



رقم الترتيب:

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

رقم التسلسل:

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الكيمياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة ماستر مهني

تخصص: كيمياء تحليلية

من إعداد الطلبة:

أسماء محلو

فرح شيخة بلقاسم

الموضوع

امتزاز الملوثات باستخدام الفحم الحيوي المنشط المشتق من نواة

الزيتون: دراسة ايزوترم وحركية وترموديناميكية

نوقشت علنا يوم: 28 / 05 / 2025

أمام لجنة المناقشة:

رئيسا
مناقشا
مؤطرا

أستاذ محاضر قسم - أ
أستاذ تعليم عالي
أستاذ تعليم عالي

سمية شيحي
عمار زبيدي
جمال عطية

السنة الدراسية: 2024/2025

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الشكر والتقدير

" قال صلى الله عليه وسلم من لم يشكر الناس لم يشكر الله عز وجل "

توفيقه لما وصلنا الى هنا ..

نتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى الأستاذ المشرف "عطية جمال" على جهوده الجبارة وصبره الطويل معنا وعلى توجيهاته والمعلومات القيمة التي ساهمت في إثراء موضوع دراستنا شافاه الله ورعاه.

كما نتقدم بشكرنا لأعضاء لجنة المناقشة الدكتور **شبحي سمية** رئيسا والدكتور **زبيدي عمار** مناقشا عل قبولهم مناقشة مذكرتنا المتواضعة .

كما لا يسعني إلا أن أخص بالشكر لمخبريات قسم الكيمياء ، ومهندس المخبر طليبة علي الذي كان لهما سندا تقنيا لا يستغنى عنهما خلال العمل المخبري، فلهما كل التقدير والاحترام. وكذلك لا ننسى بخالص الشكر الى من سخرت من وقتها لنا لإتمام هذا العمل المتواضع

الدكتورة "**حني مريم**" جزاكي الله كل خير .

إلى كل من ساهم من قريب أو بعيد في إنجاز هذا العمل...

شكراً لكم من القلب.

الإهداء

إلى العزيز الذي حملت اسمه فخراً، إلى من كَلَّه الله بالهيبية والوقار، إلى

من حصد الأشواك عن دربي وصرع لي الراحة بدلاً منها، إلى أبي .

إلى من علمتني الأخلاق قبل أن أعلمها، إلى الجسر الصاعد بي إلى الجنة، إلى اليد الخفية

التي أنزلت عن طريقي العقبات، ومن ظلت دعواتها تحمل اسمي ليلاً ونهاراً أمي، محبوبتي وملهمتي .

وإلى من وهبني الله نعمة وجودهم، إلى مصدر قوتي، وأرضي الصلبة، وجدار قلبي المتين إخواني (محمد، البشير، بوبكر

الصديق وبلال آخر العقود) وأخواتي (خديجة، نور الهدى وهاجرة)

ولا أنسى جنات البيوت أحفاد آل محلو كل واحد باسمه .

إلى من احتضنته التراب وروحته في جنات النعيم وفي قلبي نابض ترافقتي دعواته (أخي السعيد مرحمك الله ياغالي . .).

إلى شركة هذا الإنجاز "فرح" شكراً من القلب .

وإلى من إن ضاقت بي الدنيا وسعت بخطاهم، وإن سقطت، كانوا أول من رفعوني بكلامهم، إلى من

مرافقتي بالقلب قبل الدرب عيساوي إيمان، إتصام والى مؤسسات في وحدتي في المخبر

إكرام، مرهم، سامية، ماريما، شيماء، سعيدة، خولة، شهرزاد أصحابي الأحب

إلى كل من نرادني بعلمه بكلمة أو ترجمة أو بدعوة صادقة من القلب

ها هي الخطى التي كانت تتعثر أحياناً وقد وجدت مستقرها

في قمة الإنجاز، وبين طيات الطرق تنفست سلاماً وفرحاً وامتناناً .

الحمد لله .

