كثيراً ففي حالة ال-CR تساوي 70 mg/g أما من أجل MB فهي

في حدود 93.47 mg/g. و هذا يدل على أن كل المواد اللجنوسيليلوزية لها نفس التصرف نحو الأصبغة حسب شحنتها الكهربائية. كما أن الحجم الأيوني المميّة لجزيئات الأصباغ يمكن أن يكون عامل مؤثر في عملية الإمتزاز خاصة على مستوى المواقع و السطوح الداخلية للمادة المازة.

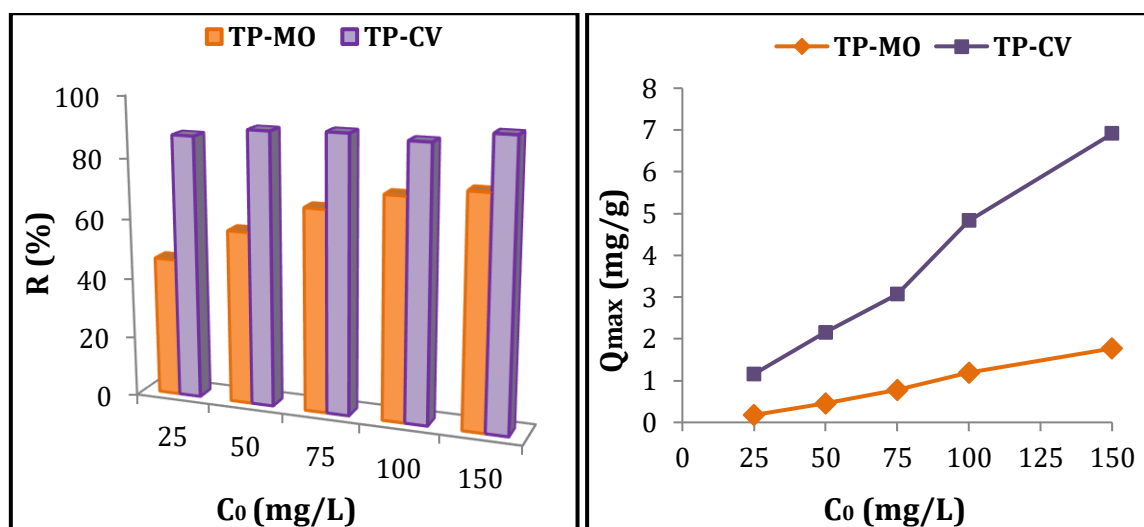


شكل (12-V): تغير الكتلة الممتزة Q_t (mg/g) لصبغة MO بدلالة زمن الإمتزاز t(min).



شكل (13-V): تغير الكتلة الممتزة Q_t (mg/g) لصبغة CV بدلالة زمن الإمتزاز t(min).

من خلال الرسم البياني المبين في الشكل (15-V) يُلاحظ أن نسبة إزالة صبغة CV تكون قوية في كل التراكيز الابتدائية المدروسة فقيمتها تتغير بضعف بين 87 و 93%. في حين أنه في حالة الـ MO تزيد نسبة الإزالة بقوة من التركيز الأول (25 mg/l) إلى ما قبل الأخير (100 mg/l) حيث تكون الزيادة من 46 % إلى 73 % ثم يصبح التغير ضعيف بين التركيزين الأخيرين (100 mg/l و 150 mg/l) وهذا يدل على أن مسحوق PT لم يعد له قابلية إمتزاز كبيرة لصبغة MO بعد التركيز 100 mg/l.



شكل (15-V): تغير مردود (R%) إمتزاز الصبغتين بدلالة التركيز الابتدائي C_0 (mg/L).

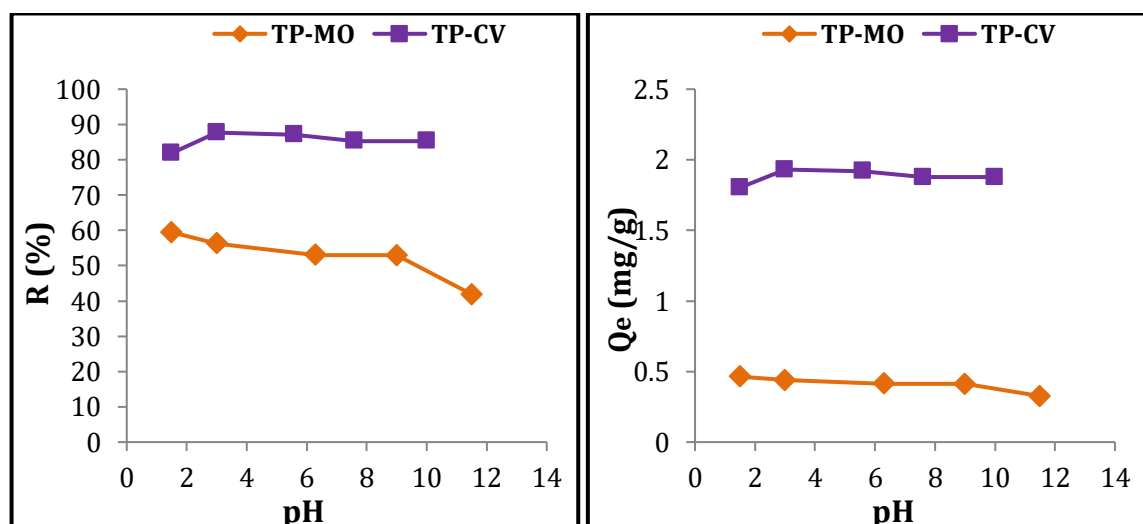
شكل (14-V): تغير الكمية الممتزة Q_{max} (mg/g) للصبغتين بدلالة التركيز الابتدائي C_0 (mg/L).

3-3-4 تأثير درجة الحموضة (pH)

الـ pH هو أحد العوامل المهمة المؤثرة على عملية الإمتزاز، فمن أجل إمتزاز الأصباغ فإن pH المحلول يمكن أن يؤثر على الإستقرار البنيوي للجزيء و كذلك شحنة السطح للمادة المازة [12].

في البداية كان pH المحلول يساوي 5.6 و 6.3 لصبغة CV و MO على الترتيب، ولدراسة تأثير درجة الحموضة على عملية الإمتزاز تم تعديل قيم pH وفق الجدول (IV-1). من خلال نتائج تغير الكمية الممتزة عند الإمتزاز (Q_e) و نسبة الإزالة (R) بدلالة الـ pH (الشكلين (16-V) و (17-V)) يُلاحظ أنه في مجال pH من 1 إلى 9 لا تتأثر Q_e و R لـ MO إلا قليلا، حيث تتناقص بشكل طفيف. في حين أنها تنقص بشكل مهم نوعا ما من أجل pH أكثر من 9 (في حدود 12). هذه النتائج قد تكون راجعة إلى أنه في الوسط الحمضي تحفز عملية هدرجة (Protonation) المجموعات الوظيفية الفينولية (-OH) والكاربوكسيلية (-COOH) الموجودة على سطح الماز (PT) مما تعطي طبيعة

حمضية مستقرة للمادة المازة [13]. و بما أن pH_{zc} للـ PT هي في حدود 7.3 فإن أي pH أقل من هاته القيمة يجعل من سطح الماز ذو شحنة موجبة و هذا ما يحفز أكثر عملية إمتزاز الصبغة الأنيونية (MO). بينما في الوسط القاعدي و خاصة القاعدي القوي ($pH > 9$) فإن الوظائف ($-OH$) و ($-COOH$) تتأين كلياً و تتحول إلى القواعد المرافقة ($-O^-$) و ($-COO^-$) على الترتيب. و بالتالي فإن وجود هاته المجموعات الوظيفية القاعدية بالإضافة إلى أن الـ pH في مجال أكبر من pH_{zc} للمادة المازة يؤدي إلى ظاهرة تنافر كهروستاتيكي بين السطح الأنوني للماز و المركب الصبغي (MO) ذو الطبيعة الأنيونية. ولهذا يكون إمتزاز الـ MO ضعيف قليلا في الوسط القاعدي مقارنة بالوسط الحمضي. نفس هاته النتائج و الملاحظات توصلت إليها العديد من الدراسات السابقة [3،14].



