



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي-

كلية التكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق والبتروكيمياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

الميدان: العلوم والتكنولوجيا

الشعبة: هندسة الطرائق

التخصص: هندسة كيميائية

الموضوع:

تحضير مادة مازة من قشور الفول السوداني وتطبيقها في امتزاز
صبغة أزرق الميثيلين من محلول مائي

إعداد الطالبات:

خماس آمنة

شئوف نور الهدى

هاني مروة

نوقشت يوم: 2024/06/04

لجنة المناقشة:

رئيسا

جامعة الوادي

أستاذ مساعد ب

بن عمر إلهام

مناقشا

جامعة الوادي

أستاذ محاضر ب

بن الصغير البشير

مشرفا

جامعة الوادي

أستاذ محاضر أ

زغود العيد

2024/2023

إهداء

قال الله تعالى: ﴿وَقُلْ اَعْمَلُوا فَسَيَرَى اللهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ﴾

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك، ولا يطيب النهار إلا بطاعتك.. ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك.. ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك.. ولا تطيب الجنة إلا ببرؤيتك.

الحمد لله حياً وشكراً وامتناناً على البدء والختام .

وفي هذه اللحظة الأكثر فخراً أهدي تخرجي إلى من أحمل اسمه بكل شرفٍ وفخرٍ وأذكره في كل دعوة وسجدة، في الحزن والفرح وتحت المطر، وفي المرض والعافية، الذي كان ساندي وداعمي بعد الله عز وجل إلى الذي كُنّا أعلى شيء يملكه في الدنيا ولا شيء غيره أعلى منا، أبي الذي شجعني على هذه الخطوة في حياتي قبل رحيله فاللهم إن أبي بين يديك فأرحمه وأعف له وبرد على قبره واجعله من الضاحكين المستبشرين بالجنة وأجمعني به في أعلى مراتب الجنة فيأرب أقرئ أبي مني السلام وأبلغه حي ودعائي .

إلى مؤنستي في الدنيا وكل ما أملك غالبتي أمي التي علمتني الصبر على محن الدنيا وأن اضع الله في قلبي وعقلي أين ما ذهبت وأتوكل عليه في كل أموري التي لا تحلو الأيام إلا بوجودها "فاللهم احفظ أمي من كل سوء في هذه الدنيا، وأسعدها وامرئتها الصحة وأبعد عنها كل من يكرهها، واجعلها محبوبة ومحترمة في قلوب الناس ."

إلى الكرام أخوتي أحبتي وعزوتي الداعمين لهمي حامي هيتي .

إلى كل من أعانني وسهل علي طريق النجاح من قريب أو بعيد صديق أو أستاذ ولو بكلمة في مسيرتي الدراسية لكم كل الشكر والامتنان

والتقدير .

آمنة خماس

إهداء

أشكر الله العليّ القدير الذي أنعم عليّ بنعمة العقل والدين، الفائل في محكم التنزيل ﴿وَفَوْقَ كُلِّ ذِي عِلْمٍ عَلِيمٌ﴾ سورة يوسف الآية 76.

وقال رسول الله ﷺ: ﴿ومن صنع إليكم معروفا فكافئوه، فإن لم تجدوا ما تكافئونه فادعوا له حتى تروا أنكم قد كافأتموه﴾ رواه أبو داود

والنسائي بسند صحيح.

إلى الذي وهبني كل ما يملك حتى أحقق له آماله، إلى من كان يدفعني قدما نحو الأمام لنيل المبتغى، إلى الذي سهر على تعليمي بتضحيات جسام مترجمة في

تقديسه للعلم، إلى مدرستي الأولى في الحياة أبي الغالي أطل الله في عمره.

إلى التي وهبت فلذة كبدها كل العطاء والحنان، إلى التي صبرت على كل شيء، إلى التي مرعنتني حق الرعاية وكانت سندي في الشدائد وكانت

دعواتها لي بالتوفيق سر نجاحي، إلى من امرت كل ما تذكرت ابتسامتها نبع الحنان أمني جزاها الله عني خير الجزاء في الدارين.

إلى من تقاسموا معي عبء الحياة وهم عرفتم معنى السعادة إلى سندي في الحياة إخوتي وأخواتي.

ولأولئك الذين تمتعوا بالأخوة وتميزوا بالولاء والعطاء ولبن مرافقتهم طيلة مسيرتي الجامعية، ولبن كانوا معي على طريق النجاح عنزلاتي آمنة، شيماء، مروة

وإلى مرفيقة دروب حياتي غاليتي إسراء.

بحمد الله ودعاء الأم، لم يتبق سواء خطوات قليلة لإكمالي مسيرتي الجامعية، أهدي ثمرة جهدي لأستاذي الغالي مرغود العيد، وإلى كل أساتذة كلية العلوم

والتكنولوجيا وكل من ساندني من قرب أو بعيد على إنجاز وإتمام هذا العمل.

نور الهدى شعوف

إهداء

أهدي ثمرة جهدي المتواضع

إلى من وهبوني الحياة والأمل، والنشأة على شغف الاطلاع والمعرفة، ومن علموني أن أمرتني سلم الحياة بحكمة وصبرا براء وإحسانا، ووفاء لهما والدي عبد

العزيز، ووالدي العزيزة جاب الله مرهم .

إلى من تقاسمت معهم أحلى لحظات العمر إلى سندي وعزوتي في الحياة أختوتي وأخواتي .

إلى من سررنا سوياً ونحن نشق الطريق معاً نحو النجاح والإبداع إلى من تكاتفنا يدا بيد ونحن نقطف زهرة تعلمنا إلى أصدقائي وزميلاتي، نور، آمنة، شيماء .

إلى من صاغولي من علمهم حروفاً ومن فكرهم منارة تير لنا مسيرة العلم والنجاح إلى أساتذتي الكرام .

مروة هاني

شكر وعرفان

قال رسول الله ﷺ: ﴿مَنْ لَمْ يَشْكُرِ النَّاسَ لَمْ يَشْكُرِ اللَّهَ﴾

الحمد لله على إحسانه والشكر له على توفيقه وامتنانه ونشهد أن لا إله إلا الله وحده لا شريك له تعظيماً لشأنه ونشهد أن سيدنا ونبينا محمد عبده ورسوله الداعي إلى مرضوانه صلى الله عليه وعلى آله وأصحابه وأتباعه وسلم .

بعد شكر الله سبحانه وتعالى على توفيقه لنا لإتمام هذا البحث المتواضع بتقدم بحزب الشكر إلى الوالدين الذين أعانونا وشجعونا على الاستمرار في مسيرة العلم والنجاح وإكمال الدراسة الجامعية، كما توجه بالشكر الجزيل إلى من شرفنا بإشرافه على مذكرة بحثنا الأستاذ الدكتور نمر غود العيد الذي لن تكفي حروف هذه المذكرة لإيفائه حقه بصبره الكبير علينا ولتوجيهاته العلمية التي لا تقدر بثمن والتي ساهمت بشكل كبير في إتمام واستكمال هذا العمل، إلى كل أساتذة كلية العلوم والتكنولوجيا، كما توجه بخالص شكرنا إلى لجنة المناقشة على تفضلها بقراءة مذكرتنا وقبولها، وإبداء ملاحظاتهم وآرائهم، وللأستاذة هاجر قعيد والأستاذ أحمد حميدي والزميله مسعودة هاني ولكل من ساعدنا من قريب أو من بعيد على إتمام هذا العمل، جزى الله الجميع عنا خيراً الجزاء ونفع بهم أمتهم .

﴿مَرِيْبِي أَوْزِرْ عَنِّي أَنْ أَشْكُرَ تَعْمَتِكَ الَّتِي أَنْعَمْتَ عَلَيَّ وَعَلَى وَالِدَيَّ وَأَنْ أَعْمَلَ صَالِحًا تَرْضَاهُ وَأَذْخُلِي بِرَحْمَتِكَ فِي عِبَادِكَ الصَّالِحِينَ﴾

ملخص

ملخص:

تعتبر عملية الامتزاز بالمواد الصلبة إحدى التقنيات الممكنة لمعالجة المياه الملوثة بالأصبغ، وتعتبر أيضا من أهم الطرق الفعالة لإزالة الملوثات العضوية وغير العضوية من المياه الملوثة. تتضمن هذه الدراسة تحضير مادة مازة من قشور الفول السوداني لأجل تطبيقها في إزالة صبغة أزرق الميثيلين من المياه الملوثة، خاصة وأن هذه المخلفات مواد متاحة ومتجددة إضافة إلى قلة تكلفتها. ولتحسين كفاءة المادة المحضرة نقوم بمعالجتها كيميائيا. نقوم بتشخيص المادة المازة المحضرة بعدة تقنيات، كما ندرس الامتزاز وكذا العوامل المؤثرة للتوصل إلى دراسة ايزوتارم الامتزاز والدراسة الحركية والترموديناميكية، لنخلص في الأخير إلى أن هذه المادة فعالة في امتزاز صبغة أزرق الميثيلين بكمية امتزاز قدرها 30.30mg/g و 43.85mg/g عند استعمالها في حالتها الطبيعية و المعالجة على التوالي.

الكلمات المفتاحية: تلوث المياه، الامتزاز، مخلفات الفول السوداني، أزرق الميثيلين.

Abstract:

The adsorption process with solid adsorbents is considered one of the possible techniques for treating water contaminated with dyes, and it is considered one of the most effective methods for removing organic and inorganic pollutants from polluted water. This study includes the preparation of an adsorbent material from peanut shells for application in removing methylene blue dye from polluted water, especially since these wastes are available and renewable materials in addition to their low cost. To improve the efficiency of the prepared material, we treat it chemically. We characterize the prepared adsorbent using several techniques, and we study the adsorption as well as the influencing factors to arrive at an adsorption isotherm study and a kinetic and thermodynamic study. Finally, we conclude that this material is effective in adsorption of methylene blue dye with an adsorption amount of 30.30mg/g and 43.85mg/g when used. In its natural and processed state respectively.

Keywords: Water pollution, adsorption, peanut shell waste, methylene blue.

جدول المحتويات

vii	جدول المحتويات
x	قائمة الجداول
xi	قائمة الصور
xii	قائمة الأشكال البيانية
1	مقدمة عامة
4	الفصل الأول I: بحث توثيقي (Etude bibliographique)
4	1-I الفول السوداني :
4	1-1-I تعريف الفول السوداني :
4	2-1-I استخدامات الفول السوداني :
4	3-1-I قشور الفول السوداني ومكوناتها :
5	4-1-I هيكل وكيمياء مسحوق قشرة الفول السوداني:
7	5-1-I استخدامات قشور الفول السوداني :
7	2-I تلوث المياه :
7	1-2-I تعريف تلوث المياه :
8	2-2-I مصادر تلوث المياه :
8	1-2-2-I مياه المطر الملوثة (المطر الحامضي):
8	2-2-2-I مياه الصرف الصحي:
8	3-2-2-I المخلفات الصناعية:
9	4-2-2-I المفاعلات النووية:
9	5-2-2-I المبيدات الحشرية:
9	6-2-2-I الأسمدة الكيميائية:
10	3-2-I أنواع تلوث المياه :
10	1-3-2-I التلوث الفيزيائي:
10	2-3-2-I التلوث البيولوجي:
10	3-3-2-I التلوث الكيميائي:
11	4-3-2-I التلوث الحراري:
11	4-2-I طرق معالجة تلوث المياه :
11	1-4-2-I الطرق الكيميائية:
14	2-4-2-I الطرق الفيزيائية:
16	3-4-2-I طرق المعالجة البيولوجية:
17	3-I الامتزاز :
17	1-3-I تعريف :
17	2-3-I أنواع الامتزاز :
17	1-2-3-I الامتزاز الفيزيائي (Physical adsorption):

18	2-2-3-I الإمتزاز الكيميائي (Chemical adsorption):
18	3-2-3-I الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي:
19	3-3-I آلية الامتزاز :
19	4-3-I حركية الامتزاز :
20	1-4-3-I نماذج حركية الامتزاز:
21	5-3-I إيزوتارم الامتزاز :
21	1-5-3-I أصناف إيزوتارم الامتزاز:
25	6-3-I الدراسة الترموديناميكية للامتزاز :
25	7-3-I أنواع المواد المازة :
25	1-7-3-I الكربون المنشط:
26	2-7-3-I هلام السليكا:
26	3-7-3-I الزيوليت:
27	4-7-3-I الطين المنشط:
27	4-I دراسات سابقة :
الفصل الثاني II: تحضير وتشخيص المادة المازة وتطبيقها في امتزاز صبغة أزرق الميثيلين خطأ! الإشارة المرجعية غير معروفة.	
31	تمهيد:
31	1-II تحضير المادة المازة :
31	1-1-II المعالجة الطبيعية :
32	2-1-II المعالجة الكيميائية :
33	2-II تشخيص المادة المازة :
33	1-2-II المجموعات الوظيفية السطحية :
34	2-2-II فقدان الكتلة الحيوية :
35	3-2-II البنية السطحية :
35	3-II التطبيق في امتزاز صبغة أزرق الميثيلين :
36	1-3-II تحضير المحلول المائي للصبغة :
36	2-3-II تجارب الامتزاز :
36	1-2-3-II تأثير الدليل الهيدروجيني pH:
36	2-2-3-II تأثير زمن التلامس:
37	3-2-3-II تأثير التركيز الأولي للصبغة:
37	4-2-3-II تأثير درجة الحرارة:
37	3-3-II حساب كمية الامتزاز :
الفصل الثالث III: نتائج الامتزاز ومناقشتها	
40	1-III العوامل المؤثرة على الامتزاز :
40	1-1-III تأثير الدليل الهيدروجيني pH :
40	2-1-III تأثير وقت الامتزاز (زمن التلامس) :
41	3-1-III تأثير التركيز الأولي :

42III-1-4 تأثير درجة الحرارة :
43III-2 دراسة حركية الامتزاز :
45III-3 دراسة ايزوتارم الامتزاز :
47III-4 الدراسة الترموديناميكية :
50خاتمة
xvi قائمة المصادر والمراجع
xxii الملاحق
xxiv الملخص

قائمة الجداول

- الجدول I-1-1: مكونات عينة لحشوة قشرة الفول السوداني 5
- الجدول III-1-4: تأثير درجة الحرارة على كمية امتزاز صبغة (MB) بالنسبة للمادة المازة المعالجة كيميائيا ($C_0=100\text{mg/L}$, $m=0.5\text{g}$, $t=90\text{min}$, $\text{pH}=6.87$) 43
- الجدول III-2: نتائج الدراسة الحركية لامتزاز صبغة (MB) على المادة المازة الطبيعية (N) والمادة المازة المعالجة كيميائيا (T) 44
- الجدول III-3: نتائج دراسة ايزوتارم امتزاز صبغة (MB) على المادة المازة الطبيعية (N) والمادة المازة المعالجة كيميائيا (T) 46
- الجدول III-4: نتائج الدراسة الترموديناميكية لامتزاز صبغة (MB) بواسطة المادة المازة المعالجة كيميائيا. 48

قائمة الصور

- الصورة 1-1-II: توضح عينة لقسور الفول السوداني (a)، صورة لعينة قشور الفول السوداني المطحونة (b) 32
- الصورة 2-1-II: توضح قشور الفول السوداني المطحونة المعالجة بمحلول NaOH 32
- الصورة 2-2-II: توضح اللون البني لمحلول المعالجة 34
- الصورة 3-2-II: صور (SEM) للمادة المازة الطبيعية (N) والمعالجة كيميائياً (T) 35

قائمة الأشكال البيانية

- 5 الشكل I-1-1: شكل يوضح قشور الفول السوداني.
- 6 الشكل I-1-2: يوضح هيكل اللجنوسيليلوز (lignocellulose).
- 6 الشكل I-1-3: يوضح الهيكل الجزيئي للسيليلوز.
- 14 الشكل I-1-2: أنواع الطرق الكيميائية لمعالجة المياه الملوثة.
- 16 الشكل I-2-2: أنواع الطرق الفيزيائية لمعالجة المياه.
- 17 الشكل I-2-3: المعالجة البيولوجية لمياه الصرف الصحي.
- 22 الشكل I-3-1: تصنيف سينغ لإيزوتارم الامتزاز.
- 23 الشكل I-2-3: تصنيف غيلز (Giles) لإيزوتارم الامتزاز.
- 33 الشكل II-1-2: طيف الأشعة تحت الحمراء للمادة المازة الطبيعية (N) والمعالجة كيميائياً (T).
- 36 الشكل II-3: الصيغة الكيميائية لصبغة أزرق الميثيلين (MB).
- 38 الشكل II-2-4: المنحنى العياري لصبغة أزرق الميثيلين (MB).
- 40 الشكل III-1-1: تأثير الـ pH على امتزاز صبغة (MB) بالنسبة للمادة المازة الطبيعية (N) والمعالجة (T) ($C_0=100\text{mg/L}$, $m=0.5\text{g}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=1\text{h}$).
- 41 الشكل III-1-2: تأثير زمن التلامس على امتزاز صبغة (MB) بالنسبة للمادة المازة الطبيعية (N) والمعالجة (T) ($C_0=100\text{mg/L}$, $m=0.5\text{g}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.87$).
- 41 الشكل III-1-3: تأثير التركيز الأولي لمحلول صبغة (MB) على الامتزاز بالنسبة للمادة المازة الطبيعية (N) والمعالجة (T) ($C_0=30\text{mg/L} - 350\text{mg/L}$, $m=0.5\text{g}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.87$, $t=90\text{min}$).
- 42 الشكل III-1-2: نموذج الرتبة الأولى (a) والرتبة الثانية (b) لإمتزاز صبغة (MB) على المادة المازة الطبيعية (N) والمادة المازة المعالجة كيميائياً (T).
- 43 الشكل III-2-2: نموذج الإنتشار داخل الجسيمات لإمتزاز صبغة (MB) على المادة المازة الطبيعية (N) والمادة المازة المعالجة كيميائياً (T).
- 44 الشكل III-1-3: نموذج لانغمير (a) وفرندليش (b) لإمتزاز صبغة (MB) على المادة المازة الطبيعية (N) والمادة المازة المعالجة كيميائياً (T).
- 45 الشكل III-2-3: نموذج تيمكن لإمتزاز صبغة (MB) على المادة المازة الطبيعية (N) والمادة المازة المعالجة كيميائياً (T).
- 46 الشكل III-4: منحنى تغير $\text{Ln}(K_c)$ بدلالة $1/T$ بالنسبة لإمتزاز صبغة (MB) بواسطة المادة المازة المعالجة كيميائياً.
- 47 الشكل III-4: منحنى تغير $\text{Ln}(K_c)$ بدلالة $1/T$ بالنسبة لإمتزاز صبغة (MB) بواسطة المادة المازة المعالجة كيميائياً.