أسماء محلو

الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم قال تعالى :

(يَرْفَعُ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ)

أهدي هذا النجاح إلى من أحمل اسمه بكل فخر إلى من حصد الأشواك

عن دربي ليمهد لي طريق العلم إلى من علمني العطاء بدون انتظار إلى سندي ونيح عطائي

إلى أبي الغالي ساسي جباري .

إلى من كان دعاؤها سر نجاحي ، إلى من حاكت سعادتي بخيوط منسوجة من قلبها . . إلى بسملة الحياة وسر

الوجود . . . إلى أغلى الحبايب أمي داهم لويزة .

إلى إخوتي الأحباء : سليم ، كريمة ، محمد ، بلقيس ، معمر ، هيبه

وإلى نريته حياتنا : ابن أختي بهاء وضياء ، وبنات أختي وهيبه لكم مني كل الامتنان والحب .

إلى صديقتي وشريكتي في هذه المذكرة أسماء محلوك مني كل الشكر والتقدير .

إلى أصدقائي الأعزاء : سامية ، ماريان ، إكرام ، مريم ، سعيدة ، شيما .

" أسماء الزمروق وبثينة بونروايد "

شكراً لوجودكم ودعمكم المستمر الذي كان له أثر كبير

في رحلتي . لكما كل الحب والتقدير ، فأتمم النور الذي أنار طريقتي .

فرح شيخة بلقاسم

ملخص :

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم فعالية الفحم الحيوي المنشط المحضر من نوى الزيتون في إزالة صبغة الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية، بالاعتماد على تحليل نماذج الايزوترام وحركية الامتزاز ، واستخدام منهجية تحليل الاستجابة السطحية (RSM) لتحسين ظروف التشغيل. أظهرت النتائج كفاءة عالية للمادة المازة، حيث بلغ أقصى مردود امتزاز 95% عند $pH = 10$ ودرجة حرارة $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ خلال 2.5 h أكدت نماذج Freundlich وحركية شبه الرتبة الثانية ملاءمتها لوصف سلوك الامتزاز، ما يشير إلى امتزاز متعدد الطبقات . توضح هذه النتائج أن الفحم الحيوي المنشط يفتح لنا المجال في معالجة المياه الملوثة مع إمكانية واعدة في التطبيقات البيئية المستدامة ويعتبر كمادة فعالة ومنخفضة التكلفة .

الكلمات المفتاحية : تلوث المياه ، نوى الزيتون، الفحم الحيوي المنشط ، صبغة أزرق المثلين، الامتزاز، نماذج الايزوترام .

Abstract

This study aimed to evaluate the effectiveness of activated biochar prepared from olive stones in removing methylene blue dye from aqueous solutions, based on isotherm and adsorption kinetics models, and using the response surface analysis (RSM) methodology to optimize the operating conditions. The results showed high efficiency of the adsorbent, with a maximum adsorption yield of 95% at $pH = 10$ and a temperature of 50°C within 2.5 h . Freundlich models and quasi-second-order kinetics confirmed their suitability to describe the adsorption behavior, indicating multilayer adsorption. These results demonstrate that activated biochar opens up a promising field in the treatment of contaminated water, with potential for sustainable environmental applications, and is considered an effective and low-cost material.

Key words: , Water pollution olive pits, activated biochar, methylene blue dye, adsorption, isotherm models.

قائمة الإختصارات والرموز:

الرمز	تسمية بالعربية
q_e	سعة الإمتزاز عند التوازن (mg/g)
q_{max}	سعة الإمتزاز العظمى (mg/g)
RSM	منهجية استجابة السطح
BBD	تصميم بوكس بانكن
XRD	حيود الأشعة السينية
ANOVA	تحليل التباين
Ce	تركيز المادة الممتزة عند الإتران
MB	صبغة أزرق الميثيلين
UV-Vis	قياس طيف الامتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية
λ_{max}	الطول الموجي
K_f	ثابت فروندليتش
K_t	ثابت تمكين
K_L	ثابت Langmir التجريبي
q_t	سعة الإمتصاص بوحدة (mg/g)
R	ثابت الغاز الميثالي
R²	معامل الارتباط
t	وقت الإتصال
T	درجة الحرارة
ϵ	معامل الإمتصاصية الجزيئية
pH	درجة الحموضة للمحلول
ΔS°	التغير في الأنثروبي
ΔH°	التغير في المحتوى الحراري
ΔG°	التغير في طاقة الحرة