شكل (17-V): تغير مردود R(%) إمتزاز الصبغتين بدلالة الـ pH .

شكل (16-V): تغير الكمية الممتزة Q_t (mg/g) للصبغتين بدلالة الـ pH .

ومن خلال الشكلين (16-V) و (17-V) يُلاحظ كذلك أنه على عكس الـ MO فإن عملية إمتزاز صبغة الـ CV لا تتأثر كثيرا في مجال $pH > 3$ لكن في الوسط الحمضي القوي ($pH < 3$) نلاحظ إنخفاض مهم في المردود من حدود 87% إلى 81% تقريبا و كذلك في الكمية الممتزة من 1.9 إلى 1.7 mg/g. الإمتزاز القوي و الثابت لصبغة CV في $pH > 3$ يمكن أن يُفسر بأنه كلما إتجهنا نحو الـ pH القاعدي يُحفز أكثر شحن سطح المادة بالشحنة السالبة و هذا ما يجعل عملية الإمتزاز لهاته الصبغة ذات الطبيعة الكاتيونية قوي و يعطي نسب إزالة جيدة (87%~). و بما أن pH_{zc} لمادة PT يساوي 7.3 فهذا يعني أن أي pH للوسط في قيمة أقل من هاته القيمة (7.3) يجعل من سطح الـ PT

مشحون بالشحنة الموجبة و تزداد بقوة حينما يتجه الـ pH أكثر نحو 0 و هذا ما يؤثر سلبيًا على إمتزاز صبغة الـ CV ذات الطبيعة الكاتيونية. هذه النتائج تتوافق كثيرا مع النتائج المتحصل عليها في العديد من الدراسات السابقة، فمثلا *[15] Alshabanat et al.* وجدوا أن نسبة إزالة صبغة CV بواسطة ألياف النخيل تتناقص بشكل طفيف مع زيادة القاعدية حتى pH=7 وبعد ذلك تبقى تقريبا ثابتة. نتائج مشابهة جدا تم الحصول عليها في دراسة إمتزاز صبغة CV على قشور اللوز [4] و على أوراق الزيتون [16].

في النهاية يمكن إستنتاج أن عملية الإمتزاز على مسحوق PT ذو البنية الليجنوسيليلوزية تُحفز بقوة في الأوساط الحمضية بالنسبة للأصبغة الأنيونية في حين أنها تكون قوية في الوسط القاعدي من أجل الأصباغ الكاتيونية.

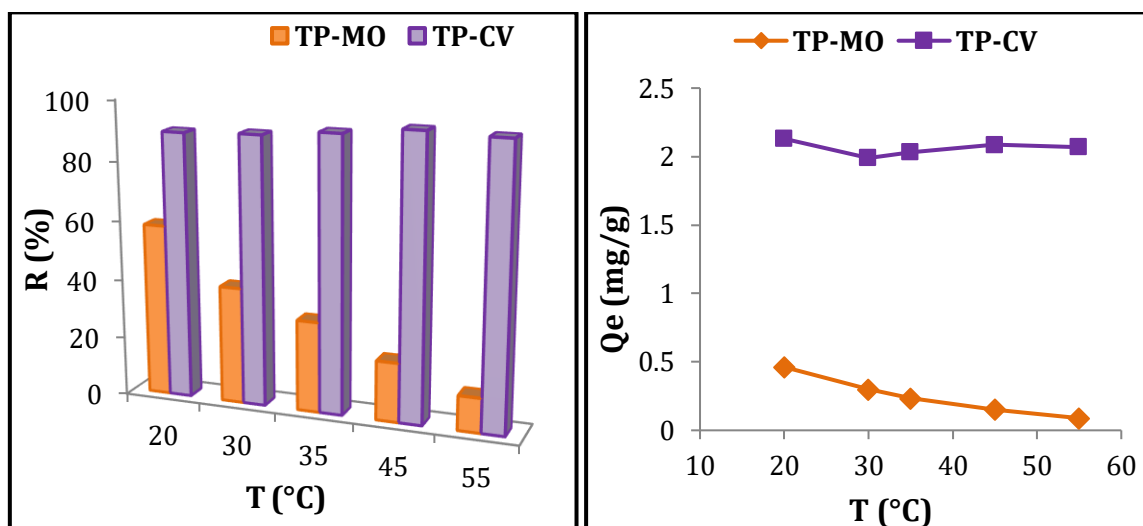
V-3-2-5) تأثير درجة الحرارة

دراسة تأثير درجة الحرارة يمكن أن يعطي معلومات عن تغيرات الأونطالي (ΔH) و الأونتروبي (ΔS) خلال عملية الامتزاز [17]. كما يمكن أن يؤثر بقوة على آلية الإمتزاز ، فمن المعروف أن زيادة درجة الحرارة تزيد من معدل انتشار جزيئات المادة الممتزة في طبقة الانتشار الخارجية وفي المسام الداخلية للمادة المازة، بسبب انخفاض لزوجة المحلول. و بالتالي يؤدي ذلك إلى تغيير قدرة الإمتزاز لماز ما نحو مادة ممتزة ما عند الإلتزان [18, 19].

من خلال النتائج المتحصل عليها و الممثلة في الشكلين (V-18) و (V-19) لوحظ أن مردود إزالة صبغة CV يبقى ثابت تقريبا في درجات الحرارة ما بين 20 و 35°C مع زيادة طفيفة جدا إبتداء من 45°C حيث وصل المردود إلى 94% وتعتبر هذه الدرجة هي درجة الحرارة المثلى لإمتزاز صبغة CV. نفس الشيء بالنسبة لكمية الـ CV الممتزة حيث كانت تقريبا ثابتة خلال كل درجات الحرارة المدروسة. بينما في حالة صبغة MO يُلاحظ بشكل واضح نقصان مردود الإمتزاز وكمية المادة الممتزة كلما ارتفعت درجة حرارة المحلول في المجال المدروس، حيث سجلت أعلى قيمة لمردود إزالة صبغة MO عند درجة الحرارة المثلى و هي 20°C بمردود 59% ، و نفس الشيء بالنسبة للكمية الممتزة حيث سجلت أعلى كمية عند نفس هاته الحرارة.