قائمة الرموز والاختصارات

الرموز

.(mg/g)	الكمية الممتزة على المادة المازة عند التوازن	q_{eq}
.(mg/g)	الكمية الممتزة على المادة المازة عند التوازن في اللحظة t	q_t
.(min ⁻¹)	ثابت السرعة لرتبة الأولى	k_1
.(g. mg ⁻¹ . min ⁻¹)	ثابت السرعة لرتبة الثانية	k_2
(mg/g. h).	معدل الامتزاز الأولي	α
.(g/mg)	ثابت الإمتزاز	B
	التقاطع	I
.(mg. g ⁻¹ . min ^{1/2})	معدل الانتشار داخل الجسيمات	k_{id}
	ضغط التوازن	P
	ضغط البخار المشبع	P°
.(mg/l)	تركيز الممتز في المحلول عند التوازن	C_e
.(mg/g)	السعة العظمى للامتزاز	q_m
.(L/mg)	ثابت لانجمير متعلق بالطاقة وقدرة الامتزاز	k_L
.(mg/l)	التركيز الاول للممتز في المحلول	C_0
	الثابت اللابعدى	R_L
	ثابت فرندليش	k_F
	شدة الامتزاز	(1/n)
.(L/g)	ثابت ربط التوازن	A
	ثابت تيمكن	B
.(kj/mol)	الاختلاف في الطاقة الحرة	(ΔG°)
.(kj/mol)	الاختلاف في الانتالبي	(ΔH°)
.(kj/mol. k)	الاختلاف في الأنتروبي	(ΔS°)
	ثابت التوازن	k_c
.(mg/l)	الكمية الممتزة على السطح الماز	C_{Ae}
.(8.314J/mol. k)	ثابت الغازات المثالية	R
	معامل الارتباط	R^2
.(K)	درجة الحرارة	T
	وزن العينة الأولى (قبل المعالجة)	W_i
	وزن العينة النهائي (بعد المعالجة الكيميائية)	W_f
	الكمية الممتزة	q_e
.(mg/L)	التركيز الأولي للصبغة في المحلول	C_0
.(mg/L)	تركيز الصبغة في المحلول بعد نهاية الامتزاز	C_e
.(L)	حجم المحلول الكلي للمادة الممتزة	V
.(g)	وزن المادة المازة	M
	نسبة فقدان الكتلة الحيوية	Loss
	درجة الحموضة	pH
	الدرجة المئوية	$^\circ C$

.min

t زمن الامتزاز

الاختصارات

منظمة الأغذية والزراعة.	FAO
تقنية التحليل بالأشعة تحت الحمراء.	IR
تقنية التحليل بالأشعة تحت البنفسجية.	UV-Visible
نموذج برونويز، إيميت وتيلر.	BET
المجهر الالكتروني الماسح.	SEM

مقدمة عامة

مقدمة عامة

الماء من أهم عناصر البيئة الطبيعية، فالماء أساس الحياة، وأحد المقومات الأساسية لوجود جميع الكائنات الحية واستمرارها إذ يقول عزوجل: {وَجَعَلْنَا مِنَ الْمَاءِ كُلَّ شَيْءٍ حَيٍّ أَفَلَا يُؤْمِنُونَ} -سورة الأنبياء 30- وقوله أيضا: {وَاللَّهُ خَلَقَ كُلَّ دَابَّةٍ مِنْ مَاءٍ} -سورة النور 45-، وقد سخر الله تعالى الماء فجعله مصدرا للغذاء والشراب، لقوله تعالى: {وَهُوَ الَّذِي أَنْزَلَ مِنَ السَّمَاءِ مَاءً لَكُمْ مِنْهُ شَرَابٌ وَمِنْهُ شَجَرٌ فِيهِ تُسِيمُونَ} {يُنْبِتُ لَكُمْ بِهِ الزَّرْعَ وَالزَّيْتُونَ وَالنَّخِيلَ وَالْأَعْنَابَ وَمِنْ كُلِّ الثَّمَرَاتِ إِنَّ فِي ذَلِكَ لَآيَةً لِقَوْمٍ يَتَفَكَّرُونَ} -سورة النحل 10-11- ومنه ينمو الزرع والأشجار والثمار التي نستفيد منها، وبالإضافة إلى دوره في تغذية الكائنات الحية، يعتبر الماء مورداً اقتصادياً هاماً، خاصةً في البيئة البحرية حيث تلعب دوراً كبيراً في النشاط الاقتصادي، وتساهم في المحافظة على التوازن البيولوجي للأرض، ومع تزايد معدلات التلوث البيئي، يتفاقم خطر الإضرار بالموارد المائية وبالتالي تأثيرها السلبي على الحياة البشرية، مما يجعل من الضروري التحرك على كافة المستويات العلمية لمواجهة هذه الأخطار وحماية البيئة والصحة [1] من الملوثات الصبغية المنبعثة من مجالات عدة مثل صناعة النسيج، الجلود، مستحضرات التجميل، الورق، تركيب الأصباغ، تجهيز الأغذية، الأدوية، والصناعات البلاستيكية، وبالتالي تُعد مصدراً أساسياً لتلوث البيئة المائية، أيضا مياه الصرف الصحي المنبعثة من هذه الصناعات قد تحتوي على مجموعة متنوعة من المركبات العضوية والمواد السامة، والتي بدورها تسبب تأثيرات سامة، واحدة من هذه المواد هي أزرق الميثيلين (MB)، الذي يستخدم بكثرة في صباغة القطن والخشب والحريير، يمكن أن يؤدي التعرض لهذه المادة إلى أضرار جسيمة مثل حروق في العين والتسبب في آثار سلبية على الصحة عند الاستنشاق أو التعرض لها عن طريق الجلد أو الابتلاع. لذلك تعتبر معالجة مياه الصرف الصحي المحتوية على هذه المركبات ضرورية للحد من تأثيراتها السلبية على البيئة والصحة العامة [2]، إذ أن هناك عدة طرق لمعالجة المياه وتنقيتها من الملوثات من بينها طريقة الامتزاز.

لقد كان الامتزاز في مختلف الواجهات موضع اهتمام العلماء منذ بداية هذا القرن، تكمن هذه الظاهرة وراء عدد من العمليات البالغة الأهمية، لا يمكن أبداً أن تكون الأهمية التكنولوجية والبيئية والبيولوجية للامتزاز موضع شك، وتحظى تطبيقاته العملية في الصناعة وحماية البيئة بأهمية قصوى [3]، وهو واحد من أكثر الطرق فعالية لإزالة المركبات العضوية السامة والمعدنية من المياه الملوثة، تتضمن مزايا هذه الطريقة على غيرها ببساطة التصميم والتكلفة المنخفضة وسهولة الاستخدام وعدم الحساسية تجاه الملوثات السامة.

الامتزاز هو ظاهرة شائعة يحدث فيها آلية إزالة الملوثات على سطح المادة الامتزازية، عندما يتلامس محلول مائي يحتوي على ملوثات مع سطح مادة امتزازية مسامية، تؤدي القوى بين الجزيئات السائلة والصلبة إلى الامتزاز أو ترسيب بعض جزيئات الملوث، ويسمى سقوط جزيئات الملوث على السطح الصلب بالامتزاز، يعتمد الطابع الدقيق للامتزاز على نوع القوى بين الماز والممتز بشكل عام، يتم تصنيف الامتزاز إلى نوعين امتزاز فيزيائي وامتزاز كيميائي، حيث يشمل الامتزاز الكيميائي قوى السعة المتعددة، ويشمل الامتزاز الفيزيائي القوى البينية مثل قوى فان ديرفال، تشمل المعلمات المؤثرة في امتزاز الملوثات درجة الحموضة للمحلول المائي، كمية الممتز، زمن التلامس، تركيز الملوث الابتدائي ودرجة الحرارة، يمكن أن يكون تحسين هذه المعلمات له تأثير كبير على تحسين إزالة الملوثات[4].

من المواد المازة الطبيعية قشور الفول السوداني التي تتميز بحجم كبير وكثافة منخفضة تحتوي على سطح مسامي للغاية ويحتوي على مجموعات وظيفية سطحية مختلفة مثل الهيدروكسيل والفينول والأولييفينات والإسترات والإثيرات، فهي قابلة للاشتعال، إذ يمكن استخدامها لإنتاج جذوع الموقد، فهي مصدر جيد للألياف ولا تحتوي على أي مواد ضارة، ولقد قام العلماء بدراسة طرق إنتاج الهيدروجين كوقود باستخدام قشور الفول السوداني، حيث يعتبر بديل صديق للبيئة للعديد من المنتجات، مثل المهاد، لتصنيع صابون الأطباق والخشب الرقائقي القابل للتحلل[5].

لكون بلادنا تزرع بإنتاج الفول السوداني، وتختلف سنويا كميات معتبرة من المواد اللجنوسيليلوزية (قشور الفول السوداني)، فحرقها مضر بالبيئة وتكدسها في المزارع يشغل الأماكن المخصصة للزراعة، لهذا السبب يجب تامين هذه المخلفات، وعليه تهدف هذه المذكرة إلى المساهمة في استغلال قشور الفول السوداني لتحضير مادة مازة طبيعية تستعمل في معالجة المياه الملوثة بتجربتها على أحد ملوثات المياه وهي صبغة أزرق الميثيلين (MB)، كما نحاول تحسين كفاءة المادة المازة المحضرة بمعالجتها كيميائياً، وللوصول إلى أحسن نتيجة للكمية الممتزة ندرس أغلب العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز.

تحقيقاً لهذا الهدف، سنتطرق في هذه المذكرة إلى ثلاثة فصول هي:

الفصل الأول: بحث توثيقي حول الفول السوداني، تلوث المياه، الامتزاز ودراسات سابقة.

الفصل الثاني: يشمل الجانب التطبيقي للدراسة وفيه تحضير المادة المازة المحضرة من قشور الفول، تشخيص هذه المادة ببعض التقنيات، وأخيراً التطبيق في امتزاز صبغة أزرق الميثيلين من محلول مائي.

الفصل الثالث: نعرض فيه نتائج الامتزاز، دراسة الامتزاز ونماذج ومناقشة النتائج المتحصل عليها.

الفصل الأول I: بحث توثيقي

1-I الفول السوداني :**1-1-I تعريف الفول السوداني :**

الفول السوداني المعروف أيضا بـ: (**Arachis Hypogaea L**)، يعتبر نباتا عشبيا سنويا يتبع عائلة البقوليات (**Fabaceae**) وهي عائلة نباتية تضم مجموعة واسعة من النباتات المزهرة، وتتميز هذه النباتات بتكوين قرون جذرية خاصة تعزز من تثبيت النيتروجين في التربة^[6]، ووفقا للكتاب الإحصائي السنوي لمنظمة الأغذية والزراعة (FAO) لعام 2016، فقد بلغ إنتاج الفول السوداني 43.982.066 طن، يتم إنتاجها في 27.660.802 هكتار، ويزرع الفول السوداني بشكل رئيسي في آسيا، حيث يبلغ الإنتاج العالمي له (65.3%) تليها إفريقيا بنسبة (26.2%)، والأمريكتين بنسبة (8.4%)، وأوقيانوسيا بنسبة (0.1%)^[7]، يؤثر الفول السوداني ومنتجاته بشكل إيجابي على صحة الإنسان من خلال العناصر الغذائية التي تحتوي على خصائص الدهون والمركبات النشطة بيولوجياً مثل الفيتوستيرول، المركبات الفينولية، الستيلبينس، القشور والإيسوفلافونويد^[8]، وتعتبر صناعة الفول السوداني أحد المولدات الرئيسية للمخلفات الصناعية الزراعية (القشور) وتحتوي هذه الكتلة الحيوية المتبقية على (25-30%) من الوزن الإجمالي^[7].

2-1-I استخدامات الفول السوداني :

- ✓ يستخدم بشكل رئيسي لأغراض الطهي أو في منتجات الحلويات.
- ✓ يستهلك كبدور صالحة للأكل وتزيين الأطعمة^[8].
- ✓ يستخدم زيتة في تحضير الطعام وإنتاج الزبدة ومساحيق التجميل والكريمات وغيرها^[7].
- ✓ يمكن أن يشكل مصدرا لإنتاج وقود الديزل الحيوي^[6].

3-1-I قشور الفول السوداني ومكوناتها :

قشور الفول السوداني هي عبارة عن مواد خام منخفضة التكلفة وهي من المخلفات الزراعية، حيث تتميز بحجم كبير وكثافة منخفضة، تحتوي على سطح مسامي للغاية ويحتوي على مجموعات وظيفية سطحية مختلفة مثل الهيدروكسيل، الفينول، الأوليفينات، الأسترات والإيثرات، فهي قابلة للاشتعال، وهي مصدر جيد للألياف ولا تحتوي على أي مواد ضارة^[5]. مكوناتها تتضمن السيليلوز والهيمسيلولوز والألياف الدقيقة من اللجنين، فمثلا تحليل عينة لحشوة قشرة الفول السوداني أعطت النتائج الموضحة في الجدول^[9]:

الجدول 1-1-I: مكونات عينة لحشوة قشرة الفول السوداني [9].

المكونات	السليولوز	الهيميسيليلوز	اللجنين	البروتين	الكربوهيدرات	الرماد
النسبة (%)	35.7	18.7	30.2	8.2	2.5	4.7

- ✓ السليولوز هو العنصر الهيكلي الأساسي لجدران الخلايا النباتية، هذا الأخير عبارة عن جزيء الجلوكوز مع سلسلة بيتا (1-4) المرتبطة.
- ✓ الهيميسيليلوز مركب الكربوهيدرات، مما يمنح جدران الخلايا النباتية القوة والثبات.
- ✓ تتكون جدران الخلايا النباتية من اللجنين، وهو بوليمر عضوي معقد يمنحها الصلابة والقوة.
- ✓ الرماد هو مادة غير عضوية تظل موجودة بعد حرق المادة العضوية.
- ✓ البروتين هو جزيء عضوي غني بالطاقة يوفر مصدرا للوقود وللنبات [10].



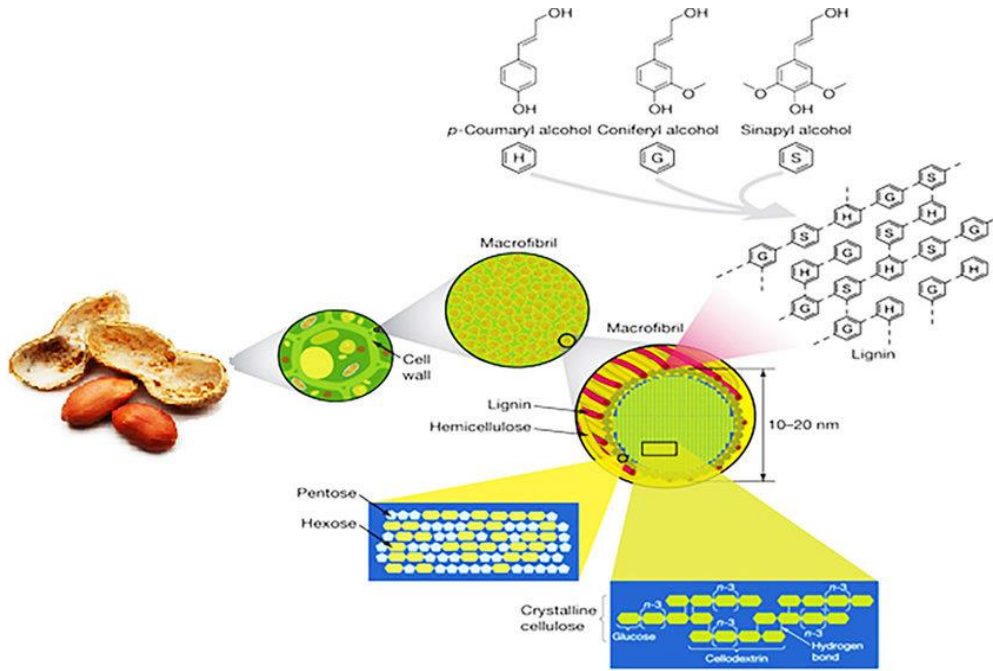
الشكل 1-1-I: شكل يوضح قشور الفول السوداني.

4-1-I هيكل وكيمياء مسحوق قشرة الفول السوداني:

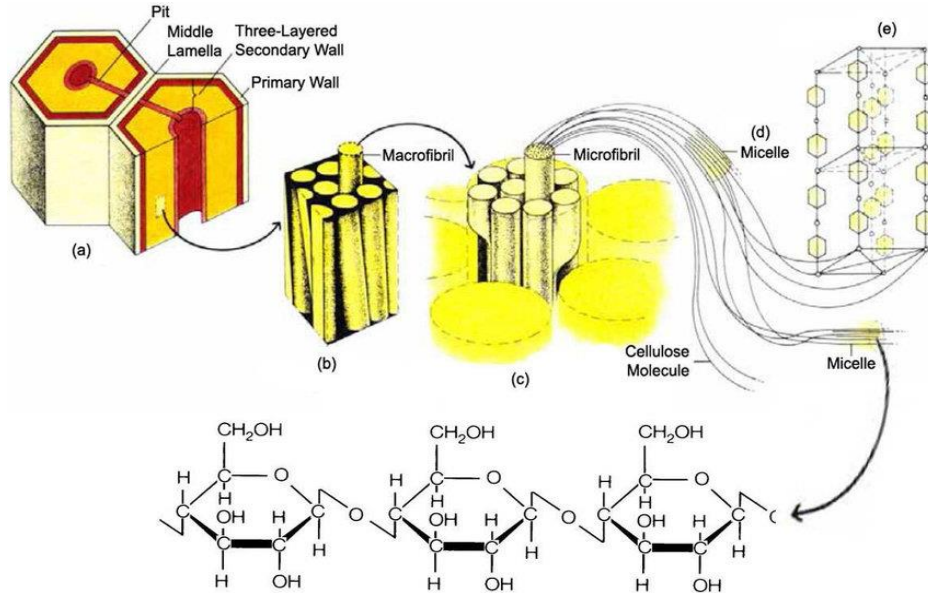
يوضح الشكل (2-1-I) هيكل اللجنوسيليلوز (lignocellulose)، المكون الرئيسي لهذا اللجنوسيليلوز هو جزيئات الجلوكوز ذات السلسلة المرتبطة بيتا (1-4) والمعروفة أيضاً باسم السليولوز، السليولوز البلوري مقاوم للتحلل الذي يساهم فيه الروابط الهيدروجينية بين طبقات مختلفة من البوليساكاريدات (polysaccharides)، كذلك المكون الثاني الأكثر وفرة في اللجنوسيليلوز هو الهيميسيلولوز الذي يتكون من مجموعة متنوعة من السكريات التي تحتوي على 5 و6 ذرات كربون مثل الجلوكوز والمانوز، زيلوز، أرابينوز والجلالكتوز، ويتألف اللجنين من ثلاث عناصر فينولية رئيسية وهي كحول السينابيل (S)، كحول الكوماريل (H) وكحول الكونيفيريل (G).

بشكل عام، يتم استخدام الهيميسيلولوز كمادة رابطة للأقراص، وعوامل التبلور ومعدلات اللزوجة، وببلمرة هذه المكونات الثلاثة يتم تصنيع اللجنين، تتميز بنية اللجنين بالكثافة الكبيرة وتتألف من بنية ثلاثية

الأبعاد لوحدة فينيل البروبان، تتنوع نسبة هذه المكونات داخل النباتات المختلفة وطبقات جدار الخلية والأنسجة الخشبية، يتم تشكيل الألياف الدقيقة من السليلوز والهيمسيلولوز واللجنين، هيكلتها في الألياف الدقيقة تسهل الاستقرار الهيكلي في جدار الخلية النباتية، غشاء جدار الخلية في الحشو ليس متجانسا إنه معقد ومبني على هياكل متعددة الطبقات [9].



الشكل I-1-2: يوضح هيكل اللجنوسيليلوز (lignocellulose).



الشكل I-1-3: يوضح الهيكل الجزيئي للسليلوز.

يظهر الشكل (I-1-3) الهيكل الجزيئي للسليلوز، تتكون الهياكل ذات الطبقات من جدار أولي وهو الطبقة الأولى التي يتم وضعها من خلال نمو الخلايا المحيطة بثلاث طبقات من الجدار الثانوي، يتم التحكم في الخواص الميكانيكية للحشوات من خلال هذه الطبقة المركزية السمكية من الجدران الثانوية،

تشكل السلسلة الطويلة من جزيئات السليلوز سلسلة من الألياف الدقيقة الخلوية الملفوفة بشكل حلزوني والتي تكتمل كطبقة وسطى، أثناء إنتاج الحشو، هناك عدة عوامل مثل مرحلة توريد الحشو، ومرحلة الاستخراج، ومرحلة الحصاد، ونمو النبات التي يمكن أن تؤثر على الجودة الشاملة لحشو السليلوز الطبيعي [9].

I-1-5 استخدامات قشور الفول السوداني :

تشكل قشور الفول السوداني مصدرا بيئيا مستداما، حيث تحتوي على نسب منخفضة من الكبريت (0.54%) والنيتروجين (0.50%) والكلور (0.07%)، وتتميز بانخفاض نسب الرطوبة [7]، ولها عدة استخدامات نذكر منها:

- ✓ تستخدم قشور الفول السوداني كمادة خام لإنتاج الورق والكرتون والألياف النسيجية.
- ✓ تستخدم أيضا كمادة ماصة للماء والزيوت والمذيبات والمعادن الثقيلة والأصباغ والمبيدات الحشرية [5].
- ✓ يستخدم كمادة ملدنة للبلاستيك والمطاط والراتنجات [9].
- ✓ يستخدم كوقود حيوي في إنتاج الحرارة والماء الساخن، كما يمكن استخدامه في توليد الكهرباء.
- ✓ تطبيقات حرارية متنوعة تشمل استخدامه في المواقف، الغلايات لتدفئة المنازل والمباني الصغيرة وأنظمة التدفئة المركزية.
- ✓ يتميز بنسبة منخفضة من الرطوبة، مما يقلل من التكاليف المرتبطة بمعالجته ويجعله ملائما للاستخدام الطاقوي دون الحاجة للتجفيف المسبق [7].

I-2-2 تلوث المياه :

I-2-1-1 تعريف تلوث المياه :

تلوث الماء يعني إحداث إتلاف أو إفساد في نوعية المياه، مما يؤدي إلى تدهور نظامها الإيكولوجي بصورة أو بأخرى، لدرجة تؤدي إلى خلق نتائج مؤذية من استخدام المياه، يتضمن ذلك إدخال أية مادة في الوسط المائي تغير خصائص الماء الفيزيائية أو الكيميائية أو البيولوجية، مما يسبب مخاطر على صحة الإنسان والحيوان، بالإضافة إلى تضرر النباتات البرية والمائية [1].

I-2-2-2 مصادر تلوث المياه :**I-2-2-2-1 مياه المطر الملوثة (المطر الحامضي):**

تتسبب مياه الامطار الملوثة، المعروفة بالمطر الحامضي في التلوث نتيجة تجمعها للملوثات الجوية خلال سقوطها من السماء، وتشمل هذه الملوثات أكاسيد النتروجين وأكاسيد الكبريت وذرات التراب، يظهر تلوث مياه الامطار بوصفه ظاهرة ناشئة عن ذوبان هذه الاكاسيد الناتجة عن الإنتاج الصناعي الذي أدى إلى انبعاث كميات كبيرة من المخلفات والغازات، تتساقط هذه الملوثات مع المطر والثلوج، حيث تتسرب إلى التربة مسببة إضافة ملوثات جديدة إلى التربة، يمتص النبات هذه السموم، مما يتسبب في تسمم إذا تم تناولها من قبل الإنسان والحيوان، سقوط المياه الملوثة على المسطحات المائية مثل المحيطات والبحار والانهار والبحيرات يؤدي إلى تلوثها وتسمم الكائنات البحرية، مما يزيد في انتقال السموم إلى الإنسان عند تناول الأسماك، وتشير هذه العملية تسمم الطيور البحرية التي تعتمد على الأسماك كمصدر غذاء [11].

I-2-2-2-2 مياه الصرف الصحي:

وهي ملوثة بالصابون والمنظفات الصناعية، وتحتوي على بعض أنواع البكتيريا والميكروبات الضارة، عندما تتدفق مياه الصرف الصحي إلى الأنهار والبحيرات تساهم في تلوثها [11].