قائمة الجداول:

فهرس الجداول		
الصفحة	العنوان	الرقم
08	تصنيف الأصبغة الصناعية حسب شدة اللون	1.I
10	تصنيف الاصباغ الكيميائية	2.I
11	يمثل بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأزرق الميثيلين	3.I
26	تصنيف أبعاد المسامات للفحم المنشط	1.II
37	الأدوات والمواد والأجهزة	1.III
42	النسبة المئوية لإزالة خمسة أصباغ مختلفة بواسطة الفحم المنشط	2.III
43	الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة أزرق الميثيلين (MB)	3.III
45	المستويات التجريبية للعوامل المستقلة ورموزها في Box – Behnken	4.III
58	نتائج العوامل الترموديناميكية للإمتزاز صبغة MB عند درجات حرارة مختلفة	1.VI
59	نتائج الدراسة الحركية لإمتزاز صبغة MB بواسطة الفحم المنشط	2.VI
60	نتائج إيزوتارم الإمتزاز صبغة MB بواسطة الفحم المنشط.	3.VI
61	دراسات الإمتزاز بإستخدام الفحم المنشط القائم على النفايات	4.VI

قائمة الأشكال:

فهرس الاشكال		
الصفحة	العنوان	الرقم
10	رسم توضيحي يبين تصنيف الأصباغ حسب شحنة الايون	1.I
11	صورة توضيحية لصبغة أزرق الميثيلين	2.I
12	الصيغة الكيميائية لأزرق الميثيلين	3.I
23	الهيكل المسامي للفحم المنشط	1.II
24	البنية التحتية للكربون المنشط	2.II
24	نموذج وحدة البنية القاعدية	3.II
25	رسم تخطيطي للبنية المسامية للفحم المنشط وسطحه الداخلي والخارجي	4.II
36	الموقع الجغرافي لعينة الزيتون	1.III
38	مراحل التنقية	2.III
39	جهاز الغربلة (Tamisseuse)	3.III
39	حبيبات نواة الزيتون	4.III
39	كمية المادة بعد الغربلة	5.III
39	يوضح مراحل التنقية	6.III
40	مراحل تنشيط نواة الزيتون	7.III
42	تحليل كفاءة إزالة خمسة أصباغ مختلفة بواسطة الفحم المنشط	8.III
46	صور لبرنامج منهجية سطح الاستجابة (RSM)	9.III
51	pH_{PZC} لـ الفحم المنشط	1.VI
52	طيف إنعراج الأشعة السينية (XRD) للعينة F2	2.VI
53	طيف الامتصاصية للصبغة MB	3.VI
53	المنحنى البياني لقيم الإمتصاصية بدلالة التراكيز المختلفة لصبغة MB	4.VI
55	العلاقة بين القيم الفعلية والمتوقعة لإزالة صبغة MB	5.VI
55	دراسة تأثير العوامل Dose ، pH ، Temperature و Time على مردود إزالة صبغة MB بواسطة BBD .	6.VI
56	دراسة تأثير العوامل (Dose ، pH ، Temperature و Time) على مردود إزالة صبغة MB بواسطة BBD	7.VI

57	منحنى تغير التركيز بدلالة الزمن على الكمية الممتزة	8.VI
59	منحنى تغير $\ln Kd$ بدلالة $T/1$ لإمتزاز صبغة MB بواسطة الفحم النشط	9.VI
60	منحنى تغير q_e بدلالة C_e لنماذج الإيزوتارم.	10.VI

