



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

ميدان: العلوم والتكنولوجيا

شعبة: هندسة الطرائق

تخصص: هندسة كيميائية

من اعداد الطلبة:

لطوفه صلاح الدين

دحه ميلود

رحماتي يوسف

الموضوع

تثمين المخلفات الزراعية لإزالة تلوث المياه
بالإمتزاز

نوقشت في: 2025/05/27

أمام لجنة المناقشة:

| | | | |
|-----------------------|---------------|--------|---------------|
| د. بوهريرة عبد العزيز | أستاذ محاضر أ | رئيسا | جامعة الوادي. |
| د. شعبية ناصر | أستاذ محاضر ب | مناقشا | جامعة الوادي. |
| د. زغود العيد | أستاذ محاضر أ | مشرفا | جامعة الوادي. |

الموسم الجامعي: 2025/2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الملخص :

تلعب إزالة الملوثات من المحاليل المائية عن طريق الامتزاز دورا مهما في التحكم في تلوث المياه. تتناول هذه الدراسة النظرية بحث توثيقي حول استعمال المخلفات الزراعية ككتلة حيوية وتتمينها في إزالة الملوثات من وسط مائي، أي بتحضير مواد مازة منها، حيث يتم استخدام هذه المخلفات على نطاق واسع بسبب الكميات الكبيرة المتاحة والتكلفة المنخفضة وفعاليتها الجيدة. ومن خلال الأبحاث العلمية التي تناولت هذا الموضوع بينت النتائج إمكانية إزالة المواد العضوية والمعادن الثقيلة والأصبغ وغيرها من المحاليل المائية بشكل فعال باستخدام المخلفات الزراعية، ولاحظنا اختلاف قدرتها على إزالة هذه الملوثات، وهذا عن طريق استعمالها كمادة خام أو معالجتها بطرق فيزيائية وكيميائية لزيادة كفاءتها مثل تحضير كربون منشط منها ومواد معدلة كيميائيا ومواد مركبة وغيرها من تقنيات حديثة مثل النانو، والعملية المتبعة في استخدام هذه المواد هي تقنية الامتزاز التي لها كفاءة عالية في إزالة الملوثات كما أنها غير مكلفة وسهلة الاستعمال.

الكلمات المفتاحية: تلوث المياه, المخلفات الزراعية, الامتزاز, التعديل

Summary :

The removal of contaminants from aqueous solutions through adsorption plays a crucial role in controlling water pollution. This theoretical study presents a documentary review on the use of agricultural waste as a form of biomass and its valorization for the removal of pollutants from aquatic media, by preparing adsorptive materials derived from such waste. These wastes are widely used due to their large availability, low cost, and good efficiency.

Scientific studies addressing this topic have shown that agricultural residues can effectively remove organic compounds, heavy metals, dyes, and other pollutants from aqueous solutions. The adsorption capacity of these materials varies depending on whether the waste is used in its raw form or after undergoing physical and chemical modifications to enhance its performance. Such modifications include the preparation of activated carbon, chemical surface treatments, and the development of composite materials, including advanced techniques such as nanotechnology. The process employed for pollutant removal in this context is adsorption, which is characterized by high efficiency, low cost, and operational simplicity.

Keywords: Water pollution, Agricultural waste, Adsorption, Modification.

الإهداء

إلى من علمنا النجاح و الصبر...

إلى من علمنا العطاء بدون انتظار.....

إلى من علمتنا و عانت الصعاب لنصل إلى ما نحن فيه...

إلى من كان دعاؤها سر نجاحنا و حنانها بلسم جراحنا....

إلى جميع أفراد أسرتنا العزيزة و الكبيرة كل باسمه أينما وجدوا.

إلى أصدقائنا رفقاء دربنا من داخل الجامعة و خارجها. إلى أساتذتنا الكرام الذين أناروا دروبنا بالعلم و المعرفة. إلى كل من يقتنع بفكرة فيدعو إليها و يعمل على تحقيقها، لا يبغى بها إلا وجه الله و منفعة الناس. إليكم نهدي ثمرة هذا العمل المتواضع.

لطوفه صلاح الدين

دحه ميلود

رحماتي يوسف

الشكر و التقدير

يقول الله عز و جل في محكم قوله: "اعْمَلُوا آلَ دَاوُودَ شُكْرًا وَقَلِيلٌ مِّنْ عِبَادِيَ الشَّكُورُ" لذا أتقدم بعظيم شكري وامتناني إلى من لا يشكر سواه ولا يحمد سواه الله عز و جل الذي وفقنا لإنجاز هذه المذكرة، كما نشكر الدكتور المشرف زغود العيد الذي أفادنا بعلمه ورافقنا في مشوار انجاز المذكرة.

كما انه من دواعي الوفاء والإخلاص أن نقوم بشكر جميع أساتذتنا
والشكر مقدم لكل من ساهم في مساعدتنا وأفادنا لإنجاز هذا العمل من قريب أو بعيد.

كما لا ننسى أن نتقدم بجزيل الشكر والامتنان لأعضاء لجنة المناقشة لقبولهم تقييم هذه المذكرة وقراءة وتمحيص العمل وتقديم النقد البناء الذي يزيد من القيمة العلمية لعملنا.

وأخيرا أسأل الله العلي القدير أن يجعل هذا العمل خالصاً لوجهه الكريم، وأن يمدنا بعونه وتوفيقه ويجعل ما تعلمناه عوناً لنا.

| الصفحة | العنوان |
|----------------------------------|------------------------|
| | الملخص |
| | الإهداء |
| | الشكر والتقدير |
| | جدول المحتويات |
| | قائمة الجداول |
| | قائمة الأشكال |
| | قائمة الاختصارات |
| 1 | المقدمة العامة |
| الفصل الأول : تلوث المياه | |
| 4 | 1. تعريف التلوث المياه |
| 4 | 2. ملوثات المياه |
| 4 | 1.2. المبيدات |
| 5 | 1.1.2. مبيدات الأعشاب |
| 5 | 2.1.2. مبيدات فطرية |

جدول المحتويات

| | |
|----|--|
| 5 | 3.1.2. المبيدات الحشرية |
| 5 | 1.3.1.2. مبيدات الفسفور العضوية |
| 5 | 2.3.1.2. مبيدات الكلور العضوية |
| 6 | 2.2. التلوث بالأسمدة الكيميائية |
| 6 | 3.2. الصرف الصحي والمخلفات البشرية والنباتية |
| 6 | 4.2. النفايات الصلبة |
| 7 | 3. أنواع ومصادر تلوث المياه |
| 7 | 1.3. التلوث البيولوجي |
| 7 | 2.3. التلوث الفيزيائي |
| 7 | 3.3. التلوث الإشعاعي |
| 7 | 4.3. التلوث الكيميائي |
| 8 | 5.3. التلوث الصناعي |
| 8 | 6.3. التلوث الزراعي |
| 8 | 7.3. التلوث الحراري |
| 8 | 8.3. التلوث النفطي |
| 10 | 4. أضرار تلوث المياه وأثره على الإنسان والبيئة |

جدول المحتويات

| | |
|----|--|
| 10 | 1.4. أضرار تلوث المياه على صحة الإنسان |
| 10 | 1.1.4. الإصابة بالأمراض البكتيرية والفيروسية |
| 10 | 2.1.4. تناول الجسيمات البلاستيكية الدقيقة |
| 10 | 3.1.4. التسمم بالمواد الكيميائية |
| 10 | 2.4. تأثير تلوث المياه على البيئة والنباتات |
| 10 | 1.2.4. تدمير النظم البيئية |
| 11 | 2.2.4. موت الكائنات البحرية |
| 11 | 3.2.4. الإخلال بالسلاسل الغذائية |
| 11 | 4.2.4. التأثير على نمو النباتات |
| 11 | 5. طرق معالجة المياه |
| 11 | 1.5. التخثر والتلبد |
| 12 | 2.5. الترسيب |
| 12 | 3.5. الترشيح |
| 13 | 4.5. التطهير |
| 13 | 1.4.5. الكلورة |
| 13 | 2.4.5. الأشعة فوق البنفسجية |

جدول المحتويات

| | |
|-------------------------|---------------------------------------|
| 14 | 3.4.5. الأوزون |
| 14 | 4.4.5. عمليات الأكسدة المتقدمة (AOPs) |
| 14 | 5.5. التوزيع والتخزين |
| الفصل الثاني : الإمتزاز | |
| 16 | 1. تعريف الامتزاز |
| 16 | 2. تعريف الامتصاص |
| 19 | 3. أهمية الامتزاز |
| 19 | 4. أنواع الامتزاز |
| 19 | 1.4. الامتزاز الكيميائي |
| 20 | 2.4. الامتزاز الفيزيائي |
| 22 | 5. آلية الامتزاز |
| 22 | 6. العوامل المؤثرة على ظاهرة الامتزاز |
| 22 | 1.6. تأثير الدالة الحامضية (pH) |
| 23 | 2.6. طبيعة السطح الماز |
| 23 | 3.6. طبيعة المادة الممتزة |
| 23 | 4.6. تأثير درجة الحرارة |

جدول المحتويات

| | |
|----|---------------------------------------|
| 24 | 5.6. تأثير المذيب |
| 24 | 6.6. تأثير القوة الأيونية |
| 25 | 7. أنواع المواد المازة |
| 25 | 1.7. الكربون النشط |
| 25 | 2.7. الزيوليت |
| 25 | 3.7. هلام السيليكا |
| 26 | 4.7. الألومينا |
| 26 | 8. دراسة ترموديناميكية للامتزاز |
| 27 | 9. حركية الامتزاز |
| 27 | 10. ايزوتيرم الامتزاز |
| 29 | 11. نماذج الامتزاز |
| 29 | 1.11. نموذج فريندلنش |
| 29 | 2.11. نموذج لونجمير |
| 30 | 3.11. نموذج التمكين |
| 30 | 4.11. نموذج دوپينين-رادوشكيفيتش (D-R) |
| 31 | 12. نماذج تفاعل الامتزاز |

| | |
|---|---|
| 31 | 1.12. نموذج حركية الرتبة شبه الأولى |
| 31 | 2.12. نموذج حركية الرتبة شبه الثانية |
| 32 | 3.12. نموذج إيلوفيتش |
| 32 | 4.12. نموذج الانتشار داخل الجزيئات |
| 32 | 13. خصائص المواد المازة |
| 33 | 1.13. بنية و خصائص السطح |
| 33 | 2.13. طيف حيود الأشعة السينية (XRD) |
| 33 | 3.13. حجم الجسيمات (Particle Size) |
| 34 | 4.13. المساحة السطحية النوعية (BET surface area): |
| 34 | 5.13. نقطة الشحنة الصفرية (pHpzc) |
| 34 | 6.13. المجموعات الوظيفية السطحية |
| الفصل الثالث: المخلفات الزراعية و تثمينها في إزالة الملوثات من الوسط المائي | |
| 36 | 1. المخلفات الزراعية |
| 36 | 1.1. اللجنوسيليلوز (Lignocellulose) |
| 38 | 2. استعمال المخلفات الزراعية في امتزاز الملوثات من المحاليل المائية |
| 38 | 1.2. استعمال المخلفات الزراعية بدون تعديل |

جدول المحتويات

| | |
|----|---|
| 41 | 2.2. استعمل المخلفات الزراعية مع التعديل |
| 41 | 1.2.2. التعديل القلوي Alkalization |
| 43 | 2.2.2. التعديل الحمضي Acidification |
| 44 | 3.2.2. الأسترة Esterification |
| 46 | 4.2.2. الأيثر Etherification |
| 47 | 5.2.2. الكربنة Carbonization |
| 50 | 6.2.2. المغنطة Magnetization |
| 51 | 7.2.2. التطعيم Grafting |
| 51 | 8.2.2. الدمج مع الجسيمات النانوية Incorporation withnanoparticles |
| 54 | الخاتمة |
| | قائمة المراجع |

قائمة الجداول

| الصفحة | العنوان | رقم الجدول |
|--------------|---|------------|
| الفصل الأول | | |
| 9 | مقارنة بين التلوث الطبيعي و الصناعي | 1.1 |
| الفصل الثاني | | |
| 18 | الفرق بين الامتزاز و الامتصاص | 1.2 |
| 21 | الفرق بين الامتزاز الفيزيائي و الكيميائي | 2.2 |
| الفصل الثالث | | |
| 39 | كمية امتزاز الملوثات بواسطة مواد مازة محضرة من مخلفات زراعية طبيعية | 1.3 |
| 50 | التنشيط الكيميائي لبعض المواد الخام ونتائجها | 2.3 |

| الصفحة | عنوان الشكل | الشكل |
|---------------------|--|-------|
| الفصل الثاني | | |
| 17 | عملية الامتزاز و الامتصاص | 1.2 |
| 20 | الامتزاز الكيميائي | 2.2 |
| 21 | الامتزاز الفيزيائي | 3.2 |
| 22 | آلية انتقال الممتز في عملية الامتزاز | 4.2 |
| 28 | الأنواع الرئيسية من متساوي درجة حرارة الامتزاز | 5.2 |
| 28 | تصنيف الامتزاز متساوي الحرارة | 6.2 |
| الفصل الثالث | | |
| 36 | بنية المواد اللجنوسيليلوزية | 1.3 |
| 37 | التركيب البنائي للسيليلوز | 2.3 |
| 37 | بنية الهيميسيليلوز | 3.3 |
| 38 | الوحدات البنائية للجنين | 4.3 |
| 40 | طيف الأشعة تحت الحمراء لقواعد السعف (PFB) ووريقات السعف (PL) | 5.3 |
| 41 | صورة (SEM) لعينة بقايا قصب السكر (Sugarcane bagasse) | 6.3 |

| | | |
|----|---|-----|
| 42 | صورة (SEM) لعينة حرير الذرة (Corn silk) قبل (a) وبعد المعالجة بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم (b) | 7.3 |
| 48 | مخطط يوضح خطوات التنشيط الفيزيائي والتنشيط الكيميائي للمواد الخام | 8.3 |

| المعنى | الاختصار |
|---|------------------|
| درجة الحموضة | pH |
| الطاقة الحرة | ΔG° |
| الإنتالبي | ΔH° |
| الإنتروبي | ΔS° |
| درجة الحرارة | T |
| ثابت التوازن | K |
| كمية المادة الممتزة عند التوازن (ملغ/غ) | q_e |
| ثابت يتعلق بسعة الامتزاز | K_f |
| تركيز المادة الممتزة عند التوازن (ملغ/غ) | C_e |
| عامل عدم التجانس | n |
| ثابت التوازن لونجمير (ملغ/غ) | K_L |
| السعة العظمى للامتزاز (ملغ/غ) | q_{max} |
| ثابت التوازن (لتر/غ) | A |
| ثابت التمكين | B |
| طاقة الامتزاز | E |
| ثابت بولانيي | ε |
| ثابت الغازات المثالية $(8.314 J.mol^{-1}.K^{-1})$ | R |

| | |
|---|----------|
| سعة الامتزاز عند اللحظة t (ملغ/غ) | q_t |
| ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الأولى (min^{-1}) | K_1 |
| ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الثانية (min^{-1}) | K_2 |
| معدل الامتزاز الأولي ($mg/g.h$) | α |
| ثابت الإنتزاز (الامتزاز العكسي) (g/mg) | β |
| ثابت معدل الإنتشار داخل الجسيمات ($mg.g^{-1}.min^{-1/2}$) | K_{id} |
| نقطة الشحنة الصفرية | pHpzc |
| الأشعة تحت الحمراء | IR |
| المجهر الالكتروني الماسح | SEM |
| mol/L | مولاري |
| الغرام وحدة قياس الكتلة | غ |
| المتر | م |
| مليغرام | ملغ |

المقدمة العامة

المقدمة :

يعتبر الماء عنصر أساسي في حياة الإنسان وجميع الكائنات الحية، حيث أشار القرآن الكريم إلى ذلك في قوله تعالى: "وجعلنا من الماء كل شيء حي" (الأنبياء:30). تؤكد هذه الآية العظيمة أن الماء هو أساس الحياة ومصدر استمرارها، وهو أيضا عنصر حيوي لا يمكن الاستغناء عنه في مختلف مجالات النشاط البشري، من شرب واستهلاك منزلي إلى الصناعة والزراعة وغيرها. ومع تزايد الكثافة السكانية والتوسع العمراني والتطور الزراعي والصناعي ازداد استهلاك الموارد المائية، وهذا ما أدى إلى تدهور نوعيتها نتيجة إدخال كميات كبيرة من الملوثات إليها[1].

تتنوع مصادر تلوث المياه ما بين ملوثات عضوية كالمواد العضوية القابلة للتحلل، المبيدات، المواد الصناعية، مخلفات الأدوية والأصبغ، وكذا ملوثات غير عضوية مثل المعادن الثقيلة والنيترات وغيرها. وهذه الملوثات تشكل خطراً كبيراً على صحة الإنسان والكائنات الحية، كما أنها أيضا تهدد التوازن البيئي وتؤثر على موارد المياه السطحية والجوفية. مقابل هذه التحديات، ظهرت الحاجة إلى البحث عن تقنيات آمنة وفعالة لمعالجة تلوث المياه، ومن بين التقنيات التي اكتسبت اهتمام كبير خلال السنوات الأخيرة نجد تقنية الامتزاز، والتي تُعد حل واعد لإزالة العديد من الملوثات التي توجد في المياه، حيث يعتمد مبدأ الامتزاز على قدرة مواد صلبة معينة مصنعة أو طبيعية على حجز الملوثات على سطحها، سواء من خلال تفاعلات كيميائية أو فيزيائية. وتمتاز هذه الطريقة بعدة مزايا أهمها الكفاءة العالية، البساطة في التشغيل وانخفاض التكلفة مقارنة بتقنيات المعالجة الأخرى، وهذا ما دفع الباحثين للقيام بدراسات عديدة للبحث والحصول على مواد مازة جديدة سواء طبيعية أو مصنعة، مع التركيز في الآونة الأخيرة على المصادر الصديقة للبيئة و المتجددة[2]. و في هذا السياق توجه بعض الباحثين إلى الاعتماد على المخلفات الزراعية كمصدر لإنتاج مواد مازة تستعمل في إزالة الملوثات من المياه بمختلف أنواعها، كون هذه المخلفات هي ناتج ثانوي للأنشطة الزراعية ما يعني توفرها باستمرار وتجدها

من جهة وقلة تكلفتها من جهة أخرى، دون أن ننسى أهم شيء وهو تثمين هذه المخلفات عوض رميها والتخلص منها بالطرق التقليدية كالحرق، وهنا تكون الفائدة مضاعفة [3].