الزيادة الطفيفة في إمتزاز صبغة CV على مسحوق PT الملاحظة مع زيادة درجة الحرارة من 20 إلى 55°C قد يدل على أن هذا الإمتزاز ماص للحرارة (*Endothermic*) [13]. و الزيادة في درجة الحرارة قد تزيد كذلك من حركية جزيئات الـ CV داخل المادة المازة، كما يمكن أن تزيد من

ظاهرة الإنتفاخ الهيكلي للماز (PT) مما يسهل حركة هاته الجزيئات في داخله و بالتالي زيادة في إمكانية إمتزازها [18, 19]. مناقشات و إستنتاجات مماثلة توصل إليها العديد من الباحثين من أجل إمتزاز أصبغة كاتيونية على نوى التمر [3]، قشور الثوم [19]، قشور القمح [17] و أوراق نبتة اللوتس [20].



شكل (19-V): تغير مردود إمتزاز R (%) الصبغتين بدلالة درجة الحرارة T(°C).

شكل (18-V): تغير الكتلة الممتزة Qe(mg/g) للصبغتين بدلالة درجة الحرارة T(°C).

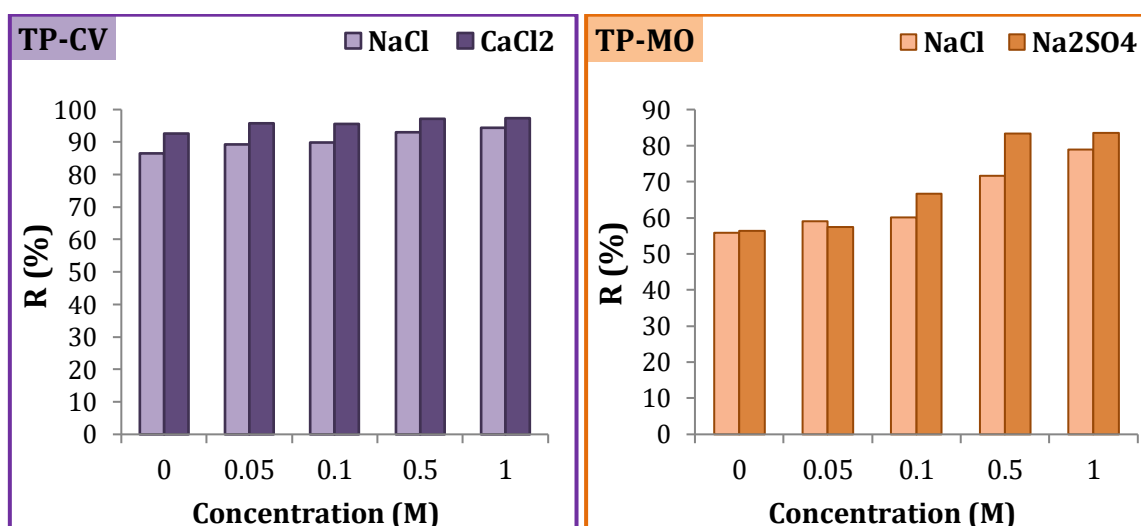
التناقص الملحوظ في فعالية إمتزاز صبغة الـ MO الذي ينتج عن زيادة درجة الحرارة يمكن أن يُفسر بأن هذا الإمتزاز ناشر للحرارة (Exothermic) و بالتالي فإن أي زيادة في درجة الحرارة تساهم في تثبيط هذا الإمتزاز. في دراسة سابقة أنجزت من أجل إمتزاز صبغة MO بواسطة الكربون المنشط المحضر من مسحوق القهوة المستعمل توصل *Rattanapan et al.* [5] إلى أن زيادة درجة الحرارة تقلل من كمية الصبغة الممتزة، حيث وصلت هذه الكمية الممتزة إلى أقصى قيمة لها (658mg/g) عند درجة الحرارة 30°C.

6-2-3-V تأثير القوة الأيونية

تعتبر القوة الأيونية الناتجة عن وجود الأملاح في المحلول أحد العوامل المؤثرة بقوة على التجاذبات الكهروستاتيكية وغير الكهروستاتيكية التي تحدث بين المادة الممتزة و سطح الماز خلال عملية الإمتزاز. فمن أجل تحقيق هاته الدراسة إستعملنا ملحي NaCl و Na₂SO₄ بتركيزات مختلفة للحصول على الأنيونين Cl⁻ و SO₄²⁻ مع الـ MO و ملحي NaCl و CaCl₂ للحصول على الكاتيونين

شكل تغير لمردود إمتزاز الصبغتين بدلالة الأملاح المستعملة بمختلف تراكيزها المولية.

من خلال النتائج نلاحظ أن مردود إزالة صبغة الـ CV الكاتيونية لا يتأثر إلا قليلا بوجود ملحي NaCl و CaCl₂ (وجود Na⁺ و Ca²⁺) مهما كان تركيزهم المولي بين 0.05 و 1M. في حين أنه في حالة الـ MO المردود يتأثر بقوة بوجود ملحي NaCl و Na₂SO₄ (وجود Cl⁻ و SO₄²⁻)، حيث أنه يزيد بطريقة مهمة مع زيادة تركيز الملح، فيرتفع من 55 إلى 78% ومن 56 إلى 83% في حالتي الـ NaCl و Na₂SO₄ على الترتيب.



شكل (21-V): تغير مردود R(%) إمتزاز صبغة CV بوجود ملحي NaCl و CaCl₂ بمختلف التراكيز المولية.

شكل (20-V): تغير مردود R(%) إمتزاز صبغة MO بوجود ملحي NaCl و Na₂SO₄ بمختلف التراكيز المولية.

عموما، زيادة مردود إزالة صبغة الـ MO مع زيادة القوة الأيونية في المحلول يمكن تفسيره بزيادة كمية الشحنات السالبة و الموجبة و هذا ما يحفز و ينشط التجاذبات الكهروستاتيكية بين السطح الماز و المواد الممتزة. نفس النتائج و الملاحظات توصل إليها **Zeng et al.** [21] عند إزالة أحمر الكونغو بإستعمال راتنج (Resin) الشيتوزان المتشابك في وجود ملح NaCl فقط و كذلك **Hachani et al.** [3] من أجل إزالة أحمر الكونغو على مسحوق نوى التمر في وجود ملحي NaCl و CaCl₂ بتركيز مختلفة.

4-V) الدراسة الحركية لإمتزاز الصبغتين

الدراسة الحركية لإمتزاز صبغتي MO و CV على مسحوق PT تتم من خلال نتائج تجربة دراسة تأثير زمن التلامس على إمتزاز هاتين الصبغتين. حيث كانت أهم الشروط العملية المطبقة هي :

$$C_0 = 50 \text{ mg/l}, \text{ pH} = \text{libre}, m_{\text{PT (MO)}} = 3 \text{ g}, m_{\text{PT (CV)}} = 1 \text{ g}, T = \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}.$$

تم تحليل النتائج بواسطة النماذج الحركية المعروفة التالية :

- نموذج الحركية من الرتبة شبه الأولى (*First-order model*) : وفقا للمعادلة الخطية (9-II) لهذا النموذج تم رسم منحنى $\ln(Q_e - Q_t)$ كدالة للزمن t .

- نموذج الحركية من الرتبة شبه الثانية (*Second-order model*) : في هذا النموذج تم رسم البيان t/Q_t بدلالة الزمن t من خلال العلاقة الخطية (12-II).