I-2-2-2-3 المخلفات الصناعية:

تشمل نفايات المصانع الغذائية والكيميائية والألياف الصناعية، مما يؤدي إلى تلوث المياه بالدهون والبكتيريا والدماء والأحماض والقلويات والأصباغ والنفط ومركبات البترول والكيماويات، تتضمن أيضاً أملاح سامة مثل الزئبق والزرنيخ ومركبات من المعادن الثقيلة كالرصاص والكاديوم [11].

✓ **الأصباغ:** قد تكون ضارة بالبيئة بسبب احتوائها على مواد كيميائية قد تسبب تلوث المياه، مما يؤثر على الحياة البرية وجودة مياه الشرب، فهناك أنواع مختلفة من الأصباغ وتشمل الأساسية والحمضية، تستخدم الأساسية بشكل مبالغ في تلوين المنسوجات، بينما تستخدم الحمضية في صناعات كيميائية لصنع منتوجات بلاستيكية، يثير استخدام الأصباغ الحمضية قلقاً بسبب صعوبة التخلص الآمن منها، مما يسبب تراكم نفايات بيئية ناتجة عن إنتاجها الكميات الكبيرة. تُستخدم طرق متعددة بما في ذلك البيولوجية والفيزيائية والكيميائية لمعالجة هذه الملوثات الناتجة عن إنتاج الأصباغ الحمضية [12].

✓ **المعادن الثقيلة:** أصبحت المعادن الثقيلة في مياه الصرف الصحي مشكلة بيئية خطيرة في السنوات الأخيرة، بسبب الضرر الكبير الذي تسببه للنظم البيئية وصحة الإنسان حتى في التركيزات المنخفضة للغاية، ونظراً لعدم قابليتها للتحلل البيولوجي يمكن أن تسبب مشاكل صحية مثل القيء والإسهال وحتى السرطان، وتؤدي إلى هلاك الحياة المائية ونقص الأكسجين وتكاثر الطحالب.

وعند تصريف المعادن الثقيلة في الأنهار، فإنها تتحول إلى أيونات، والتي تكون أكثر خطورة بكثير من ذرات المعادن، حيث تتسبب هذه الأيونات المائية في تعطل العمليات الإنزيمية وتسريع الامتصاص، لذا يتعين إزالة المعادن الثقيلة لتقليل المخاطر الصحية العامة [12].

✓ **تسرب البترول إلى بحار المحيطات:** يتسرب البترول إلى المحيطات نتيجة لحوادث غرق الناقلات المتكررة أو جراء عمليات التنظيف وغسل خزانات الناقلات، حيث يتم إلقاء مياه الغسل الملوثة في عرض البحر، بالإضافة إلى ذلك، يحدث تلوث بزيوت البترول أثناء عمليات البحث والتنقيب عنه، كما حدث في شواطئ كاليفورنيا بالولايات المتحدة في نهاية الستينات مما أدى إلى تشكل بقع زيتية كبيرة يصل طولها إلى حوالي 800 ميل على مياه المحيط الهادي مما يؤدي إلى وفاة عدد لا يحصى من طيور البحر والدلافين والأسماك والكائنات البحرية نتيجة لتلوث [11].

I-2-2-4 المفاعلات النووية:

هي منشآت تستخدم لتوليد الطاقة النووية تعتمد على التفاعلات النووية لإنتاج الحرارة، وتستخدم المفاعلات في مجالات مثل توليد الكهرباء والأبحاث النووية وتوليد الطاقة لأغراض متنوعة وتسفر التفاعلات النووية عن تلوث حراري للمياه، مما يتسبب في تأثير ضار على البيئة وكائناتها، بالإضافة إلى ذلك هناك احتمالية لحدوث تلوث إشعاعي يؤثر على الأجيال اللاحقة من الإنسان والكائنات الحية [11].

I-2-2-5 المبيدات الحشرية:

تتم رش العديد من المبيدات الحشرية على المحاصيل أو تستخدم للتخلص من الأعشاب الضارة، وهذه المبيدات تتدفق مع مياه الصرف ملوثةً مياه الترغ والقنوات التي تستخدم لغسل معدات الرش، كما يتسبب في نفوق الماشية والحيوانات التي تشرب من مياه الترغ والقنوات الملوثة بتلك المبيدات [11].

I-2-2-6 الأسمدة الكيميائية:

إن استخدام الأسمدة الكيميائية في الزراعة يمكن أن يساهم في تلوث المياه بطرق عدة، عندما تستخدم الأسمدة الكيميائية بكميات كبيرة، قد تنتسرب المركبات الكيميائية الناتجة من هذه الأسمدة إلى المياه الجوفية أو تجرفها مياه الأمطار إلى الأنهار والبحيرات، ويمكن أن يؤدي تصريف المياه الملوثة بالأسمدة الكيميائية إلى تلوث مصادر المياه السطحية، مما يؤثر على جودة المياه ويعرض النظام البيئي المائي لتأثيرات ضارة، فالأسمدة العضوية تحتوي على مواد عضوية مثل السماد الحيواني أو النباتي ويتم تحللها ببطء، مما يقلل من احتمالية تلوث المياه السطحية، أما الأسمدة الغير عضوية تحتوي على النتروجين والفسفور والبوتاسيوم وغيرها من المواد الكيميائية، وتزيد من تركيز العناصر الغذائية في المياه، هذا يعتبر مصدراً لتكوين طبقة الطحالب الخضراء التي قد تسبب مشكلة الزهرة الخضراء وتؤدي إلى نقص الأكسجين في الماء، مما يؤثر سلباً على الحياة البحرية [11].

I-2-3 أنواع تلوث المياه :

تحدث نتيجة طرح كميات هائلة من فضلات التجمعات الحضرية ونفايات المصانع والمعامل ومحطات توليد الطاقة ووسائل النقل في المياه الجارية. يتسرب جزء منها إلى المسطحات المائية مثل البحيرات والأنهار والمحيطات، فيلوثها بالمواد السامة التي تذوب فيها نحو ما يفوق قدرة المياه على تفكيكها، هذا يؤدي إلى تدهور جودة المياه وجعلها سامة للإنسان والكائنات الحية التي تعيش فيها، وتجعلها غير صالحة للاستخدام المقصود منه، يمكن تقسيم تلوث البيئة المائية إلى أنواع مختلفة حسب التغيرات التي يحدثها في خصائص الماء أو تركيبته، وهذه الأنواع تشمل التلوث الفيزيائي والبيولوجي والكيميائي والحراري [4].

I-2-3-1 التلوث الفيزيائي:

تشمل الملوثات الفيزيائية مثل الرمال والجريش والشوائب الخاملة، والتي يمكن إزالتها باستخدام عمليات فيزيائية مباشرة مثل الترسيب أو الترشيح أو التصفية أو الامتزاز أو الفصل الغشائي [13].

I-2-3-2 التلوث البيولوجي:

يشير إلى وجود كائنات حية مرئية وغير مرئية بالعين المجردة، سواء نباتية أو حيوانية، في البيئة المائية العذبة أو المالحة، سطحية أو جوفية. يحدث هذا التلوث غالباً نتيجة لوجود كائنات حية دقيقة مثل البكتيريا المسببة للأمراض كالكوليرا والتيفوئيد، وكذلك بعض الطحالب والكائنات النباتية التي تسبب الاضطرابات المعوية والإسهال، والمعروفة باسم تسمم الطحالب، بالإضافة إلى الفيروسات التي تنتقل عبر المياه مثل التهاب الكبد الوبائي، على الرغم من أن المياه قد تبدو عادية من حيث الطعم واللون والرائحة، إلا أن وجود مثل هذه الكائنات يجعلها ملوثة، يتسبب تلوث المياه بواسطة الكائنات الممرضة في الغالب من خلال اختلاط فضلات الإنسان والحيوان بالماء، سواء بشكل مباشر عن طريق صرفها مباشرة في المسطحات المائية العذبة أو المالحة، أو بشكل غير مباشر عن طريق اختلاطها بمياه الصرف الصحي أو الزراعي، ويؤدي هذا التلوث إلى العديد من الأمراض الخطيرة مثل أمراض المعدة والتهاب الكبد والأمراض الجلدية [4].

I-2-3-3 التلوث الكيميائي:

هو كل إدخال متعمد أو غير متعمد، سواء بشكل مباشر أو غير مباشر، لأي مادة كيميائية مهما كان نوعها إلى العنصر المائي بحيث يتسبب في حدوث ضرر لصحة الإنسان والبيئة، يمكن أن يكون هذا التلوث عضويًا ويكون سببه تصريف المياه العادمة بشكل رئيسي، أو غير عضوي وينطلق أساساً من نفايات المنشآت الصناعية والزراعية ووسائل النقل، مما يعني أنه يصبح للماء تأثيراً ساماً نتيجة وجود مواد كيميائية خطيرة فيه [4].

I-2-3-4 التلوث الحراري:

يحدث نتيجة لاستخدام المنشآت الصناعية ومحطات توليد الطاقة ومصافي البترول لكميات هائلة من مياه البحار والأنهار في عمليات التبريد، تُشيد هذه المنشآت على الشواطئ الضخمة وتستخدم المياه لتبريد محركاتها، ويعتمد الضرر الناتج عن هذا التلوث على درجة حرارة المياه وكميتها وتدفقها ومدى تلوثها بالمواد الأخرى، حيث يزداد التلوث الحراري في فصل الصيف نتيجة لارتفاع درجة حرارة الهواء ونقص المياه في بعض الأنهار، وعندما تعود هذه المياه المُسخنة إلى مصادرها، تحمل معها معادن ثقيلة وأملاحًا، مما يزيد من معدلات التفاعل الكيميائي في الخلايا النباتية والحيوانية، هذا يؤدي إلى ضعف نمو الطحالب وتراجع تركيز الأكسجين في الماء، مما يسبب موت الكثير من الكائنات الحية المائية، ويمكن أن يؤدي هذا النوع من التلوث إلى ارتفاع درجة حرارة الجو، مما يهدد المناخ الكوني [14].

I-2-4 طرق معالجة تلوث المياه :

في الوقت الحاضر أصبحت مكافحة التلوث تحدياً عالمياً يتطلب اهتماماً متزايداً، خلال العقود الأخيرة تم تطوير تقنيات متعددة لإزالة ملوثات المياه، سواء كانت عمليات فيزيائية، كيميائية أو بيولوجية، بهدف زيادة استدامة موارد المياه وتقليل التحديات والمخاوف المرتبطة بتلوثها [14].

I-2-4-1 الطرق الكيميائية:

تشمل المعالجة الكيميائية مجموعة من العمليات التي تعتمد على استخدام التفاعلات الكيميائية لمعالجة المياه، واحدة من الطرق الرئيسية لمعالجة مياه الصرف الصحي هي حقن المواد الكيميائية في المياه العادمة وفصل الملوثات منها، هذه العمليات تشمل استخلاص المذيبات، التبادل الأيوني، التحديد، الامتزاز، الترسيب الكيميائي، الأكسدة الكهروكيميائية، والتحلل الضوئي [14].

✓ استخلاص المذيبات:

تستخدم عملية استخلاص المذيبات لفصل المركبات العضوية وأيونات المعادن من المحاليل المائية، تعتمد هذه العملية على الذوبان النسبي للملوثات في مذيبات غير قابلة للامتزاج، مما يسمح بنقل الملوثات من مذيب قطبي إلى آخر غير قطبي أو العكس، ورغم فعالية هذه الطريقة فإن لديها بعض القيود مثل إطلاق المركبات العضوية الهاربة واستخدام المذيبات السامة والحاجة إلى استثمارات كبيرة في المعدات، وإنها غير فعالة من حيث التكلفة للملوثات بتركيزات أقل من 0.5 g/l [14].

✓ التبادل الأيوني:

يعتبر التبادل الأيوني وسيلة فعالة لفصل الأيونات والمواد الصلبة من المحاليل المائية، حيث يتم تبادل الأيونات في المحلول مع أيونات متشابهة في المواد الصلبة الغير قابلة للذوبان، يستخدم هذا النهج في

مجموعة متنوعة من المجالات بما في ذلك معالجة المياه، البحوث الطبية، صناعة الأغذية، التعدين والزراعة [14].

✓ التحديد:

هو طريقة شائعة يستخدم في معالجة المياه ومياه الصرف الصحي، ويتم استخدام التحديد الكيميائي لتوازن الخصائص الحمضية والقاعدية للمواد الفائضة في المياه ومياه الصرف الصحي بشكل عام، يستخدم التحديد الكيميائي كمعالجة مسبقة قبل مجموعة واسعة من العمليات البيولوجية والكيميائية والفيزيائية، حيث أن العديد من المعالجات الكيميائية مثل التكتاف والتكثف والامتزاز، هي عمليات تعتمد على درجة الحموضة (pH)، هناك طريقتان مناسبتان لتحديد المياه ذات الحموضة الزائدة أو القاعدية، والتي تشمل إضافة NaOH ، Ca(OH)_2 ، CaO ، Na_2CO_3 ، إلى المياه الحمضية، وإضافة H_2SO_4 و H_2CO_3 إلى المياه القلوية [14].

✓ الامتزاز:

هو واحد من أكثر الطرق فعالية لإزالة المركبات العضوية السامة والمعدنية من المياه الملوثة، تتضمن مزايا هذه الطريقة على غيرها بساطة التصميم والتكلفة المنخفضة وسهولة الاستخدام وعدم الحساسية تجاه الملوثات السامة.

الامتزاز هو ظاهرة شائعة يحدث فيها آلية إزالة الملوثات على سطح المادة الامتزازية، عندما يتلامس محلول مائي يحتوي على ملوثات مع سطح مادة امتزازية مسامية، تؤدي القوى بين الجزيئات السائلة والصلبة إلى الامتزاز أو ترسيب بعض جزيئات الملوث، ويسمى سقوط جزيئات الملوث على السطح الصلب بالامتزاز، يعتمد الطابع الدقيق للامتزاز على نوع القوى بين الماز والمتمز بشكل عام، يتم تصنيف الامتزاز إلى نوعين، امتزاز فيزيائي وامتزاز كيميائي، حيث يشمل الامتزاز الكيميائي قوى السعة المتعددة، ويشمل الامتزاز الفيزيائي القوى البينية مثل قوى فان ديرفال، تشمل المعلمات المؤثرة في امتزاز الملوثات درجة الحموضة للمحلول المائي، كمية الممتز، وقت الاتصال، تركيز الملوث الابتدائي ودرجة الحرارة، يمكن أن يكون تحسين هذه المعلمات له تأثير كبير على تحسين إزالة الملوثات [14].

✓ الترسيب الكيميائي:

يعد وسيلة لإزالة المواد المذابة والمعلقة من الماء باستخدام المواد الكيميائية، تتكون هذه العملية من مرحلتين هما التكتاف والتكثف، وتحتاج كل منهما إلى مرحلة ترسيب لإكمال العملية. في المرحلة الأولى التكتاف، يتم تحييد الشحنة بواسطة تفاعل كيميائي بين المواد المكثفة والجسيمات الكولويدية، مما يؤدي إلى اقتراب الجسيمات من بعضها البعض وتكوين جسيمات أكبر تشبه الهلام، يتم استخدام مركبات معدنية مثل الألمنيوم أو الحديد لإزالة المواد الكولويدية من المياه كمرسبات للتكتاف إلى هيدروكسيدات أيونية أو

مشحونة، يمكن استخدام مساعدات التكاثر للمساعدة في عملية التكاثر، حيث تشكل هذه المساعدات جسوراً بين الكتل الصغيرة التي تشكلها المرسبات، مما يجمعها ككتل أكبر وأثقل ويسرع عملية الترسيب، توسع أيضاً نطاق الرقم الهيدروجيني الأفضل وتقلل من كمية المرسبات المستخدمة. المرحلة الثانية هي التكتل وتتضمن خطأً خفيفاً للترابط لزيادة الاتصال بين الجسيمات، مما يؤدي إلى تجمع الكولويدية وتحويلها إلى كتل أكبر ذات قدرة ترسيب أفضل، يمكن استخدام عملية التكاثر/التكتل كمرحلة أولية أو وسيطة بين عمليات المعالجة الأخرى مثل الترشيح والترسيب لتعزيز إزالة الجسيمات وكفاءة العملية، تقدم هذه العملية العديد من المزايا، بما في ذلك البساطة والتكلفة المنخفضة والقدرة على فصل وإزالة أنواع مختلفة من الجسيمات، مما يحسن عمليات الترشيح واستخدام المواد الكيميائية بتكاليف منخفضة، ومع ذلك، قد تنتج كميات كبيرة من الوحل، مما يستلزم التخلص منها أو معالجتها بشكل مناسب [14].

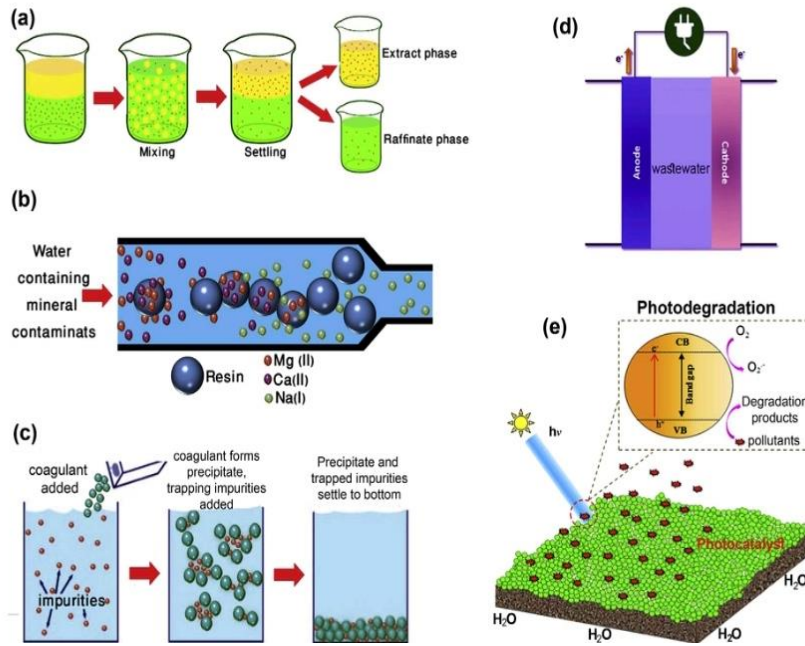
✓ الأكسدة الكهروكيميائية:

تعتبر الأكسدة الكهروكيميائية بديلاً جيداً حالياً للطرق التقليدية لمعالجة مياه الصرف الصحي التي تحتوي على مركبات سامة، في هذه العملية يتم استخدام حقل كهربائي بين أقطاب الأنود والكاثود لإزالة ملوثات متنوعة، تعتمد كفاءة الطرق الكهروكيميائية بشكل عام على طبيعة الأنود المختارة ومادة الإلكترود، الأكسدة الكهروكيميائية واحدة من أكثر الطرق الكهروكيميائية استخداماً حيث تم استخدامها بنجاح لتميع المركبات العضوية الثابتة والمركبات البيولوجية الصعبة التحلل الموجودة في المياه، في الطرق الكيميائية للأكسدة يتم أكسدة الملوثات على سطح الأنود من خلال أليات الأكسدة المباشرة وغير المباشرة حيث تتطلب الأكسدة المباشرة للملوثات على الأنود المناسبة للوصول إلى ظروف أكسدة قوية التي تظهر عادةً على القيم الإضافية. أما الأكسدة الغير مباشرة تنفذ عن طريق إنتاج راديكالات الهيدروكسيل من الماء على سطح الأنود، لقد ثبتت فعالية الأكسدة الكهروكيميائية في معالجة المياه بشكل فعال وقد تم استخدامها بنجاح لتميع المركبات العضوية الثابتة والمركبات البيولوجية الصعبة التحلل الموجودة في المياه [14].

✓ التحلل الضوئي:

عملية التحلل الضوئي تعتبر واحدة من الوسائل الهامة المحتملة لإزالة المبيدات الحشرية والألوان والأدوية والمركبات العضوية من مياه الشرب ومياه الصرف، يتم تنفيذ العملية بشكل رئيسي عن طريق الفوتوليز أو التأكسد الفوتوكاتاليتي، حيث تعتمد الفوتوليز على امتصاص الملوثات المذابة في الماء للأشعة فوق بنفسجية (UV) أو الضوء المرئي حيث يتسبب الإشعاع في تحولات فوتوكيميائية، بينما يؤدي التأكسد الفوتوكاتاليز إلى تحلل الملوثات من خلال التفاعل مع راديكالات الهيدروكسيل أو مؤكسدات مماثلة، تعتمد كفاءة العملية على عوامل تشغيلية مثل التركيز الابتدائي للملوثات ونوع وكمية المحفز الضوئي المستخدم

وشدة الضوء، تتمتع هذه العملية بعدة مزايا مثل عدم الحاجة إلى اضافة كيميائية، وتحلل كامل للملوثات، وسهولة التشغيل [14].



الشكل I-2-1: أنواع الطرق الكيميائية لمعالجة المياه الملوثة

(a) استخلاص المذيبات، (b) التبادل الأيوني، (c) الترسيب الكيميائي، (d) الأكسدة الكهروكيميائية، (e) التحلل الضوئي.

I-2-4-2 الطرق الفيزيائية:

يشير المصطلح "المعالجة الفيزيائية للمياه" إلى مجموعة من الطرق التي تستخدم لتنقية المياه باستخدام الخصائص الفيزيائية والقوى الفيزيائية، تشمل بعض هذه الطرق التقطير، الترسيب، الترشيح والترشيح الدقيق (مثل الترشيح الفائق، الترشيح النانوي، التناضح العكسي). يجب ملاحظة أن هذه الطريقة تُستخدم فقط لإزالة الجسيمات الصلبة ذات الحجم الكبير في مياه الصرف الصناعي، ولا تؤثر على المواد العضوية واللاعضوية، والبكتيريا، والميكروبات [14].