في هذا الإطار جاءت هذه المذكرة بعنوان "تثمين المخلفات الزراعية لإزالة تلوث المياه بالامتزاز". وهي عبارة عن دراسة نظرية بحثية نتطرق فيها إلى بعض الأبحاث والدراسات التي ساهمت في مجال البحث عن مواد مازة مصدرها مخلفات زراعية، مع التركيز على كيفية تحضير واستعمال هذه المواد لتكون فعالة في امتزاز الملوثات من المياه. نسعى من خلال هذه المذكرة على إبراز الأهمية العملية والعلمية لتثمين المخلفات الزراعية كأداة فعالة في مواجهة تحديات تلوث المياه والمساهمة في تطوير وابتكار حلول بيئية مستدامة تعتمد على تقنيات بسيطة واقتصادية. لهذا الغرض قسمنا المذكرة إلى ثلاثة فصول تلم بالموضوع وهي:

الفصل الأول: يتناول تلوث المياه، من حيث التعريف، أنواعه، مصادره، وآثاره السلبية على الصحة والبيئة و طرق معالجتها.

الفصل الثاني: مخصص لتقنية الامتزاز، حيث يتعرض لمبادئها العامة، أنواع المواد المازة، العوامل المؤثرة على كفاءتها، إضافة إلى دراسة النماذج الحركية والترموديناميكية.

الفصل الثالث: يتطرق إلى المخلفات الزراعية واستعمالها في إزالة تلوث المياه، من خلال عرض بعض الأبحاث العلمية المتنوعة.

الفصل الأول : تلوث المياه

تمهيد :

الماء هو العنصر الأساسي والرئيسي لاستمرار الحياة على كوكب الأرض، فهو يشكل نسبة كبيرة من تركيب جميع الكائنات الحية، حيث يمثل 75% من جسم الإنسان و90% من تركيب النباتات. كما أنه أساس كل الأنشطة البشرية من زراعة وصناعة إلى توليد الطاقة والاستخدامات اليومية المتنوعة. ورغم هذه الأهمية البالغة، فإن مصادره المياه العذبة محدودة، وتتزايد الضغوط عليها بسبب التلوث الناتج عن المخلفات الصناعية والنفايات المنزلية والمواد الكيميائية. إن تلوث المياه لا يؤثر فقط على صحة الإنسان والكائنات الحية، بل يهدد التوازن البيئي بالكامل، مما يستدعي اتخاذ تدابير صارمة وفورية لحماية هذا المورد الثمين وضمان استدامته للأجيال القادمة.

1. تعريف التلوث المياه :

يعرف تلوث المياه بأنه أي تغير فيزيائي أو كيميائي يحدث في نوعية المياه، حيث يمكن تعريف تلوث المياه بأنه تدنيس مجاري المياه والآبار والأمطار والبحار والأنهار والمياه الجوفية، حيث تعتبر المياه ضرورية للحياة لجميع الكائنات الحية[4].

2. ملوثات المياه[5]:

1.2. المبيدات :

بعد أن تم التوصل إلى أن الحشرات لها دور كبير في إتلاف المحاصيل الزراعية مما يخلق مشاكل عديدة تهدد تأمين غذاء الإنسان فظهرت المبيدات الكيميائية كسلاح فعال ضد هذه الآفات، واعتقد بأنها قادرة على حل مشكل الآفات الزراعية لكن هذا الحل لم يستمر طويلاً، حيث ظهرت سريعاً مشكلات جديدة مثيرة للقلق كنتيجة مباشرة للاستعمالات المفرطة والكثيرة لهذه المبيدات. تنقسم المبيدات المؤثرة على المياه إلى عدة أنواع تتمثل فيما يلي :

1.1.2. مبيدات الأعشاب:

هي مركبات كيميائية تستخدم للقضاء على الأعشاب الضارة التي تنمو بين المحاصيل الزراعية وفي أماكن أخرى. لكن الاستخدام المبالغ فيه لها لا يضر بالأعشاب المستهدفة فحسب، بل قد يتسبب أيضا في أضرار للمحاصيل المزروعة.

2.1.2. مبيدات فطرية:

معروفة أنها تسبب خسارة كبيرة في المحاصيل الزراعية، لذا تستعمل للقضاء عليها ومنها المركبات التي تحتوي على النحاس والتي عند استعمالها لسنوات طويلة تحدث تلوثا للتربة وتتأثر البيئة النباتية والمائية، وهناك مركبات يدخل في تركيبها الزئبق إذ يخزن بواسطة الأحياء وينتقل عبر السلسلة الغذائية.

3.1.2. المبيدات الحشرية:

تحتوي على مجموعة كبيرة من المواد الكيميائية المختلفة، وهي تراكيب معقدة لها صفات متعددة، تستعمل في مكافحة الحشرات الزراعية في المزارع والحقول وفي المنازل، و تتكون من نوعين :

1.3.1.2. مبيدات الفسفور العضوية :

هذه المبيدات تحتوي على مركبات الفوسفور، وتصنف ضمن المبيدات عالية الخطورة، مما يجعلها خطرا على مختلف الكائنات الحية. كما أنها تتميز بعمرها الافتراضي القصير مقارنة بالمبيدات العضوية، ومن أمثلة هذه المبيدات مبيد دايموت .

2.3.1.2. مبيدات الكلور العضوية :

تحتوي في تركيبها على عنصر الكلور الخطير على البيئة إذ أن نشاطها يبقى لفترة طويلة ومن أنواعها مبيد الدرين و مبيد دلدرين.

2.2. التلوث بالأسمدة الكيميائية:

تتلوث المسطحات المائية بالأسمدة الكيميائية المستخدمة لتغذية المزروعات، مما يشكل خطرا كبيرا يؤدي إلى تدهم النظم البيئية المائية وبذلك يهدد الحياة الطبيعية فيها، لأن معظم المحاصيل الزراعية تحتاج إلى التسميد الكيميائي المكون من مركبات الفسفور والنتروجين، وقد لوحظ أن هذه الأسمدة تنتقل إلى المسطحات المائية المجاورة للأراضي الزراعية عبر عمليات التسميد والري والجريان السطحي، وخصوصا المناطق الريفية التي تمر منها المياه، من بين هذه المركبات التي تساعد على انتشار النباتات المائية وخاصة الطحالب حيث أن نموها وانتشارها يؤدي إلى تلوث البيئة المائية.

3.2. الصرف الصحي والمخلفات البشرية والنباتية:

يتلوث الماء عن طريق المخلفات البشرية والنباتية وحتى الحيوانية، ومن مصادر التلوث هي مياه المجاري ومخلفات المنازل مثل الصرف الصحي والمخلفات الصلبة والسائلة، و التي عادة ما تكون مصدر للتلوث العضوي والبيولوجي، مما يؤدي إلى انتشار أمراض معدية تنتقل بطرق متعددة، أبرزها السباحة في المياه الملوثة في الصيف، كما أن مياه المجاري تتلوث بالمواد الكيميائية منها مواد التنظيف كالصابون والمنظفات السائلة والملوثات الصناعية الأخرى، يضاف إلى ذلك محلات القصابة والغسل والتشحيم والحدادة والنجارة والمهن الأخرى التي تلقى بمخلفاتها، حيث تؤدي إلى تغطية سطح الماء بالطحالب و انبعاث روائح كريهة وتكون بيئة مناسبة لتكاثر الحشرات والقوارض الضارة بصحة الإنسان، علاوة على تشويهها للجمال البيئي، ومن المشاكل أن تحلل هذه الطحالب الميتة يستهلك كميات كبيرة من الأكسجين في عمليات الأكسدة وهذا يؤدي إلى هلاك الكائنات المائية بعد أن كانت مصدرا أساسيا لحياة الإنسان واقتصاده.

4.2. النفايات الصلبة:

تتمثل في بقايا الاستخدامات المنزلية مثل الورق، البلاستيك، الزجاج و بقايا الطعام، بالإضافة إلى العديد من

المواد الأخرى التي يتم التخلص منها بعد الاستعمال . و يعد التعامل السليم مع هذا النوع من النفايات ضروريا من أجل الحد من آثارها السلبية المحتملة على البيئة و الصحة العامة.

3. أنواع ومصادر تلوث المياه:

تتعدد أنواع ومصادر تلوث المياه ويمكن تقسيمها إلى ما يلي:

1.3. التلوث البيولوجي:

وهو التلوث الذي يحدث بفعل الكائنات الحية الدقيقة مثل الطفيليات، الطحالب، البكتيريا والفيروسات. وتنتج هذه الملوثات في الغالب عند اختلاط فضلات الحيوان والإنسان بماء زراعي أو صرف صحي أو عن طريق صرفها في مسطحات المياه المالحة أو العذبة [6].

2.3. التلوث الفيزيائي:

ينتج عن طريق تغير درجة حرارة الماء أو ملوحته أو ازدياد المواد العالقة فيه سواء كانت من أصل عضوي أو غير عضوي. و يحدث زيادة ملوحة الماء غالبا عن ازدياد تبخر المياه من المسطحات المائية في المناطق الجافة، مع غياب مصادر كافية لتجديد المياه أو قلة في الموارد المائية الواردة [6].

3.3. التلوث الإشعاعي :

ينتج غالبا عن طريق التسرب الإشعاعي من المفاعلات النووية، أو عن طريق التخلص من هذه النفايات في البحار والأنهار والمحيطات. و يعتبر أكثر الأنواع خطورة، إذ أنه في معظم الحالات لا يحدث أي تغير ملحوظ في الخصائص الفيزيائية للمياه، بينما تقوم الكائنات الحية بامتصاصه وتراكمه تدريجيا في أنسجتها [6].

4.3. التلوث الكيميائي:

ينتج غالبا عن ازدياد الأنشطة الزراعية أو الصناعية بالقرب من المسطحات المائية مما يؤدي إلى تسرب المواد الكيميائية المختلفة إليها. وتعد كثيرة من أحماض، مييدات، أسمدة وأملاح معدنية، من نواتجها تؤدي تسربها في

الماء إلى التلوث، وتغير صفاته، وهناك العديد من الغازات السامة الغذائية في الماء. تؤدي إلى التسمم إذا وجدت بتركيز كبيرة مثل الرصاص والزنك. أما المواد الغير سامة مثل الكالسيوم والصوديوم فإن زيادتها في المياه الطبيعية يجعلها غير مستساغة [6].

5.3. التلوث الصناعي :

يؤدي التلوث الصناعي إلى تلوث المياه خاصة المياه الجوفية، بسبب تصريف النفايات الصناعية السائلة مباشرة في المجاري المائية أو على الأرض. وتعد الصناعات الصغيرة مثل الورق والأنسجة ودباغة الجلود أكثر تسبباً في هذا التلوث مقارنة بالصناعات الكبيرة التي تعالج نفاياتها. كذلك تحتوي النفايات الصناعية على فلزات سامة مثل الكاديوم، الكروم، الزنك والحديد [7].

6.3. التلوث الزراعي :

الزراعة مسؤولة عن التلوث الخطير في عدد من الخزانات الجوفية عبر العالم، وتتسبب هذه المشكلة من الاستعمال العشوائي للمخصبات الغنية بالنيتروجين والمبيدات، حيث انتشرت هذه المشكلة من بلدان صناعية إلى بلدان نامية خصوصاً آسيا لاعتمادها المفرط على المخصبات لزيادة إنتاجية المحاصيل الزراعية، ويزيد استخدام المبيدات المختلفة من تلوث المياه خصوصاً إذا كان مصحوباً بري شديد للمنطقة المزروعة مما يسرع وصول الكيماويات الملوثة إلى المياه الجوفية [7].

7.3. التلوث الحراري :

يحدث نتيجة استخدام المياه في عمليات التبريد في محطات الطاقة النووية والكهربائية والمصانع، مما يؤدي إلى ارتفاع درجة حرارة المياه عند تصريفها في البيئات الطبيعية، مسبباً تلوثاً حرارياً. كما يؤدي إلى زيادة معدل التفاعلات الكيميائية وتحلل المواد العضوية، مما يرفع من نسبة المواد الضارة في المياه [8].

8.3. التلوث النفطي :

يؤدي التلوث بالنفط إلى استهلاك الأوكسجين الموجود في المياه، مما قد يسبب اختناق الكائنات البحرية ويؤثر

سلبا على التوازن البيئي. مع ارتفاع تركيز الملوثات، يمكن أن تتفاقم المشكلة لدرجة انخفاض حاد في مستويات الأكسجين الذائب، مخلفة ما يعرف بالمناطق المائية الميتة حيث تختفي تماما مظاهر الحياة البحرية في تلك المساحات المائية. يعد التلوث النفطي من أشد الملوثات البحرية تهديدا، حيث يصعب التحكم في انتشاره ويترك آثارا كارثية طويلة المدى على المنظومة البيئية البحرية المتكاملة [9].

الجدول 1.1: مقارنة بين التلوث الطبيعي والصناعي [10]

| العنصر | التلوث الطبيعي | التلوث الصناعي |
|------------------------|--|---|
| المصدر | مصادر طبيعية مثل الفيضانات أو البراكين | الأنشطة البشرية مثل المصانع والمعامل |
| الأمثلة | انجراف التربة، الرماد البركاني، الأملاح | المواد الكيميائية، المعادن الثقيلة، النفط |
| الإستمرارية | مؤقت وغالبا ما يحدث بفعل ظروف طبيعية نادرة | مستمر ومنتظم بسبب العمليات الصناعية |
| الضرر البيئي | عادة ما يكون أقل تأثيرا | تأثير كبير ومباشر على الحياة المائية والبشر |
| الإمكانية للسيطرة عليه | يصعب التحكم فيه لأنه طبيعي | يمكن التحكم فيه عبر القوانين والمعالجات |
| التأثير على الإنسان | نادرا ما يؤثر بشكل مباشر | يسبب أمراضا خطيرة ويؤثر على مياه الشرب |

4. أضرار تلوث المياه وأثره على الإنسان والبيئة:

1.4. أضرار تلوث المياه على صحة الإنسان :

يؤثر تلوث المياه بشكل مباشر على صحة الإنسان، حيث يؤدي إلى العديد من الأمراض التي قد تكون مميتة. فبحسب مجلة (The Lancet)، تسبب تلوث المياه في وفاة 1.8 مليون شخص سنة 2015 [11]. وتتمثل

أضرار تلوث المياه على الإنسان في عدة جوانب:

1.1.4. الإصابة بالأمراض البكتيرية والفيروسية:

تحتوي المياه الملوثة وخاصة غير المعالجة على البكتيريا المسببة للأمراض الخطيرة مثل الكوليرا والتيفويد والتهاب الكبد بأنواعه [11]، وهي أكثر شيوعاً في المناطق ذات الدخل المنخفض والتي تعاني من سوء البنية التحتية للصرف الصحي [12].

2.1.4. تناول الجسيمات البلاستيكية الدقيقة:

تصل هذه الجسيمات إلى الإنسان من خلال شرب المياه الملوثة أو تناول المأكولات البحرية، وقد أثبتت الدراسات أن تراكمها في الجسم يمكن أن يؤدي إلى اضطراب في الجذور الحرة ومضادات الأكسدة، مما يزيد من احتمالية الإصابة بأمراض مزمنة مثل الالتهابات الجلدية وأنواع من السرطان [12].

3.1.4. التسمم بالمواد الكيميائية:

تحتوي بعض مصادر المياه الملوثة على نفايات عضوية وصناعية مثل المبيدات الحشرية والأسمدة الكيميائية، مما قد يؤدي إلى اضطرابات في الجهاز العصبي، ضعف المناعة، الطفح الجلدي، وتساقط الشعر [12].

2.4. تأثير تلوث المياه على البيئة والنباتات :

1.2.4. تدمير النظم البيئية:

يؤثر تلوث المياه على النظم البيئية من خلال تغيير توازن البيئة المائية، مما يؤدي إلى انقراض بعض الكائنات أو تغيير توزيعها، وهو ما ينعكس سلباً على الإنسان بشكل غير مباشر [11].

2.2.4. موت الكائنات البحرية:

يؤدي تلوث المياه إلى انخفاض مستويات الأكسجين المذاب، مما يسبب اختناق الأسماك والكائنات المائية الأخرى، كما تؤثر التسربات النفطية والمخلفات الصناعية على الطيور والنوارس البحرية والدلافين [11].

3.2.4. الإخلال بالسلاسل الغذائية:

عندما تتغذى الكائنات البحرية الصغيرة على الملوثات تنتقل هذه المواد السامة عبر السلسلة الغذائية، مما يؤثر في النهاية على الإنسان الذي يستهلك الأسماك الملوثة [11].

4.2.4. التأثير على نمو النباتات:

قد تحتوي المياه الملوثة على تركيزات عالية من النيتروجين والفوسفور، مما يؤدي إلى نمو غير طبيعي للنباتات، حيث تصبح أوراقها وغصونها ضعيفة بسبب عدم اكتمال نمو الجذور. كما أن التغيرات الكيميائية في المياه قد تجعل التربة أكثر حامضية أو قلوية، مما يقلل من امتصاص العناصر الغذائية اللازمة للنبات، ويتسبب في اصفرار الأوراق وتساقطها [12].

5. طرق معالجة المياه [13]:

1.5. التخثر والتلبد:

تلعب هاتان العمليتان دورا كبيرا في إزالة الشوائب من الماء وإعداده لمزيد من المعالجة. في عملية التخثر تضاف المواد الكيميائية المعروفة باسم التخثر إلى الماء، بحيث الأكثر استخداما هي كبريتات الألومنيوم المعروف باسم الشب. عند إضافته إلى الماء فإنه يتفاعل مع الشوائب الموجودة مثل الأوساخ والبكتيريا والجسيمات الأخرى. يؤدي هذا التفاعل إلى تجمع الشوائب معًا وتشكيل جزيئات أكبر تسمى بالكتل. بمجرد حدوث التخثر تبدأ عملية التلبد، خلال هذه المرحلة يتم التحريك أو خلط بطيء لتشجيع تكوين كتل أكبر. تسمح هذه العملية للكتل أن تتصادم وتلتصق ببعضها البعض لتشكل جزيئات أكبر يسهل إزالتها. الغرض من عملية التخثر والتلبد هو تسهيل إزالة المواد الصلبة العالقة والشوائب الأخرى من الماء. ومن خلال التسبب في تكتل

هذه الشوائب معاً فإنها تصبح أثقل وتستقر بسهولة أكبر أثناء عمليات المعالجة اللاحقة.

2.5. الترسيب :

يعتبر الخطوة الأساسية في عملية محطات معالجة المياه. ويلعب دوراً حيوياً في إزالة الجزيئات والشوائب العالقة في الماء، مما يجعله أكثر نقاء وأماناً للاستهلاك. خلال هذه المرحلة يتدفق الماء إلى خزانات ترسيب كبيرة أو مصافي، مما يسمح للجسيمات الثقيلة (الأكثر وزناً) بالاستقرار في القاع بسبب الجاذبية. تبدأ عملية الترسيب بعد حدوث التلبد والتخثر. تتم إضافة مواد التخثر إلى الماء لفصل الجزيئات العالقة، مما يجعلها تتجمع معاً وتشكل جزيئات أكبر تسمى التكتلات. بعدها تدخل هذه الكتل إلى صهاريج الترسيب حيث أنها تستقر بسبب زيادة وزنها وحجمها. تم تصميم خزانات الترسيب بطريقة تسمح بتدفق المياه بشكل بطيء، من خلالها يتيح ذلك وقتاً كافياً حتى تستقر الكتل في الأسفل، في حين ترتفع المياه الصافية إلى الأعلى. تتم إزالة الجسيمات المستقرة والمعروفة بالرواسب أو الحمأة بشكل دوري من قاع هذه الخزانات. بمجرد اكتمال عملية الترسيب تمت إزالة أغلب المواد الصلبة العالقة من الماء، ومع ذلك قد تبقى بعض الجزيئات الصغيرة، لذلك فإن خطوات المعالجة الإضافية مثل الترشيح والتطهير ضرورية قبل توزيع المياه المعالجة على المستهلكين.