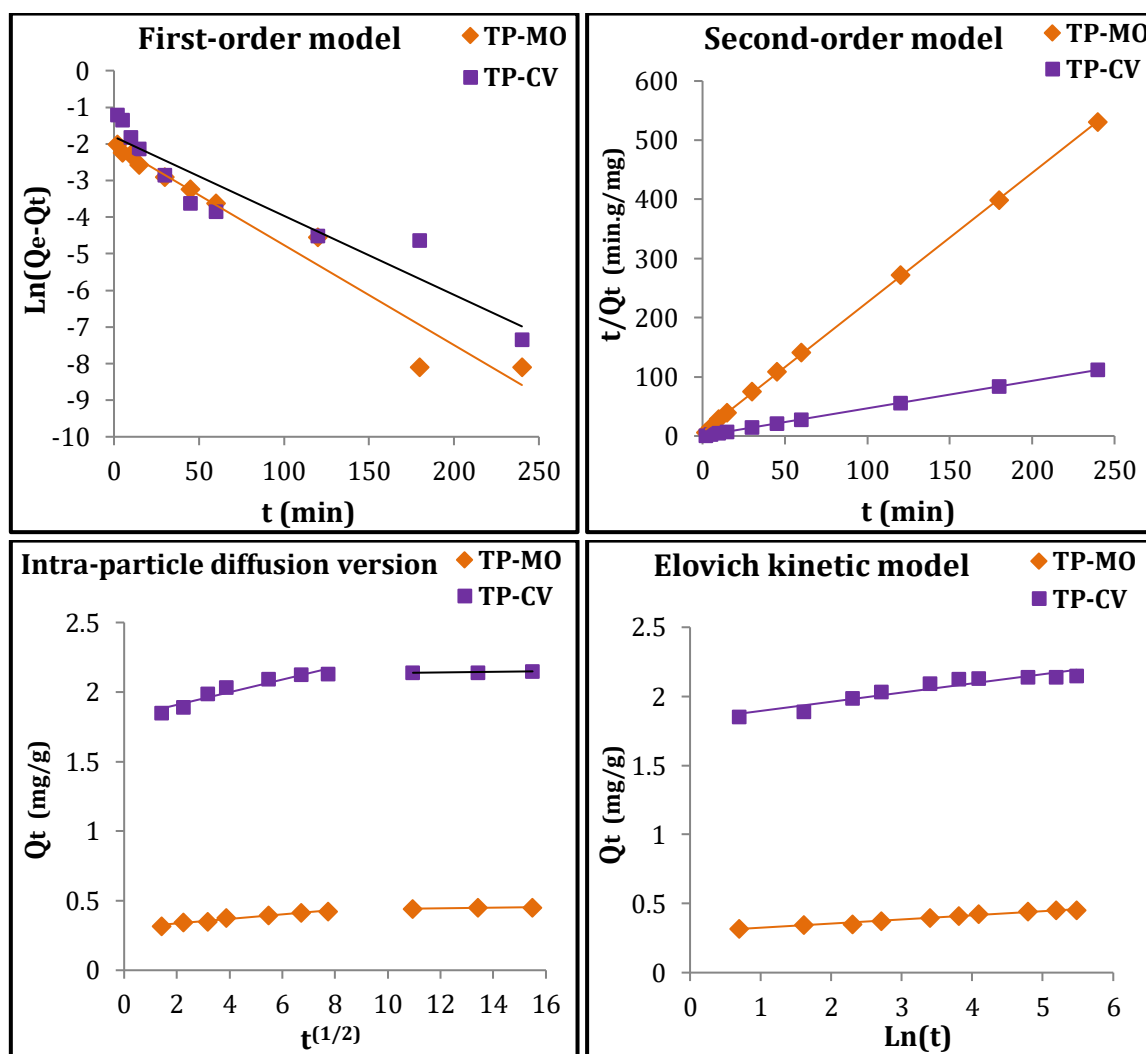
- نموذج الإنتشار الجزيئي (*Intra-particle diffusion*) : ويمثل نموذج الإنتشار داخل الجسيمات بالمعادلة (13-II) ومن خلال هذه المعادلة يتم رسم منحنى Q_t بدلالة $t^{1/2}$.

- نموذج حركية إلوفيتش (*Elovich kinetic model*) : ويعطى هذا النموذج بالعلاقة (15-II) والتي من خلالها يمكن رسم البيان Q_t بدلالة $\ln(t)$.

حيث تم تمثيل منحنيات النماذج الحركية الأربعة في الشكل (22-V) و تلخيص أهم المعاملات لهذه النماذج في الجدول (5-V). تظهر مبدئيًا هاته النتائج من خلال قيم معامل الارتباط (R^2) أن نموذج الحركية من الرتبة شبه الثانية ثم نموذج حركية إلوفيتش يُبديان ملائمة جيدة مع حركية إمتزاز صبغتي MO و CV. حيث كانت قيم R^2 المسجلة هي الأعلى في هاذين النموذجين و هي 0.9849 و 0.9997 من أجل MO و 1 و 0.9057 من أجل CV في النموذجين على الترتيب. فكما هو معروف يتم اختيار أفضل نموذج لدراسة عملية الإمتزاز وفق قيم R^2 ، فكلما كانت قيمته أكبر (أقرب من 1) كان هذا النموذج أكثر ملائمة، أو يتم الإختيار كذلك من خلال قيمة الكمية القصوى الممتازة التجريبية ($Q_{e.exp}$) أو المحسوبة ($Q_{e.cal}$) (النظرية)، فكلما كانت قيمة $Q_{e.cal}$ في ذلك النموذج أقرب إلى $Q_{e.exp}$ كان هذا النموذج أكثر ملائمة [22].

العديد من النتائج الحركية المماثلة تحصل عليها كل من [3] Hachani et al., و [21] Zeng et al., من أجل إزالة أحمر الكونغو بواسطة نوى التمر و راتنج الشيتوزان على

الترتيب. و كذلك المتحصل عليها من طرف *Hameed et al.* [19] من أجل إزالة أزرق الميثيلين بإستعمال جذوع شجرة الأناناس.



شكل (22-V): نمذجة حركية إمتزاز صبغتي MO و CV على مسحوق PT.

لا يمكن لهذه للنماذج الحركية (نموذج الرتبة شبه الثانية و نموذج إلويفيتش) تحديد آلية الإنتشار للمواد الممتزة داخل المادة المازة. لذلك تم دراسة النتائج التجريبية الحركية من خلال نموذج الإنتشار الجزيئي لفهم أفضل للآليات و الخطوات المتحكممة في حركية الإمتزاز. فمن خلال المنحنيين $Q_t = f(t^{1/2})$ للصبغتين (الشكل (22-V)) نلاحظ أنهما يحتويان على جزئين خطيين لا يمران بالمبدأ هذا يعني أنه لا توجد آلية واحدة فقط لتفسير عملية إمتزاز هاذين الصبغتين. حيث أن الجزء الأول لكل منحنى يفسر ظاهرة الإنتقال الخارجي للمادة في حين أن الجزء الثاني يصف الإنتشار الحدي للمادة خلال عملية الإمتزاز [13]. أي أن جزيئات الأصبغة (MO و CV) تنتشر بسرعة كبيرة على

السطح الخارجي للماز و بعد ذلك تدخل و تنتشر ببطئ داخل المسامات و التجاويف [3, 23]. و هذا ما يمكن تأكيده من خلال قيم ثابت سرعة الانتشار الجزيئي (K_{ipd}) (جدول (5-V)) حيث من أجل الصبغتين تكون قيمه في الجزء الأول من المنحنى أكبر من نظيرتها المتحصل عليها من الجزء الثاني للمنحنى ($K_{ipd(1)} > K_{ipd(2)}$).