✓ التقطير:

يُمكن أن يكون التقطير أقدم وأبسط طريقة لمعالجة المياه، حيث يمكنه إزالة أنواع مختلفة من الملوثات والبكتيريا والمركبات المعدنية والعضوية باستثناء المواد الطاردة (مثل بعض المركبات العضوية مثل الإيثانول والأسيتون) من الماء، يستخدم مصدر حرارة لتبخير وفصل الماء عن المواد غير المرغوب فيها. في هذه الطريقة يُسخن الماء الملوث إلى نقطة الغليان، ثم يتم توجيه بخار الماء إلى مبرد ليتم تبريده وجمعه وتخزينه أخيراً، يمكن لهذه الطريقة إزالة العديد من الشوائب بنجاح كالمركبات المعدنية مثل الصوديوم، المغنيسيوم، الرصاص، النترات، الحديد وبعض المعادن النادرة، إضافة إلى الملوثات البكتيرية

والميكروبات والفطريات، تظل معظم الملوثات مثل المركبات المعدنية والجزئيات العضوية الكبيرة غير الطاردة في الماء المقطر الأولي. تعتبر هذه الطريقة بطيئة جدًا ولها بعض العيوب مثل عدم القدرة على إزالة المركبات العضوية ذات درجة الغليان أقل من 100 درجة مئوية، واستهلاك طاقة عالية للتسخين [14].

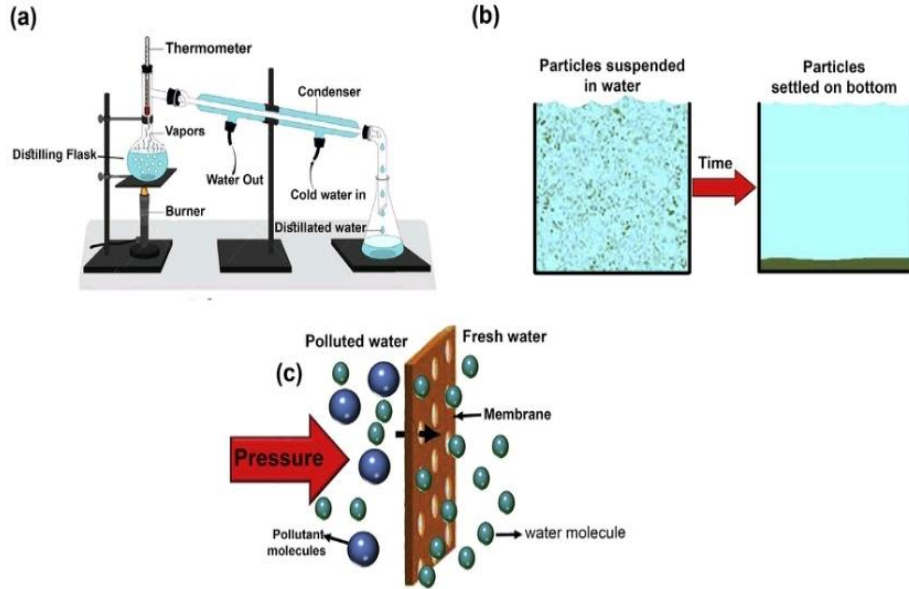
✓ الترسيب:

الترسيب هو أحد أقدم الطرق الفيزيائية المستخدمة كمرحلة أولية في عمليات معالجة المياه، يستخدم قوة الجاذبية لفصل الجسيمات المعلقة مثل الطين في الماء وتعتمد كفاءة عملية الترسيب على عدة عوامل مثل حجم الجسيمات، شكل الجسيمات، كثافة الجسيمات وحرارة الماء، يتم جمع الجسيمات المترسبة في قاع الحاوية التي يتم تخزين الماء فيها، هذه الطريقة ليست فعالة في إزالة المواد المذابة مثل المركبات العضوية واللاعضوية والميكروبات، وغالبًا ما تُستخدم بالتزامن مع طرق أخرى مثل الترشيح لتحسين كفاءة معالجة المياه بشكل عام [15].

✓ الترشيح الغشائي:

يتضمن الترشيح الغشائي استخدام غشاء نصف نافذ لفصل الملوثات عن الماء استنادًا إلى حجم الجسيمات أو الشحنة، توجد أنواع مختلفة من أساليب الترشيح الغشائي مثل الترشيح الدقيق، الترشيح الفائق، الترشيح النانوي والتناضح العكسي، والتي تُصنف استنادًا إلى حجم الجسيمات التي يمكن أن تُزال، وتعتبر هذه الطريقة فعالة في إزالة مختلف أنواع الشوائب، بما في ذلك المركبات العضوية واللاعضوية، البكتيريا والميكروبات، ومع ذلك فإنها تتطلب استهلاكًا عاليًا للطاقة وتكاليف صيانة، وغالبًا ما تُستخدم بالتزامن مع طرق أخرى مثل الترسيب والتخثر لتحسين كفاءة معالجة المياه، تعتبر عملية الترشيح الغشائي عملية تستخدم الغشاء الصناعي لفصل الملوثات عن المصادر الملوثة، يتضمن الغشاء حواجز انتقائية لإزالة مرحلتين مختلفتين باستخدام حاجز خارجي، يتم باستخدام قوى الدفع مثل الضغط، الكمون الكهربائي والكيميائي ودرجة الحرارة، وهذا النهج هو طريقة فصل فيزيائي بدون أي تغيير في المرحلة أو إضافة للمواد الكيميائية إلى تدفق الإمداد، لذا لديه الإمكانيات ليكون بديلًا مناسبًا لعمليات شائعة مثل تبادل الأيونات، المعالجة البيولوجية، التقطير والتخثر.

تتميز هذه الطريقة بمزايا مثل تقليل مراحل المعالجة واستهلاك طاقة منخفضة، كفاءة فصل جيدة وجودة عالية للمياه النهائية. تم تطوير أغشية مختلفة مع تحسينات أداء كبيرة وتوزيعها على نطاق عالمي تتضمن المواد البوليميرية، أربعة أنواع من أنظمة الترشيح الغشائي التجارية لمعالجة المياه هي الترشيح الدقيق، الترشيح الفائق، الترشيح النانوي والتناضح العكسي، تبعًا لاختلاف حجم المسام في هذه الأنظمة، يمكن استخدامها في تطبيقات مختلفة [14].

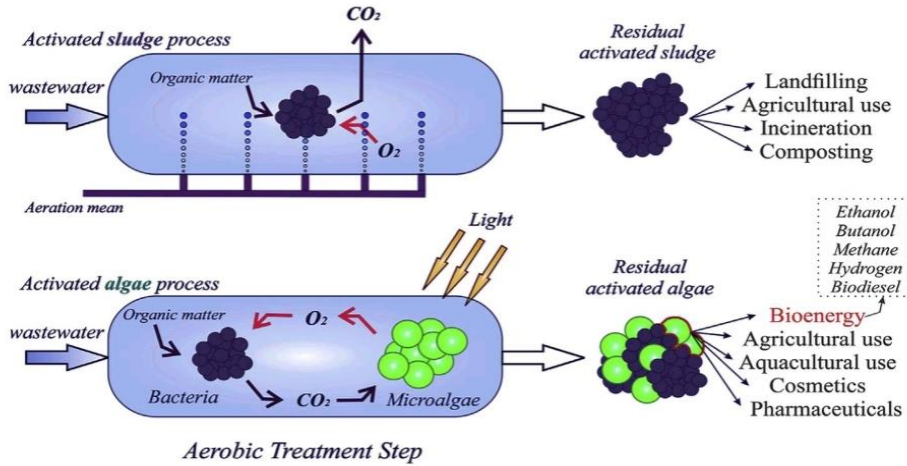


الشكل I-2-2: أنواع الطرق الفيزيائية لمعالجة المياه
 (a) التقطير، (b) الترسيب، (c) الترشيح الغشائي.

I-2-4-3 طرق المعالجة البيولوجية:

تُعد الطرق البيولوجية واحدة من أهم الطرق لمعالجة المياه ومياه الصرف، يمكن تصنيف العملية البيولوجية إلى الأنابروبية والأيروبية، تقوم هذه الطريقة بإزالة البكتيريا والميكروبات الموجودة في مياه الصرف بدون إضافة مواد كيميائية، ومع ذلك فإن هذه العمليات ليست كافية لمعالجة مياه الصرف، ويتطلب ذلك طرق معالجة أخرى مثل المعالجة الكيميائية والفيزيائية، ترتبط الظروف الأنابروبية (في غياب الأوكسجين) والأيروبية (بوجود الأوكسجين) بنوع البكتيريا أو الميكروبات الأخرى (مثل الطحالب والفطريات) التي تلعب دورًا في تحلل الملوثات في مياه الصرف، وفي طرق المعالجة البيولوجية يتم إزالة الملوثات من خلال الأنشطة البيولوجية.

تعتمد طريقة المعالجة البيولوجية على نمو الميكروبات في مياه الصرف، يُستخدم المركبات العضوية والنيتروجينية الموجودة في مياه الصرف كمواذ غذائية لنمو الميكروبات بسرعة في الظروف الأيروبية أو الأنابروبية، تختلف هذه الظروف في استخدامها للأوكسجين، تتطلب الميكروبات الأيروبية الأوكسجين لأيضها، في حين ينمو الميكروبات الأنابروبية في غياب الأوكسجين، وتتكاثر الميكروبات التي تتسامح في وجود أو غياب الأوكسجين. على الرغم من أن هذين العمليتين لهما عمليات أيضية مختلفة، فإن الميكروبات الرئيسية الموجودة في أنظمة معالجة مياه الصرف تستخدم المواد الموجودة في هذه المياه كمصدر للطاقة والنمو، لذا فهي تُعرف باسم الميكروبات الهيتروتروفية، المكان النشط في نظام معالجة مياه الصرف البيولوجية هو مزيج معقد من الميكروبات التي تعتمد على بعضها البعض للنمو والتغذية [14].



الشكل I-2-3: المعالجة البيولوجية لمياه الصرف الصحي.

يمكن أن تحدث العمليات الهوائية في نظام الطحالب النشطة دون تهوية ميكانيكية لأن الأكسجين يتم إنتاجه من خلال عمليات التمثيل الضوئي، ويستخدم ثنائي أكسيد الكربون المنطلق أثناء معالجة مياه الصرف الصحي في عملية التمثيل الضوئي بواسطة الطحالب الدقيقة، ويمكن استخدام الكتلة الحيوية للطحالب الدقيقة المتبقية في مجموعة واسعة من التطبيقات.

I-3 الامتزاز :

I-3-1 تعريف :

الامتزاز هو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة أخرى، وتسمى المادة التي تعاني الامتزاز على السطح بالامتزة (Adsorbate)، كما يسمى السطح الذي يتم عليه الامتزاز بالماز (Adsorbent)، وقد يقتصر الامتزاز على تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز، وتسمى الظاهرة عندئذ بالامتزاز أحادي الجزيئية، ويشمل الامتزاز أحياناً على تكوين عدة طبقات جزيئية على سطح الامتزاز، أي أن طبقة الامتزاز تكون بسبك عدة جزيئات، وتسمى العملية عندئذ بالامتزاز متعدد الجزيئات [15].

I-3-2 أنواع الامتزاز :

التجاذب بين المادة الممتزة والمادة المازة تسمح بتقديم نوعين للامتزاز هما:

I-3-2-1 الامتزاز الفيزيائي (Physical adsorption):

تتمثل القوى العاملة بين جزيئات سطح الصلب والمادة الممتزة في قوى فان دير فالز، ويتميز هذا الإمتزاز بتكوين عدة طبقات جزيئية على سطح الإمتزاز، ولهذا يُسمى أيضاً إمتزاز فان دير فالز [16].

I-3-2-2 الإمتزاز الكيميائي (Chemical adsorption):

يتميز هذا النوع من الإمتزاز بتكوين أواصر كيميائية بين السطح والذرات أو الجزيئات الممتزة عليه، ويصاحب هذا النوع من الإمتزاز تكون طبقة أحادية الجزيئة على السطح الماز، ويُسمى أيضا الإمتزاز النشط [16].

I-3-2-3 الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي:

يختلف الإمتزاز الفيزيائي في بعض خواصه عن الإمتزاز الكيميائي، ويمكن الاستعانة بأوجه الاختلاف هذه في تشخيص نوع الإمتزاز الذي يحدث على سطح معين تحت ظروف معينة. وسنتطرق في الفقرات التالية إلى أهم الفروق في خواص نوعي الإمتزاز مع التأكيد على أن أيًا منها لا يمكن أن يكون بحد ذاته معياراً قاطعاً لتحديد نوع الإمتزاز.

- ✓ **قيمة حرارة الإمتزاز:** تُعتبر قيمة حرارة الإمتزاز أحسن المعايير للتمييز بين نوعي الإمتزاز. فالروابط الكيميائية التي تتكون في الإمتزاز الكيميائي تكون عادة أقوى من قوى التجاذب الطبيعي، ولذا فإن حرارة الإمتزاز الكيميائي يجب أن تكون أكبر من حرارة الإمتزاز الطبيعي. على سبيل المثال، حرارة الإمتزاز الفيزيائي للهيدروجين تقدر بحوالي 65 كيلو جول للمول بينما تقدر حرارة الإمتزاز الكيميائي له على بعض السطوح بحوالي 85 كيلو جول للمول.
- ✓ **درجات الحرارة:** يحدث الإمتزاز الطبيعي عادة في درجات حرارة تقرب أو تقل عن درجة غليان المادة الممتزة، بينما يحدث الإمتزاز الكيميائي عادة في درجات حرارة تزيد على درجة غليان المادة الممتزة.
- ✓ **التفاعل الكيميائي:** يعتبر الإمتزاز الكيميائي الخطوة الأولى في التفاعل الكيميائي، ولذا يحتاج إلى طاقة تنشيط ويسير بسرعة محسوسة فوق درجات حرارية معينة. أما الإمتزاز الطبيعي فيحدث بسرعة في درجات الحرارة التي تكون قريبة من درجة غليان الغاز الذي يعاني الإمتزاز على السطح.
- ✓ **الخصوصية:** يمتاز الإمتزاز الكيميائي بالخصوصية، حيث لا يحدث على سطح معين إلا في ظروف معينة، بينما قد يحدث الإمتزاز الفيزيائي في ظروف أو على أسطح مختلفة عند تغير الظروف المناسبة من ضغط ودرجة حرارة.
- ✓ **سُمك الطبقة الممتزة:** في الإمتزاز الكيميائي، تتكون طبقة واحدة فقط من المادة الممتزة على السطح، بينما قد يتعدى الإمتزاز الطبيعي الطبقة الواحدة في بعض الظروف [15].

بناءً على ما سبق، يتضح أن الفروق بين الإمتزاز الطبيعي والكيميائي تشمل عدة جوانب مهمة تساعد في فهم وتمييز كل نوع منهما وتطبيقها في الحالات المختلفة.

I-3-3 ألية الامتزاز :

الامتزاز هو ظاهرة سطحية ناتجة عن تكثف جزيئات أو أيونات على سطح مادة مازة صلبة، وسببها قوى إلكتروستاتيكية. يتم تحديد هذه القوى عندما تثبت جزيئات المادة المتحركة على سطح المادة المازة، نقول إنها امتزرت. تنشأ ظاهرة الامتزاز نتيجة لاختلاف في تركيز المادة المازة بين طورين غير ممترجين، وتبقى مستمرة حتى يحدث توازن بين الطورين [13].

يُسمى تركيز المادة الممتزة بتركيز التوازن، والزمن اللازم لهذه العملية يُسمى بزمن التلامس الذي يعطي فكرة عن نوع الامتزاز وحركيته، ومن الناحية الطاقوية، يُمكن أن تكون هذه الطريقة ماصة للحرارة أو ناشرة للحرارة. إن سعة الامتزاز للمادة المازة مرتبطة بخصائصها التكوينية والهيكلية، كما أن طبيعة الاتصال ماز-ممتز مرتبطة بوضع وظروف الاتصال [13].

I-3-4 حركية الامتزاز :

حركية الامتزاز تُعتبر واحدة من الطرق لوصف عملية الامتزاز، وتُعد جانبًا هامًا في تقييمها كوحدة عملية. دراسة حركية الامتزاز تصبح مهمة عندما يكون حجم الجزيئات الممتزة صغيرًا وكتلتها المولية كبيرة، مع تركيز مرتفع للمادة الممتزة وذوبانية ضعيفة، واعتبار السطح النوعي للمادة الممتزة. في المحاليل المائية، هناك العديد من الطرق الفيزيائية والكيميائية التي يمكنها تحديد حركية الامتزاز، من خلال [13]:

- الامتزاز النوعي على جدار المسامات.
 - قوة التجاذب التي تكون أكثر أو أقل بحسب الوظائف الكيميائية الموجودة على سطح المادة الممتزة.
 - انتشار المادة الممتزة على سطح المادة الممتزة.
- عملية الامتزاز بين السطوح الصلبة والسائلة في تفاعل موضعي في المسامات تمر بثلاث مراحل مهمة، باستثناء نقل المذاب في المحلول، وهي [13]:

- ✓ انتشار خارج الحبيبات: تنتقل المادة الممتزة من المحلول إلى السطح الخارجي للماز وتتوضع على الطبقة الحدية. تتأثر هذه المرحلة بسرعة التحريك.
- ✓ انتشار داخل الحبيبات: تنتقل المادة الممتزة من الطبقة الحدية إلى الموقع النشط متوغلة عبر المسامات وتتأثر هذه المرحلة بحجم الجزيئات ودرجة الحرارة، وتكون بطيئة جدًا.
- ✓ تثبيت المادة الممتزة على الموقع النشط: هذه المرحلة سريعة جدًا وتمثل المرحلة الأساسية في الإمتزاز وتتأثر هذه المرحلة أيضًا بدرجة الحرارة [13].

I-3-4-1 نماذج حركية الامتزاز:

دراسة حركية الامتزاز مهمة لأن معدل الامتزاز (الذي يعد أحد معايير كفاءة المواد المازة) وكذلك آلية الامتزاز يمكن أن تستخلص من الدراسات الحركية. عدة نماذج حركية يمكن استعمالها أهمها:

- نموذج الرتبة الأولى (The pseudo-first-order model): يتم التعبير عن هذا النموذج بشكل عام على النحو التالي:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t)$$

q_{eq} : الكمية الممتزة على المادة المازة عند التوازن (mg/g).

q_t : الكمية الممتزة على المادة المازة في اللحظة t (mg/g).

k_1 : ثابت السرعة للرتبة الأولى (min^{-1}).

بعد تكامل العلاقة في الشروط ($t = 0 \rightarrow t$, $q_t = 0 \rightarrow q_e$) تنتج العلاقة الخطية لهذا النموذج وهي:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

- نموذج الرتبة الثانية (The pseudo-second-order model): يتم التعبير عن هذا النموذج بالعلاقة التالية:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

حيث k_2 هو ثابت السرعة للرتبة الثانية ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$). بعد التكامل تنتج العلاقة الخطية لهذا النموذج وهي:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

- نموذج إيلوفيتش (Elovich model): يشير نموذج إيلوفيتش إلى أن الامتزاز الكيميائي (التفاعل الكيميائي) ربما يكون الآلية التي تتحكم في معدل الامتزاز، يمكن تطبيق هذا النموذج في المحلول السائل والشكل الخطي لمعادلة إيلوفيتش هو:

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

حيث α معدل الامتزاز الأولي (mg/g.h) و β ثابت الامتزاز (Desorption) (g/mg).

- نموذج الانتشار داخل الجسيمات (Intraparticle diffusion model): تم استخدام هذا النموذج على أساس النظرية التي اقترحها ويبر وموريس (Weber and Morris) لتحديد آلية الانتشار، وفقاً لهذه النظرية تتغير الكمية الممتزة تناسبياً تقريباً مع الجذر التربيعي لوقت الاتصال t حسب العلاقة التالية:

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

حيث I التقاطع و k_{id} ثابت معدل الانتشار داخل الجسيمات ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) [17].

I-3-5 إيزوتارم الامتزاز :

عند رسم العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح معين بالنسبة لتركيز أو ضغط هذه المادة عند الاتزان، وذلك مع الحفاظ على درجة الحرارة ثابتة، يتم الحصول على منحنى يعرف بمنحنى الامتزاز أو إيزوتارم الامتزاز [13].

I-3-5-1 أصناف إيزوتارم الامتزاز:

صنفت إيزوتارم الامتزاز إلى صنفين أساسيين هما:

- تصنيف سينغ (SING): تصنيف سينغ لإيزوتارم الامتزاز يُوضح ستة أصناف مختلفة (الشكل I-3-1).

✓ الصنف (I) يوضح أن كمية المادة الممتزة تتزايد بشكل كبير مع كمية محددة من المادة الممتزة. يكون هذا النوع من الإيزوتارم قابل للانعكاس ويظهر على المنحنى كمحني مقعر على محور P/P° وتقترب قيمته من القيمة المحدودة $P/P^\circ=1$ يُخصص الصنف (I) للأجسام الصلبة الصغيرة التي تتميز بأسطح خارجية صغيرة نسبياً مثل الكربونات المنشطة، الزيوليت المنخل الجزيئي وبعض الأكاسيد المسامية.