3.5. الترشيح :

الترشيح يعتبر أيضاً الخطوة الحاسمة في عملية معالجة المياه والتي تعمل على إزالة أي شوائب متبقية من الماء بعد التخثر والترسيب، حيث أن الجزيئات الأكبر حجماً تستقر في القاع. يضمن الترشيح التخلص من الملوثات والجزيئات الأصغر حجماً. أثناء عملية الترشيح يمر الماء عبر مواد ترشيح مختلفة مثل الحصى أو الرمل أو الكربون المنشط. حيث تعمل هذه المواد مثل الحواجز لاحتجاز المواد الصلبة العالقة والفيروسات والبكتيريا وغيرها من المواد الضارة المتواجدة في الماء. تم تصميم المرشحات بحيث تتمتع بمستويات مختلفة من المسامية لالتقاط الجزيئات ذات الأحجام المختلفة. تستخدم المرشحات الرملية بشكل شائع في محطات معالجة المياه. حيث أنها تتكون من عدة طبقات من الرمل والحصى مع تناقص حجم الجسيمات من الأعلى إلى الأسفل. ومع

تدفق الماء عبر هذه الطبقات، تُحتجز الجزيئات الأكبر حجماً في الطبقات العليا بينما تُحتجز الجزيئات الأصغر حجماً في الطبقات العميقة. وأيضاً تُستخدم مرشحات الكربون المنشط لأغراض محددة. حيث أنها تزيل بشكل فعال المركبات العضوية التي قد تتسبب في مشاكل في الرائحة أو الطعم في مياه الشرب. لأن الكربون المنشط يحتوي على مساحة سطحية كبيرة تجذب هذه المركبات وتمتصها أثناء تدفق الماء من خلالها. بالإضافة إلى طرق الترشيح الفيزيائية، تستخدم بعض المصانع تقنيات الترشيح الغشائي كالترشيح الدقيق أو الترشيح الفائق. وتحتوي هذه الأغشية على مسام مجهرية يمكنها منع الملوثات الأصغر مثل الفيروسات والبكتيريا من المرور. تعتمد فعالية الترشيح على الصيانة المنتظمة وتنظيف وسائط الترشيح. مع مرور الوقت يمكن للجزيئات المتراكمة أن تسد طبقة الفلتر وتقلل من كفاءتها، لذلك يعد الغسيل العكسي الدوري أو استبدال وسائط المرشح ضرورياً لضمان الأداء الأمثل.

4.5. التطهير:

يعد التطهير خطوة جد مهمة في عملية معالجة المياه والتي تضمن القضاء على الكائنات الحية الدقيقة الضارة ومسببات الأمراض من إمدادات المياه. الهدف الأساسي من هذه المرحلة هو قتل أو تعطيل أي بكتيريا أو فيروسات أو طفيليات متبقية قد تكون موجودة في المياه المعالجة. يمكن استخدام طرق مختلفة للتطهير في محطات معالجة المياه، ومن الطرق الأكثر استخداماً :

1.4.5. الكلورة:

حيث تتم إضافة مركبات الكلور إلى الماء لقتل الكائنات الحية الدقيقة. يعتبر الكلور فعالاً للغاية في تدمير مجموعة واسعة من مسببات الأمراض وقد تم استخدامه على نطاق واسع لسنوات عديدة.

2.4.5. الأشعة فوق البنفسجية :

يؤدي الضوء فوق البنفسجي إلى إتلاف الحمض النووي للكائنات الحية الدقيقة، مما يجعلها غير قادرة على التكاثر ويتسبب في موتها. ومن مميزات التطهير بالأشعة فوق البنفسجية أنه صديقاً للبيئة من خلال عدم إدخال

أي مواد كيميائية في المياه المعالجة.

3.4.5. الأوزون :

يمكن تعريف الأوزون بأنه عامل مؤكسد قوي يقتل الكائنات الحية الدقيقة بشكل فعال عن طريق إتلاف بنيتها الخلوية. كما أنه يساعد أيضا على إزالة المركبات المسببة للطعم والرائحة من الماء.

4.4.5. عمليات الأكسدة المتقدمة:

تتضمن عمليات الأكسدة المتقدمة استخدام مزيج من المواد المؤكسدة القوية مثل بيروكسيد الهيدروجين أو الأوزون مع الأشعة فوق البنفسجية أو المحفزات الأخرى لتوليد جذور الهيدروكسيل شديدة التفاعل والتي بدورها تقوم بتدمير الكائنات الحية الدقيقة.

بعد التطهير، تخضع المياه المعالجة لمزيد من العمليات مثل تعديل الرقم الهيدروجيني أو إضافة مثبطات التآكل قبل توزيعها عبر الأنابيب إلى المستهلكين أو تخزينها في الخزانات لاستخدامها في المستقبل

5.5. التوزيع والتخزين :

التوزيع يكون عبر نقل المياه المعالجة من محطة معالجة المياه إلى مواقع مختلفة مثل الشركات والمنازل والمؤسسات من خلال شبكة من الأنابيب. يلعب التخزين دورا حاسما في الحفاظ على إمدادات ثابتة من المياه المعالجة. غالبا ما تحتوي محطات معالجة المياه على صهاريج تخزين أو خزانات حيث يمكن تخزين المياه المعالجة الزائدة خلال فترات انخفاض الطلب. تساعد مرافق التخزين هذه على موازنة التقلبات في العرض والطلب، مما يضمن توفر إمدادات كافية من المياه المعالجة دائما. إضافة إلى التوزيع والتخزين، من المهم لمحطات معالجة المياه مراقبة جودة المياه المعالجة طوال مدة العملية. ويشمل ذلك إجراء اختبارات منتظمة لمختلف العوامل مثل مستويات الرقم الهيدروجيني وبقايا المطهر والملوثات الميكروبيولوجية. ومن خلال المراقبة الدقيقة لجودة المياه المعالجة في المراحل المختلفة، يمكن تحديد أي مشكلات محتملة ومعالجتها على الفور.

الفصل الثاني : الامتزاز

تمهيد :

يعرف الامتزاز بأنه ظاهرة تجمع المواد التي على شكل ذرات أو جزيئات أو أيونات على سطح مادة أخرى، تسمى المادة التي يتم امتزازها بالمادة الممتزة (Adsorbate) بينما يسمى السطح الذي تتم عليه عملية الامتزاز بالمادة المازة (Adsorbent)، وتحدث عملية الامتزاز نتيجة لحالة عدم تشبع للقوى الجزيئية أو عدم توازن للأسطح الصلبة و السائلة، ويعتبر الامتزاز أكثر التقنيات استخداماً لإزالة الملوثات من محاليلها المائية وذلك بما يمتاز به من كفاءة عالية وبساطة في التطبيق وانخفاض في التكاليف. ويعتبر الامتزاز بديلاً جذاباً لمعالجة المياه الملوثة وخاصة إذا تم استخدام أسطح مازة صديقة للبيئة وطبيعية. حيث أن الخطوة الأولى الفعالة في عملية الامتزاز هي البحث على مميزات ذات قدرة كبيرة وحياة طويلة ونقاوة عالية، وعلى الرغم من وجود عدة طرق مستخدمة لإزالة الملوثات من محاليلها المائية لكنها غير مناسبة اقتصادياً، لذلك ازداد الاهتمام مؤخراً باستعمال مواد مازة رخيصة الثمن للتخلص من العديد من الملوثات بفعالية [14].

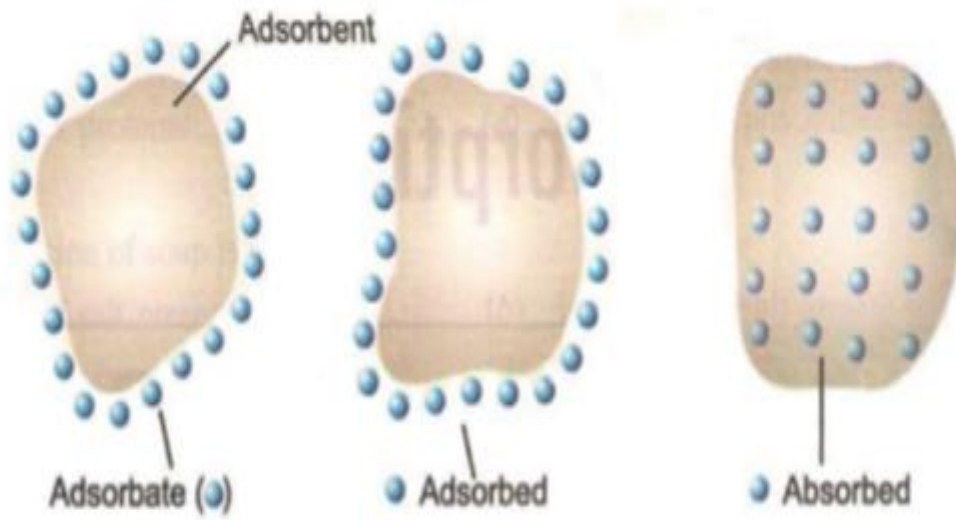
1. تعريف الامتزاز :

الامتزاز هو عملية يتم فيها استخدام مواد صلبة لإزالة المواد من السوائل أو الغازات، حيث تلتصق المادة (مثل سائل أو زيت أو غاز) بسطح مادة صلبة مثل الكربون المنشط أو الزيوليت أو السيليكا [15].

2. تعريف الامتصاص :

الامتصاص هو عملية انتقال مادة من مرحلة إلى أخرى، حيث تخترق المادة الملوثة وسطاً آخر، مثل انتقال الملوثات من سائل إلى داخل مسام الكربون المنشط [15].

❖ يمكن الاستفادة من عمليتي الامتزاز والامتصاص في تركيز الملوثات وفصلها عن النفايات السائلة والغازية، وقد تتطلب المواد المركزة، سواء كانت ممتزة أو ممتصة، معالجة إضافية قبل التخلص النهائي منها [15].



الشكل 1.2 : صورة توضح عملية الامتزاز والامتصاص [16]

الجدول 1.2: الفرق بين الامتزاز والامتصاص [17]:

| وجه المقارنة | الامتزاز | الامتصاص |
|--------------------------------|--|--|
| تأثير درجة الحرارة | لا يعتمد بالضرورة على درجة الحرارة بل يتناسب الامتزاز الطوعي مع ضغط الغاز. | يجري ببطء في درجات الحرارة العادية، وتزداد سرعته مع ارتفاع درجة الحرارة. |
| طبيعة المادة الممتزة / الممتصة | المادة الممتزة تكون على سطح المادة المازة فقط | المادة الممتصة تصبح مدمصة حرارياً |
| حجم المادة الممتصة / الممتزة | يحدث عندما يكون تركيز المادة المنتشرة منخفضاً أو في المواد الغازية | يحدث عندما تكون المادة المنتشرة بكميات كبيرة نسبياً |
| زمن العملية | يعتمد على تصادمات الجزيئات مع السطح وقد يكون سريعاً | يتناسب طردياً مع الجذر التربيعي للزمن مما يعني أنه أبطأ |
| تأثير الضغط | في حالة الغازات، فإن سرعة الامتزاز الطوعي تتناسب مع ضغط الغاز | لا يتأثر بالضغط بنفس الطريقة التي يتأثر بها الامتزاز |
| تأثير التركيز | يحدث الامتزاز عندما يكون تركيز المادة المنتشرة منخفضاً، خاصة في المواد الغازية | يحدث الامتصاص عندما يكون تركيز المادة المنتشرة (الممتصة) عالياً |
| التداخل مع الامتزاز | قد يكون الامتزاز خطوة وسيطة تؤدي إلى الامتصاص. | يحدث الامتصاص بشكل مستقل |
| الانتشار في المادة | لا ينتشر داخل المادة المازة بل يظل على سطحها. | يحدث بشكل كامل داخل المادة الممتصة. |
| الارتباط بالمادة المازة | يمكن إزالة المادة الممتزة بسهولة عن السطح دون أن تصبح جزءاً منه. | المادة الممتصة تصبح جزءاً من المادة المازة. |

3. أهمية الامتزاز [18]:

+ تنقية المياه والهواء :

يستخدم الامتزاز في إزالة الملوثات والمواد الضارة من المياه والهواء، مثل المعادن الثقيلة والملوثات العضوية.

+ معالجة النفايات الصناعية:

يساهم في تقليل التلوث الناتج عن الصناعات الكيميائية من خلال امتصاص المواد السامة.

+ تطبيقات في الصناعات الكيميائية:

يستخدم في فصل المركبات الكيميائية، وتحفيز التفاعلات، وإنتاج مواد نقية في الصناعات الدوائية والبتروولية.

+ استخدامه في المجال الطبي:

يدخل في صناعة الأدوية، مثل الفحم النشط الذي يستخدم في علاج التسمم.

+ تحسين كفاءة العمليات البيئية:

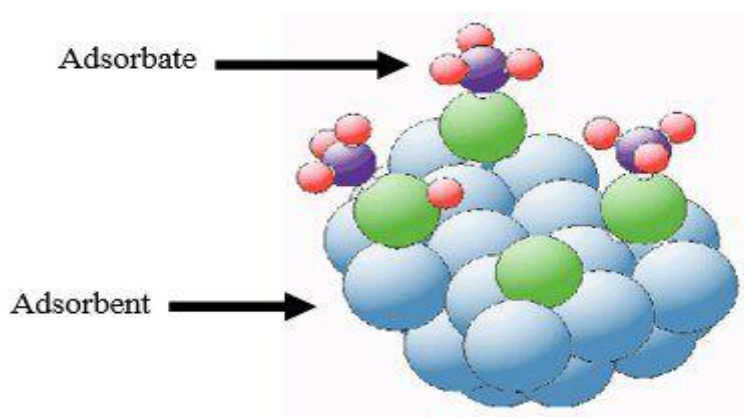
يساعد في تطوير حلول بيئية مستدامة من خلال امتصاص الغازات الضارة مثل ثاني أكسيد الكربون.

4. أنواع الامتزاز :

1.4. الامتزاز الكيميائي:

يمكن تعريفه على أنه عبارة عن قوى ترابط حقيقية بين الذرات أو الجزيئات الممتزة والسطح الماز، حيث يمتاز الامتزاز الكيميائي بالخصوصية إذ يحدث في ظروف معينة على سطح معين وقد لا يحدث على سطح آخر عند توافر الظروف نفسها. أو حتى على السطح نفسه عند تغير الظروف المناسبة، ويكون هذا النوع من الامتزاز مصحوبا بتغيرات حرارية أعلى بكثير من الامتزاز الفيزيائي وتكون أكثر من (80 كيلوجول/مول). كذلك يحدث هذا الامتزاز موقعا أي لا تمتلك الجزيئة قابلية على الحركة من مكان امتزازها، لأنه يتم على مواقع الامتزاز التي تتصف بالطاقة الكامنة الصغرى وتتطلب قفزات الدقائق الممتزة امتزازا كيميائيا طاقة تنشيط

تكون ثابتة للسطح المتجانس ومتغيرة في السطح غير المتجانس. كما تتكون في الامتزاز الكيميائي طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح الماز وذلك كحد أقصى لكمية الامتزاز [19].



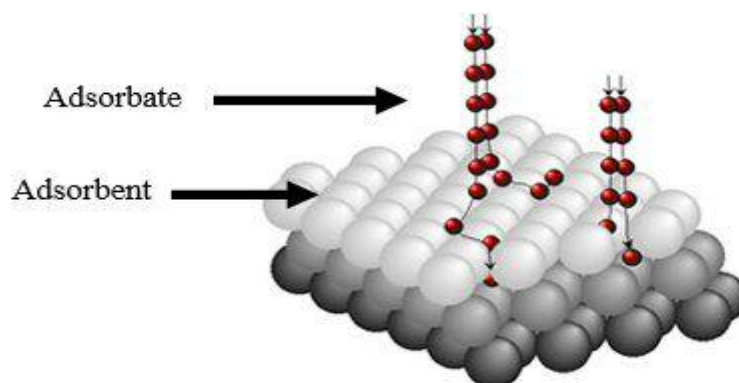
الشكل 2.2 : صورة توضح الامتزاز الكيميائي [16]

2.4. الامتزاز الفيزيائي:

يمكن تعريفه على أنه عبارة عن قوى تجاذب فيزيائية بين السطح الماز والجزيئات الممتزة على السطح، ويعرف هذا النوع من الامتزاز بامتزاز فاندرفال (Van der Waal's adsorption)، حيث أن الامتزاز الفيزيائي لا يمتاز بأية خصوصية، لأن هذا الأخير يحدث على كل السطوح ولاتوجد سطوح مختصة بهذا الامتزاز، فعلى سبيل المثال يمكن لغاز النتروجين أن يعاني امتزازا فيزيائيا على سطح أي مادة صلبة بشرط أن تكون درجة الحرارة أقل من درجة غليان المادة الممتزة، وان تكون كمية الطاقة المتحررة نتيجة الامتزاز الفيزيائي أقل من (40 كيلوجول/مول)، وأيضا لايحتاج الامتزاز الفيزيائي إلى طاقة تنشيط وتكون للذرة أو الجزيئة الممتزة على السطح القدرة على الحركة ضمن مساحة محددة على السطح، فلا يكون هذا الامتزاز موقعا، كما تتكون في الامتزاز الفيزيائي طبقات ممتزة عديدة على السطح، إذ إن الامتزاز الفيزيائي يصنف إلى:

1- امتزاز أحادي الطبقة (أحادي الجزيئة)

2- امتزاز متعدد الجزيئات (متعدد الطبقات) [20].