جدول (5-V): معاملات نمذجة حركية إمتزاز صبغتي MO و CV على مسحوق PT.

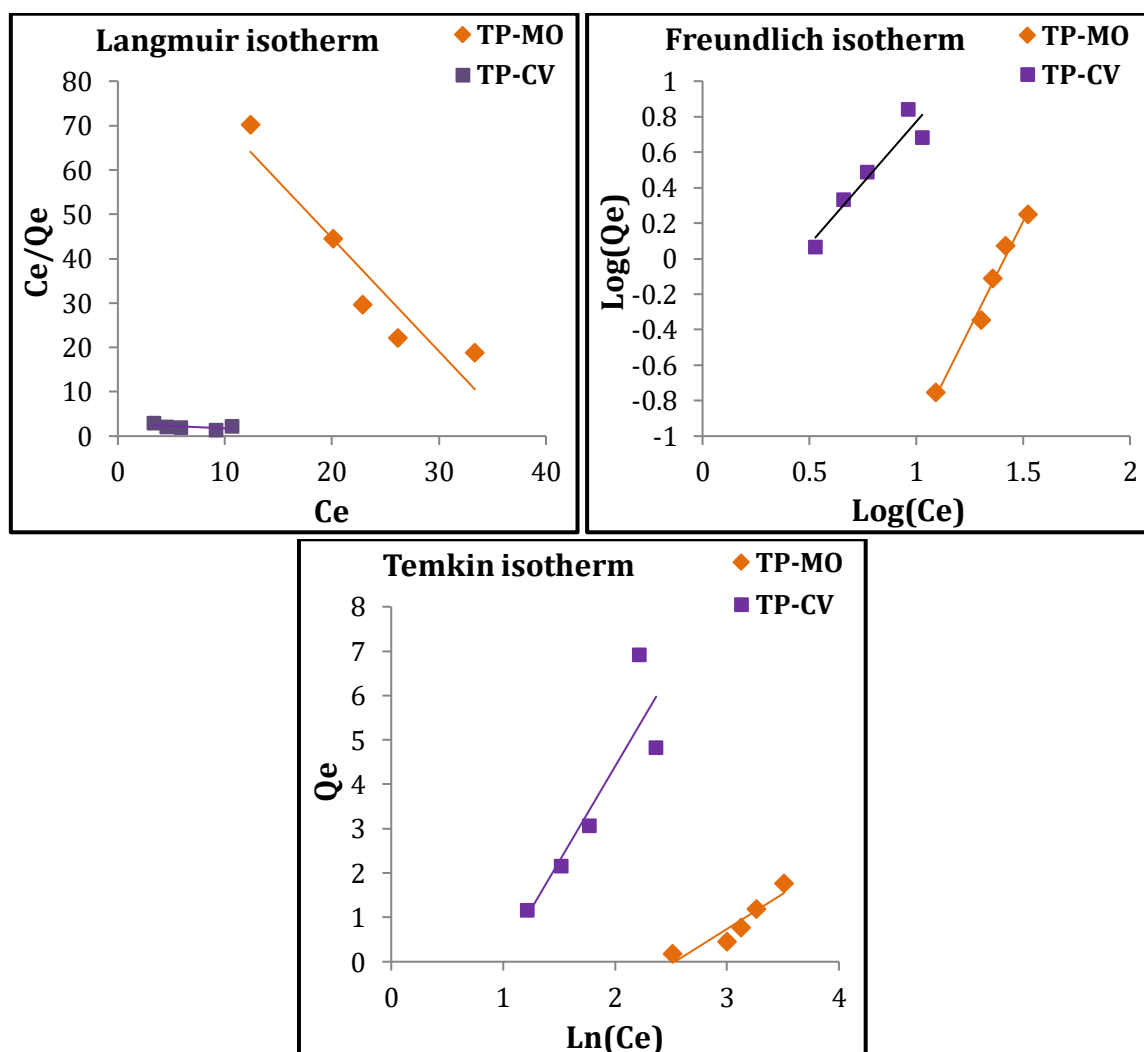
Parameters		Dye	MO	CV
		$Q_{e.exp}$ (mg/g)	0.452	2.151
First-order model		$Q_{e.cal}$ (mg/g)	0.1308	0.1640
		k_1 (min^{-1})	0.0273	0.0216
		R^2	0.9546	0.8912
Second-order model		$Q_{e.cal}$ (mg/g)	0.4567	2.1542
		k_2 (g/mg.min)	0.6981	0.6426
		h (mg.g/min)	0.1456	2.9824
		R^2	0.9997	1
Intra-particle diffusion	Part 1	$K_{ipd(1)}$ ($mg/g.min^{1/2}$)	0.0163	0.0454
		$C_{i(1)}$ (mg/g)	0.3039	1.8173
		$R^2_{(1)}$	0.9748	0.9148
	Part 2	$K_{ipd(2)}$ ($mg/g.min^{1/2}$)	0.0023	0.0022
		$C_{i(2)}$ (mg/g)	0.4176	2.1143
		$R^2_{(2)}$	0.7913	0.8047
Elovich kinetic model		α (mg/g)	579.39	5.72×10^{10}
		β (mg/g)	33.44	15.03
		R^2	0.9849	0.9057

5-V) دراسة نمذجة إيزوتارم إمتزاز الصبغتين

نمذجة إيزوتارم إمتزاز صبغتي MO و CV على مسحوق PT تتم بإستعمال النتائج المتحصل عليها من خلال تجارب دراسة مختلف التراكيز بدلالة الزمن. حيث كانت أهم الشروط العملية المطبقة هي:

$$C_0 = 50-150 \text{ mg/l}, \text{ pH} = \text{libre}, m_{\text{PT(MO)}} = 3 \text{ g}, m_{\text{PT(CV)}} = 1 \text{ g}, T = \sim 30^\circ \text{C}.$$

من أجل تحقيق هاته النمذجة تم إختيار أشهر النماذج التي تطبق بشكل كبير في دراسات الإمتزاز وهي: نموذج لنجمير (Langmuir)، فروندليتش (Freundlich) و تمكين (Temkin). يُعطي استخدام المعادلات الخطية لهذه النماذج الثلاثة (المعادلات: (3-II)، (6-II) و (7-II)) المذكورة في الفصل الثاني مع النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها تمثيلات بيانية لكل صبغة من الصبغتين و المبينة في الشكل (23-V).



شكل (23-V): نمذجة إيزوتارم إمتزاز صبغتي MO و CV على مسحوق PT.

و من خلال هذه التمثيلات و بالمطابقة مع المعادلات السابقة يمكن تحديد الثوابت و معاملات الارتباط (R^2) لكل نموذج. و الجدول (6-V) يلخص جميع النتائج المتحصل عليها من خلال عملية النمذجة.