✓ الصنف (II) يعد الشكل الطبيعي للإيزوتارم الذي يتم الحصول عليه في حالة عدم وجود مسامات أو ميكرو مسامات في الماز. يمثل هذا النوع من الإيزوتارم الامتزاز غير المقيد لأحادي الطبقة - متعدد الطبقات، وتُعتبر النقطة B بداية للجزء شبه الخطي من الإيزوتارم، حيث تشير في كثير من الأحيان إلى نهاية المرحلة التي يتم فيها اكتمال الامتزاز أحادي الطبقة، مما يشير إلى بدء الامتزاز متعدد الطبقات.

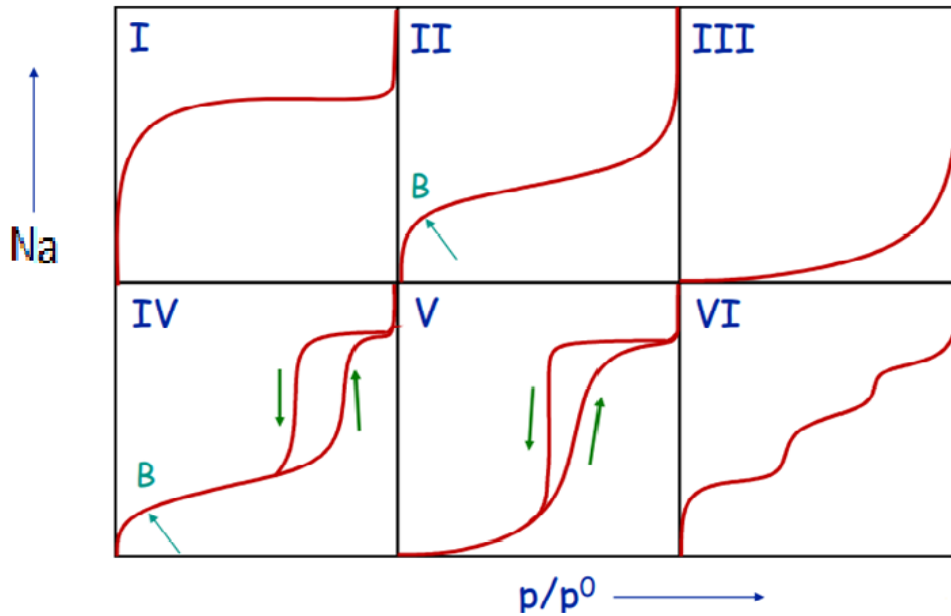
✓ الصنف (III) الذي يكون قابل للانعكاس، يتميز بانحناء واضح على المحور P/P° ، وغالباً لا تُجسد عنه النقطة B، يعتبر هذا النوع من الإيزوتارم غير شائع، ولكن هناك عدد من الأنظمة تعطي إيزوتارم ذو انحناء تدريجي ونقطة B غير واضحة، مثل النيتروجين على البولي إيثيلين.

✓ سمات الامتزاز من الصنف (IV) تشمل حلقة تباطؤ ترتبط بالتكثيف الشعري في المسامات المتوسطة والامتداد المحدود على مجموعة P/P° عالية، وتُعزى الجزء الأولي للإيزوتارم من

النوع الرابع إلى الامتزاز أحادي الطبقة - متعدد الطبقات لأنه يتبع نفس المسار الجزء المقابل للإيزوتارم من النوع (II) الذي يتم الحصول عليه للامتزاز المعطى على نفس مساحة السطح الممتاز في شكل غير مسامي. هذا النوع يظهر في العديد من الممتزات الصناعية المسامية.

✓ الصنف (V) من الإمتزاز يعتبر غير شائع، حيث يكون مرتبطاً بالامتزاز من النوع (III)، حيث يكون التفاعل بين الممتز- الماز ضعيفاً ولكن يتم الحصول عليه مع بعض الممتزات المسامية.

✓ الصنف (VI) من الايزوتارم يُمثل الامتزاز متعدد الطبقات مندرجاً على سطح غير مسامي موحد. يُمثل كل طبقة ممتزة (مكثفة) خطوة ارتفاع في السعة أحادية الطبقة، وفي الحالات البسيطة، تظل هذه الخطوة تقريباً ثابتة لطبقة أو اثنتين أو ثلاث طبقات ممتزة. ومن بين أفضل الأمثلة على أنواع الايزوتارم من النوع السادس هي تلك التي تم الحصول عليها باستخدام الأرجون أو الكريبتون على أسود الكربون الغرافيتي في درجة حرارة النيتروجين السائل [13].



الشكل I-3-1: تصنيف سينغ لايزوتارم الامتزاز.

- تصنيف غيلز (GILES): يُصنّف الايزوتارم إلى أربعة أنواع رئيسية (S، H، L، C)، مع تقسيمات فرعية معينة (1، 2، 3، 4، max) كما هو موضح في الشكل (II-3-2).

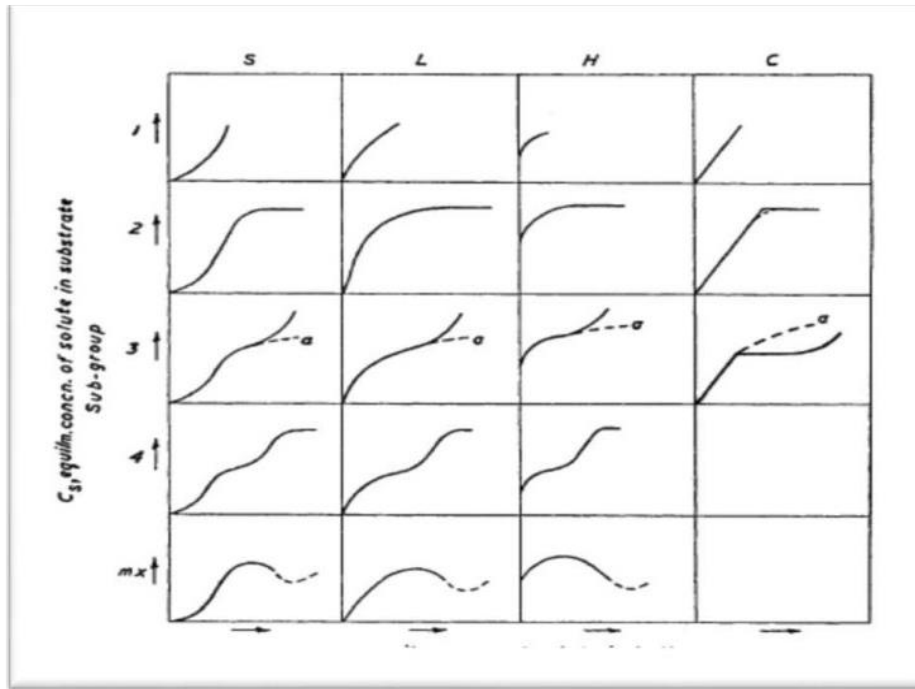
✓ الصنف S: يشير إلى أن المذيب قد يعاني امتزاز وتوجه الجزيئات الممتزة فيه بشكل عمودي أو مائل على السطح الماز، حيث يحدث الامتزاز الفيزيائي للحالة S1 و S2 في الطور البخاري.

✓ الصنف L: وهو الأكثر شيوعاً، يظهر عادةً منحنى L2 في معظم حالات الامتزاز للمحاليل المخففة. L3 و L4 تشير إلى الامتزاز الفيزيائي في الطور البخاري، حيث تمتاز الجزيئات أفقياً على السطح بشكل طبقة واحدة.

✓ الصنف H: يُلاحظ غالبًا في المحاليل المخففة جدًا وعند امتزاز جزيئات كبيرة مثل البوليمرات، H₂ يمثل الامتزاز الفيزيائي في الطور البخاري.

✓ الصنف C: تشير المجموعة الفرعية C₂ إلى تكاثف دقيق على الركيزة ضمن المجموعة C، قد يكون الفرع الثاني من المنحنى في المجموعة الفرعية 2 أفقيًا، أو له انحدار أقل أو أكثر من الجزء الرئيسي، كما أن المجموعة الفرعية C₁ تُظهر ميلاً سالبًا.

تنشأ المنحنيات المتعددة الأخرى من مزيج سائل ثنائي مركز يندرج تحت فئة المجموعة الفرعية mx [13].



الشكل I-3-2: تصنيف غيلز (Giles) لايزوتارم الامتزاز.

I-3-5-2 نماذج الايزوتارم:

توجد عدة نماذج لوصف الامتزاز تبعا لمعادلات الامتزاز نذكر أهمها وأبرزها كما يلي:

- معادلة لانجمير (Langmuir): اقترح العالم لانجمير معادلة خاصة للإمتزاز، استنادًا إلى مجموعة من الافتراضات، يهدف هذا النموذج التجريبي إلى تفسير امتزاز الغازات على سطوح المواد الصلبة، حيث يُفترض أن يكون الامتزاز أحادي الطبقة، ويصف النموذج العملية باعتبارها عمليتين متناقضتين، تكاثف الغاز على السطح وتبخره من السطح إلى الحالة الغازية، ويمكن تطبيق المعادلة على امتزاز المواد المذابة في الطور السائل على الأسطح الصلبة [13] ويُمثل ذلك بالمعادلة التالية [17]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

C_e: تركيز الممتز في المحلول عند التوازن (mg/L).

q_e : الكمية الممتزة عند التوازن (mg/g).

q_m : السعة العظمى للامتزاز (mg/g).

K_L : ثابت لانجمير متعلق بطاقة وقدرة الامتزاز (L/mg).

المعادلة الخطية لنموذج لانجمير تعطى كما يلي:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

من خصائص نموذج لانجمير هو حساب معامل التوازن أو الثابت اللابعدى R_L والذي يوفر معلومات عن قابلية الامتزاز ويحسب بالعلاقة التالية:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

حيث C_0 التركيز الأولي للممتز في المحلول (mg/l). يكون الامتزاز ملائم في حالة قيمة R_L أقل من واحد، بينما يكون غير ملائم في حالة R_L أكبر من واحد [17].

- معادلة فرندليش (Freundlich): وضع العالم الألماني فرندليش معادلة للامتزاز بهدف وصف خصائص امتزاز المحاليل على الأسطح الصلبة غير المتجانسة، هذا النوع من الامتزاز لا يتحدد بطبقة جزيئية واحدة بل يتميز بامتزاز متعدد الطبقات [13]، تعطى معادلته بالعلاقة التالية [17]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

حيث K_F عبارة عن ثابت فرندليش $(\text{mg/g(L/mg)}^{1/n})$ و $1/n$ يعبر عن شدة الامتزاز، وتعطى المعادلة الخطية لنموذج فرندليش كما يلي [17]:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

- معادلة تيمكن (Temkin): يعد نموذج تيمكن أن درجة حرارة امتزاز الجزيئات على السطح تنخفض بمعدل خطي مع التغطية نتيجة للتفاعلات المتبادلة بين الجزيئات الممتزة والسطح الماز [17]. تعطى معادلته كما يلي:

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

حيث A هو ثابت ربط التوازن (L/g) و B ثابت تيمكن.

6-3-I الدراسة الترموديناميكية للامتزاز :

تُعكس المقادير الترموديناميكية الجدوى والطبيعة التلقائية لعملية الامتزاز، يمكن حساب هذه المقادير المتمثلة في الطاقة الحرة (ΔG°)، الأنتالبي (ΔH°) والأنتروبي (ΔS°) باستخدام ثوابت التوازن المتغيرة مع درجة الحرارة، وتعطى علاقة ثابت التوازن K_c كما يلي [17]:

$$K_c = \frac{C_{Ae}}{C_e}$$

حيث C_e تركيز الممتز في المحلول عند التوازن (mg/L) و C_{Ae} الكمية الممتزة على السطح الماز لكل لتر من المحلول (mg/L)، وتحسب المقادير الترموديناميكية باستعمال العلاقات التالية:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -RT \ln K_c \\ \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ \ln K_c &= \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right)\end{aligned}$$

7-3-I أنواع المواد المازة :

تُقسم المواد المازة إلى مواد صناعية ومواد طبيعية، تتميز المواد المازة الصناعية بأسطحها الكبيرة التي تتجاوز عادةً قيمة $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ، وقد تصل إلى أكثر من $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ، ومن أشهر هذه المواد الفحم المنشط والزيوليت والطين المنشط، في حين تتميز المواد الطبيعية بخصائصها الحيوية وتكلفتها المنخفضة مثل ألياف النخيل ونشارة الخشب وقشور الفول السوداني [17].

1-7-3-I الكربون المنشط:

يُعدُّ الكربون المنشط من بين أكثر المواد متعددة الاستخدامات، إذ يُستخدم بشكل فعّال في إزالة الشوائب من المحاليل المائية. قد تم استخدامه منذ العصور القديمة من قبل المصريين القدماء في تنقية المياه المُستخدمة للأغراض الطبية. يتمتع الكربون المنشط بخاصية امتزاز فيزيائية قوية، كما يتميز بحجم مسامي يفوق أي مادة تجارية معروفة [18]. تم خلال انتاج الكربون المنشط تحديد خلل في تركيبه البلوري، مما ينتج عنه ظهور مسامات غير مستقرة من حيث الطاقة والفعالية، هذا الخلل يعزى إلى القدرة العالية للكربون المنشط على الامتزاز، حيث تظهر مساحته السطحية بين ($2000-300 \text{ m}^2/\text{g}$) وتصل إلى ($5000 \text{ m}^2/\text{g}$) في بعض النماذج المحضرة [19].

تم استخدام الكربون المنشط على مر العصور في مجالات متنوعة، بما في ذلك تنقية المياه الملوثة بالصبغات والمواد العضوية، فضلاً عن امتزاز العناصر الثقيلة مثل الرصاص والكاديوم والزنك. كما

يُستخدم في تنقية الغازات والسوائل، ويظهر في الاستخدامات الطبية مثل امتزاز السموم والجرعات الزائدة من المخدرات والأدوية من الجسم، وذلك بفضل تكلفته المنخفضة وتوفره وفعالته [13].

I-3-7-2 هلام السليكا:

هلام السليكا يتمتع بشكل مسامي غير متبلور وصيغته $(SiO_2.nH_2O)$. على الرغم من التشابه الكيميائي مع الرمل، يظهر هلام السليكا اختلافاً جذرياً نتيجة تكوينه الداخلي الفريد، حيث يتكون من شبكة واسعة من المسام المترابطة ذات نطاق واسع (5-300 أنغستروم)، وجل السليكا الذي يتميز بمتوسط حجم مسام حوالي 20 أنغستروم يُعرف بـ "هلام سليكا المسام الضيقة"، بينما يُطلق على هلام السليكا الذي يكون متوسط حجم المسام فيه حوالي 110 أنغستروم اسم "هلام واسع المسام". تتألف أسطح هلام السليكا أساساً من مجموعات $Si-O-Si$ و $Si-OH$ ، وتظهر قوى ترابط قطبية بينهما، ويتميز هلام السليكا بقدرته الاستثنائية على امتصاص الماء بنسبة تصل إلى 40/35% من كتلتها الجافة، مما يتيح الاحتفاظ بالماء على السطح بواسطة قوى التشتت والقوى القطبية.

يستخدم هلام السليكا على نطاق واسع كمجفف في حفظ الأغذية وضبط الرطوبة، ويُستخدم أيضاً في الأجهزة الطبية لتحرير مساحة السطح الداخلية الكبيرة وحجم المسام، مما يمكنه من الامتصاص المادي والتكثيف الشعري، ويُستخدم كمنزلق للإيثيلي بفضل عملية التنشيط [13].

I-3-7-3 الزيوليت:

تم اكتشاف الزيوليت (Zeolite) عام 1756م من طرف العالم السويدي فريدريخ أكسل كرونستيت، إشتق هذا الاسم من الكلمة الإغريقية والتي تعني الحجر الذي يغلي، حيث أن هذا الخام يكون رغو عند تسخينه حتى درجة 200 م⁰ [14]، يتم تعريف الزيوليت على أنه سيليكات الألمنيوم المائية المحتوية على العناصر القاعدية الترابية، وهو مادة بلورية ثلاثية الأبعاد تتكون من ارتباط رباعي الوجوه من الألمنيوم والسيليكون (TO_4) حيث $(T: Al, Si)$ ، ومنه فإنها تظهر شحنة سالبة على بنيتها والتي يمكن ان تعوض بواسطة كاتيونات العناصر القاعدية أو القاعدية الترابية حيث يمكن استبدالها مع ايونات أخرى مما يكسب الزيوليت خاصية التبادل الأيوني. نتحصل على الزيوليت الطبيعي من الترسيبات الطبيعية كما يمكن إنتاجه حيث تم تشكيل 150 نوعاً صناعياً حتى الآن، وستة أنواع طبيعية ذات نقاوة عالية وهي كلينوبتلايت (Clinoptilolite)، شابازيت (Chabazite)، موردنيايت (Mordenite)، إرونيت (Erionite)، فيريرايت (Ferrierite) وفلبسايت (Phillipsite).

يتميز الزيوليت بخاصيتين أساسيتين هما المناخل الجزيئية وهو مصطلح يعني مسامية المواد الصلبة والتي تعمل كمناخل على المستوى الجزيئي حيث تمتاز بالامتزاز الانتقائي، ويعود ذلك لحجم القنوات المنتظم في تركيب الزيوليت ذات قطر 10^{-3} انغستروم، وسعة الامتزاز العالية للمياه والمواد

القطبية، أما الخاصية الثانية فتكمن في سعة التبادل الكاتيوني والفضل يعود للكاتيونات المحجوزة في فراغات بنية الزيوليت مثل الصوديوم، البوتاسيوم، الكالسيوم والمغنيسيوم وهي المسؤولة عن توليد التبادل الكاتيوني مع الأيونات الموجودة في المحلول [13].

I-3-7-4 الطين المنشط:

تُشير كلمة الطين إلى مادة طبيعية ترابية دقيقة التبلور، وتأتي من اللاتينية "أرجيلا" (Argilla)، ومن المصطلح اليوناني "أرجيلوز" (Argillos)، وتصبح لدنة عند مزجها بالماء. يتم تعريف الطين أيضاً على أنه الجسيمات الناتجة عن تحليل ميكانيكي للصخور الرسوبية، وتكون حبيباته أقل من 4 ميكرومتر حسب الجيولوجيين، يتميز الطين بخصائصه من المادة الطينية والمعادن الطينية، وغالباً ما يحتوي على فيلوسيليكات وألومينوسيليكات مائية، بالإضافة إلى مواد أخرى مثل الكوارتز والميكا وأكاسيد الحديد. ومن الخصائص الرئيسية للطين تكمن في الشحنة الكهربائية على مستوى الجزيئات، والتي تلعب دوراً في الامتزاز الكاتيوني أو الأنيوني [13].

I-4 دراسات سابقة :

استخدمت قشور الفول السوداني في إزالة أيونات المعادن الثقيلة والأصبغ وملوثات أخرى من المياه نستعرض بعضها فيما يلي:

الدراسة الأولى (Putra, Agil Harnowo وآخرون، 2018):

تمحورت هذه الدراسة حول قدرة الكربون المنشط المحضر من قشور الفول السوداني على إزالة الحديد، حيث تم استخدام السليلوز الموجود في قشر الفول السوداني، وهو نفايات زراعية، كمادة مازة محتملة لإزالة المعادن الثقيلة وبالضبط معدن الحديد من مياه الآبار، حيث يوجد في الكربون المنشط لقشور الفول السوداني محتوى السليلوز الذي له القدرة على امتزاز المواد الملوثة ومن بينها معدن الحديد، في هذه الدراسة تم الحصول على الحد الأقصى لإزالة الحديد بواسطة الكربون المنشط لقشور الفول السوداني في الدقيقة 60 بنسبة 98.52%، وكانت قدرة الامتزاز القصوى 0.035 mg/g، وبدل هذا على أنه يمكن استخدام مادة مازة من نفايات قشور الفول السوداني كمادة بديلة للممتازات في عملية تنقية المياه الملوثة [20].

الدراسة الثانية (Wu, Huifang وآخرون، 2019):

في هذه الدراسة تم تحضير كربون منشط من قشرة الفول السوداني لاستخدامه كمادة مازة في إزالة الأصبغ. تمت مقارنة قدرات الامتزاز لعينات مختلفة من الكربون المنشط المحضر باستخدام أنواع من قشور الفول السوداني كموايد خام، إضافة إلى دراسة تأثير حالة التنشيط، درجة حرارة الكربنة وزمن الكربنة. طبق الكربون المنشط المحضر في إزالة اللون الأزرق اللامع التفاعلي X-BR، ومن بين الأنواع المحضرة للكربون المنشط أظهر الكربون المنشط الذي تم تنشيطه بواسطة حمض الفوسفوريك لمدة 24

ساعة ثم تفحيمه عند 450 درجة مئوية لمدة 3 ساعات أفضل أداء، مع جرعة مثالية قدرها 4 g/L ووقت امتزاز مثالي قدره ساعتين [21].