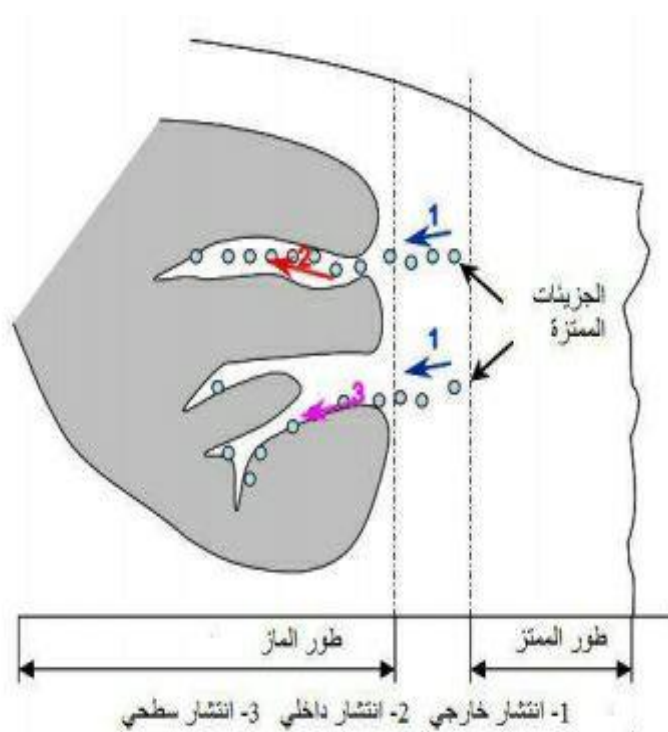
الشكل 3.2 : صورة توضح الامتزاز الفيزيائي [16]

الجدول 2.2 : الفرق بين الامتزاز الفيزيائي و الكيميائي [21]

| وجه المقارنة | الامتزاز الفيزيائي | الامتزاز الكيميائي |
|----------------------------|--|---|
| درجة الحرارة | يحدث عند درجات حرارة منخفضة (قريبة من نقطة غليان المادة الممتزة) | يمكن أن يحدث عند درجات حرارة مرتفعة |
| تأثير الضغط | تزداد كمية الامتزاز بازياد ضغط المادة الممتزة | تقل الكمية الامتزاز مع زيادة الضغط |
| طاقة التنشيط | لا تتطلب طاقة تنشيط كبيرة للحدوث | تحتاج إلى طاقة تنشيط مرتفعة نظرا لحدوث لتفاعل الكيميائي |
| عدد الطبقات | متعددة الطبقات | تقتصر على طبقة واحدة فقط على السطح |
| معدل الامتزاز | يسيطر عليه بالسيطرة على معدل انتقال المادة | يسيطر عليه بالسيطرة على معدل التفاعل الكيميائي |
| السرعة و القابلية للانعكاس | سريع الحدوث, غير فعال عادة, ويمكن عكسه بسهولة | قد يكون بطيئا, فعالا, و غالبا لا يمكن عكسه |
| أنواع الروابط | روابط فان دير فالس | روابط كيميائية |

5. آلية الامتزاز:

آلية الامتزاز هي عملية تفاعل سطحي معقدة، تبدأ بامتصاص المواد المتفاعلة الغازية بشكل منفصل على سطح مادة صلبة. بعد ذلك، تتفاعل هذه المواد مع بعضها البعض على هذا السطح، لتنتج غازات جديدة تنطلق في النهاية. وتعتمد نتيجة هذه العملية على عدة عوامل أهمها التنافس بين المواد المتفاعلة على المواقع المتاحة على السطح وقابلية التفاعل للانعكاس. يمكن أن يؤدي هذا التنافس والانعكاس إلى حالات استقرار متعددة، حيث يمكن أن تتواجد المواد المتفاعلة والنتيجة في حالات مختلفة على السطح [22].



الشكل 4.2: صورة توضح آلية انتقال الممتز في عملية الامتزاز.

6. العوامل المؤثرة على ظاهرة الامتزاز [23]:

1.6. تأثير الدالة الحامضية pH:

تلعب الدالة الحامضية للمحلول (pH) دوراً حاسماً في عملية الامتزاز في الطور المنتشرة فيه، وذلك لتأثيرها في كل من السطح الماز والمادة الممتزة والمذيب، إذ يظهر هذا التأثير من خلال التنافس بين أيونات H^+ أو OH^- والمادة الممتزة أو المذيب على التداخل مع السطح الماز، وتؤدي نتيجة هذا التنافس إلى الزيادة أو التقليل من

سعة الامتزاز، ففي حالة السطوح الحاوية على مواقع مشحونة أو مستقطبة فإن كمية الامتزاز للمذاب تزداد إذا اكتسب السطح شحنة مخالفة لشحنة الدقائق الممتزة من خلال تأثير الحامضية، وبالعكس تقل كمية الامتزاز إذا اكتسب السطح والدقائق الممتزة شحنة مشابهة.

2.6. طبيعة السطح الماز:

تعتمد سعة الامتزاز على التركيب الكيميائي، والطبيعة الفيزيائية، والمساحة السطحية للسطح الماز، إضافة إلى أهمية دور توزيع الشحنة على السطح الماز في عملية الامتزاز. ويتأثر الامتزاز بشكل كبير على المساحة السطحية للسطح الماز، إذ إن المساحة السطحية لوزن معين من السطح الماز تتناسب عكسياً مع حجم الحبيبات، ونستنتج من هذا أنه كلما قل حجم الحبيبات زادت المساحة السطحية، وبالتالي يزداد عدد المواقع الفعالة على السطح الماز، وبالتالي يؤدي إلى زيادة سعة الامتزاز.

3.6. طبيعة المادة الممتز:

إن عملية الامتزاز تتأثر بطبيعة المادة الممتزة من حيث خصائصها الكيميائية أو الفيزيائية. فمن الجانب الفيزيائي يزداد الامتزاز بزيادة الوزن الجزيئي للمادة الممتزة. أما من الجانب الكيميائي فإن وجود المجاميع الفعالة في تركيب المادة يساهم في تعزيز عملية الامتزاز. وكذلك تزداد سعة الامتزاز مع زيادة تركيز المادة الممتزة لكن بشرط ثبات درجة الحرارة. ومع ذلك، في بعض الحالات قد يقتصر الامتزاز على تكوّن طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح، وهذا يعني أن الزيادة في التركيز لا تؤدي بالضرورة إلى زيادة في الامتزاز نتيجة تشبع السطح الماز وتغطية الشبكة البلورية بالكامل.

4.6. تأثير درجة الحرارة:

يعتمد تأثير درجة الحرارة في عملية الامتزاز على طبيعة ونوع الامتزاز في كل من المادة المازة والممتزة، وبشكل عام يزداد الامتزاز بانخفاض درجة الحرارة، يعني هذا إن الامتزاز عملية باعثة للحرارة (Exothermic)، وحسب قاعدة لي شاتليه (Le-Chatelaine's) فإن نقصان درجة حرارة النظام يؤدي إلى زيادة سعة الامتزاز، (على

افتراض عدم حصول انتشار داخل مسامات السطح الماز، وكذلك عدم حصول عملية ادمصاص)، ويرجع هذا إلى إن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة الطاقة الحركية للجزيئات الممتزة على السطح الماز، مما يؤدي إلى انفصالها من على السطح وعودتها إلى داخل المحلول، وبهذا تزداد عملية إزالة المادة الممتزة أو ما يعرف بالامتزاز (Desorption)، في حين تكون عملية الامتزاز المصحوبة بعملية الانتشار أو الادمصاص داخل المسامات ماصة للحرارة (Endothermic)، وبالتالي زيادة الطاقة الحركية للجزيئات الممتزة تزيد من قابليتها على دخول مسامات الطور الصلب، وتزيد من سرعة انتشارها فيه. أما كمية المادة الممتزة في حالة الامتزاز الكيميائي يمكن أن تقل أو تزداد عند زيادة درجة الحرارة وهذا بالاعتماد على نوع الارتباط والتداخل بين السطح الماز وجزيئات المادة الممتزة.

5.6. تأثير المذيب:

يؤثر المذيب بشكل كبير في عملية الامتزاز، إذ يعتمد ذلك على مدى تداخله مع كل من المذاب (الممتز) والسطح الماز، حيث كلما كان الممتز قليل الذوبان في المذيب ازدادت قوة امتزازه على السطح الماز كما أنه أيضا يتداخل المذيب مع السطح الماز ويعتمد هذا التداخل على التركيب الكيميائي لكل منهما، ويتداخل المذيب مع المذاب في الطبقة الممتزة على السطح الماز.

6.6. تأثير القوة الأيونية:

بشكل عام تؤثر القوة الأيونية للأملاح الالكتروليتيية في عملية الامتزاز، حيث تؤثر على ذوبانية المادة الممتزة، أما في الصفات الفيزيائية للسطح الماز، فإذا كانت ذوبانية الأملاح المستخدمة تفوق ذوبانية المادة المذابة (الممتزة) في المذيب فإن ذلك سيؤدي إلى زيادة في سعة الامتزاز، هذا من جهة ومن جهة أخرى إذا كانت المادة الممتزة بصورة أيونية فان زيادة القوة الأيونية تؤدي إلى زيادة ذوبانية المادة الممتزة، لذلك يتوقع أن تقل سرعة الامتزاز، إذ يمكن أن تمتز أيونات الملح المستخدم على السطح الماز. وفي بعض الأحيان قد تحصل منافسة بين الأملاح الأيونية والمادة الممتزة على الامتزاز على السطوح المازة، فإذا كانت سرعة امتزاز هذه

الأملاح أسرع من المادة الممتزة فإن هذا يؤدي إلى التقليل من سعة الامتزاز.

7. أنواع المواد المازة:

المواد المازة الأساسية المستخدمة في مجال الصناعة هي الكربون المنشط، هلام السيليكا، الزيوليت والألومينا، وبالتالي أصبحت المواد العضوية الجديدة محور اهتمام متزايد خلال العقود الأخيرة وهذا نتيجة لاستخدامها المتنامي [24].

1.7. الكربون النشط :

الكربون النشط هو أحد أكثر المواد المازة استخداما في المجال الصناعي، حيث يستخدم لاستعادة المذيبات والأبخرة الهيدروكربونية وتنقية المياه والتخلص من الروائح الكريهة. ويمكن الحصول عليها من أي مادة تحتوي على الكربون، على سبيل المثال الفحم و الخشب وقشرة جوز الهند، بالإضافة إلى توظيف المنتجات الثانوية الناتجة عن العمليات الصناعية مثل النفايات الزراعية ومخلفات تصنيع البن، والتي تعتبر خطوة للتنمية المستدامة والتعافي [25].

2.7. الزيوليت:

الزيوليت هو ألومينوسيليكات بلوري مسامي حيث يتكوّن من وحدات SiO_4 و AlO_4 مترابطة من خلال ذرات الأكسجين، مكوّنة قنوات منتظمة وتجاويف ذات أبعاد جزيئية. هذه المسامية الدقيقة تسمح للزيوليت بامتزاز الجزيئات داخل بنيته بشكل انتقائي وهذا على أساس الشكل و الحجم والخصائص مثل القطبية، مما يجعله فعالا في عمليات الفصل الجزيئي ويُعرف بالمناخل الجزيئية [26].

3.7. هلام السيليكا:

يعرف على أنه ممتز قطبي شائع يمتاز بمساحة سطحية واسعة ومسامية عالية، بحيث تمكّنه من امتصاص حتى 40% من وزنه من بخار الماء. و يحتفظ بالرطوبة عبر القوى الشعرية والامتزاز، ويستخدم على نطاق واسع في التطبيقات الصناعية مثل تكييف الهواء، والتجفيف ودعامات التحفيز، والمرشحات. حيث تعتمد آلية

الامتزاز فيه على قوى التثنت والروابط الهيدروجينية [27].

4.7. الألومينا:

الألومينا المنشطة هي عبارة عن مادة مازة مسامية عالية السطح من أكسيد الألمنيوم، تحضر من البوكسيت أو الهيدرات بالتجفيف الحراري. بحيث تمتاز بسطح قطبي أقوى من هلام السليكا، وتمتلك خواص قاعدية وحمضية [28]، مع تغطية سطحها بمجموعات Al-OH، وهذا ما يجعلها تمتص المواد تفضيلاً عبر الروابط الهيدروجينية. وتعتبر مادة قطبية محبة للماء ومعتدلة [29].

8. دراسة ترموديناميكية للامتزاز :

توفر دراسة الخواص الترموديناميكية لعملية الامتزاز فهما أعمق لطبيعة الروابط المتكوّنة، مدى عشوائية النظام وتلقائية التفاعل. إذ يتم تحديد الدوال الترموديناميكية من خلال تحليل منحنيات الامتزاز (الآيزوتيرمات) عند درجات حرارة مختلفة. في العادة تكون عملية الامتزاز مصحوبة بانخفاض في الطاقة الحرة للسطح، وهذا يدل على تلقائية العملية. كما يرافق ذلك أيضاً انخفاض في الإنتروبي (ΔS°) وهذا نتيجة تقييد حركة الجزيئات الممتزة بعد ارتباطها بسطح المادة المازة، مما يؤدي إلى فقدانها لبعض درجات الحرية وهذا وبناء على معادلة غيبس:

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

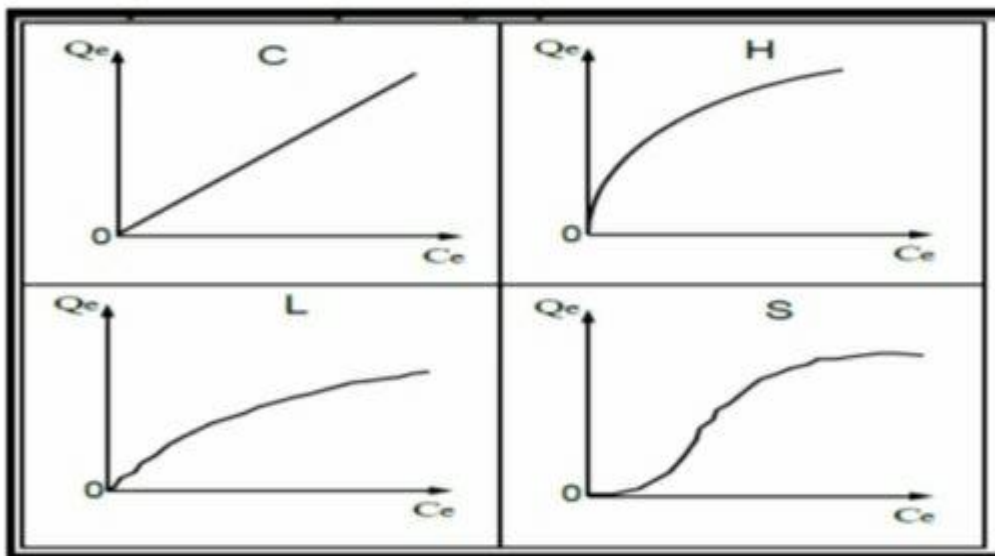
فإن الانخفاض المتزامن لكل من الطاقة الحرة (ΔG°) والإنتروبي (ΔS°) يؤدي إلى انخفاض في الإنطالبي (ΔH°). فمن خلال الدراسات الترموديناميكية يمكن حساب حرارة الامتزاز (Heat of Adsorption)، وهي مقدار التغير في المحتوى الحراري للنظام أثناء الامتزاز. حيث تساعد هذه القيمة في تقدير قوة الروابط المتكوّنة بين اسطح المادة المازة والجزيئات الممتزة، فمن خلالها يمكن التعرف على نوع تلك الروابط. تجدر الإشارة إلى أن حرارة الامتزاز من المحاليل تكون أقل بكثير مقارنة بامتزاز الغازات على أسطح المواد الصلبة. ويتطلب الوصف الترموديناميكي الدقيق لعملية الامتزاز تحديد الظروف التجريبية ومعرفة دالتي الإنطالبي والإنتروبي للنظام. كما يمكن حساب (ΔG°) من خلال ثابت التوازن (K) عند درجات حرارة محددة [30].

9. حركية الامتزاز :

تم تحليل السلوك الحركي للامتزاز من خلال دراسة تأثير الزمن على كفاءة الامتصاص. ونظرًا لتعدد النماذج الحركية المتاحة، فإن تحديد النموذج الأنسب لتفسير بيانات الامتزاز يُعد مهمة معقدة. وقد بينت الأبحاث العلمية أن هناك العديد من النماذج الرياضية التي طُورت بهدف وصف تجارب الامتزاز، ويمكن تصنيف هذه النماذج إلى فئتين رئيسيتين هما نماذج تفاعل الامتزاز ونماذج انتشار الامتزاز. تركز نماذج تفاعل الامتزاز على تحديد معدل الامتزاز دون التطرق إلى الأسباب أو الآليات الفعلية التي تتحكم في العملية. في المقابل تأخذ نماذج انتشار الامتزاز في الاعتبار عوامل الانتشار الخارجي والداخلي (داخل المسام)، بالإضافة إلى تأثير انتقال الكتلة بين الجزيئات الممتزة والمواقع النشطة على سطح المادة الماصة. وعليه من المهم أن تكون نماذج تفاعل الامتزاز المختارة متوافقة مع الآليات التي يتم استنتاجها من خلال نماذج الانتشار المناسبة لضمان دقة تفسير نتائج الامتزاز [31].

10. ايزوتيرم الامتزاز :

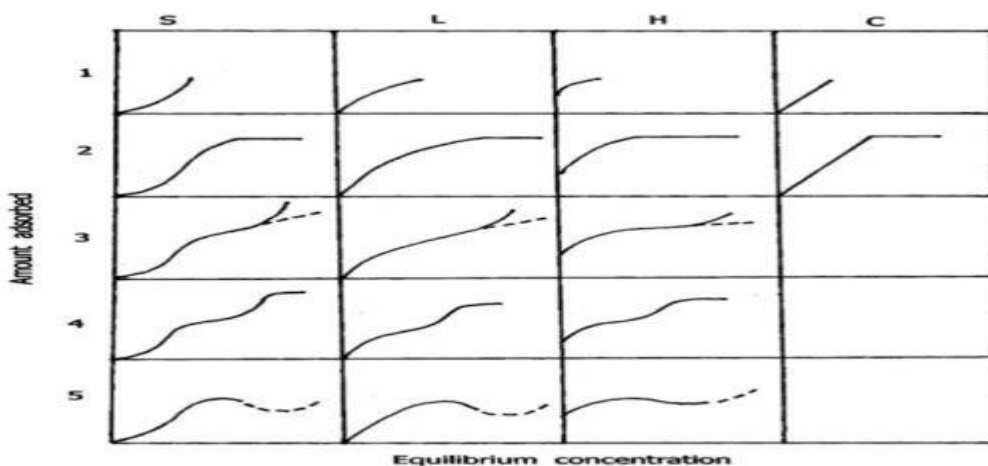
عرف ايزوتيرم على أنه العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح معين وتركيزها (في المحلول) أو ضغطها (في حالة الغاز) وهذا عند درجة حرارة ثابتة. في عملية الامتزاز الكيميائي، يكون الامتزاز في البداية سريع وهذا بفضل توفر المواقع الفعالة، ثم يصل إلى مرحلة استقرار. أما في عملية الامتزاز الفيزيائي، فيزداد الامتزاز بزيادة تركيز ضغط الغاز أو المادة. حيث تستخدم دراسة ايزوتيرم لفهم ظروف وطبيعة الامتزاز وحساب القيم الترموديناميكية. وتتميز عملية الامتزاز من المحلول بالتعقيد وهذا بسبب التنافس بين المذيب والمذاب على السطح. صَنَّف Giles ايزوتيرمات إلى أربعة أصناف رئيسية كما يوضحه الشكل:



الشكل 5.2 : الأنواع الرئيسية من متساوي درجة حرارة الامتزاز

- الصنف S: يدل على امتزاز قوي للمذيب وتوجيه مائل أو عمودي للجزيئات.
- الصنف L: يخص امتزاز لانجمير، طبقة واحدة، والجزيئات تمتز أفقيًا.
- الصنف H: خاص بالجزيئات ذات الانجذاب العالي مثل البوليمرات، ويظهر في المحاليل المخففة جدا.
- الصنف C: يشير إلى وجود حاجز ثابت بين السطح والمحلول ويدل على احتمال امتزاز كيميائي.