من خلال نتائج الجدول (6-V) يمكن ملاحظة أنه من أجل الصبغتين فإن إيزوتارم الإمتزاز يتبع نموذج فروندليتش وذلك لتسجيله أعلى قيم لـ R^2 مقارنة بالنماذج الأخرى ، حيث كانت قيمه 0.9815 و 0.9035 من أجل MO و CV على الترتيب. و إستنادا على هذه الملاحظة يفترض أن إمتزاز الصبغتين على مسحوق PT يكون متعدد الطبقة ، وعلى سطح غير متجانس من المادة ، وفي مواقع نشطة ذات طاقات مختلفة وهذا وفقاً لافتراضات نموذج فروندليتش [25,24]. من ناحية أخرى تشير قيمة الثابت n و التي كانت أقل من 1 (أي أن $1/n > 1$) إلى أن الإمتزاز يكون من النمط L [26]. تم الوصول إلى نتائج و إستنتاجات مماثلة من قبل العديد من الدراسات السابقة [28,27,19,3].

جدول (6-V): معاملات نمذجة إيزوتارم صبغتي MO و CV على مسحوق PT.

Parameters		Dye	
		MO	CV
Langmuir isotherm	K_L (L/mg)	-0.0266	-0.0379
	R_L	-0.0810	-0.0556
	R^2	0.8799	0.3362
Freundlich isotherm	n	0.4143	0.7231
	K_F (L/mg)	0.38×10^{-3}	0.6903
	1/n	2.41	1.38
	R^2	0.9815	0.9035
Temkin isotherm	B	1.5859	4.286
	b_T (KJ/mol)	1.5622	0.5780
	K_T (L/g)	0.0793	0.3778
	R^2	0.8688	0.8094

6-V) الدراسة الحرارية (الترموديناميكية) لإمتزاز الصبغتين

إن للدراسة الترموديناميكية أهمية كبيرة جدا ، ذلك لأنها تعطي معلومات مهمة عن طبيعة عملية الإمتزاز. وتساهم كذلك في تفسير تأثير درجة الحرارة على الإمتزاز بشكل أفضل ، وذلك بمعرفة قيم و إشارة المعاملات الترموديناميكية المختلفة بما فيها: الطاقة الحرة لجيبس (ΔG)، التغير في الأنتروبي (ΔS) والتغير في الأنتالبي (ΔH). حيث يمكن تقدير هذه المعاملات من تجارب الإمتزاز عند درجات حرارة مختلفة و بإستعمال المعادلات التالية :

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

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_D \dots\dots\dots (V - 2)$$

وبمطابقة المعادلتين نتحصل على معادلة Van Hoff التالية [29] :

$$\ln(K_D) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R \cdot T} \dots\dots\dots (V - 3)$$

حيث :

$$K_D = \frac{Q_e}{C_e} \dots\dots\dots (V - 4)$$

R : ثابت الغازات المثالية (R= 8,314 j/mol. K)

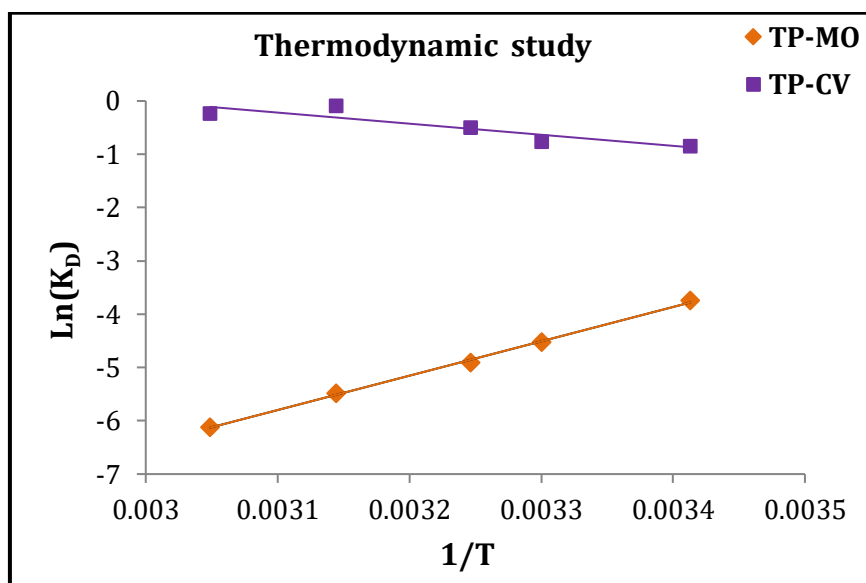
T : درجة الحرارة (K)

K_D : معامل التوزيع للإمتزاز.

Q_e : كمية المادة الممتزة عند الإمتزاز (mg/g).

C_e : تركيز المادة الممتزة في المحلول عند الإمتزاز (mg/l).

وبرسم المنحنى $\ln(K_D) = f(1/T)$ (الشكل (V-24)) تم الحصول على العوامل الترموديناميكية و الملخصة في الجدول (V-7). من خلال هاته النتائج يُلاحظ أن قيم ΔG° موجبة في كل درجات الحرارة المدروسة (293, 303, 308, 318, 328 K) و من أجل الصبغتين (MO و CV) فهذا يدل على أن الإمتزاز في الحالتين غير تلقائي و غير مفضل في هذا المجال الحراري. تناقص قيم ΔG° مع زيادة الحرارة في حالة الـ CV تقلل من عدم أفضلية إمتزازه وبالتالي تؤول إلى أن يصبح التفاعل تلقائي بزيادة درجات الحرارة، والعكس في حالة صبغة MO فالنقصان في درجة الحرارة يقلل من عدم أفضلية الإمتزاز وبالتالي يؤول إلى كونه تفاعل تلقائي في درجات الحرارة المنخفضة. نتائج مشابهة تم التوصل إليها في بعض الدراسات السابقة [3, 29].



شكل (24-V): ترموديناميكية إمتزاز صبغتي MO و CV على مسحوق PT.

جدول (7-V): العوامل الترموديناميكية لإمتزاز صبغتي MO و CV على مسحوق PT.

	T (K)	293	303	308	318	328
MO	ΔG° (KJ/mol)	9.21	11.35	12.42	14.57	16.71
	ΔS° (KJ/mol. K)	-0.2144				
	ΔH° (KJ/mol)	-53.61				
	T (K)	293	303	308	318	328
CV	ΔG° (KJ/mol)	2.114	1.597	1.338	0.820	0.302
	ΔS° (KJ/mol. K)	0.0517				
	ΔH° (KJ/mol)	17.28				

بالنسبة لقيمة ΔH° السالبة في حالة الـ MO فهي توحي بأن إمتزاز هاته الصبغة ناشر للحرارة (*Exothermic*) و بالتالي فإن الزيادة في درجة الحرارة تؤثر سلبا على هذا الإمتزاز. و قيمة ΔS° الضعيفة و السالبة (-0.2144 J/mol.K) تكشف كذلك عن زيادة غير منتظمة في الإمتزازية

العشوائية لصبغة MO على سطح الماز. لكن من أجل صبغة الـ CV نلاحظ أن قيمة ΔH° موجبة وهذا يعني أن إمتزاز هاته الصبغة على سطح الـ PT ماص للحرارة (*Endothermic*)، أي أنه يُحفز أكثر فأكثر بزيادة درجة الحرارة. و قيمة ΔS° الموجبة (0.0517 J/mol.K) تعكس التقارب و لو الضعيف بين الماز (PT) و الممتز (CV) [31,30].