الدراسة الثالثة (Boumchita S وآخرون، 2017):

في هذه الدراسة استعملت قشرة الفول السوداني كمادة مازة لإزالة الصبغة الأيونية من المحاليل المائية، وبالتحديد صبغة (ErioChrome black T (EBT)، شخّصت المادة المازة باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) إلى جانب تقنية تحليل العناصر (EDX) وتقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، تمت دراسة تأثير عدة عوامل على الامتزاز مثل جرعة المادة المازة، تركيز الصبغة الأولي، زمن التلامس، الرقم الهيدروجيني pH ودرجة الحرارة، درست حركية الامتزاز بواسطة نماذج الدرجة الأولى الزائفة والثانية الزائفة وتم الكشف عن أن امتزاز EBT على قشرة الفول السوداني يمكن وصفه بواسطة نموذج الدرجة الثانية الزائفة لجميع تراكيزات الصبغة الأولية التي تم دراستها. تم تحليل بيانات التوازن بواسطة نموذجي لانجمير وفرندليش وأظهرت توافقاً جيداً مع ايزوتارم لانجمير ($R^2 = 0.999$)، حيث كانت أقصى قدرة للامتزاز من خلال هذا النموذج هي 40.81 mg/g، أشارت المعلمات الديناميكية الحرارية بما في ذلك المحتوى الحراري ΔH° والإنتروبي ΔS° والطاقة الحرة ΔG° إلى أن عملية الامتزاز كانت ممكنة وعفوية وطاردة للحرارة. بالنسبة لتأثير العوامل وجد أن نسبة أعلى إزالة تكون عند pH = 2، في حين وقت التوازن كان 60 دقيقة، توضح هذه الدراسة أنه يمكن استخدام قشرة الفول السوداني بنجاح كمادة مازة منخفضة التكلفة لإزالة EBT من المحاليل المائية [22].

الدراسة الرابعة (Majumder, C.B وآخرون، 2019):

تمحورت هذه الدراسة حول تحضير كربون منشط من مخلفات قشور الفول السوداني والاستفادة منه في إزالة صبغة حمض الأصفر 36 (AY-36) من المياه الملوثة. تم تحضير الكربون المنشط عن طريق الانحلال الحراري عند درجة حرارة تصل إلى 650°C تحت بيئة النيتروجين وباستعمال حمض الفوسفوريك H_3PO_4 كعامل تنشيط، أجريت عدة تجارب امتزاز لدراسة تأثير الرقم الهيدروجيني pH (2-11)، جرعة الكربون المنشط (2-6 g/L)، التركيز الأولي لصبغة AY-36 (100-250mg/L)، بالنسبة للامتزاز تم دراسة الايزوتارم والحركية إضافة إلى الدراسة الترموديناميكية وتم تحليل البيانات التجريبية باستخدام عدة نماذج. أظهرت الدراسة أن نموذج فرندليش هو الأفضل والأكثر ملاءمة للبيانات التجريبية، وتوافقت حركية امتزاز الصبغة مع حركية الدرجة الثانية الزائفة مع قيمة معامل الارتباط تقدر بحوالي 0.999، كما أظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية أن عملية الامتزاز كانت ماصة للحرارة وعفوية. بشكل عام، أشارت النتائج التي تم الحصول عليها إلى أن الامتزاز الكيميائي من المحتمل أن يكون السائد في عملية امتزاز AY-36 على الكربون المنشط المحضر من قشور الفول السوداني [23].

الدراسة الخامسة (Andang Suhindi وآخرون، 2022):

في هذه الدراسة تم تحضير كربون منشط من قشور الفول السوداني، حيث استعمل حمض الفوسفوريك H_3PO_4 وهيدروكسيد الصوديوم NaOH في التنشيط الكيميائي بعد عملية الكربنة، استخدم هذا الكربون المنشط في امتزاز صبغة الميثيل البنفسجي. أظهرت النتائج أن المنشط المناسب هو NaOH (1M) بمساحة سطحية تبلغ $117.149 \text{ m}^2/\text{g}$ وقد بلغت قدرته على امتزاز الصبغة حوالي 8.961 mg/g [24].

**الفصل الثاني II: تحضير وتشخيص المادة المازة وتطبيقها
في امتزاز صبغة أزرق الميثيلين**

تمهيد:

سنقوم في هذا الفصل بتحضير المادة المازة من قشور الفول السوداني، حيث سنستخدم مرحلتين، المرحلة الأولى تتضمن معالجة طبيعية لقشور الفول السوداني وبالتالي الحصول على مادة مازة طبيعية يمكن أن تكون فعالة في الامتزاز، أما في المرحلة الثانية نقوم بمعالجة كيميائية للمادة المحضرة أولاً (الطبيعية) للحصول على مادة مازة أخرى ومقارنتها بالطبيعية في عملية امتزاز صبغة أزرق الميثيلين. ويتم اللجوء إلى المعالجة الكيميائية للمواد الحيوية من أجل زيادة كفاءتها الامتزازية^[25]، حيث تؤدي هذه المعالجة إلى استخلاص المركبات العضوية القابلة للذوبان وتعزيز كفاءة الامتزاز، وهذا باستخدام أنواع مختلفة من عوامل التعديل مثل المحاليل القاعدية (هيدروكسيد الصوديوم NaOH، هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ ، كربونات الصوديوم Na_2CO_3)^[26]، وتعتبر المعالجة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف الطريقة الأكثر شيوعاً لتحسين الخصائص السطحية وإزالة المكونات العضوية القابلة للذوبان من النفايات النباتية المطبقة في الامتزاز^[25].

II-1 تحضير المادة المازة :**II-1-1 المعالجة الطبيعية :**

جمعت كمية كافية من قشور الفول السوداني الناتجة من استهلاك الفول السوداني المحلي بمنطقة الوادي. تم قطع القشور إلى أجزاء صغيرة بأبعاد أقل من 1 سم وغسلها بالماء المقطر لإزالة الشوائب، بعد ذلك تم تجفيفها في الهواء الطلق ومن ثم في مجفف عند درجة حرارة $70C^\circ$ لمدة 24 ساعة بعد التجفيف، تم طحن المادة وغربلتها لاستخراج عينات بأبعاد تتراوح ما بين (125-250 μ m)، ثم غُسلت العينات المختارة بالماء المقطر عدة مرات حتى الحصول على ماء خالٍ من الشوائب، ومن ثم تم تجفيفها باستخدام مجفف حراري عند درجة حرارة $70C^\circ$ لمدة 24 ساعة في الأخير تم تخزين العينات في علب محكمة الإغلاق للاستخدام في المراحل اللاحقة.



الصورة 1-1-II: توضح عينة لقشور الفول السوداني (a)، صورة لعينة قشور الفول السوداني المطحونة (b).

2-1-II المعالجة الكيميائية :

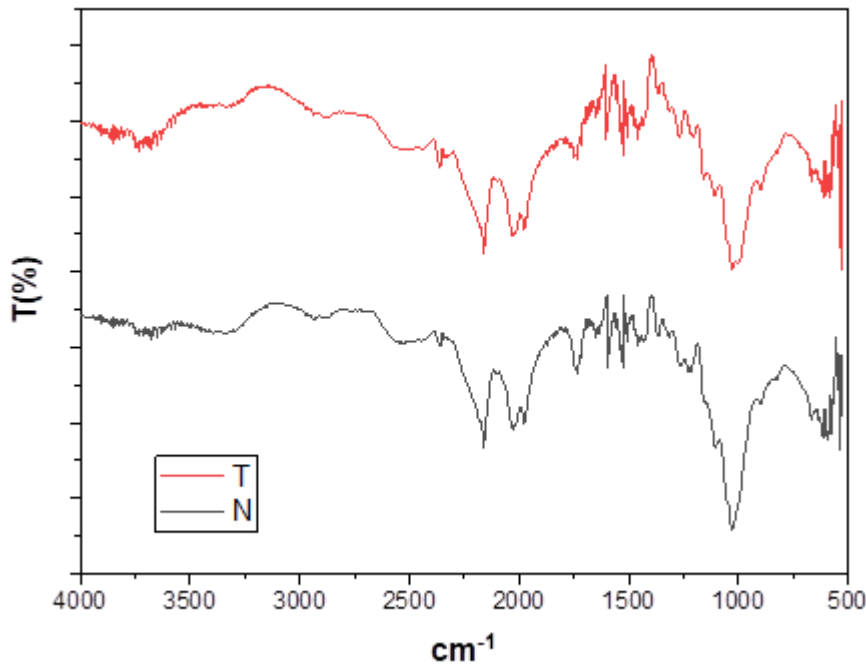
في هذه المرحلة نأخذ 25غ من المادة المازة الطبيعية ونغمرها في بيشر يحوي 0.5 لتر من محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.25M)، يرج المحلول ببطء لمدة 4 ساعات في درجة حرارة الغرفة، بعدها تفصل العينة الصلبة عن طريق الترشيح وتغسل بالماء المقطر عدة مرات حتى الحصول على ماء غسيل نظيف ومعتدل الدليل الهيدروجيني (pH)، تجفف العينة في المجفف عند درجة حرارة 70°C لمدة 24 ساعة ثم تخزن في علب محكمة الإغلاق لاستعمالها في عمليات الإمتزاز.



الصورة 2-1-II: توضح قشور الفول السوداني المطحونة المعالجة بمحلول NaOH

II-2 تشخيص المادة المازة : II-2-1 المجموعات الوظيفية السطحية :

للكشف عن أهم المجموعات الوظيفية السطحية للمادتين استخدمنا تقنية التحليل بالأشعة تحت الحمراء (IR) بواسطة جهاز (FT-IR Spectrometer, Thermo Scientific Nicolet iS5)، توضع عينة صغيرة من كل مادة مباشرة في الجهاز وتحلل وذلك بمجال مسح ($550-4000 \text{ cm}^{-1}$)، بعد التحليل حصلنا على الطيف الموضح في الشكل التالي:



الشكل 1-2-II: طيف الأشعة تحت الحمراء للمادة المازة الطبيعية (N) والمعالجة كيميائياً (T).

طيف الأشعة تحت الحمراء الموضح في الشكل (1-2) متشابه تقريباً بالنسبة للمادتين ويظهر عدة قمم امتصاص، المجال العريض بين 3200 cm^{-1} و 3600 cm^{-1} يدل على امتصاص ناتج من تمدد الرابطة الكيميائية بين ذرة الهيدروجين و ذرة الأكسجين في مجموعات (O-H)^[27]، بينما القمم عند 2800 cm^{-1} و 2900 cm^{-1} تعود إلى تمدد مجموعة (C-H)^[28]، تشير القمم عند 1600 cm^{-1} و 1750 cm^{-1} إلى وجود مجموعة (C=O) و (C=C) في المنطقة العطرية على التوالي، القمم الموجودة بين 2000 cm^{-1} و 2250 cm^{-1} يعود إلى تردد الأصرة الثلاثية (C≡C-)، أما الامتصاص الواضح والقوي عند 1050 cm^{-1} خاص بتمدد الرابطة (C-O)^[29]. نتيجة لهذا أشار التحليل بالأشعة تحت الحمراء إلى أن المادة المازة المحضرة من قشور الفول السوداني الطبيعية أو المعالجة كلاهما يحتويان على مجموعات وظيفية مثل الهيدروكسيد، الكربونيل والكربوكسيل التي يمكن أن تكون مواقع امتزاز محتملة للمواد^[27-29].

II-2-2 فقدان الكتلة الحيوية :

بالنسبة للمادة المازة المعالجة كيميائياً نحسب فقدان الكتلة الحيوية (Loss of biomass) الناتج خلال المعالجة الكيميائية، يمكن أن تكون نسبة الفقدان مهمة ويجب أن تأخذ في الحسبان، هذا الفقدان بسبب هجوم العوامل الكيميائية، ذوبان المكونات في المحاليل الكيميائية أو فقدان الكتلة في عملية الغسيل والترشيح. يتم تحديد النسبة المئوية للفقدان بالعلاقة التالية:

$$Loss(\%) = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100$$

W_i : وزن العينة الأولي (قبل المعالجة).

W_f : وزن العينة النهائي (بعد المعالجة الكيميائية).

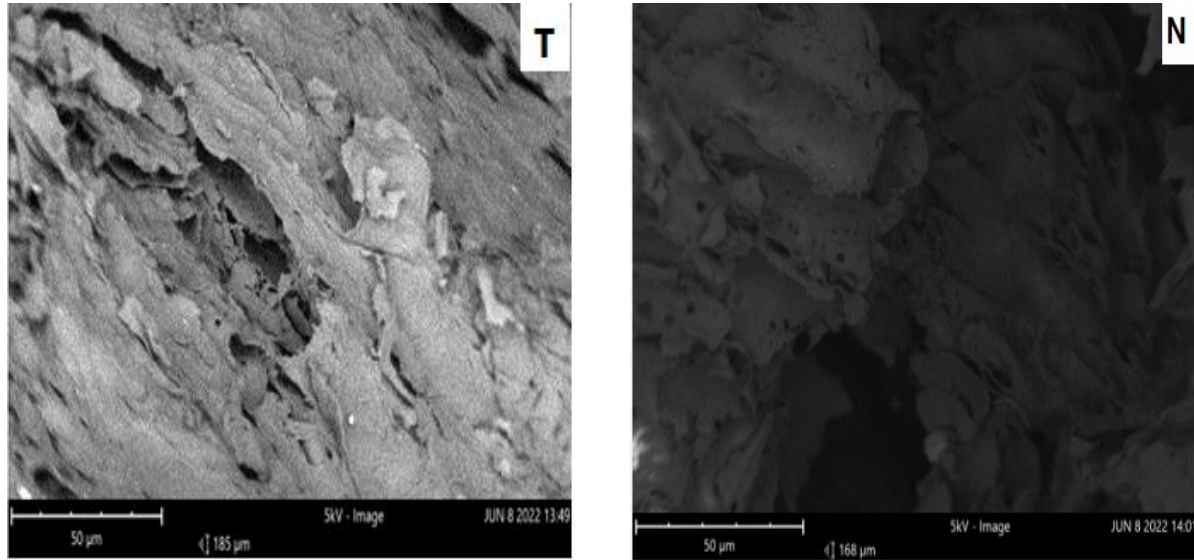
بعد الحساب قدرت نسبة فقدان الكتلة الحيوية بـ 21.16 %، وهذا يعني أن قشور الفول السوداني بعد معالجتها بمحلول هيدروكسيد الصوديوم فقدت بعض المواد من مكوناتها أو جزء منها، ويلاحظ هذا من خلال اللون البني لمحلول المعالجة، وبما أن المكونات الرئيسية لقشور الفول السوداني هي السيليلوز، الهيميسيليلوز، اللجنين وبعض المعادن فإن المعالجة القلوية بـ NaOH تسمح بإزالة المواد المعدنية القابلة للاستخراج والهيميسيليلوز وكذا إذابة جزء كبير من اللجنين [30].



الصورة II-2-2: توضح اللون البني لمحلول المعالجة.

3-2-II البنية السطحية :

لمعرفة البنية السطحية للمادتين الطبيعية والمعالجة استعملنا المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) الذي ينتج صورة مجهرية للعينه. يوضع شريط كربون لاصق ذو وجهين على حامل العينات ثم توضع العينات على الحامل وتزال الكمية الزائدة، تغطي العينه بمادة خاصة وتوضع داخل الجهاز للفحص، نوع الجهاز (Quanta 250 FEI)، نتائج التحليل موضحة في الشكل التالي:

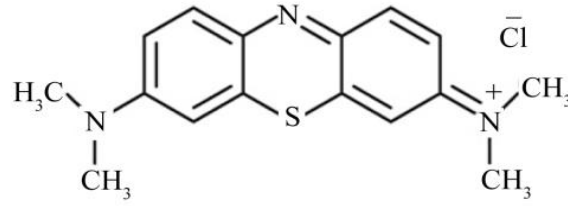


الصورة 3-2-II: صور (SEM) للمادة المازة الطبيعية (N) والمعالجة كيميائياً (T).

من خلال صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) الموضحة في الشكل (3-2-II) نلاحظ أن سطح المادتين يحوي مجموعة من المسامات، حيث كانت أكثر وضوحاً في المادة المازة المعالجة كيميائياً بـ NaOH، ويعود هذا إلى تأثير محلول هيدروكسيد الصوديوم الذي حسن من الهيكل المسامي للسطح وبالتالي إعطاء مسامية أكثر ومنه مساحة سطحية أكبر [31]، ويكون لمحلول NaOH تأثير على المسامية من خلال إزالة بعض المواد والشوائب التي أثبتت بنسبة فقدان الكتلة الحيوية [32]، هذه المسامات ممكن أن تكون مواقع مناسبة للإمتزاز.

3-II التطبيق في امتزاز صبغة أزرق الميثيلين :

بعد تحضير المادة المازة الطبيعية والمعالجة كيميائياً نقوم بدراسة امتزاز المادتين لصبغة أزرق الميثيلين في محلول مائي، ليكون هذا المحلول بمثابة ماء ملوث بالصبغة. وصبغة أزرق الميثيلين (Methylene blue (MB) or basic blue-9) هي صبغة كاتيونية أحادية التكافؤ صيغتها الكيميائية (C₁₆H₁₈N₃SCl) كما هي موضحة في الشكل (3-II)، كتلتها المولية (319.85 g/mol) ودرجة ذوبانها في الماء (35.5 g/L) [33:34].



الشكل II-3: الصيغة الكيميائية لصبغة أزرق الميثيلين (MB) [33].

II-3-1 تحضير المحلول المائي للصبغة :

نحضر المحلول المائي الأساسي لصبغة أزرق الميثيلين عن طريق إذابة (1g) من الصبغة في لتر من الماء المقطر للحصول على محلول رئيسي بتركيز (1000 mg/L)، من خلال هذا المحلول نحضر المحاليل الأخرى المخففة والمستعملة في الدراسة. الدليل الهيدروجيني (pH) للمحاليل نضبطه عن طريق إضافة حمض الهيدروكلوريك (HCl) أو هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) المركزين.

II-3-2 تجارب الامتزاز :

نجري عمليات الإمتزاز في مجموعة اربينة ماير تحتوي كل منها على (100mL) من محلول الصبغة مع (0.5g) من المادة المازة الطبيعية أو المادة المازة المعالجة كيميائياً. توضع المحاليل المعنية في جهاز الرج المغناطيسي متعدد المناصب وترج بسرعة (300 rpm)، العوامل المؤثرة على عملية الإمتزاز المدروسة هي:

II-3-2-1 تأثير الدليل الهيدروجيني pH:

لدراسة تأثير الدليل الهيدروجيني لمحلول صبغة أزرق الميثيلين على عملية الإمتزاز بواسطة المادة المازة الطبيعية والمعالجة نحضر 6 محاليل مائية للصبغة بتركيز (100mg/L) لكل محلول مع اختلاف في قيمة الدليل الهيدروجيني pH، حيث نضبط pH المحلول بواسطة محلولي HCl و NaOH المركزين، قيم pH المدروسة هي 2، 4، 6، 8، 10، 12. تجرى عملية الامتزاز في درجة حرارة ثابتة (25°C) مع الرج لمدة ساعة.

II-3-2-2 تأثير زمن التلامس:

الهدف من تأثير زمن التلامس هو الوصول لزمن التوازن، لهذا الغرض نحضر مجموعة من المحاليل المائية للصبغة موحدة التركيز (100mg/L)، ندرس امتزاز المادة الطبيعية والمعالجة للصبغة عند أزمنة تتراوح من 5 إلى 90 دقيقة في درجة حرارة ثابتة (25°C) مع الرج.

II-3-2-3 تأثير التركيز الأولي للصبغة:

لدراسة تأثير التركيز الأولي للصبغة على عملية الإمتزاز للمادتين الطبيعية والمعالجة نحضر مجموعة محاليل مختلفة للتركيز للصبغة، التراكيز المحضرة هي 30، 60، 100، 150، 200، 250، 300 و 350 mg/L، تجرى عملية امتزاز لكل محلول بواسطة المادة المازة الطبيعية والمعالجة بحيث يكون زمن الرج هو زمن التوازن تحت درجة حرارة ثابتة (25°C).

II-3-2-4 تأثير درجة الحرارة:

لمعرفة تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز نحضر ثلاثة محاليل لصبغة أزرق الميثيلين بتركيز 100mg/L لكل محلول وندرس امتزاز كل محلول بواسطة المادة المعالجة عن درجة حرارة مختلفة (25°C, 35°C, 45°C)، زمن الرج هو زمن التوازن.

II-3-3 حساب كمية الامتزاز :

بعد كل عملية امتزاز نحسب تركيز الصبغة في المحلول وهذا لمعرفة الكمية الممتزة (q_e)، لهذا الغرض تؤخذ عينة من كل محلول بعد نهاية الامتزاز مباشرة وتوضع في جهاز الطرد المركزي لفصل المادة المازة عن المحلول، ومن ثم اخذ عينة من المحلول وتمدد لتقاس امتصاصيتها في جهاز المطيافية فوق البنفسجية ((SHIMADZU 1800) UV-Visible spectrophotometer) عند طول موجي (668 nm)، وبالاعتماد على المنحنى العياري لأزرق الميثيلين الموضح في الشكل (II-4-2) نحسب تركيز الصبغة في المحاليل ثم نحسب الكمية الممتزة عند التوازن بالعلاقة التالية:

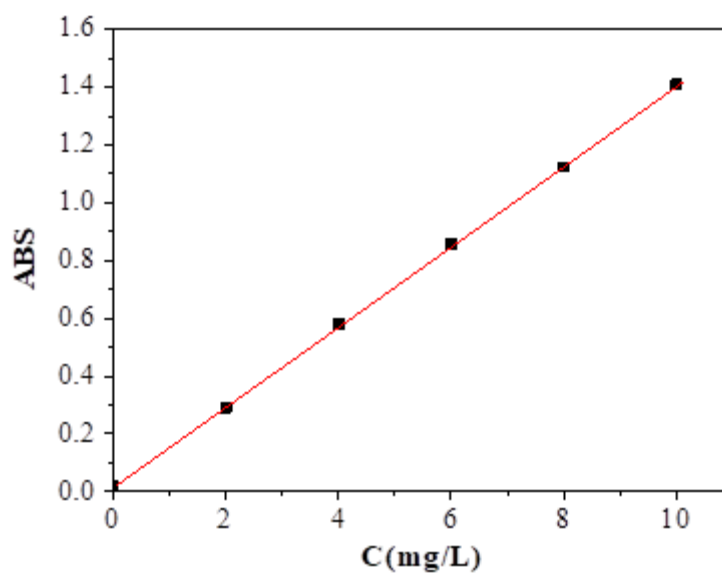
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V$$

C_0 : التركيز الأولي للصبغة في المحلول (mg/L).