كما أنه توجد تصنيفات فرعية داخل هذه الأنواع يُشار إليها بالأرقام (1, 2, 3, 4) وmax [32].



الشكل 6.2 : تصنيف الامتزاز متساوي الحرارة

11. نماذج الامتزاز :

1.11. نموذج فريندلثش:

هو عبارة عن معادلة وصفية تعالج الامتزاز على الأسطح الصلبة الغير متجانسة ومتعددة الطبقات, والذي يعبر عنه بالمعادلة الرياضية التالية [33]:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

حيث :

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

K_f : ثابت يتعلق بسعة الامتزاز .

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

n : عامل عدم التجانس .

حيث تتعلق K_f بسعة الامتزاز, بينما $\frac{1}{n}$ تتعلق بكثافته حيث :

$n=1$: يكون الامتزاز خطي أي لا يوجد تفاعل بين الأنواع الممتزة .

$\frac{1}{n} < 1$: يكون الامتزاز جيد أي تظهر مواقع امتزاز جديدة .

$\frac{1}{n} > 1$: يكون الامتزاز غير جيد أي روابط امتزاز ضعيفة .

2.11. نموذج لونجمير :

تم اقتراح هذا النموذج من خلال النظرية التي قدمها العالم لونجمير سنة 1918م بهدف تفسير الامتزاز على

الأسطح الصلبة, وهو نموذج بسيط يعتمد على عدة فرضيات منها:

- تشكيل طبقة واحدة فقط أحادية الجزيء على المادة الصلبة.

- جميع المواقع النشطة متكافئة.

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

- لا يوجد تفاعلات بين الجزيئات الممتزة.

يعبر عن هذا النموذج بالمعادلة التالية [34]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \times K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

حيث :

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

K_L : ثابت توازن لونجمير (ملغ/غ).

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

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

3.11. نموذج تمكين :

يعتبر هذا النموذج أن حرارة إمتزاز الجزيئات تقل بشكل خطي في الطبقة مع التغطية بسبب التفاعلات بين

الممتزات و السطح الماز، ويعبر على معادلته الخطية بالشكل التالي [35]:

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e$$

حيث

A : ثابت التوازن (لتر/غ)

B: ثابت تمكين

4.11. نموذج دوپينين-رادوشكيفيتش (D-R) :

يعرف بأنه نموذج غير خطي حيث يستخدم لدراسة سلوك الامتزاز الفيزيائي في الأنظمة ذات الأسطح غير

المتجانسة. على عكس نموذج لونجمير، لا يفترض هذا النموذج توزيعاً موحداً لطاقة الامتزاز، وهذا ما يجعله

مناسبا لوصف الامتزاز على الأسطح ذات الطاقات المختلفة [36]. تعطى معادلته بالعلاقة التالية :

$$q_e = q_m e^{-\beta \varepsilon^2}$$

حيث :

$$\beta: \text{ثابت متعلق بطاقة الامتزاز } E \text{ حيث } E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$$

$$\varepsilon: \text{ ثابت بولانيي حيث } \varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

حيث R ثابت الغازات المثالية $(8.314 J. mol^{-1}. K^{-1})$ و T درجة الحرارة المطلقة.

12. نماذج تفاعل الامتزاز :

1.12. نموذج حركية الرتبة شبه الأولى :

استنادا لما ذكره لونجمير في نمودجه سنة 1898م, فإن سرعة الامتزاز تتناسب طرديا مع $(q_e - q_t)$ و يمكن

وصف العلاقة كالتالي [37] :

$$\frac{d_q}{d_t} = K_1 (q_e - q_t)$$

حيث :

q_e : سعة الامتزاز عند التوازن (ملغ/غ).

q_t : سعة الامتزاز عند اللحظة t (ملغ/غ).

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

2.12. نموذج حركية الرتبة شبه الثانية:

في هذا النموذج, تعتمد سرعة التفاعل على كمية المادة الممتزة على سطح الماز وكذلك على كمية المادة الممتزة

عند حالة التوازن, ويعبر عن ذلك بالمعادلة الحركية التالية [37]:

$$\frac{d_q}{d_t} = K_2 (q_e - q_t)^2$$

حيث :

q_e : سعة الامتزاز عند التوازن (ملغ / غ).

q_t : سعة الامتزاز عند اللحظة t (ملغ/غ).

K_2 : ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الثانية (min^{-1})

3.12. نموذج إيلوفيتش :

يستخدم هذا النموذج لفهم الامتزاز الكيميائي بشكل معمق، وقد طوره زيلدوفيتش. حيث يساعد في التنبؤ بسلوك انتشار الكتلة على السطح، مع مراعاة طاقة التثبيت والتنشيط. بالرغم من أنه طور للأنظمة الغازية، إلا أنه أثبت فعاليته في معالجة مياه الصرف الصحي. حيث يفترض هذا النموذج أن معدل الامتزاز يتناقص بشكل كبير مع زيادة كمية المادة الممتصة. تعطى معادلته بالشكل التالي:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

حيث α معدل الامتزاز الأولي ($mg/g.h$) و β ثابت الإنتزاز (الامتزاز العكسي) (g/mg) [38].

4.12. نموذج الانتشار داخل الجزيئات:

أستخدم هذا النموذج على أساس النظرية التي طرحها وبيبر و موريس بهدف تحديد آلية الانتشار، وفقا لهذه النظرية تتغير الكمية الممتزة تناسبيا تقريبا مع الجذر التربيعي لوقت الإتصال t حسب العلاقة التالية:

$$q_t = K_{id}\sqrt{t} + I$$

حيث

I : التقاطع و K_{id} ثابت معدل الإنتشار داخل الجسيمات ($mg.g^{-1}.min^{-1/2}$) [38].

13. خصائص المواد المازة :

يلعب توصيف الخصائص السطحية الفيزيائية والكيميائية للمادة المازة دورًا هامًا في عملية الامتزاز، وذلك من خلال التنبؤ بقدرتها على الامتزاز. ومن أهم العوامل المساهمة في تحديد خصائص المواد الماصة نجد المساحة

السطحية النوعية، حجم الجسيمات، توزيع حجم المسام، حجم المسام، نقطة الشحن الصفري (pH_{PZC}) ووجود المجموعات الوظيفية السطحية. والتي تحدد قدرة وكفاءة المواد المازة على الامتزاز. علاوة على ذلك، قد يُظهر تحليل كل عامل مميز تأثير الخاصية على نوع المادة الماصة (الأصباغ، الفينولات، المعادن، إلخ). لذلك من الضروري فهم خصائص المادة المازة بعمق لمعرفة مدى تقاربها مع مواد المادة الماصة لتحقيق الإزالة المطلوبة للمواد العضوية وغير العضوية. ولتحقيق هذه الغاية، يتم استخدام عدد من التقنيات والأجهزة التحليلية لتحديد خصائص السطح الفيزيائية والكيميائية للمادة المازة والتي تحدد بشكل أكبر فعالية المادة كمادة مازة وملاءمتها في مجال الامتزاز.

1.13. بنية وخصائص السطح:

يستخدم المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لفحص الملمس المجهرى السطحي للمواد المازة والذي يسمح بتركيز أعمق على العينات الصلبة ثلاثية الأبعاد من خلال إنتاج صور عالية الدقة.

2.13. طيف حيود الأشعة السينية (XRD):

من الضروري دراسة الطبيعة البلورية للمواد المازة وتحديد كميتها. يُستخدم حيود الأشعة السينية للبودة (XRD) لقياس المحتوى البلوري للمواد المازة وتحديد الأطوار البلورية الموجودة، تحديد المسافات بين مستويات الشبكة ودراسة الترتيب التفضيلي والنمو الطبقي للبلورات داخل المادة.

3.13. حجم الجسيمات (Particle Size):

في عملية الامتزاز يُعدّ حجم الجسيمات وشكلها أمراً بالغ الأهمية، إذ يؤثر حجم جسيم المادة المازة على مساحة سطح الامتزاز. عادةً تزداد سعة الامتزاز بازدياد مساحة السطح النوعية نظراً لتوفر عدد من مواقع الامتزاز، بينما يرتبط حجم المسام وتوزيع المسام الدقيقة ارتباطاً وثيقاً بتركيب المواد المازة ونوع مادة الكتلة الحيوية الخام المستخدمة في تصنيعها.

4.13. المساحة السطحية النوعية (BET surface area):

من أهم خصائص المادة المازة مساحة سطحها النوعية، إذ إن زيادة مساحة السطح توفر حجم مسام أكبر لتفاعل أكبر بين المادة المازة والمادة الممتزة، مما يؤثر بشكل كبير على فعالية وكفاءة الامتزاز. عادةً ما تُستخدم معادلة Brunauer–Emmett–Teller (BET) لحساب مساحة السطح النوعية، والتي تُعرف بالتالي بمساحة سطح BET.

5.13. نقطة الشحنة الصفرية (pHpzc):

نقطة الشحنة الصفرية (pHpzc) مفهومٌ مرتبطٌ بظاهرة الامتزاز، وله أهميةٌ جوهريةٌ في الكيمياء الفيزيائية. يُطلق على الرقم الهيدروجيني الذي تساوي عنده الشحنة السطحية صفرًا اسم (pHpzc). تُستخدم نقطة الشحنة الصفرية لفهم آلية عملية الامتزاز في ظل تغيرات الرقم الهيدروجيني. يُفضّل امتزاز الكاتيونات عند قيمة pH أكبر من pHpzc، بينما يُفضّل امتزاز الأنيونات عند قيمة pH أقل من pHpzc.

6.13. المجموعات الوظيفية السطحية:

يتم تحديد المجموعات الوظيفية السطحية للمادة المازة باستخدام مطيافية تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR)، وتُسجّل أطيف FTIR في نطاق 4000-400 سم⁻¹. إن وجود مجموعات وظيفية متنوعة مثل مجموعات الهيدروكسيل، الكربونيل، الفينول، الكربوكسيل، النيترو والأزو في المواد المازة يجعلها انتقائية وذات قدرة عالية على امتزاز الملوثات من المياه الملوثة. ونظرًا لأن كل مادة تحتوي على مجموعة ذرات فريدة فلا ينتج مركبان نفس طيف الأشعة تحت الحمراء، لذلك فإن وجود وتركيز المجموعات الوظيفية السطحية والتركيبات الكيميائية التي يتم دراستها باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء يمكن أن يؤدي إلى تصنيف إيجابي لأنواع مختلفة من المجموعات الوظيفية الموجودة في المواد التي تلعب دورًا مهمًا في آلية الامتزاز [39].

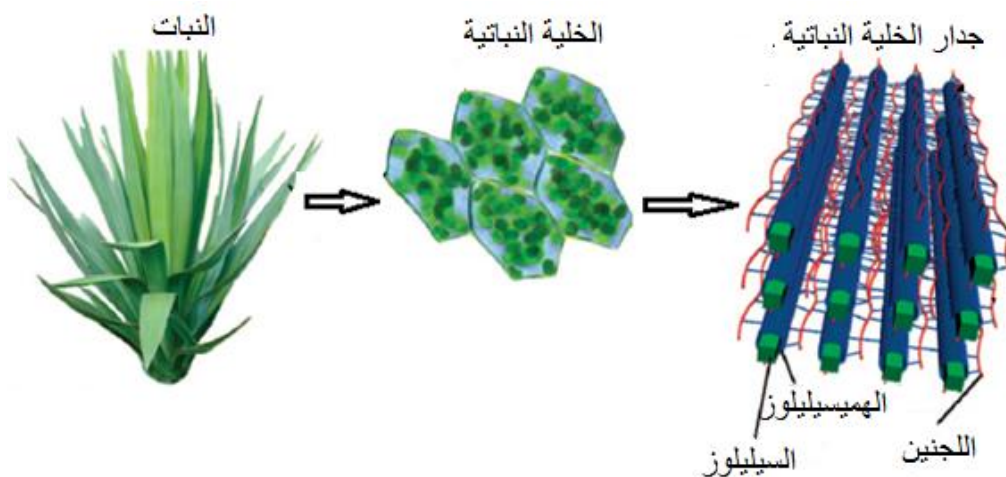
الفصل الثالث : المخلفات الزراعية و تثمينها في إزالة الملوثات من الوسط المائي

1. المخلفات الزراعية:

المخلفات الزراعية الخام مثل الأوراق، الألياف، قشور الفاكهة، البذور وما إلى ذلك، بالإضافة إلى نفايات الصناعات كمنشأة الخشب واللحاء هي ناتج ثانوي للإنتاج الزراعي والغابات، تتكون بشكل رئيسي من اللجنين والسيليلوز والهيميسيليلوز [39, 40].

1.1. اللجنوسيليلوز (Lignocellulose):

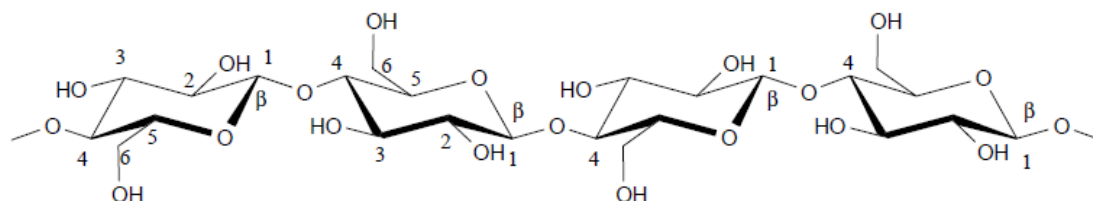
اللجنوسيليلوز هو مصطلح عام يستخدم لوصف الكتلة الحيوية النباتية (Plant biomass) التي تتكون أساساً من السيليلوز، الهيميسيليلوز واللجنين كما هو موضح في الشكل (1.3)، وهي واحدة من الموارد الحيوية الأكثر وفرة في العالم ولكن غير مستغلة، تعتبر من بين أفضل مصادر الكربوهيدرات الرخيصة ويتم استخدامها كركيزة محتملة لإنتاج مجموعة من المنتجات عالية القيمة [41]. تعتبر النفايات الزراعية ومخلفات الغابات من أكثر المواد الأولية إنتاجاً للكتلة الحيوية من حيث الوفرة وقلّة التكلفة [42].



الشكل 1.3: بنية المواد اللجنوسيليلوزية [43]

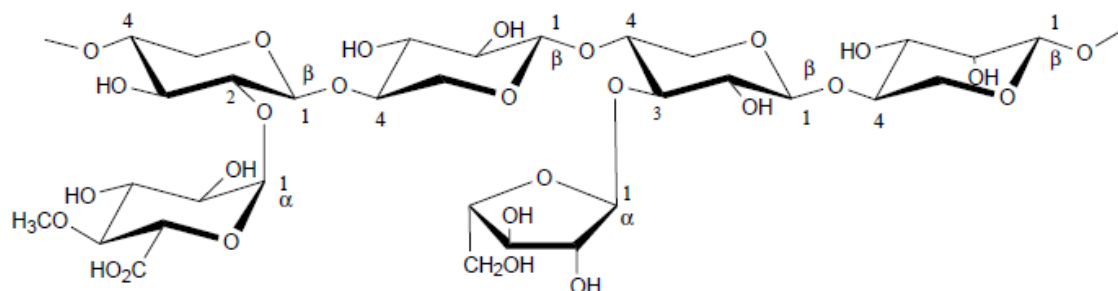
يتكون اللجنوسيليلوز من اللجنين والكربوهيدرات مثل السيليلوز والهيميسيليلوز والبكتين والرماد والأملاح والمعادن. السيليلوز هو عديد السكاريد يتواجد بشكل رئيسي في جدار الخلية للكتلة الحيوية النباتية، يتكون جدار الخلية النباتية من ألياف دقيقة تتكون من سلاسل السيليلوز المرتبطة ببعضها البعض بواسطة روابط

هيدروجينية، الألياف الدقيقة عبارة عن مركبات طويلة السلسلة غير قابلة للذوبان. يمكن أن يتواجد السليلوز في أشكال مختلفة ذات طبيعة بلورية، كما يوجد أيضًا في شكل غير متبلور قابل للذوبان ويمكن هضمه بسهولة بواسطة الإنزيمات.



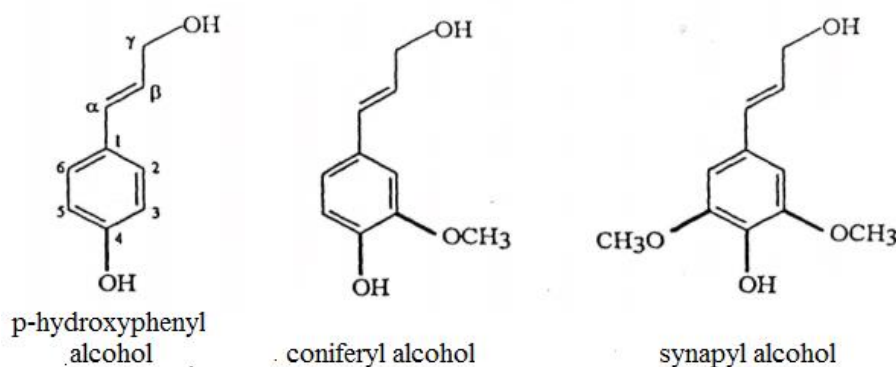
الشكل 2.3: التركيب البنائي للسليلوز

أما الهيميسيلولوز فهو عبارة عن بوليمر غير متجانس يتكون من سلاسل قصيرة من جزيئات السكاريد. وهي تشكل من 15-35% من الكتلة الحيوية النباتية وتتكون من خمسة مونومرات سكر مختلفة.



الشكل 3.3: مثال لبنية الهيميسيلولوز

اللجنين هو المكون الأكثر وفرة في الكتلة الحيوية النباتية. وله طبيعة عطرية وغير متبلورة ويختلف تركيبه حسب الأنواع النباتية المشتقة منه. مونومرات اللجنين هي في الأساس وحدات فينيل بروبان تختلف فقط في استبدال مجموعات الميثوكسيل على الحلقات العطرية [41].



الشكل 4.3: الوحدات البنائية للجنين

2. استعمال المخلفات الزراعية في امتزاز الملوثات من المحاليل المائية:

النفايات الزراعية تتكون بشكل رئيسي من اللجنين والسليلوز والهيميسليلوز. تحتوي هذه المكونات على عدة مجموعات وظيفية مثل الكحولات، الأليدهيدات، الكيتونات، مجموعات الأثير والحلقات العطرية في بنيتها الجزيئية القادرة على امتزاز الملوثات. تتشابه أنواع المجموعات الوظيفية والمكونات الكيميائية التي تشكل النفايات الزراعية المختلفة، ولكنها توجد بكميات متباينة بشكل ملحوظ. بعض المجموعات الوظيفية محجوبة أو مُعاقبة فراغيا داخل البنية الكلية للمصفوفة العضوية، مما يجعلها غير قادرة على التفاعل المباشر مع الملوثات، مما يُعيق أداء الامتزاز [40]. وعليه فإن استعمال هذه المخلفات مباشرة في امتزاز الملوثات من الماء دون تعديل مسبق قد ينتج مردود ضعيف في كمية الإزالة، لكن هذا لم يمنع من توجه بعض الباحثين إلى استخدام هذه المخلفات مباشرة في امتزاز الملوثات أي بشكلها الخام دون تعديل مع الاكتفاء بالمعالجة الفيزيائية العادية واللازمة مثل الغسل والتجفيف والطحن والغربلة للحصول على المادة المازة.