فهرس المحتوى

الصفحة	فهرس المحتوى
/	شكر وتقدير
/	الاهداء
i	الملخص
ii	قائمة الاختصارات والرموز
iii	قائمة الأشكال
iv	قائمة الجداول
Vi	الفهرس
01	المقدمة العامة
الجزء النظري	
الفصل الاول: تلوث المياه والإمتزاز للأصبغ	
05	I. معلومات حول تلوث المياه
05	1. تلوث المياه
05	1.1. تعريف تلوث المياه
05	2.1. تصنيف تلوث المياه
05	3.1. مصادر تلوث المياه
06	2. ملوثات المياه
06	1.2. الملوثات العضوية
06	2.2. الملوثات غير العضوية (المعادن الثقيلة)
07	3. طرق معالجة التلوث
07	II. الأصباغ
07	1. تعريف الاصباغ
08	2. مصادر الأصباغ
08	1.2. الأصباغ الطبيعية
09	2.2. الأصباغ الإصطناعية
09	3. تصنيف الأصباغ
11	4. صبغة أزرق الميثيلين
11	5. الخضائص الفيزيائية والكيميائية
12	6. تحضيرها
12	7. طرق إزالة الأصباغ
13	III. الامتزاز
13	1. تعريف الامتزاز
13	2. أنواع الامتزاز
14	3. الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي
14	1.3. طبيعة القوى المؤثرة
14	2.3. الطاقة المتحررة

14	3.3. الحرارة اللازمة للتحفيز
14	4.3. الموقعية
14	5.3. الانعكاسية
14	6.3. الخصوصية
15	7.3. صفات المادة الممتزة
15	4. العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز
15	1.4. خصائص المادة الممتزة
15	2.4. خصائص المادة الممتزة (الملوث)
15	3.4. الرقم الهيدروجيني للمحلول (pH)
15	4.4. تركيز الملوث
15	5.4. درجة الحرارة
15	6.4. زمن التماس
15	7.4. كمية المادة الممتزة (الكتلة)
16	8.4. التحريك أو سرعة الخلط
16	5. حركية الامتزاز
16	1.5. نموذج حركية شبه الرتبة الأولى
16	2.5. نموذج حركية شبه الرتبة الثانية
17	6. نماذج إيزوتارم الامتزاز
17	1.6. نموذج Langmuir
17	2.6. نموذج Freundlich
18	3.6. نموذج Temkin
18	7. الديناميك الحراري للامتزاز
19	8. تطبيقات الامتزاز
20	المراجع العربية
21	المراجع الاجنبية
الفصل الثاني: الفحم النشط والدراسات السابقة	
23	I. تمهيد حول الكربون المنشط
23	1. الكربون المنشط
23	2. بنية الكربون النشط
24	3. النسيج البلوري للفحم النشط
26	4. تحضير الكربون المنشط
27	5. طرق التنشيط
27	1.5. التنشيط الكيميائي
27	2.5. التنشيط الفيزيائي
28	6. الخواص الفيزيائية والكيميائية للكربون المنشط
28	1.6. الخصائص الفيزيائية للكربون المنشط
29	2.6. الخواص الكيميائية
29	7. تطبيقات الفحم النشط
29	II. الدراسات السابقة
29	1- أجرى الحمد (2006)
30	2- في دراسة حديثة لـ Duygu Ova Ozcan وزملائها (2024)
30	3- في دراسة حديثة أجراها أوزجيليك وآخرون (2024)
30	4- عبد المجيد ويحيى (2024)
31	5- يعقوبي وآخرون (2024)