C_e : تركيز الصبغة في المحلول بعد نهاية الامتزاز (mg/L).

V : حجم المحلول (L).

m : كمية المادة المازة (g).



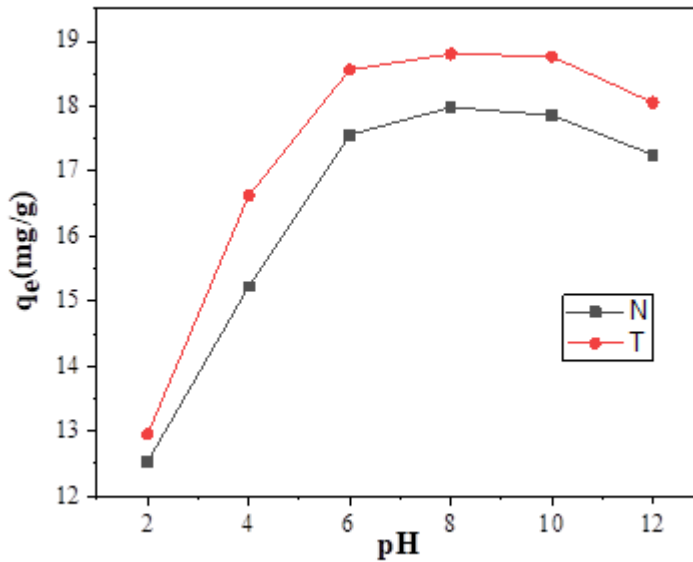
الشكل II-2-4: المنحنى العياري لصبغة أزرق الميثيلين (MB).

الفصل الثالث III: نتائج الامتزاز ومناقشتها

1-III العوامل المؤثرة على الامتزاز :

1-1-III تأثير الدليل الهيدروجيني pH :

نتائج تأثير الدليل الهيدروجيني للمحلول pH على كمية امتزاز صبغة أزرق الميثيلين بالنسبة للمادتين المازتين الطبيعية والمعالجة موضحة في الشكل التالي:

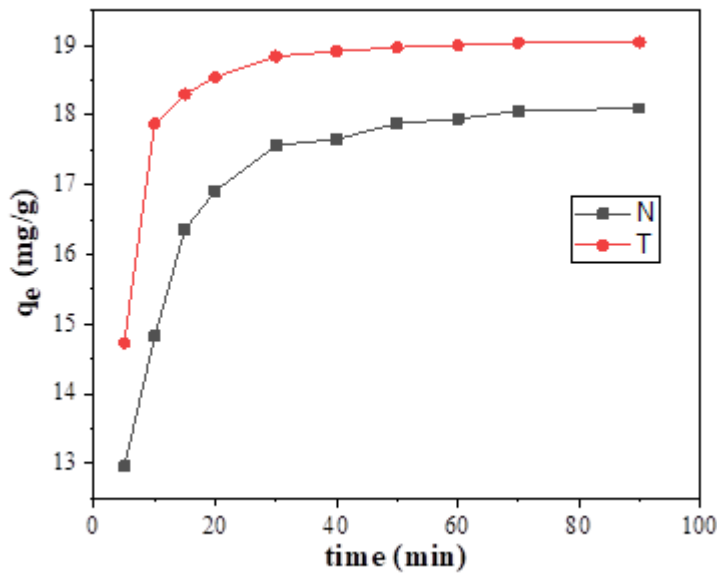


الشكل 1-1-III: تأثير الـ pH على امتزاز صبغة (MB) بالنسبة للمادة المازة الطبيعية (N) والمعالجة (T) ($C_0=100\text{mg/L}$, $m=0.5\text{g}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=1\text{h}$)

من خلال الشكل (1-1-III) نلاحظ أن كمية امتزاز الصبغة تزداد مع زيادة قيم الـ pH في المجال من 2 إلى 8 بالنسبة للمادتين، ثم تنخفض ابتداءً من $\text{pH}=10$ ، وعليه الـ pH المناسب لأحسن كمية امتزاز بين 6 و10، في حين تكون كمية الامتزاز منخفضة كلما زاد درجة الحموضة، مع العلم أن pH محلول صبغة أزرق الميثيلين عندما حضر وجد دليله الهيدروجيني 6.87، أي أنه مناسب لكمية امتزاز جيدة حتى بدون تعديله. انخفاض كمية الامتزاز في المجال الحمضي قد يعود إلى وجود أيونات H^+ الزائدة والتي تتنافس مع المجموعات الكاتيونية للصبغة على مواقع الامتزاز النشطة [35•36•37].

2-1-III تأثير وقت الامتزاز (زمن التلامس) :

تأثير زمن التلامس على كمية امتزاز صبغة أزرق الميثيلين بالنسبة للمادتين المازتين الطبيعية والمعالجة موضحة في الشكل التالي:

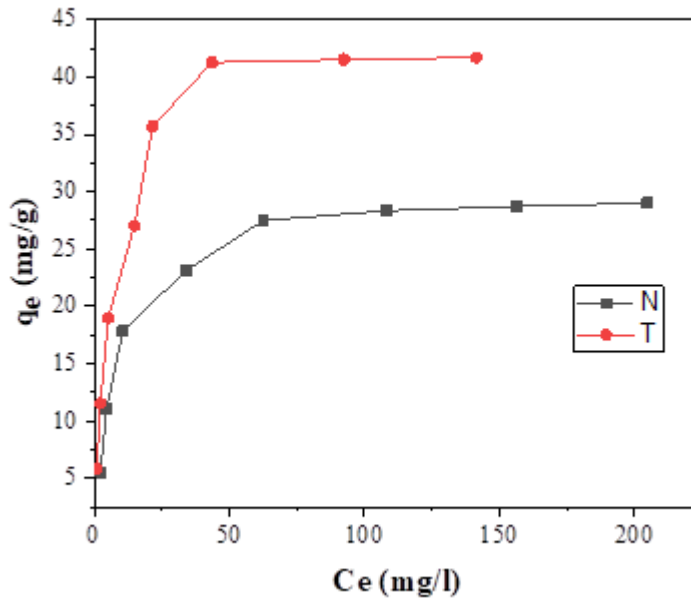


الشكل III-1-2: تأثير زمن التلامس على امتزاز صبغة (MB) بالنسبة للمادة المازة الطبيعية (N) والمعالجة (T) ($C_0=100\text{mg/L}$, $m=0.5\text{g}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.87$).

من خلال الشكل (III-1-2) نلاحظ أن كمية امتزاز الصبغة تتزايد مع زيادة زمن التلامس وتصل إلى أعلى قيمة عند زمن قدره 90 دقيقة بالنسبة لكلا المادتين، عند هذا الزمن وجدت كمية الامتزاز (18.09mg/g) بالنسبة للمادة المازة الطبيعية و (19.05mg/g) بالنسبة للمادة المعالجة كيميائياً بهيدروكسيد الصوديوم. في البداية كان معدل الامتزاز سريعاً ثم بدأ ينخفض تدريجياً حتى الوصول إلى زمن التوازن، حيث نلاحظ تغير طفيف جداً في كمية الامتزاز بين زمن 70 و 90 دقيقة، لتكون 90 دقيقة كافية للوصول إلى أعلى كمية امتزاز. الفترة الأولى من عملية الامتزاز تعتبر سريعة وسببها تراكم الصبغة على سطح المادة المازة^[38]. نستنتج من هذه النتائج أن زمن التوازن هو 90 دقيقة.

III-1-3 تأثير التركيز الأولي :

نتائج تأثير التركيز الأولي لمحلول الصبغة على كمية الامتزاز بالنسبة للمادتين المازتين الطبيعية والمعالجة موضحة في الشكل التالي:



الشكل III-1-3: تأثير التركيز الأولي لمحلول صبغة (MB) على الامتزاز بالنسبة للمادة المازة الطبيعية (N) والمعالجة (T) ($C_0=30\text{mg/L} - 350\text{mg/L}$, $m=0.5\text{g}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.87$, $t=90\text{min}$)

الشكل (III-1-3) يبين تغير الكمية الممتزة (q_e) بدلالة تركيز الصبغة في المحلول عند التوازن والذي يسمى ايزوتارم الامتزاز، ونتج هذا عندما درسنا تأثير التركيز الأولي للصبغة وحساب تركيز الصبغة في المحلول بعد نهاية عملية الامتزاز (التوازن) لكل محلول، وحسب أصناف نماذج الامتزاز يتناسب هذا الايزوتارم مع الصنف L_2 وهو الأكثر شيوعاً. نلاحظ من خلال الشكل أن الكمية الممتزة تتزايد مع زيادة التركيز الأولي للصبغة حيث ارتفعت من 5.55mg/g إلى 29.018mg/g في حالة المادة المازة الطبيعية ومن 5.85mg/g إلى 41.7mg/g في حالة المادة المازة المعالجة كيميائياً وهذا عند تغير التركيز الأولي من 30mg/L إلى 350mg/L ، يفسر هذا بأن زيادة تركيز الصبغة تسبب زيادة القوة الدافعة لنقل الجزيئات من المحلول إلى سطح المادة المازة [39]، وعليه فالتركيز الأولي للصبغة له دور في قدرة الامتزاز، لكن مع زيادة التركيز أكثر تستقر كمية الامتزاز وتصبح نوعاً ما ثابتة وهذا يدل على تشبع سطح المادة المازة وهو ما نلاحظه بوضوح في الشكل (III-1-3) ابتداءً من تركيز 200mg/L بالنسبة للمادة الطبيعية و 250mg/L بالنسبة للمادة المعالجة كيميائياً.

III-1-4 تأثير درجة الحرارة :

بعد دراسة تأثير درجة حرارة المحلول على عملية امتزاز صبغة (MB) بواسطة المادة المعالجة كيميائياً حصلنا على النتائج الموضحة في الجدول التالي:

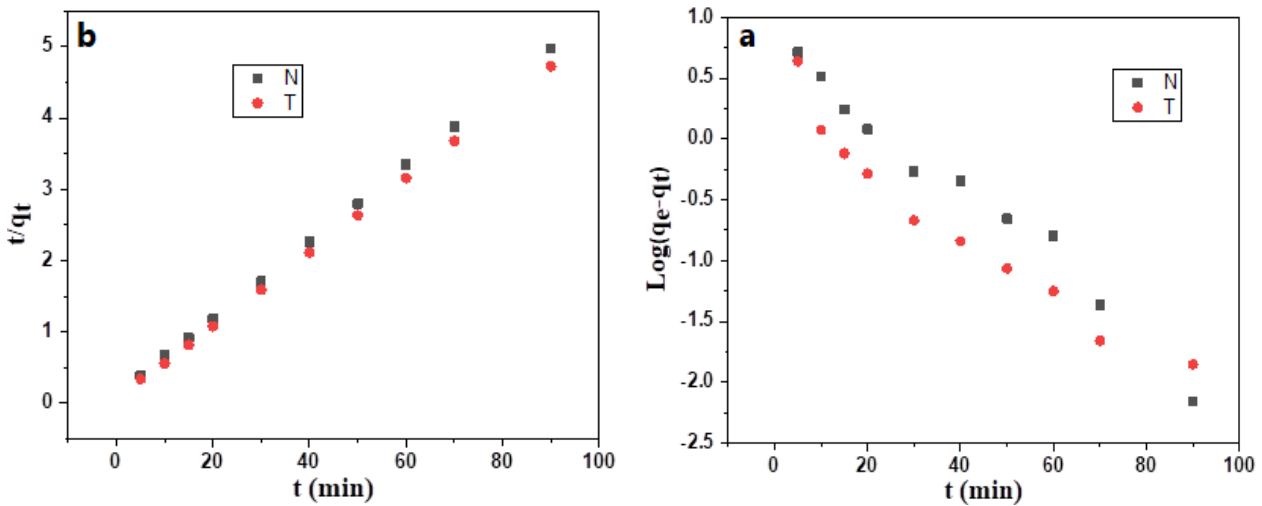
الجدول III-1-4: تأثير درجة الحرارة على كمية امتزاز صبغة (MB) بالنسبة للمادة المازة المعالجة كيميائيا ($C_0=100\text{mg/L}$, $m=0.5\text{g}$, $t=90\text{min}$, $\text{pH}=6.87$).

T(°C)	25	35	45
$q_e(\text{mg/g})$	18.974	19.272	19.578

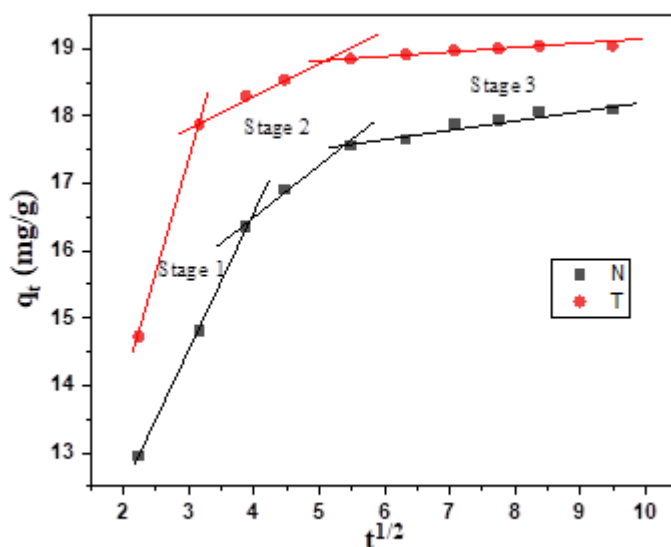
من خلال نتائج الجدول نلاحظ زيادة طفيفة في كمية الامتزاز عند ارتفاع درجة حرارة محلول الصبغة، حيث زادت الكمية الممتزة من 18.974mg/g إلى 19.578mg/g عند زيادة درجة الحرارة من 25°C إلى 45°C باستعمال المادة المازة المعالجة كيميائيا، وتعود هذه الزيادة مع زيادة درجة الحرارة إلى توفر مواقع أكثر نشاطا وتغطية سطحية عالية في درجات حرارة مرتفعة وتدل أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة (endothermic) [40].

III-2-2 دراسة حركية الامتزاز :

لدراسة حركية امتزاز صبغة (MB) على المادة المازة الطبيعية والمعالجة كيميائيا نطبق نموذج الرتبة الأولى، الرتبة الثانية والانتشار داخل الجسيمات. من خلال نتائج تأثير زمن التلامس والعلاقة الخطية لكل نموذج نرسم المنحنيات التي تمثل النماذج كما يلي:



الشكل III-2-1: نموذج الرتبة الأولى (a) والرتبة الثانية (b) لإمتزاز صبغة (MB) على المادة المازة الطبيعية (N) والمادة المازة المعالجة كيميائيا (T).



الشكل III-2-2: نموذج الإنتشار داخل الجسيمات لإمتزاز صبغة (MB) على المادة المازة الطبيعية (N) والمادة المازة المعالجة كيميائيا (T).

بعد رسم المنحنيات نحسب المقادير المطلوبة اعتمادا على قيم الميل والتقاطع مع المحور Y، إضافة إلى قيم معامل الارتباط R^2 لكل منحنى لتتحصل على النتائج الموضحة في الجدول التالي:

الجدول III-2: نتائج الدراسة الحركية لامتزاز صبغة (MB) على المادة المازة الطبيعية (N) والمادة المازة المعالجة كيميائيا (T).

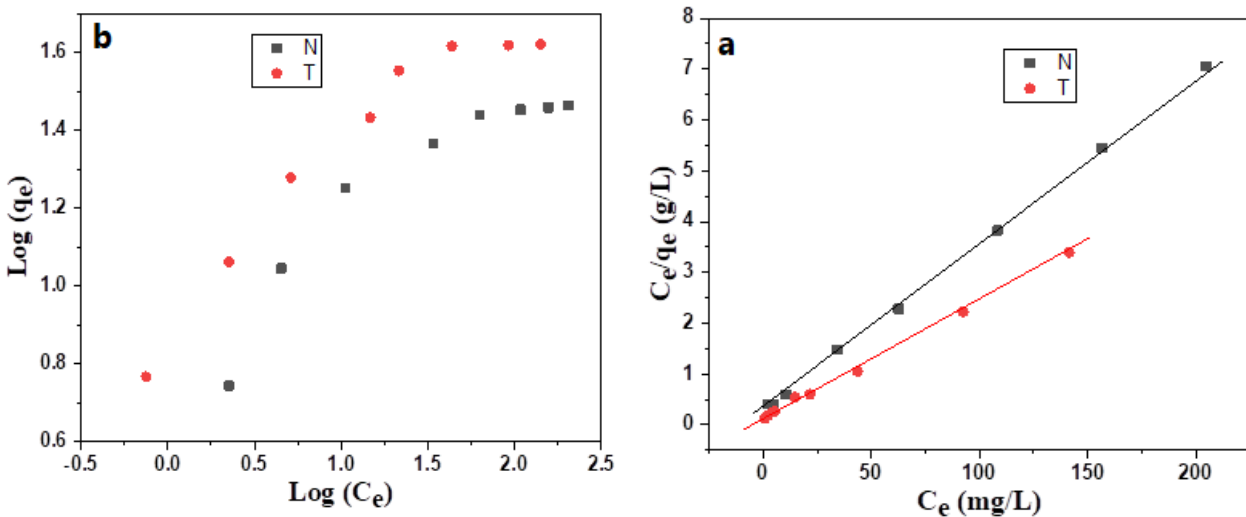
المقادير	N	T	النماذج
$q_{e,exp}$ (mg/g)	18.09	19.05	
$q_{e,cal}$ (mg/g)	6.33	2.27	الرتبة الأولى (pseudo-first-order)
k_1 (min^{-1})	0.071	0.062	
R^2	0.977	0.943	
$q_{e,cal}$ (mg/g)	18.58	19.30	
k_2 (g/mg.min)	0.026	0.055	الرتبة الثانية (pseudo-second-order)
R^2	0.999	0.999	
I	14.42	16.64	
k_{id} ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$)	0.536	0.411	الإنتشار داخل الجسيمات (Intraparticle diffusion)
R^2	0.913	0.970	

بالنظر إلى نتائج الجدول (III-2) نلاحظ أن قيمة معامل الارتباط (R^2) كانت قريبة جدا من الواحد بالنسبة لنموذج الرتبة الثانية في حالة المادتين عكس نموذج الرتبة الأولى، من جهة أخرى في نموذج الرتبة الثانية قيمة الكمية الممتزة المحسوبة ($q_{e,cal}$) قريبة من قيمة الكمية الممتزة العملية ($q_{e,exp}$) في كلتا المادتين، عكس نموذج الرتبة الأولى أين كانت قيمة الكمية الممتزة المحسوبة ($q_{e,cal}$) أقل بكثير من قيمة الكمية الممتزة العملية ($q_{e,exp}$)، وعليه هذه النتائج تشير إلى تطابق النموذج الحركي للرتبة الثانية مع امتزاز صبغة ازرق الميثيلين على المادة المازة الطبيعية والمعالجة كيميائيا.

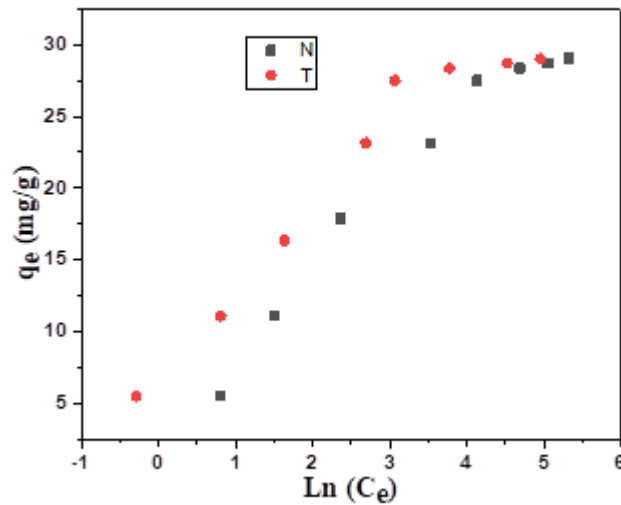
بالنسبة لنموذج الانتشار داخل الجسيمات ومن خلال الشكل (III-2-2) نلاحظ وجود ثلاث مراحل مختلفة في عملية الامتزاز بالنسبة للمادتين، المرحلة الأولى (Stage1) هي مرحلة الانتشار الخارجي السريع أو امتزاز السطح الخارجي، المرحلة الثانية (Stage2) هي مرحلة الامتزاز التدريجي التي يتحكم فيها الانتشار داخل الجسيمات، المرحلة الثالثة (Stage3) هي مرحلة التوازن حيث بدأ الانتشار داخل الجسيمات في التباطؤ بسبب التركيزات المنخفضة للصبغة في المحلول [38].

III-3 دراسة ايزوتارم الامتزاز :

لدراسة ايزوتارم امتزاز صبغة (MB) على المادة المازة الطبيعية والمعالجة كيميائيا نطبق نموذج لانجمير، فرندليش وتيمكن. من خلال العلاقة الخطية لكل نموذج نرسم منحنيات ايزوتارم كما يلي:



الشكل III-3-1: نموذج لانجمير (a) وفرندليش (b) لامتزاز صبغة (MB) على المادة المازة الطبيعية (N) والمادة المازة المعالجة كيميائيا (T).