1.2. استعمال المخلفات الزراعية بدون تعديل:

استُخدمت النفايات الصلبة الزراعية بأشكالها الطبيعية بنجاح لعقود كمادة مازة غير تقليدية وفعّالة من حيث التكلفة لإزالة أيونات المعادن والأصبغ من طورها المائي، وقد اعتُبرت حلاً مستداماً لمعالجة مياه الصرف الصحي [39]. تتشابه طريقة تحويل النفايات الزراعية في هذه الحالة إلى مواد مازة بداية من الجمع، الغسل

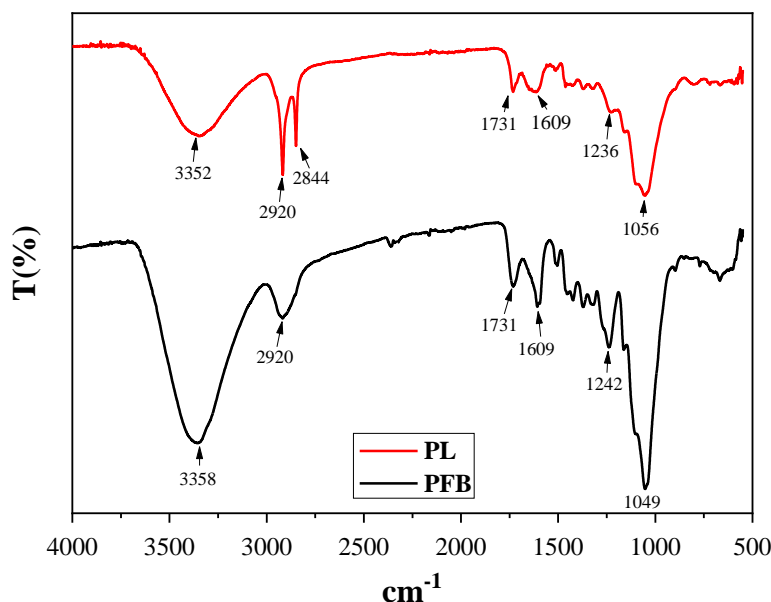
والتنظيف، التجفيف، التقطيع، الطحن والغربلة التي من خلالها يمكن الحصول على أبعاد مختلفة للمادة المازة. وبالرغم من أن خصائصها لا يمكن مقارنتها بالمواد المازة التجارية كالفحم المنشط إلا أنها أعطت نتائج جيدة في

امتزاز مختلف الملوثات من الماء حسب عديد الأبحاث وهو ما يلخص بعضها الجدول التالي:

الجدول 1.3: كمية امتزاز الملوثات بواسطة مواد مازة محضرة من مخلفات زراعية طبيعية [39]

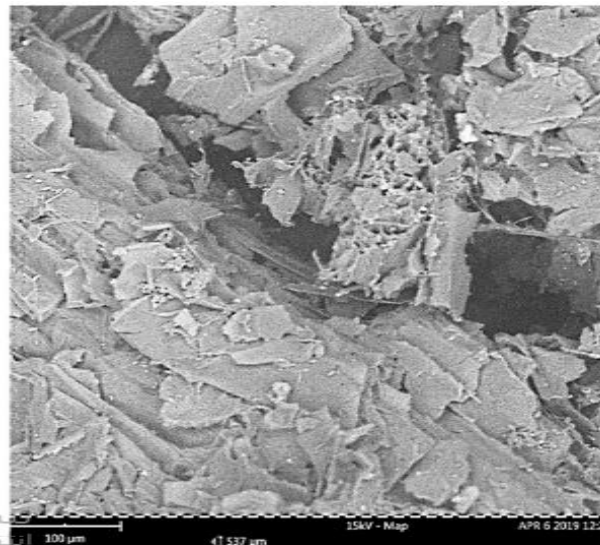
| الكمية الممتزة (مغ/غ) | الملوثات | المخلفات الزراعية |
|-----------------------|------------------|--------------------------------------|
| 30.12 | Cu ²⁺ | قشر الرمان (Pomegranatepeel) |
| 13.45 | Zn ²⁺ | خشب البابايا (Papayawood) |
| 62.50 | Cr ⁶⁺ | ورقة شجرة (Melaleucadiosmifolia) |
| 9.7 | Pb ²⁺ | بقايا القهوة (Coffee residues) |
| 58.82 | Ni ²⁺ | ورقة الطماطم (Tomatoleaf) |
| 14.53 | Cd ²⁺ | لحاء الكينا (Eucalyptus bark) |
| 121.95 | Hg ²⁺ | أوراق رامباي (Rambaileaves) |
| 149.22 | Methyleneblue | أوراق القرنبيط (Cauliflowerleaf) |
| 41.66 | Basic green 4 | ثفل الزيتون (Olive pomace) |
| 32.65 | Congo red | مخروط الصنوبر (Pine cone) |
| 78.22 | Crystal violet | ورقة الأناناس (Pineappleleaf) |
| 55.55 | Reactive black 5 | قشر الفول السوداني (Peanuthull) |
| 71.94 | Basic red 46 | أوراق شجرة الصنوبر (Pine treeleaves) |

أما من ناحية الخصائص فإن مساحة سطح المخلفات الزراعية عادة ما تكون ذات قيمة منخفضة [44]، فمثلا وجدت في قشور الموز 1.07 م²/غ [45]، في سعف النخيل 4.49 م²/غ [46] وبقايا القهوة 0.19 م²/غ [47]. لكن ما يميز سطحها هو احتوائها على مجموعات وظيفية يمكن أن تكون مواقع للإمتزاز مثل الهيدروكسيد، الكربوكسيلوالكربونيل وهذا ما يوضحه التحليل بالأشعة تحت الحمراء (IR) لعينة مادة مازة محضرة من سعف النخيل بجزئين القواعد والوريقات الشكل (5.3). الامتصاص الواضح عند حدود 3300 cm⁻¹ يدل على مجموعة الهيدروكسيد OH بينما عند حدود 1700 cm⁻¹ يعود لمجموعة الكربونيل (C=O) [46].



الشكل 5.3: طيف الأشعة تحت الحمراء لقواعد السعف (PFB) ووريقات السعف (PL) [46]

بالإضافة إلى الخصائص السابقة فإنه ما يميز المخلفات الزراعية هو بنية سطحها الذي قد يحتوي على هيكل مسامي مما يساهم بشكل كبير في عملية الامتزاز، وهذا ما نلاحظه في صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لبقايا قصب السكر (Sugarcane bagasse).



الشكل 6.3: صورة (SEM) لعينة بقايا قصب السكر (Sugarcane bagasse) [48]

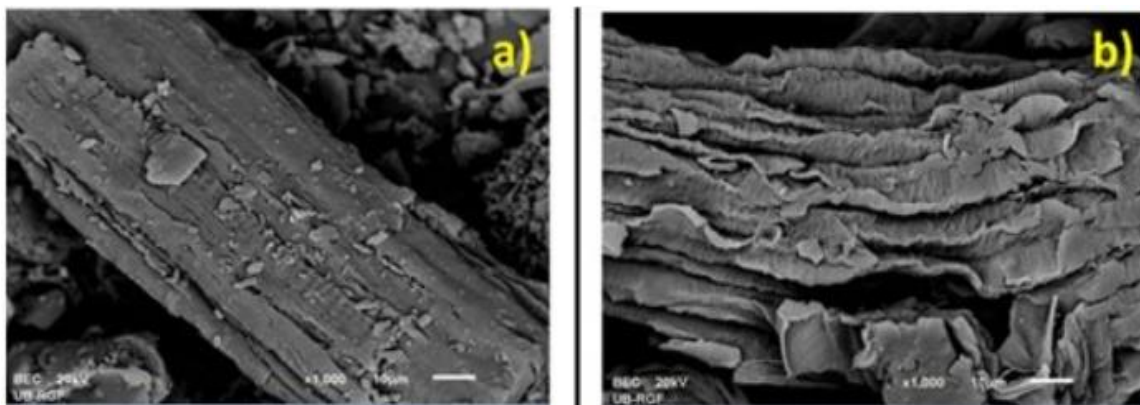
2.2. استعمال المخلفات الزراعية مع التعديل:

يغير التعديل طبيعة المجموعات الوظيفية السطحية، مع اختيار طرق تعديل محددة لتحسين المنتجات للتطبيق المقصود والخصائص الكيميائية للملوثات المستهدفة. يمكن تصنيف طرق تعديل النفايات الزراعية إلى تعديلات فيزيائية أو كيميائية. عادة ما يُنتج التعديل الكيميائي خصائص فيزيائية وكيميائية أفضل للمواد المازة من ناحية المجموعات الوظيفية ومساحة السطح، مما يُحسن أداء الامتزاز بشكل أكبر من تقنيات التعديل الفيزيائي [49]. وبالتالي، يُعدّ التعديل الكيميائي الطريقة الأكثر شيوعًا لتعديل النفايات الزراعية. وقد استُخدمت طرق كيميائية مختلفة لتعديل النفايات الزراعية في العقود الأخيرة. من بين هذه الطرق نجد المعالجة القلوية، الحمضية، الأستر، الأيثر، الكربنة والمغنطة، وهي إجراءات تعديل شائعة للنفايات الزراعية [40].

1.2.2. التعديل القلوي Alkalization :

عادة تُجرى المعالجة القلوية لتعديل النفايات الزراعية بالتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) أو هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH). تُقلل هذه المعالجة من محتوى المكونات غير المتبلورة مثل اللجنين والهيميسليلوز، مما يزيد من مساحة السطح ويكشف عن مجموعات وظيفية إضافية داخل النفايات الزراعية

المعالجة [50]. فمثلا قلوية هيدروكسيد البوتاسيوم تُزيل انسداد بعض المسام، مما يؤدي إلى تكوين مسام أكثر وضوحًا من المادة غير المعالجة، وهو ما يوضحه الشكل (7.3) الذي يمثل صورة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لعينة حرير الذرة (Corn silk) قبل وبعد المعالجة بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم 1 مولاري لمدة ساعة واحدة وفي درجة حرارة الغرفة، يمكن أن نرى في الشكل (a) أسطح متصلة ومسطحة لحرير الذرة قبل المعالجة بينما في الشكل (b) وبعد المعالجة يصبح السطح أكثر خشونة وغير متجانس مع شقوق ومسام ملحوظة بشكل واضح مما يوفر المزيد من مواقع الامتزاز [51].



الشكل 7.3: صورة (SEM) لعينة حرير الذرة (Corn silk) قبل (a) وبعد المعالجة بمحلول هيدروكسيد

البوتاسيوم (b) [51].

علاوة على ذلك، تتولد مجموعات الهيدروكسيل في المواد المازة الجديدة بعد المعالجة بهيدروكسيد الصوديوم عن طريق التحلل المائي لمجموعات الكربونيل وإذابة اللجنين والهيميسليلوز [40]. هناك دراسات كثيرة تناولت هذا النوع من التعديل نجد منها ما يلي:

- Asadi وآخرون (2008): في هذه الدراسة عولجت قشور الأرز بمحلول هيدروكسيد الصوديوم 1 مولاري لمدة 4 ساعات في وجود درجة الحرارة، حيث أدى هذا في زيادة المساحة السطحية من $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ إلى $4.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ، مما لعب دورًا هامًا في زيادة التفاعلات بين المادة المازة والمواد الممتزة. استخدمت المادة المعدلة في امتزاز بعض المعادن من محاليل مائية حيث تراجمت كمية الرصاص (Pb(II)) من 1 mg/l إلى 0.53 mg/l ،

كمية الكاديوم Cd(II) من 1 mg/l إلى 0.33 mg/l، كمية النحاس Cu(II) من 15 mg/l إلى 7.06 mg/l [52].

– **Julia Ponce وآخرون (2021):** في هذه الدراسة تم تعديل بقايا قصب السكر وقشور الذرة وقشور الأرز بمحلول هيدروكسيد الصوديوم 0.1 مولاري لمدة 24 ساعة، استخدمت المواد في امتزاز صبغة أزرق الميثيلين من محلول مائي حيث تراوحت نسبة الإزالة بين 95% و 98% [53].

– **Younging Chen وآخرون (2024):** استُخدمت قشر البطيخ الشتوي من النفايات الزراعية كمادة خام، ولتحسين خصائص الامتزاز، عُدلت هذه المادة باستخدام هيدروكسيد الصوديوم 0.2 مولاري لمدة 4 ساعات، ودرِس أداء امتزازها على النحاس (II) والرصاص (II) في المحاليل المائية. وأظهرت حركية الامتزاز أن التوازن قد وصل إلى ذروته في غضون 60 دقيقة، وأعلى سعة امتزاز لمعادلة لونجمير للنحاس (II) والرصاص (II) كانت 197.8 mg/g و 188.8 mg/g على التوالي [54].

2.2.2. التعديل الحمضي Acidification :

التحميض عملية أكسدة رطبة تُزيل الشوائب المعدنية من النفايات الزراعية وتُحسن السلوك الحمضي والطبيعة المُحبّة للماء لسطح المادة المازة [50]. تشمل الأحماض الشائعة للتعديل الحمضي حمض الهيدروكلوريك HCl، حمض الفوسفوريك H₃PO₄، حمض النتريك HNO₃ وحمض الكبريتيك H₂SO₄. أثناء المعالجة تُذيب الأحماض المكونات مما يُقلل من تعرج البنية المسامية ويزيد من محتوى الأكسجين (O₂) في المادة، وبشكل خاص تُعزز المعالجة الحمضية تحلل السليلوز في النفايات الزراعية مما يُنتج مادة أكثر تفاعلية [56]. بشكل عام، تتميز المواد المازة الليجنوسيلولوزية بقدرة امتزاز منخفضة للملوثات الأنيونية نظرًا لأسطحها المشحونة سلبيًا، ومع ذلك فقد أظهرت بعض الدراسات أن التحميض يُمكن أن يُحسن أداء الامتزاز للملوثات الأنيونية [57]. من الأبحاث التي تناولت هذا النوع من التعديل نجد:

– **Thevannan وآخرون (2011):** عولج قش الشعير بمحلول الهيدروكلوريك 1 مولاري، أظهرت النتائج أن

حمض الهيدروكلوريك يُخَفِّض المحتوى المعدني في قش الشعير، إذ انخفضت تركيزات الألومنيوم، الفوسفور، المنجنيز، النحاس والزنك بنسبة تراوحت بين 2.28% و 9.80% بعد المعالجة الحمضية. ساهم هذا الانخفاض في المحتوى المعدني في زيادة امتزاز Ni^{2+} من المحلول نتيجةً لانخفاض التنافس بين الكاتيونات على مواقع الامتزاز [58].

Velazquez-Jimenez وأخرون (2013): في هذه الدراسة تم معالجة بقايا قصب السكر بمحلول حمض HCl وحمض HNO_3 بتراكيز مختلفة من 0.01 مولاري إلى 1 مولاري، بعد المعالجة الحمضية وجد أن محتوى الأكسجين في بقايا قصب السكر المُعالج زاد بنسبة 4.9% مقارنةً بالمادة الخام، وذلك نتيجةً لزيادة مجموعات الكربوكسيل. وتُعدّ مجموعات الكربوكسيل فعّالة للغاية في امتزاز المعادن الثقيلة، حيث أعطت نتائج مقبولة في امتزاز Pb^{2+} ، Cd^{2+} و Zn^{2+} [59].

Leyva-ramos وأخرون (2005): تم أكسدة كوز الذرة بمحلول حمض النتريك 1 مولاري عن طريق إضافة 40 غ من كوز الذرة و 200 مل من محلول الحمض لمدة ساعتين تحت درجة حرارة بين 50 و 60 درجة مئوية، طبقت المادة المعالجة في امتزاز الكاديوم من محلول مائي حيث زادت قدرة امتزاز كوز الذرة الطبيعي ل Cd^{2+} من 4.7 إلى 19.3 مغ/غ عند تحميص المادة باستخدام حمض النتريك، تم امتزاز Cd^{2+} بشكل رئيسي بواسطة المواقع الكربوكسيلية من خلال التبادل الأيوني، وزادت قدرة الامتزاز بشكل متناسب طرديًا مع تركيز المواقع الكربوكسيلية [60].

3.2.2. الأسترة Esterification :

تتولد الإسترات من استرة مجموعات الهيدروكسيل الحرة في السليلوز بالتفاعل مع مجموعة كربوكسيل واحدة أو أكثر (أنهيدريدات) [61]. يُستخدم أنهيدريد السكسينيك (Succinic anhydride)، أنهيدريد حمض الستريك (Citric acid anhydride)، EDTA ثنائي هيدريد وأنهيدريد المالك (maleic anhydride) على نطاق واسع في تفاعلات الأسترة، مما يُضيف مجموعات وظيفية إلى سطح النفايات الزراعية، بالإضافة إلى ذلك تُحسّن

الاسترة أيضًا من كراهية الماء والقوة الميكانيكية للمواد المازة [62]. تُسهم هذه التغييرات المفيدة الناتجة عن الاسترة في تحسين أداء امتزاز النفايات الزراعية لاستخدامها في معالجة الأنظمة المائية. في هذا النوع من التعديل يوجد عديد الأبحاث نذكر منها:

Bo Zhu وآخرون (2008): تم خلط قش فول الصويا النظيفة والمطحونة مع حمض الستريك (0.6 مولاري) بنسبة صلبة - سائلة تبلغ 10 غ من القش لكل 10 مل من الحمض، وتفاعلا عند 50 درجة مئوية لمدة 24 ساعة ثم 120 درجة مئوية لمدة 90 دقيقة لإعداد المادة المازة عن طريق الأسترة. عند استخدام هذه المادة في امتزاز شوارد النحاس Cu^{2+} من الماء لوحظ زيادة الكمية الممتزة بواسطة قش فول الصويا المعدلة بالأسترة من 0.69 mmol/g إلى 0.76 mmol/g، ويرجع ذلك إلى زيادة مجموعات الكربوكسيل المنقولة إلى القش عن طريق التفاعل مع حمض الستريك [63].

Han وآخرون (2010): في هذه الدراسة استعمل قش القمح كمخلفات زراعية لتحضير مادة مازة عن طريق الأسترة، تم الاعتماد على نفس طريقة Bo Zhu وآخرون تقريبا في طريقة التحضير، وطبقت المادة في امتزاز صبغة أزرق الميثيلين من محلول مائي حيث أعطت كمية امتزاز معتبرة 396.9mg/g كما استعملت كذلك المادة في امتزاز شوارد النحاس Cu^{2+} وكانت كمية الامتزاز 39.17mg/g [64].