المراجع بالعربية

[22] وفاء ناصر م.س ، (2006). الدراسة الحركية والثرموديناميكية لإمتزاز أيونات (Ni^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3}) من محاليلها المائية على سطح فوسفات التيتانيوم، رسالة ماجستير في علوم الكيمياء، جامعة كربلاء.

المراجع بالأجنبية

[1] Sana, N. (2015). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau (Doctoral dissertation, Université Badji Mokhtar).

[2] Khelaifia, F. (2019). Application des noyaux de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau (Doctoral dissertation, Université du BADJI MOKHTAR- ANNABA).

[3] Hachani, R., Sabir, H., Sana, N., Zohra, K. F., & Nesrine, N. M. (2017). Performance Study of a Low-cost Adsorbent Raw Date Pits for Removal of Azo Dye in Aqueous Solution: Rahima et al. Water Environment Research, 89(9), 827-839.

[4] Loulidi, I., Boukhelifi, F., Ouchabi, M., Amar, A., Jabri, M., Kali, A., & Aziz, F. (2020). Adsorption of crystal violet onto an agricultural waste residue: kinetics, isotherm, thermodynamics, and mechanism of adsorption. The Scientific World Journal, 2020.

[5] Rattanapan, S., Srikrum, J., & Kongsune, P. (2017). Adsorption of methyl orange on coffee grounds activated carbon. Energy Procedia, 138, 949-954

[6] Rosanti, A. D., Kusumawati, Y., Hidayat, F., Fadlan, A., WARDANI, A. R., & ANGGRAENI, H. A. (2022) Adsorption of Methylene Blue and Methyl Orange from Aqueous Solution using Orange Peel and CTAB-Modified Orange Peel. Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry, 9(1), 237-246.

[7] Nouacer, S., Hazourli, S., Djellabi, R., Khlaifia, F. Z., Hachani, R., & Ziati, M. (2016). Using a new lignocellulosic material based on palm stems for hexavalent chromium adsorption in aqueous solution. International Journal of Environmental Research, 10(1), 41-50.

[8] Hachaichi, A., & Nekaa, S. (2018). Caractérisation par DRX des matériaux composites à matrice thermoplastique (PEHD) renforcée par de fibres de palmier dattier (FD) Séminaire National sur le Laser Solaire et Matériaux ELOUED (5 - 6) Février.

[9] Lairini, S., El Mahtal, K., Miyah, Y., Tanji, K., Guissi, S., Boumchita, S., & Zerrouq, F. (2017). The adsorption of crystal violet from aqueous solution by using potato peels (*Solanum tuberosum*): equilibrium and kinetic studies. J. Mater. Environ. Sci, 8(9), 3252-3261.

[10] Dakhil, I. H. (2020). Recycling of agriculture wastes for efficient removal of methyl orange dye using batch adsorption Unit. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 881, No. 1, p. 012186).

- [11] **Priyanthaa, N., Romzib, A. A., Chanb, C. M., & Limb, L. B. (2021).** Enhancing adsorption of crystal violet dye through simple base modification of leaf adsorbent: isotherm, kinetics, and regeneration. *Desalin Water Treat*, 215, 194-208.
- [12] **Ahmed M.J., Theydan S.K., (2012).** Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics. *Powder Technol.* 229: 237–245.
- [13] **Hachani R., (2019)** Valorisation des déchets ligno-cellulosiques (Noyaux de dattes) dans l'élimination des colorants de l'eau, Thèse doctorat, Université d'Annaba.
- [14] **Tor A., Cengeloglu Y., (2006).** Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud, *Journal of Hazardous Materials*, B. 138 (2) 409–415.
- [15] **Alshabanat, M., Alsenani, G., & Almufarij, R. (2013).** Removal of crystal violet dye from aqueous solutions onto date palm fiber by adsorption technique. *Journal of Chemistry*, 2013.
- [16] **Elsherif, K., El-Dali, A., Alkarewi, A., Ewlad-Ahmed, A., & Treban, A. (2021).** Adsorption of crystal violet dye onto olive leaves powder: Equilibrium and kinetic studies. *Chemistry International*, 7(2), 79-89.
- [17] **Bulut Y., Aydın H., (2006).** A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination* 194 (1–3) 259–267.
- [18] **Dogan M., Abak H., Alkan M., (2009).** Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters. *J. Hazard. Mater.* 164: 172–181.
- [19] **Hameed B.H., Ahmad A.A., (2009).** Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *J. Hazard. Mater.* 164 (2–3) 870–875.
- [20] **Han X., Wang W., Ma X., (2011).** Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. *Chem. Eng. J.* 171: 1–8.
- [21] **Zeng L.X., Chen Y.F., Zhang Q.Y., Kang Y., Luo J.W., (2014).** Adsorption of congo red by cross-linked chitosan resins. *Desalination and Water Treat.* 52 (40–42) 7733–7742.
- [23] **Panda G.C., Das S.K., Guha A.K., (2009).** Jute stick powder as a potential biomass for the removal of congo red and rhodamine B from their aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 164 (1) 374–379.
- [24] **Vimonses V., Lei S., Jin B., Chow C.W.K., Saint C. (2009).** Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chem. Eng. J.* 148 (2–3) 354–364.

- [25] **Sahoo S., Uma, Banerjee S., Sharma Y.C., (2014).** Application of natural clay as a potential adsorbent for the removal of a toxic dye from aqueous solutions. *Desalination Water Treat.* 52 (34–36) 6703–6711.
- [26] **Shojaeipoor, F., Masoumi, B., Banakar, M. H., & Rastegar, J. (2017).** Aminopropyl-containing ionic liquid based organosilica as a novel and efficient adsorbent for removal of crystal violet from wastewaters. *Chinese journal of chemical engineering*, 25(9), 1294-1302.
- [27] **Wang L., Huang Z., Zhang M., Chai B., (2012).** Adsorption of methylene blue from aqueous solution on modified ACFs by chemical vapor deposition. *Chem. Eng. J.* 189–190: 168–174.
- [28] **Deng H., Lu J., Li G., Zhang G., Wang X., (2011).** Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chem. Eng. J.* 172 (1) 326–334.
- [29] **Namasivayam C., Kavithal D., (2002).** Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes Pigm.* 54 (1) 47–58.
- [30] **Sartape A.S., Patil S.A., Patil S.K., Salunkhe S.T., Kolekar S.S., (2015).** Mahogany fruit shell: a new low-cost adsorbent for removal of methylene blue dye from aqueous solutions. *Desalination Water Treat.* 53 (1) 99–108.
- [31] **Vieira S.S., Magriotis Z.M., Santos N.A.V., Cardoso M.D.G., Saczk A.A., (2012).** Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: An efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes. *Chem. Eng. J.* 183: 152–161.

خلاصة عامة

كان الهدف الرئيسي من هذه الدراسة استخدام إحدى المخلفات الزراعية الطبيعية (جذوع النخيل) المتوفرة على نطاق واسع في الجزائر خصوصا منطقة الواحات، لمعالجة مشكلة تلوث المياه بالأصبغة العضوية (الكاتيونية و الأنيونية) المستعملة بكثرة في كثير من النشاطات الصناعية.