الشكل III-2-3: نموذج تيمكن لامتزاز صبغة (MB) على المادة المازة الطبيعية (N) والمادة المازة المعالجة كيميائيا (T).

بعد رسم المنحنيات نحسب المقادير المطلوبة اعتمادا على قيم الميل والتقاطع مع المحور Y، إضافة إلى قيم معامل الارتباط R^2 لكل منحنى لتتحصل على النتائج الموضحة في الجدول التالي:

الجدول III-3: نتائج دراسة ايزوتارم امتزاز صبغة (MB) على المادة المازة الطبيعية (N) والمادة المازة المعالجة كيميائيا (T).

T	N	المقدار	الايزوتارم
43.85	30.30	q_m (mg/g)	لانغمير
0.171	0.118	K_L (L/mg)	Langmuir
0.998	0.999	R^2	
8.588	6.142	K_F (mg/g(L/mg) ^{1/n})	فرنديش
2.644	3.042	N	Freundlich
0.913	0.867	R^2	
4.819	5.226	B	تيمكن
5.785	1.955	A	Temkin
0.929	0.959	R^2	

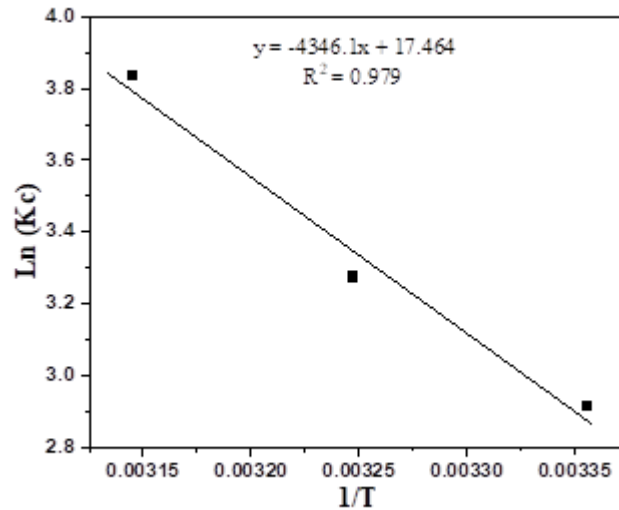
بناء على النتائج الموضحة في الجدول ومن خلال قيم معامل الارتباط (R^2) لكل نموذج نلاحظ أن ايزوتارم لانغمير يبدي توافقا كبيرا ($R^2 > 0.99$) مقارنة بالنماذج الأخرى، السعة العظمى للامتزاز (q_m)

حسب نموذج لانغمير كانت 30.30mg/g بالنسبة للمادة المازة الطبيعية و 43.85mg/g بالنسبة للمادة المازة المعالجة كيميائياً بـ NaOH ، من خلال هذه النتائج نستنتج أن للمعالجة الكيميائية دور كبير في زيادة كفاءة الامتزاز.

III-4 الدراسة الترموديناميكية :

بالرجوع إلى نتائج تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة أزرق الميثيلين بواسطة المادة المعالجة كيميائياً نرسم منحنى تغير $\ln(K_c)$ بدلالة $1/T$ والموضح في الشكل (III-4) حيث قيمة ثابت التوازن K_c تحسب بالعلاقة التالية:

$$K_c = C_{Ae}/C_e$$



الشكل III-4: منحنى تغير $\ln(K_c)$ بدلالة $1/T$ بالنسبة لإمتزاز صبغة (MB) بواسطة المادة المازة المعالجة كيميائياً.

نحسب الأنتالبي (ΔH°)، الأنتروبي (ΔS°) والطاقة الحرة (ΔG°) من خلال قيمة الميل والتقاطع مع المحور Y واستناداً إلى العلاقات الترموديناميكية المولية حيث يوضح الجدول (III-4) هذه النتائج.

$$\ln K_c = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{RT} \right)$$

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

الجدول III-4: نتائج الدراسة الترموديناميكية لامتزاز صبغة (MB) بواسطة المادة المازة المعالجة كيميائياً.

ΔH° (Kj/mol)	ΔS° (j/mol.K)	ΔG° (Kj/mol)		
		25°C	35°C	45°C
36.13	145.19	-7.15	-8.61	-10.06

تشير القيم السالبة للطاقة الحرة (ΔG°) مهما كانت درجة الحرارة إلى أن عملية الامتزاز ممكنة وعفوية (feasible and spontaneous)، أما قيمها المحصورة بين (-7.15Kj/mol) و(-10.06Kj/mol) تدل على أن الامتزاز فيزيائي، لأنه بشكل عام قيم ΔG° في الامتزاز الفيزيائي تتراوح بين (0) و (-20Kj/mol) بينما في الامتزاز الكيميائي تتراوح بين (-80Kj/mol) و(-400Kj/mol)^[41]. القيمة الموجبة للأنتالبي (ΔH°) تشير إلى أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة (endothermic)^[42].

خاتمة

خاتمة

في هذه الدراسة تم تحضير مادة مازة (طبيعية ومعالجة كيميائياً) من قشور الفول السوداني واستخدامها لإزالة صبغة ازرق الميثيلين في المحاليل المائية، أثبتت النتائج أن المادة المازة المحضرة تمتلك قدرة عالية على الامتزاز، مما يجعلها خياراً بيئياً واقتصادياً مجدياً لمعالجة مياه الصرف الصناعي، إن الاستفادة من المخلفات الزراعية مثل قشور الفول السوداني لتحضير مواد مازة يمكن أن يساهم في تقليل التلوث البيئي وتحسين كفاءة عمليات تنقية المياه.

قبل دراسة امكانية القضاء على اللون، تم تشخيص المادة المازة الطبيعية والمعالجة كيميائياً بـ NaOH بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IR) وحساب فقدان الكتلة الحيوية للمادة المازة المعالجة كيميائياً وكذا معرفة البنية السطحية للمادتين بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، حيث بينت النتائج توفر المادتين على وظائف سطحية ومسامات يمكن أن تكون مواقع مناسبة في عملية الامتزاز.

لدراسة امتزاز صبغة ازرق الميثيلين على المادتين المازتين درسنا تأثير عدة عوامل متمثلة في درجة الحموضة (pH)، زمن التلامس، التركيز الأولي للصبغة ودرجة الحرارة، كما اجريت دراسة حركية الامتزاز والايزوتارم والدراسة الترموديناميكية بتطبيق عدة نماذج، حيث اظهرت نتائج هذه الدراسة ما يلي:

- الـ pH المناسب لأحسن كمية امتزاز بين 6 و 10، علماً بأن الدليل الهيدروجيني لمحلول صبغة ازرق الميثيلين (pH = 6.87) وبالتالي مناسب لامتزاز جيد.
- يمكننا ان نلاحظ من نتائج تأثير زمن التلامس أنه يتكون من مرحلتين مختلفتين، المرحلة الأولى كانت سريعة وذلك بسبب تراكم الصبغة على سطح المادة المازة، بينما المرحلة الثانية كانت مستقرة، وزمن التلامس الذي يحقق التوازن هو 90 دقيقة.
- أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من تأثير التركيز الأولي أن الكمية الممتزة تتزايد مع زيادة التركيز الأولي للصبغة، والتركيز الأولي الذي يحقق التشبع بالنسبة للمادة المازة الطبيعية ابتداء من تركيز 200 mg/L والنسبة للمادة المعالجة كيميائياً 250 mg/L.
- أظهرت نتائج الدراسة الحركية للامتزاز أن النموذج الحركي للرتبة الثانية هو الأنسب لوصف حركية الامتزاز للمادة المازة الطبيعية والمعالجة كيميائياً، وفي هذا النموذج يكون معامل الارتباط (R^2) قريب جداً من الواحد.
- أظهرت نتائج نمذجة ايزوتارم الامتزاز ان نموذج لانجمير هو أفضل نموذج لوصف ايزوتارم الامتزاز حيث يبدي توافقاً كبيراً ($R^2 > 0.99$) مقارنة بالنماذج الأخرى، ومن خلال هذا النموذج

كانت قيمة الامتزاز القصوى 30.30 mg/g بالنسبة للمادة المازة الطبيعية و 43.85 mg/g بالنسبة للمادة المازة المعالجة كيميائيا في درجة حرارة 25°C .

• بالنسبة للدراسة الترموديناميكية للمادة المعالجة كيميائيا بينت النتائج أن الامتزاز فيزيائي وماص للحرارة.

في الأخير أثبتت تجارب دراستنا كفاءة المادة المازة المحضرة انطلاقا من قشور الفول السوداني في إزالة أزرق الميثيلين من محلول مائي، كما نوصي بإجراء مزيد من الدراسات لتحسين خصائص المادة المازة وتطبيقها على نطاق أوسع في معالجة أنواع مختلفة من الملوثات.

قائمة المصادر والمراجع

المراجع باللغة العربية:

[1] - غنيمي. "التصدي لمخاطر تلوث المياه في التشريع الجزائري". المجلة الجزائرية للحقوق والعلوم السياسية 7.2 (2022): 163-179.

[2] - أزرق الميثيلين (الميثيلين الأزرق) | Methylene Blue C16H18ClN3S مصادر الكيمياء (chemistrysources.com).

[11] - حمادة، إيملي، و إيملي. "تلوث المياه بين المسببات والمخاطر". مجلة البحوث البيئية والطاقة 5.7 (2016): 1-5.

[12] - الجواد محمد علي، جمعه عبد. "المواد النانومترية المتقدمة لمعالجة المياه: أبعاد بيئية". المجلة العربية للأبحاث العلمية 13 (2023): 2. 2023.

[13] - سراوي ميروك. استخدام الطين المحلي من منطقة تقرت في تنقية مياه الصرف الصحي. أداء التنقية والظروف المثلى. رسالة دكتوراه. جامعة قاصدي مرباح ورقلة.

[15] - د. محمد مجدي واصل كتاب أسس كيمياء السطوح.

[16] - كمرشو عباس. إستعمال كربون نشط محضر من مشتقات نخيل التمر (نواة ثمرة دقلة نور) في معالجة المياه المستعملة الحضرية. دراسة مقارنة. رسالة دكتوراه. جامعة قاصدي مرباح ورقلة.

[17] - زغود العيد. المساهمة في تثمين ألياف النخيل-التطبيق في إزالة بعض الملوثات من وسط مائي. رسالة دكتوراه.

[18] - الحلاوي اوس نزار، تأثير تركيب المواد البوليميرية على فعالية الكربون المنشط، مجلة تكريت للعلوم الصرفة المجلد 16 العدد3، ص 136-140، (2011).

[19] - رمضان، عمر موسى غزال، رغيد يوسف علي، ميادة محمود، تحضير كاربون منشط من قشور جوز الهند والمواد المضافة (النايلون6.6) بواسطة الكربنة الانصهارية الجافة في الوسط القاعدي، المجلة القطرية للكيمياء المجلد 20، ص 457-463، (2005).

المراجع باللغة الأجنبية:

[3] - Dąbrowski, A. "Adsorption—from theory to practice." Advances in colloid and interface science 93.1-3 (2001): 135-224.

- [4] - Kordbacheh, Faegheh, and Golnaz Heidari. "Water pollutants and approaches for their removal." *Materials Chemistry Horizons* 2.2 (2023): 139-153.
- [5] - Garg, D., Kumar, S., Sharma, K., & Majumder, C. B. (2019). Application of waste peanut shells to form activated carbon and its utilization for the removal of Acid Yellow 36 from wastewater. *Groundwater for Sustainable Development*, 8, 512-519.
- [6] - Giuffrè, Angelo Maria, et al. "Seed oil from ten Algerian peanut landraces for edible use and biodiesel production." *Journal of Oleo Science* 65.1 (2016): 9-20.
- [7] - Perea-Moreno, Miguel-Angel, et al. "Peanut shell for energy: properties and its potential to respect the environment." *Sustainability* 10.9 (2018): 3254.
- [8] - Çiftçi, S., and G. Ü. L. E. N. Suna. "Functional components of peanuts (*Arachis Hypogaea* L.) and health benefits: A review." *Future foods* 5 (2022): 100140.
- [9] - Zaaba, Nor Fasihah, and Hanafi Ismail. "A review on peanut shell powder reinforced polymer composites." *Polymer-Plastics Technology and Materials* 58.4 (2019): 349-365.
- [10] - Mandala, Radhika, et al. "From Waste to Strength: Unveiling the Mechanical Properties of Peanut-Shell-Based Polymer Composites." *Journal of Composites Science* 7.8 (2023): 307.
- [14] - Kordbacheh, Faegheh, and Golnaz Heidari. "Water pollutants and approaches for their removal." *Materials Chemistry Horizons* 2.2 (2023): 139-153.
- [20] - Putra, Agil Harnowo, et al. "Adsorption Capacity of Activated Carbon of Peanut Shells on Fe Removal." *Nusantara Science and Technology Proceedings* (2018): 450-357.

- [21] - Wu, Huifang, et al. "Synthesis of activated carbon from peanut shell as dye adsorbents for wastewater treatment." *Adsorption Science & Technology* 37.1-2 (2019): 34-48.
- [22] - Application of Peanut shell as a low-cost adsorbent for the removal of anionic dye from aqueous solutions, Boumchita S., Lahrichi A., Benjelloun Y., Lairini S., Nenov V., Zerrouq F., *J. Mater. Environ. Sci.* 8 (7) (2017) 2353-2364.
- [23]- Application of waste peanut shells to form activated carbon and its utilization for the removal of Acid Yellow 36 from wastewater
<https://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?partnerID=10&rel=3.0.0&view=basic&eid=2-s2.0-85061549834&md5=c4b3fa76b183f041ef70ac98a5ab0410>
Groundwater for Sustainable Development, Volume 8, April 2019 Garg, D., ..., Majumder, C.B.
- [24]- Characterization of peanut shell as a methyl violet adsorbent Andang Suhindi, Novus Kanani, Rudy Hartono 2nd International Conference on Smart Agriculture, Food and Environment (ICSAFE 2021), 91-98, 2022.
- [25] - Afroze, S., Sen, T. K., & Ang, H. M. Adsorption removal of zinc (II) from aqueous phase by raw and base modified Eucalyptus sheathiana bark: Kinetics, mechanism and equilibrium study. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 336-352. (2016).
- [26] - Ngah, W. W., & Hanafiah, M. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource technology*, 99(10), 3935-3948. (2008).
- [27] - Uddin, M. T., Rahman, M. A., Rukanuzzaman, M., & Islam, M. A. A potential low-cost adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solutions. *Applied Water Science*, 7(6), 2831-2842. (2017).

- [28] - Zhang, W., Yan, H., Li, H., Jiang, Z., Dong, L., Kan, X., ... & Cheng, R. Removal of dyes from aqueous solutions by straw-based adsorbents: batch and column studies. *Chemical Engineering Journal*, 168(3), 1120-1127. (2011).
- [29] - Belala, Z., Jeguirim, M., Belhachemi, M., Addoun, F., & Trouvé, G. Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination*, 271(1-3), 80-87. (2011).
- [30] - Djilali, Y., Elandaloussi, E. H., Aziz, A., & De Ménorval, L. C. Alkaline treatment of timber sawdust: A straightforward route toward effective low-cost adsorbent for the enhanced removal of basic dyes from aqueous solutions. *Journal of Saudi Chemical Society*, 20, S241-S249. (2016).
- [31] - Calero, M., Pérez, A., Blázquez, G., Ronda, A., & Martín-Lara, M. A. Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead. *Ecological engineering*, 58, 344-354. (2013).
- [32] - Ling Pua, F., Sajab, M. S., Chia, C. H., Zakaria, S., Rahman, I. A., & Salit, M. S. Alkaline-treated cocoa pod husk as adsorbent for removing methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 460-465. (2013).
- [33] - Elmorsi, T. M. Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of methylene blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent. *Journal of Environmental Protection*, 2(06), 817. (2011).
- [34] - Miculescu, A., & Wiklund, L. Methylene blue, an old drug with new indications. *J Rom Anest Terap Int*, 17(1), 35-41. (2010).
- [35] Etim, U. J., Umoren, S. A., & Eduok, U. M. Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution. *Journal of Saudi Chemical Society*, 20, S67-S76. (2016).

- [36] El-Sayed, G. O. Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber. *Desalination*, 272(1-3), 225-232. (2011).
- [37] Al-Anber, Z. A., Al-Anber, M. A., Matouq, M., Al-Ayed, O., & Omari, N. M. Defatted Jojoba for the removal of methylene blue from aqueous solution: Thermodynamic and kinetic studies. *Desalination*, 276(1-3), 169-174. (2011)
- [38] Gouamid, M., Ouahrani, M. R., & Bensaci, M. B. Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using date palm leaves. *Energy procedia*, 36, 898-907. (2013).
- [39] Özsin, G., Kılıç, M., Apaydın-Varol, E., & Pütün, A. E. Chemically activated carbon production from agricultural waste of chickpea and its application for heavy metal adsorption: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Applied Water Science*, 9(3), 56. (2019).
- [40] Amin, M. T., Alazba, A. A., & Shafiq, M. Comparative study for adsorption of methylene blue dye on biochar derived from orange peel and banana biomass in aqueous solutions. *Environmental monitoring and assessment*, 191(12), 735. (2019).
- [41] AlOthman, Z. A., Habila, M. A., Ali, R., Ghafar, A. A., & Hassouna, M. S. E. D. Valorization of two waste streams into activated carbon and studying its adsorption kinetics, equilibrium isotherms and thermodynamics for methylene blue removal. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(6), 1148-1158. (2014).
- [42] Chebli, D., Bouguettoucha, A., Mekhalef, T., Nacef, S., & Amrane, A. Valorization of an agricultural waste, *Stipa tenassicima* fibers, by biosorption of an anionic azo dye, Congo red. *Desalination and Water Treatment*, 54(1), 245-254. (2015).

الملاحق

جدول 1: نتائج تأثير الدليل الهيدروجيني pH.

pH		2	4	6	8	10	12
C _e (mg/L)	N	37.36	23.88	12.21	10.09	10.69	13.73
	T	35.24	16.88	7.21	5.98	6.17	9.73
q _e (mg/g)	N	12.528	15.224	17.558	17.982	17.862	17.254
	T	12.952	16.624	18.558	18.804	18.766	18.054

جدول 2: نتائج تأثير زمن التلامس.

T (min)		5	10	15	20	30	40	50	60	70	90
C _e (mg/L)	N	35.24	25.88	18.21	15.46	12.17	11.73	10.58	10.27	9.69	9.51
	T	26.35	10.61	8.49	7.28	5.77	5.42	5.13	4.98	4.81	4.77
q _e (mg/g)	N	12.95	14.82	16.35	16.90	17.56	17.65	17.88	17.94	18.06	18.09
	T	14.73	17.87	18.30	18.54	18.84	18.91	18.97	19.00	19.03	19.04

جدول 3: نتائج تأثير التركيز الأولي للصبغة.

C ₀ (mg/L)		30	60	100	150	200	250	300	350
C _e (mg/L)	N	2.25	4.51	10.58	34.19	62.57	108.31	156.44	204.91
	T	0.75	2.25	5.13	14.75	21.55	43.56	92.39	141.5
q _e (mg/g)	N	5.55	11.098	17.884	23.162	27.486	28.338	28.712	29.018
	T	5.85	11.55	18.974	27.05	35.69	41.288	41.522	41.7

جدول 4: قيم المنحنى العياري لصبغة أزرق الميثيلين (MB).

C (mg/L)	0	2	4	6	8	10
Abs	0.02	0.298	0.581	0.858	1.125	1.41

الملخص

ملخص:

تعتبر عملية الامتزاز بالامتزازات الصلبة إحدى التقنيات الممكنة لمعالجة المياه الملوثة بالأصبغ، وتعتبر أيضا من أهم الطرق الفعالة لإزالة الملوثات العضوية وغير العضوية من المياه الملوثة. تتضمن هذه الدراسة تحضير مادة مازة من قشور الفول السوداني لأجل تطبيقها في إزالة صبغة أزرق الميثيلين من المياه الملوثة، خاصة وأن هذه المخلفات مواد متاحة ومتجددة إضافة إلى قلة تكلفتها. ولتحسين كفاءة المادة المحضرة نقوم بمعالجتها كيميائيا. نقوم بتشخيص المادة المازة المحضرة بعدة تقنيات، كما ندرس الامتزاز وكذا العوامل المؤثرة للتوصل إلى دراسة ايزوتارم الامتزاز والدراسة الحركية والترموديناميكية، لنخلص في الأخير إلى أن هذه المادة فعالة في امتزاز صبغة أزرق الميثيلين بكمية امتزاز قدرها 30.30mg/g و 43.85mg/g عند استعمالها في حالتها الطبيعية و المعالجة على التوالي.

الكلمات المفتاحية: تلوث المياه، الامتزاز، مخلفات الفول السوداني، أزرق الميثيلين.

Abstract:

The adsorption process with solid adsorbents is considered one of the possible techniques for treating water contaminated with dyes, and it is considered one of the most effective methods for removing organic and inorganic pollutants from polluted water. This study includes the preparation of an adsorbent material from peanut shells for application in removing methylene blue dye from polluted water, especially since these wastes are available and renewable materials in addition to their low cost. To improve the efficiency of the prepared material, we treat it chemically. We characterize the prepared adsorbent using several techniques, and we study the adsorption as well as the influencing factors to arrive at an adsorption isotherm study and a kinetic and thermodynamic study. Finally, we conclude that this material is effective in adsorption of methylene blue dye with an adsorption amount of 30.30mg/g and 43.85mg/g when used. In its natural and processed state respectively.

Keywords: Water pollution, adsorption, peanut shell waste, methylene blue.