Feng وآخرون (2017): تم الاعتماد في هذه الدراسة على قش السمسم كمخلف زراعي وحمضين مختلفين كعوامل تعديل هما حمض الستريك (Citricacid) وحمض الطرطريك (tartaricacid) لتحديد أفضل الحمضين في عملية الأسترة. فبعد تحضير عينة قش السمسم النظيفة و المطحونة عولجت بحمض الستريك 0.4 مولاري وحمض الطرطريك 0.7 مولاري، وكانت نسبة وزن المادة الصلبة هي 20 غ لكل 200 مل من الحمض، وحُفظت المواد المتفاعلة في فرن لمدة ساعتين عند درجة حرارة 70 درجة مئوية ثم بعد ذلك طرد الخليط بالطرد المركزي (4000 دورة في الدقيقة) وتم تجفيف المادة الصلبة المتبقية في الطور عند 70 درجة مئوية لمدة 16 ساعة ثم تم سحقها في مطحنة. تم بعد ذلك استرة المواد المسحوقة عند 120 درجة مئوية لمدة 3 ساعات تم

غسل المنتج وجفف. طبقت المادة المحضرة في امتزاز صبغة أزرق الميثيلين من محلول مائي ولوحظ أن المعالجة بحمض الستريك أعطت نتائج أحسن من حالة المعالجة بحمض الطرطريك، كمية الامتزاز كانت 650 mg/g في حالة حمض الستريك و 280 mg/g في حالة حمض الطرطريك [65].

4.2.2. الأيثر Etherification :

تُصنع الإيثرات عن طريق الأيثر، حيث تُستبدل مجموعات OH^- الموجودة في النفايات الزراعية بمجموعات وظيفية أخرى [61]. يُعد تفاعل مجموعات الهيدروكسيل مع أكسيد الإيثيلين أو غيره من الإيبوكسيدات تفاعلاً نموذجياً للأيثر، مما يُنتج عدة مواقع تفاعلية لمزيد من التوليف الوظيفي لإدخال مجموعات الامتزاز. يستخدم عادةً ثلاثي إيثيلين تيرامين (Triethyleneteramine)، إيثيلين ديامين (ethylenediamine) وثنائي إيثيلين تيرامين (diethylenetriamine) لتوليد مجموعات أمين للمواد المازة أثناء عملية التوليف الوظيفي. وبشكل عام تُضاف المجموعات الوظيفية الكربوكسيلية والثيو-أمينية إلى أسطح الكتلة الحيوية من خلال عملية الأيثر [66]. قد تُؤد الأيثر مجموعات وظيفية موجبة الشحنة لتعزيز مواقع الامتزاز لاحتجاز الأنيونات مثل PO_4^{3-} و NO_3^- و SO_4^{2-} ، ويعد التفاعل بين مجموعتي الإبيكلوروهيدرين (epichlorohydrin) و OH^- في النفايات الزراعية عملية أيثر شائعة لتوليد مجموعات وظيفية جديدة [40]. ومن الأبحاث التي سلكت طريقة التعديل هذه نجد:

Cao - وآخرون (2011): في هذا العمل اعتمد على السليلوز الموجود في قش الأرز كمادة أولية لتحضير مادة مازة معدلة عن طريق الأيثر. عولجت 6 غ من الجسيمات المذكورة بـ 200 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم 10% لمدة ساعتين في درجة حرارة الغرفة لتكوين سليلوز الصوديوم. بعد إزالة الماء جزئياً، خُلط المنتج مع 60 مل من إبيكلوروهيدرين (epichlorohydrin) النقي، حُرك هذا الخليط لمدة 6 ساعات عند درجة حرارة 65°C لتحويل سليلوز الصوديوم إلى إيبوكسيبروبيل سليلوز (epoxypropyl-cellulose) ثم فُصل الإبيكلوروهيدرين الزائد. أُضيف 60 مل من محلول ثلاثي ميثيل أمين (trimethylamine) 33% إلى نظام

التفاعل مع التحريك لمدة 3 ساعات عند درجة حرارة 80 درجة مئوية، بعدها جُمِعَ ناتج التفاعل وُغِسلَ بمحلول الإيثانول ومحلول هيدروكسيد الصوديوم 0.1 مولاري، ثم أُضيفَ إليه محلول حمض الهيدروكلوريك بتركيز 0.1 مولاري للحصول على مُبادلات أنيونية في صورة كلوريدية. وُغِسلَ الناتج النهائي بكمية كبيرة من الماء منزوع الأيونات حتى وصل المحلول المُستخَاط إلى درجة حموضة متعادلة، ثم جُفِّفَ عند درجة حرارة 60 درجة مئوية. استخدمت هذه المادة في امتزاز أيونات الكبريتات SO_4^{2-} من محلول مائي حيث ارتفعت الكمية الممتزة من 11.68 mg/g في حالة المادة خام إلى 74.76 mg/g في حالة المادة معدلة [67].

Wu Y- وآخرون (2016): عولجت 10 غ من قش الأرز النظيفة والمطحونة مع 10 مل من إبيكلوروهيدرين (epichlorohydrin) و 9 مل ثنائي ميثيل فورماميد (N,N-dimethylformamide) في دورق دائري ثلاثي الرقبة (250 مل). ثم تم تقليب الخليط لمدة ساعة واحدة عند 373 K. ثانياً تمت إضافة 3 مل من ثنائي إيثيلين ثلاثي أمين (diethylenetriamine) وتم التقليب لمدة ساعة عند 373K. ثالثاً تمت إضافة 9 مل من ثلاثي إيثيل أمين (triethylamine) إلى الدورق مع التقليب لمدة ساعتين عند 373 K. أخيراً غسل المنتج بالماء منزوع الأيونات وترشيحه، بعد ذلك جُفِّفَ جيداً وحفظ. استعملت هذه المادة المازة في امتزاز الكروم السداسي Cr^{6+} والنيكل الثنائي Ni^{2+} من محلول مائي، حيث قدرة كمية الامتزاز في حالة الكروم السداسي بـ 15.82 mg/g وفي حالة النيكل الثنائي 3.95 mg/g [68].

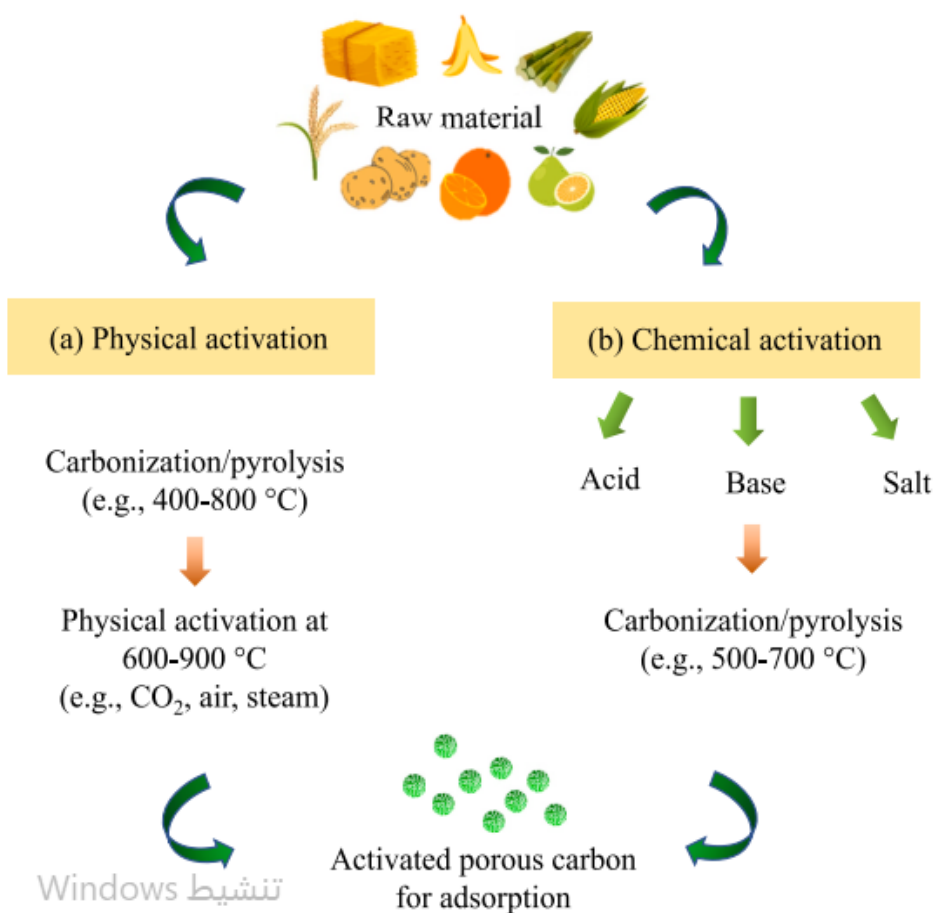
5.2.2 الكربنة Carbonization :

الكربنة هي عملية تحلل حراري للمواد العضوية، ينتج عنها بقايا كربونية. يُعد تحويل النفايات الزراعية إلى فحم حيوي (مادة فحم غير متجانسة) عملية كربنة شائعة تُدرست على نطاق واسع، تتميز منتجات الفحم الحيوي (Biochar) بمساحة سطح نوعية أكبر، مسامية أكبر ومجموعات وظيفية أكثر من النفايات الزراعية الخام التي تشكلت منها، كما أن الطبيعة القلوية (الناتجة عن تكوين كربونات قلوية أثناء التحلل الحراري) ووجود مكونات معدنية على أسطح الفحم الحيوي تُعزز أيضاً تكوين رواسب معدنية على سطحه. إن قدرة الفحم الحيوي

الأصلي على تثبيت الملوثات محدودة نسبياً، وقد استكشفت العديد من الدراسات تغيير ظروف التحلل الحراري (على سبيل المثال، درجة الحرارة، المواد الخام، التعديلات الكيميائية) لتوليد الفحم الحيوي المنشط مع مجموعات وظيفية متغيرة وأسطح أكثر خشونة لتعزيز قدرات الامتزاز لمختلف الملوثات [40]. ومن خلال هذا أتبعنا طريقتين لتحضير الفحم المنشط (Activated carbon) وهما:

- التنشيط الفيزيائي (Physical activation):

يمكن إجراء التنشيط الفيزيائي للفحم الحيوي بواسطة منشطات مثل البخار وثاني أكسيد الكربون والأمونيا والأشعة فوق البنفسجية (UV) لهندسة مورفولوجيا المسام. يوضح الشكل (8.3) مخططاً لعملية التنشيط الفيزيائي للمادة الخام.



الشكل 8.3: مخطط يوضح خطوات التنشيط الفيزيائي والتنشيط الكيميائي للمواد الخام [69]

يتم تنشيط الفحم الحيوي المحضر باستخدام التحلل الحراري عالي الحرارة للكتلة الحيوية باستخدام غازات التنشيط، وهذا يعزز مساحة سطح المسام المتوسطة والصغيرة للفحم الحيوي [69]، حيث أظهر الكربون المنشط المحضر من قشور قرون الكاكاو زيادة في مساحة السطح بأكثر من $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ بعد تنشيطه باستخدام ثاني أكسيد الكربون عند 900 درجة مئوية لمدة ساعتين [70]. في حين أن الفحم الحيوي من قش الأرز المنشط بالبخار أعطى مساحة سطحية قدرها $105.21 \text{ m}^2/\text{g}$ حيث تفوق بكثير مساحة السطح النوعية للفحم الحيوي الأصلي والمقدرة بـ $3.61 \text{ m}^2/\text{g}$ ، وأثبت فعاليته في امتزاز أيونات الزنك Zn^{2+} بكمية 27.7 mg/g [71]. على الرغم من أن التنشيط الفيزيائي أظهر بعض التحسن من حيث زيادة المساحة السطحية النوعية للمواد المازة الحيوية إلا أنه لا يوجد تغيير في المجموعات الوظيفية للفحم الحيوي [72]. وبالتالي فإن التنشيط الفيزيائي له تأثير أقل على تغيير مسامية المادة مقارنةً بالتنشيط الكيميائي الذي يمكن أن يدخل مجموعات وظيفية مختلفة إلى الفحم الحيوي [71].

- التنشيط الكيميائي (Chemicalactivation):

يتضمن التنشيط الكيميائي استخدام عامل تنشيط كيميائي لتنشيط الفحم الحيوي، متبوعاً بمعالجة حرارية مثل التحلل الحراري. قد يكون عامل التنشيط الكيميائي حمضاً أو قاعدة أو ملحاً. يوضح الشكل (4.3) الخطوات المتبعة في التنشيط الكيميائي، فهو يثري سطح الفحم الحيوي بمجموعات وظيفية مختلفة يمكنها تحسين خصائص الكربون المسامي من خلال توفير المزيد من المواقع النشطة للامتصاص، وقد تم استخدام التنشيطات الكيميائية على نطاق واسع لتعديل الفحم الحيوي نظراً لخطوات تحضيرها السهلة مع ظروف غير قاسية وقدرتها على إنتاج منتجات ذات مساحات سطح كبيرة ومسام دقيقة متطورة، وبالمقارنة مع التنشيط الفيزيائي فإن التنشيط الكيميائي أكثر ملائمة نظراً لتكلفته المنخفضة التي تساهم فيها درجات الحرارة المنخفضة، وسهولة تعديل بنية مسام المواد المازة الحيوية، يوضح الجدول (2.3) بعض دراسات الامتزاز التي استخدمت أنواعاً مختلفة من عوامل التنشيط لتعديلات التنشيط الكيميائي [69].

الجدول 2.3: التنشيط الكيميائي لبعض المواد الخام ونتائجها [69]

| كمية الامتزاز mg/g أو % | الملوث | المساحة النوعية m ² /g | زمن الغمر/درجة الحرارة/زمن التنشيط | عامل التنشيط | المادة الخام |
|----------------------------|-------------------|---|---------------------------------------|---|-----------------------------|
| 99.76% | Cr(VI) | 1265.56 | 10سا/60 ⁰ م/24سا | H ₃ PO ₄ (40%) | شجرة الكينا Eucalyptus |
| 139.5mg/g | Pb(II) | 987.90 | 1سا/500 ⁰ م/ | NaOH (0.5M) | قشر القهوة Coffee husk |
| mg/g4.48 99.5% | As(V) | 60.30 | 24سا/300 ⁰ م/45د | KOH (0.5M) | ساق الذرة Corn stalk |
| 94.12mg/g | Phenanth- rene | 616.60 | 3سا/600 ⁰ م/1سا | ZnCl ₂ | ورقة العنب Vinifera leaf |
| 130mg/g 96.8% | Congo red | 137.25 | 24سا/500 ⁰ م/2سا | FeCl ₃ (2M) | لحاء السنط Wattle bark |

6.2.2. المغنطة Magnetization :

مغنطة النفايات الزراعية المعدلة مثل الفحم الحيوي هي استراتيجية لإدخال المعادن الانتقالية أو أكاسيدها إلى المصنوفة العضوية لإنتاج مادة مثل FeCl₃ و Fe₃O₄ و Fe₂O₃ وجسيمات نانوية حديدية صفيرية التكافؤ يسهل فصلها باستخدام مغناطيس خارجي. والأهم من ذلك، سهولة إزالة المواد المازة المغناطيسية، مما يجعلها فعالة للغاية في إزالة الملوثات من المحاليل المائية. علاوة على ذلك، يمكن لتطعيم المعادن أو أكاسيدها على سطح النفايات الزراعية أن يستهدف وظائف محددة لتعزيز خصائص الامتزاز، مثل تعديل الليجنوسليولوز بمواد مغناطيسية لتحسين امتزاز الكلورامفينيكول (Chloramphenicol)، مع سهولة استعادة المادة وإعادة استخدامها

أثناء تطبيقات الامتزاز [73].

7.2.2. التطعيم Grafting :

يعد تطعيم البوليمرات على سطح النفايات الزراعية تقنية مهمة لنقل الخصائص الكيميائية للبوليمر بشكل انتقائي إلى بنية النفايات. وفي هذه الطريقة يرتبط الهيكل الأساسي للبوليمر بسلسلة جانبية من الليجنوسليولوز في النفايات الزراعية لتكوين كوبوليمر متفرع. يُعد التطعيم من الطريقة الأكثر شيوعًا لإدخال البوليمرات على أسطح النفايات الزراعية وتتضمن العملية إضافة وحدات مونومر لتكوين كوبوليمرات على سطح المادة المازة مما يُحوّل وظيفة السطح. وتُعد العمليات الكيميائية والإشعاعية والكيميائية الضوئية التقنيات الرئيسية المستخدمة لبدء عملية التطعيم، على سبيل المثال يُولّد مُبادر كيميائي جذورًا حرة تتفاعل مع مجموعات OH^- على الليجنوسليولوز، ويُستخدم على نطاق واسع لسهولة تشغيله وانخفاض تكلفته. تُعدّ برمنجنات البوتاسيوم (KMnO_4) وبيركبريتات البوتاسيوم ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ونترات الأمونيوم السيري ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$) مُبادرات شائعة لبلمرة المونومرات على المخلفات الزراعية. تُستخدم العديد من أنواع المونومرات مثل حمض الأكرليك (Acrylic acid)، الأكريلاميد (Acrylamide)، الأكريلونيتريل (Acrylonitrile) والأنيلين (Aniline) لتخليق سطح مازبوليمري. تحتوي هذه المونومرات عادةً على مجموعات وظيفية حمضية مثل $-\text{COOH}$ ، $-\text{SO}_3\text{H}$ ، $-\text{COONa}$ ، $-\text{SO}_3\text{Na}$ أو قاعدية مثل $-\text{NH}_2$ [40].

8.2.2. الدمج مع الجسيمات النانوية Incorporation with nanoparticles :

هناك عدد متزايد من الأبحاث حول اكتشاف الجسيمات النانوية ذات المسامية النانوية والاستقرار الكيميائي والحراري الممتاز وكذا سهولة التجديد. غالبًا ما تُظهر الجسيمات النانوية خصائص فريدة على المستوى النانوي مثل تأثير الحجم الصغير وتأثير السطح وتأثير الكم، مما عزز بشكل كبير من إزالة الملوثات [69]. وهنا استغلت الجسيمات النانوية مع المخلفات الزراعية من خلال دمجها لإنتاج مادة مازة جديدة، وكمثال على هذا نجد الدراسة التي قام بها Herrera وآخرون (2000)، حيث عُدلت كتل حيوية مختلفة (مخلفات زراعية)

بجسيمات الألومينا النانوية بخلط معلق 0.5 غرام من المادة الحيوية المعالجة في 20 مل من المذيب العضوي ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO)، حُرِّك هذا الخليط لمدة 24 ساعة بسرعة 120 دورة في الدقيقة ثم أُضيف 3 مل من رباعي إيثيل أورثوسيليكات (TEOS) إلى وسط التفاعل، استمر التحريك لمدة 48 ساعة في درجة حرارة الغرفة وبسرعة 120 دورة في الدقيقة، بعد ذلك أُضيف 0.2 غرام من جسيمات الألومينا النانوية (Al_2O_3) وحُفِظَت تحت التحريك لمدة 12 ساعة، أخيراً غُسِلَت الماز الحيوي الناتج المُعدَّل بجسيمات Al_2O_3 النانوية بالإيثانول ثم رُسِّحَ وجُفِّفَ. طبق هذا الأخير في امتزاز الكاديوم Cd^{2+} من وسط مائي وكانت كمية الإزالة تتراوح بين 18.20 mg/g و 19.12 mg/g حسب الكتلة الحيوية المستعملة [74].