تم في مرحلة أولية من هذا العمل تحديد بعض الخصائص الفيزيوكيميائية للمادة المازة (مسحوق جذوع النخيل (PT) الجافة). حيث كانت أهم نتائج هاته الدراسة كالآتي:

- التحليل بواسطة تقنية FTIR سمح بالتعرف على التركيبة الكيميائية للمادة و التي هي عضوية أساسا و كذلك أهم المجموعات الوظيفية و الروابط الكيميائية التي تحتويها.
- التحليل المورفولوجي بواسطة SEM-EDS وضح أن ألياف PT لها سطح غير منتظم و مسامية غير متجانسة أي أنها ذات هيكل شبه إسفنجي، و أن عنصري الأكسجين (O) و الكربون (C) لهما أعلى النسب المئوية العنصرية في تكوين هاته المادة.
- من خلال طيف XRD لوحظ أن المادة هي عموما ذات طبيعة ذرية غير مرتبة و غير منتظمة أي أن بنيتها البلورية ضعيفة جدا (Amorphous) ذلك لأنها عضوية و لا تحتوي على العناصر المعدنية.

القيام بإختبار أولي لإمتزاز صبغتي MO و CV على مسحوق PT أثبت أن مسحوق PT ذو البنية الليجنوسيليلوزية لها قابلية قوية لإمتزاز هاتين الصبغتين، حيث كان المردود مهم جدا (90.4%) في حالة الـ CV و مقبول نوعا ما (57.41%) من أجل الـ MO.

دراسة تأثير بعض العوامل الفيزيوكيميائية على عملية الإمتزاز لهاتين الصبغتين على مسحوق PT أظهرت النتائج و الإستنتاجات التالية :

- من أجل الصبغتين يزيد مردود الإمتزاز مع كتلة المادة المازة (m_{ads}) حيث يثبت عند 61% تقريبا ابتداءا من الكتلة 3g في حالة الـ MO في حين أنه يثبت عند 90% ابتداءا من 1g من أجل الـ CV و منه الكتل المثلى اللازمة للإمتزاز هي 1g و 3g من أجل الـ CV و الـ MO على الترتيب.
- من أجل كل التراكيز الإبتدائية المدروسة فإن الكمية الممتزة (Q_{ads}) للصبغتين تزيد مع الزمن إلى غاية اللحظة $t = 45 \text{ min}$ تقريبا (لحظة الإمتزان) أين تبدأ Q_{ads} في ثبات إلى غاية نهاية المجال الزمني المدروس ($t = 240 \text{ min}$).

- الكمية الممتازة الأعظمية (Q_{max}) تزيد مع زيادة C_0 لكنها تختلف بشكل كبير بين الصبغتين. ففي حالة صبغة الـ CV تكون محصورة بين 1.15 و 6.9 mg/g في حين أنها من أجل الـ MO تتواجد بين 0.17 و 1.76 mg/g.
- مردود إزالة صبغة CV مهم جدا في كل التراكيز المدروسة حيث يكون بين 87 و 93% ، بينما في حالة الـ MO يتغير المردود بين 46 و 76%.
- في الوسط القاعدي يكون إمتزاز الـ MO ضعيف قليلا مقارنة بالوسط الحمضي خصوصا عند pH=12، وعلى عكس ذلك فإن إمتزاز الـ CV لا يتأثر كثيرا في مجال pH>3 لكن في الوسط الحمضي القوي (pH < 3) ينخفض R و Q_{ads} قليلا.
- إمتزاز صبغة CV لا يتأثر إلا قليلا بتغير درجة الحرارة بين 20 و 55°C حيث يزيد R قليلا ليصل إلى 94% عند 55°C. بينما في حالة صبغة MO يُلاحظ بوضوح نقصان R و Q_{ads} كلما ارتفعت درجة الحرارة في المجال المدروس، حيث سُجلت أعلى قيمة لمردود الإزالة (59%) و للكمية الممتازة (0.462mg/g) عند أقل درجة حرارة (20°C).
- إزالة صبغة الـ CV الكاتيونية لا تتأثر كثيرا بوجود ملحي NaCl و $CaCl_2$ مهما كان تركيزهم المولي بين 0.05 و 1M. في حين أن مردود إزالة الـ MO يتأثر بقوة بوجود NaCl و Na_2SO_4 فيزيد مع زيادة تركيز هاذين الملحين.

الدراسة الحركية و الترموديناميكية بالإضافة إلى نمذجة إيزوتارم الإمتزاز للصبغتين المدروستين (CV و MO) على مسحوق الـ PT أظهرت أن :

- نموذج الحركية من الرتبة شبه الثانية ثم نموذج إلفويتش يُبديان توافق جيد مع حركية إمتزاز الصبغتين. حيث كانت قيم R^2 المسجلة هي الأعلى في هاذين النموذجين.
- الإستعانة بنموذج الإنتشار الجزيئي أثبت أن عملية إمتزاز هاذين الصبغتين تحدث على مرحلتين فهناك مرحلة أولى وهي عبارة عن إنتشار خارجي سريع للمادة الممتازة على سطح الماز و مرحلة ثانية تصف الإنتشار البطيء لها داخل المسامات و التجايف و هذا ما يمكن تأكيده من خلال قيم ثابت سرعة الإنتشار الجزيئي (K_{ipd}).
- إيزوتارم إمتزاز الصبغتين يتبع نموذج فروندليش وذلك لتسجيله أعلى قيم لـ R^2 . وهذا يفترض أن هذا الإمتزاز يكون متعدد الطبقة وعلى سطح غير متجانس من المادة ، وفي مواقع نشطة ذات طاقات مختلفة.

■ قيم ΔG° الموجبة في كل الحالات تدل على أن إمتزاز الصبغتين غير تلقائي و غير مفضل في المجال الحراري المدروس. بينما قيمتي ΔH° السالبة في حالة الـ MO و الموجبة في حالة الـ CV توحى بأن إمتزاز صبغة MO ناشر للحرارة بينما إمتزاز الـ CV فهو ماص للحرارة.

من خلال كل النتائج السابقة يمكننا أن نستخلص أنه يمكن جدا استخدام مسحوق جذوع النخيل الخام كمادة مازة جيدة لمعالجة المياه الملوثة بالأصبغة العضوية، سواء الكاتيونية منها أو الأنيونية مع كفاءة إمتزاز للكاتيونية أفضل من الأنيونية.

الآفاق المستقبلية :

✓ العمل على تحسين قدرة إمتزاز مسحوق جذوع النخيل للأصباغ بصفة عامة و للأصباغ الأنيونية بصفة خاصة و ذلك من خلال إحداث تعديلات و تغييرات في خصائص هاته المادة المازة.

✓ دراسة إمتزاز هاتين الصبغتين على جذوع النخيل في نمط ديناميكي و متابعة تأثير أهم العوامل الفيزيوكيميائية المؤثرة على هذا النمط.

✓ تجربة الإمتزاز على مواد لجنوسيليلوزية أخرى متوفرة بكثرة كنوى التمر و قشور الفول السوداني و غيرهم.

الملاحق

الملحق : الأجهزة المستعملة

جهاز UV-visible



جهاز الطرد المركزي



جهاز الميزان الحساس