الخطامة

الخاتمة :

من خلال هذه الدراسة التي تناولت موضوع تثمين المخلفات الزراعية لإزالة تلوث المياه بالامتزاز تطرقنا إلى بعض الأبحاث التي تناولت استغلال المخلفات الزراعية لإنتاج مواد مازة تستعمل لغرض ازالة الملوثات من الماء وبالأخص المركبات العضوية والمعادن الثقيلة، وقبل هذا ألقينا نظرة على موضوع تلوث المياه وكذا تقنية الامتزاز من خلال الفصلين الأول والثاني. لقد بينت تلك الأبحاث أن المخلفات الزراعية يمكن استعمالها في حالتها الطبيعية أو تعديلها بعدة طرق، والغرض الرئيسي من إجراءات التعديل هو تغيير الخصائص الفيزيائية والكيميائية مثل مساحة السطح، المسامية والمجموعات الوظيفية على سطح النفايات الزراعية لتعزيز امتزاز الملوثات. ولا شك أن الدراسات المستقبلية ستطوّر تقنيات جديدة لتحسين كفاءة وانتقائية المواد المازة المعدلة في التطبيقات المُستهدفة.

لقد عالجتنا في هذه المذكرة إشكالية تلوث المياه وتداعياته البيئية والصحية، كما تطرقنا الى تقنية الامتزاز باعتبارها إحدى التقنيات المستعملة في معالجة المياه، مع التركيز على كيفية استغلال المخلفات الزراعية كبديل بيئي مستدام. وبالرغم من أن هذه الدراسة نظرية، إلا أنها تفتح المجال أمام بحوث تطبيقية مستقبلية بحيث تهدف إلى تحسين خصائص المواد المازة، وتقييم أدائها الفعلي في مختلف البيئات المائية.

إن تثمين النفايات الزراعية لا يمثل فقط حلاً لمعالجة التلوث، بل هو أيضاً خطوة فعالة تساهم في التحول نحو الاقتصاد الدائري وتعزيز مبادئ التنمية المستدامة من خلال استغلال هذه المخلفات كونها مواد رخيصة الثمن، وفيرة، متوفرة محلياً وفعالة. وفي ختام هذه الدراسة النظرية التي تناولت موضوع تثمين المخلفات الزراعية لإزالة تلوث المياه بالامتزاز، يمكننا القول إن التوجه نحو استعمال المواد الطبيعية وبالخصوص المخلفات الزراعية يشكل خياراً واعداً وفعالاً من حيث التكلفة الاقتصادية، الفعالية والكفاءة البيئية.

قائمة المراجع

المراجع العربية :

- [4] مطير، انتصار بديع. "الجهات المسؤولة عن تلوث مياه البصرة ومدى مسؤوليتها المدنية." مجلة كلية التربية، جامعة واسط، المجلد 1، العدد 45، الجزء 1، جمهورية العراق ، 30 نوفمبر 2021، ص. 621-640.
- [5] م. د نجاح صالح هادي. "تقييم ملوثات مياه جدول سعدية الشط في قضاء الخالص". مجلة ديالى للبحوث الإنسانية الأول 2023: 395-396.
- [6] عمارة، هاني عبد القادر. الماء بين العلم والإيمان. دار زهوان للنشر والتوزيع، عمان، الأردن، 2013، ص. 306-307-308.
- [7] "المياه الجوفية بين الاستنزاف والتلوث." مجلة الفيصل، العدد 283، مركز الملك فيصل للبحوث والدراسات الإسلامية، المملكة العربية السعودية ، ماي 2000، ص. 79-80.
- [8] محمد، محمد محمود الروبي. الضبط الإداري ودوره في حماية البيئة: دراسة مقارنة. ط 1، مكتبة القانون والاقتصاد، الرياض، المملكة العربية السعودية. 2014، ص. 297.
- [9] المقدادي، كاظم. حماية البيئة البحرية. مركز الكتاب الأكاديمي، 2016، ص. 59.
- [10] الزعبي، فايز. علم البيئة وحماية البيئة. دار الشروق للنشر والتوزيع، القاهرة، بيروت 2013.
- [11] الرقطي، دينا. "آثار تلوث الماء والأضرار التي يسببها". 7 جويلية 2022، الساعة 09:37.
- [12] أضرار ومخاطر التلوث البيئي، كاتب المقال: سامي بلال، تاريخ النشر و آخر تحديث 10-08-2022.
- [13] شركة ROAGUA لحلول معالجة المياه منشورة بتاريخ 13 سبتمبر 2023.
- [14] الدعمي، منير عبد العالي عباس، ومنال سامي عبد الرضا. "الامتزاز Adsorption". جامعة كربلاء، كلية التربية للعلوم الصرفة - قسم الكيمياء، 02/ 07/ 2024.
- [15] برنامج الأمم المتحدة للبيئة. المبادئ التوجيهية التقنية للإدارة السليمة بيئياً لنفايات الملوثات العضوية الثابتة التي اعتمدها مؤتمر الأطراف في اتفاقية استكهولم. مؤتمر الأطراف في اتفاقية استكهولم بشأن الملوثات العضوية الثابتة، الاجتماع الثالث، داكار، السنغال، 30 أبريل- 4 ماي 2007. ص. 52.

- [16] الخزعلي، نور علي يزي. دراسة إزالة صبغتي Remazol Brilliant Blue و Malachite Green من محاليلها المائية باستخدام صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور. رسالة ماجستير، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة كربلاء، 2017.
- [17] واصل، محمد مجدي. أسس كيمياء السطوح. القاهرة، هيئة النيل العربية للنشر والتوزيع، 2007، ص 21-22.
- [18] زهراء، إسماعيل حسن. التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الإمتزاز. إشراف أحمد كاظم الحسناوي، جامعة القادسية، كلية العلوم، قسم الكيمياء، 2017، الصفحتان 30-31. بحث تخرج لنيل درجة البكالوريوس.
- [19] إبراهيم، أنفال إسماعيل. "دراسة المساحة السطحية، المسامية وامتزاز بعض المركبات العضوية على الأنابيب النانوية للكربون Tio2". 21 جويلية 2024، ص 10-11.
- [20] الوتري، زهراء عاصم محمود. "تحضير الكربون المنشط ومقارنة فعاليته مع البوكسايت والألومينا في تنقية الزيوت المستهلكة". مجلة كلية التربية الأساسية، 31 جويلية 2024، الصفحتان 27-28.
- [21] الهادي، محمد فكري. "الفصل التاسع: الإمتزاز". أساسيات الكيمياء الفيزيائية. تأليف حسن أحمد شحاتة، القاهرة: مكتبة الدار العربية للكتاب، 2002، الصفحات 145-160.
- [23] عباس، هند أحمد. إزالة أيونات الكادميوم والكوبلت والمنغنيز من المياه الملوثة بطريقة الإمتزاز. 10 جويلية 2024، الصفحات 5-8.
- [35] محسن، عيسى محمد. كيمياء السطوح: أيزوتيرمات الإمتزاز (متساوي حرارة الإمتزاز) ومعادلاتها. دورق الكيمياء، 08 جانفي 2024، تم التحديث في 07 جانفي 2025.

المراجع الأجنبية :

- [1] R. Afroz, M. M. Masud, R. Akhtar, and J. B. Duasa, "Water pollution : Challenges and future direction for water resource management policies ,in Malaysia, "Environment and urbanization ASIA, vol. 5, pp. 63-81, 2014.
- [2] Y. Li, L. Ni, Y. Guo, X. Zhao, Y. Dong, and Y. Cheng, "Challenges and Opportunities to Treat Water Pollution, " Paths to Clean Water Under Rapid Changing Environment in China, pp. 13-42, 2022.
- [3] S. Gunatilake, "Methods of removing heavy metals from industrial wastewater," Methods, vol. 1, p. 14, 2015.
- [22] Constales, Denis, et al. Advanced data analysis and modelling in chemical engineering. Elsevier, 2016.
- [24] Kebaili Maya- Valorisation des dechetsverts et de biomasses en traitement des eaux, Thèse de Doctorat, Chimie des matériaux et de l'environnement, Faculté des sciences et des Sciences Appliquées-universiteaklimohandoulhadj, Bouira, 2019.
- [25] Khaled, B. E. N. A. B. B. A. S. Doctorat 3ème Cycle. Diss. UniversitéBadjiMokhtar-Annaba, 2020.
- [26] Chaudhari, Mayuri, and AkashDhobale. "Complete utilisation of Pongamiapinnata: Preparation of activated carbon, biodiesel and its purification." International Journal of ChemTech Research 6.7 (2014): 3672-76.
- [27] Jiayou, Qiu. "Characterization of silica gel-water vapor adsorption and its measuring facility". (Unpublished master dissertation). National University of Singapore, Singapore (2003).
- [28] Ruthven, Douglas M. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, 1984.
- [29] Krou, Nguessan Joachim. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Diss. Institut National Polytechnique de Toulouse, 2010.
- [30] Liu, Xiang, and Duu-Jong Lee. "Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters." Bioresource technology 160 (2014): 24-31.
- [31] Ebelegi, Augustus Newton, NimibofaAyawei, and DonbebeWankasi. "Interpretation of adsorption thermodynamics and kinetics." Open Journal of PhysicalChemistry 10.3 (2020): 166-182.

- [32] Aksas, Hamouche. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Diss. Université de Boumerdès-M'hamedBougara, 2013.
- [33] LIST, Gary. "Bleaching and Purifying Fats and Oils. 2." (2009).
- [34] Luo, Xubiao, and Fang Deng, eds. Nanomaterials for the removal of pollutants and resource reutilization. Elsevier, 2018.
- [36] Rand, Brian. "On the empirical nature of the Dubinin—Radushkevich equation of adsorption." *Journal of Colloid and Interface Science* 56.2 (1976): 337-346.
- [37] Kajjumba, G. William, et al. "Modelling of adsorption kinetic processes—errors, theory and application." *Advanced sorption process applications* (2018): 1-19.
- [38] Aljamali, NaghamMahmood, R. Khdur, and Intisar ObaidAlfatlawi. "Physical and chemical adsorption and its applications." *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics* 7.2 (2021): 1-8.
- [39] Afroze, S., &Sen, T. K. (2018). A review on heavy metal ions and dye adsorption from water by agricultural solid waste adsorbents. *Water, Air, &Soil Pollution*, 229, 1-50.
- [40] Liu, G., Dai, Z., Liu, X., Dahlgren, R. A., & Xu, J. (2022). Modification of agricultural wastes to improve sorption capacities for pollutant removal from water—a review. *Carbon Research*, 1(1), 24.
- [41] Ravindran, R., &Jaiswal, A. K. (2016). A comprehensive review on pre-treatment strategy for lignocellulosic food industry waste: challenges and opportunities. *Bioresource technology*, 199, 92-102.
- [42] Cai, J., He, Y., Yu, X., Banks, S. W., Yang, Y., Zhang, X., ... &Bridgwater, A. V. (2017). Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. *Renewable and sustainable energy reviews*, 76, 309-322.
- [43] Zakzeski, J., Bruijninx, P. C., Jongerius, A. L., &Weckhuysen, B. M. (2010). The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chemical reviews*, 110(6), 3552-3599.
- [44] Cardoso, N. F., Lima, E. C., Pinto, I. S., Amavisca, C. V., Royer, B., Pinto, R. B., ... & Pereira, S. F. (2011). Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, 92(4), 1237-1247.
- [45] Oyewo, O. A., Onyango, M. S., &Wolkersdorfer, C. (2018). Lanthanides removal from mine water using banana peels nanosorbent. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15, 1265-1274.

- [46] Zeghoud, L., Gouamid, M., Ben Mya, O., Rebiai, A., & Saidi, M. (2019). Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions using two different parts of palm tree: palm frond base and palm leaflets. *Water, Air, & Soil Pollution*, 230(8), 195.
- [47] Anastopoulos, I., Karamesouti, M., Mitropoulos, A. C., & Kyzas, G. Z. (2017). A review for coffee adsorbents. *Journal of Molecular Liquids*, 229, 555-565.
- [48] Ezeonuegbu, B. A., Machido, D. A., Whong, C. M., Japhet, W. S., Alexiou, A., Elazab, S. T., ... & Batiha, G. E. S. (2021). Agricultural waste of sugarcane bagasse as efficient adsorbent for lead and nickel removal from untreated wastewater: Biosorption, equilibrium isotherms, kinetics and desorption studies. *Biotechnology Reports*, 30, e00614.
- [49] Aryee, A. A., Mpatani, F. M., Kani, A. N., Dovi, E., Han, R., Li, Z., & Qu, L. (2021). A review on functionalized adsorbents based on peanut husk for the sequestration of pollutants in wastewater: Modification methods and adsorption study. *Journal of Cleaner Production*, 310, 127502
- [50] Kovacova, Z., Demcak, S., Balintova, M., Pla, C., & Zinicovskaia, I. (2020). Influence of wooden sawdust treatments on Cu (II) and Zn (II) removal from water. *Materials*, 13(16), 3575.
- [51] Simić, M., Petrović, J., Šoštarić, T., Ercegović, M., Milojković, J., Lopičić, Z., & Kojić, M. (2022). A mechanism assessment and differences of cadmium adsorption on raw and alkali-modified agricultural waste. *Processes*, 10(10), 1957.
- [52] Asadi, F., Shariatmadari, H., & Mirghaffari, N. (2008). Modification of rice hull and sawdust sorptive characteristics for remove heavy metals from synthetic solutions and wastewater. *Journal of hazardous materials*, 154(1-3), 451-458.
- [53] Ponce, J., da Silva Andrade, J. G., dos Santos, L. N., Bulla, M. K., Barros, B. C. B., Favaro, S. L., ... & Batistela, V. R. (2021). Alkali pretreated sugarcane bagasse, rice husk and corn husk wastes as lignocellulosic biosorbents for dyes. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2, 100061.
- [54] Chen, Y., Zhang, R., Wang, H., & Li, Y. (2024). Alkali activated winter melon peel as absorbent: Characterization and its adsorption performance for heavy metal ions in aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 317, 100055.
- [55] Yanyan, L., Kurniawan, T. A., Zhu, M., Ouyang, T., Avtar, R., Othman, M. H. D., ... & Albadarin, A. B. (2018). Removal of acetaminophen from synthetic wastewater in a fixed-bed column adsorption using low-cost coconut shell waste pretreated with NaOH, HNO₃, ozone, and/or chitosan. *Journal of environmental management*, 226, 365-376.
- [56] Yoon, S. Y., Han, S. H., & Shin, S. J. (2014). The effect of hemicelluloses and lignin on acid hydrolysis of cellulose. *Energy*, 77, 19-24.

- [57] MaviogluAyan, E., Secim, P., Karakaya, S., & Yanik, J. (2012). Oreganum stalks as a new biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 40(8), 856-863.
- [58] Thevannan, A., Hill, G., & Niu, C. H. (2011). Kinetics of nickel biosorption by acid-washed barley straw. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89(1), 176-182.
- [59] Velazquez-Jimenez, L. H., Pavlick, A., & Rangel-Mendez, J. R. (2013). Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. *Industrial Crops and Products*, 43, 200-206.
- [60] Leyva-Ramos, R., Bernal-Jacome, L. A., & Acosta-Rodriguez, I. (2005). Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. *Separation and Purification Technology*, 45(1), 41-49.
- [61] Hokkanen, S., Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2016). A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water research*, 91, 156-173.
- [62] Pang, L., Gao, Z., Feng, H., Wang, S., & Wang, Q. (2019). Cellulose based materials for controlled release formulations of agrochemicals: A review of modifications and applications. *Journal of Controlled Release*, 316, 105-115.
- [63] Zhu, B., Fan, T., & Zhang, D. (2008). Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. *Journal of hazardous materials*, 153(1-2), 300-308.
- [64] Han, R., Zhang, L., Song, C., Zhang, M., Zhu, H., & Zhang, L. (2010). Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. *Carbohydrate Polymers*, 79(4), 1140-1149.
- [65] Feng, Y., Liu, Y., Xue, L., Sun, H., Guo, Z., Zhang, Y., & Yang, L. (2017). Carboxylic acid functionalized sesame straw: a sustainable cost-effective bioadsorbent with superior dye adsorption capacity. *Bioresourcetechnology*, 238, 675-683.
- [66] Kong, W., Li, Q., Li, X., Su, Y., Yue, Q., Zhou, W., & Gao, B. (2018). Removal of copper ions from aqueous solutions by adsorption onto wheat straw cellulose-based polymeric composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(36), 46680.
- [67] Cao, W., Dang, Z., Zhou, X. Q., Yi, X. Y., Wu, P. X., Zhu, N. W., & Lu, G. N. (2011). Removal of sulphate from aqueous solution using modified rice straw: Preparation, characterization and adsorption performance. *Carbohydrate polymers*, 85(3), 571-577.
- [68] Wu, Y., Fan, Y., Zhang, M., Ming, Z., Yang, S., Arkin, A., & Fang, P. (2016). Functionalized agricultural biomass as a low-cost adsorbent: Utilization of rice straw incorporated with amine groups for the adsorption of Cr (VI) and Ni (II) from single and binary systems. *Biochemical Engineering Journal*, 105, 27-35.

- [69] Chong, Z. T., Soh, L. S., & Yong, W. F. (2023). Valorization of agriculture wastes as biosorbents for adsorption of emerging pollutants: Modification, remediation and industry application, *Results Eng.* 17 (2023) 100960.
- [70] Tsai, W. T., Jiang, T. J., & Lin, Y. Q. (2019). Conversion of de-ashed cocoa pod husk into high-surface-area microporous carbon materials by CO₂ physical activation. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 21, 308-314.
- [71] Sakhiya, A. K., Baghel, P., Anand, A., Vijay, V. K., & Kaushal, P. (2021). A comparative study of physical and chemical activation of rice straw derived biochar to enhance Zn²⁺ adsorption. *Bioresource Technology Reports*, 15, 100774.
- [72] Chin, J. F., Heng, Z. W., Teoh, H. C., Chong, W. C., & Pang, Y. L. (2022). Recent development of magnetic biochar crosslinked chitosan on heavy metal removal from wastewater—modification, application and mechanism. *Chemosphere*, 291, 133035.
- [73] Dai, J., He, J., Xie, A., Gao, L., Pan, J., Chen, X., ... & Yan, Y. (2016). Novel pitaya-inspired well-defined core-shell nanospheres with ultrathin surface imprinted nanofilm from magnetic mesoporous nanosilica for highly efficient chloramphenicol removal. *Chemical Engineering Journal*, 284, 812-822.
- [74] Herrera, A., Tejada-Tovar, C., & González-Delgado, Á. D. (2020). Enhancement of cadmium adsorption capacities of agricultural residues and industrial fruit byproducts by the incorporation of Al₂O₃ nanoparticles. *ACS omega*, 5(37), 23645-23653.