31	Ozcelik وزملاؤه (2024)
32	المراجع العربية
33	المراجع الاجنبية
الجزء التطبيقي	
الفصل الثالث : طرق و الاجهزة	
36	تمهيد
36	III. 1. وصف منطقة الدراسة
36	1.1 . الموقع الجغرافي
36	2.1 . مكان أخذ العينة
37	3.1 . المواد والأدوات المستخدمة
37	III. 2. تنقية وتنشيط الفحم الحيوي
37	1.2 . طريقة العمل
41	III. 3. تحديد خصائص الفحم المنشط
41	1.3 . حيود الأشعة السينية XRD
41	2.3 . دراسة شحنة السطح pH _{pzc}
41	3.3 . دراسة أولية لإمتزاز الأصباغ الأنثرونية والكاتيونية بإستخدام مركب الفحم المنشط
43	III. 4. تحضير المحلول
43	1.4 . تحضير محلول صبغة أزرق الميثيلين الأم
44	2.4 . تحديد الطول الموجي الأعظمي لأزرق الميثيلين (λ_{max})
45	3.4 . تحديد منحنى الشاهد
45	III. 5. النمذجة بمنهجية سطح الاستجابة (RSM)
46	III. 6. دراسة العوامل المؤثرة على الإمتزاز
46	1.6 . دراسة تأثير التراكيز
47	2.6 . دراسة تأثير درجة الحرارة
48	المراجع العربية
49	المراجع الاجنبية
الفصل الرابع : النتائج والمناقشة	
51	VI. 1. مقدمة
51	VI. 2. تحديد خصائص الفحم المنشط
51	1.2 . دراسة شحنة السطح pH _z
52	2.2 . حيود الأشعة السينية XRD
52	VI. 3 . المعالجة :
52	1.3 . تحديد الطول الموجي الأعظمي لأزرق الميثيلين MB
53	2.3 . منحنى المعايرة لصبغة أزرق الميثيلين
54	3.3 . النمذجة بمنهجية سطح الاستجابة (RSM)
57	VI. 4 . دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز
57	1.4 . دراسة تأثير التراكيز
58	2.4 . دراسة الترموديناميك
59	3.4 . دراسة النماذج حركية الامتزاز
60	4.4 . نماذج الإيزوتارم الإمتزاز
62	VI. 5 . تعليق على الجدول

63	المراجع العربية
64	المراجع الأجنبية
66	الخلاص العامة والتوصيات والآفاق المستقبلية
68	الملاحق



المقدمة العامة

المقدمة العامة :

في ظل التغيرات البيئية المتسارعة وتفاقم النشاطات الصناعية والزراعية، أصبح تلوث المياه من أخطر التحديات البيئية التي تواجه المجتمعات الحديثة، حيث يشكل تهديداً مباشراً على صحة الإنسان والتوازن البيئي.

من بين هذه الملوثات تُعد الأصباغ الصناعية من المركبات العضوية الخطيرة التي تفرزها الصناعات النسيجية والجلدية والورقية، والتي تمتاز بثباتها الكيميائي، وسميتها العالية، ومقاومتها للتحلل البيولوجي، مما يجعلها عضية على المعالجة التقليدية [1-3]. وتشير الدراسات إلى أن أكثر من 10% من الأصباغ المستخدمة صناعياً تُفقد في مياه الصرف، لتتحول إلى ملوثات مستعصية يصعب التخلص منها [4, 5] أمام محدودية التقنيات التقليدية في إزالة هذه الملوثات، ظهر الامتزاز كأحد الحلول البيئية الفعالة والواعدة، نظراً لبساطته التشغيلية، كفاءته العالية، ومرونته في التعامل مع ملوثات مختلفة، حتى عند التراكيز المنخفضة [1, 3, 6] وتكمن فعالية هذه التقنية في اختيار المادة المازة المناسبة، والتي يُفضل أن تكون منخفضة التكلفة، صديقة للبيئة، ومشتقة من مصادر طبيعية.

وفي هذا الإطار يبرز الفحم الحيوي المنشط المستخلص من نواة الزيتون كمادة مازة مثالية، لما يتميز به من بنية مسامية عالية، سطح نوعي كبير، ووجود مجموعات وظيفية نشطة تساعد على التفاعل مع الملوثات [7] تُعد نواة الزيتون من المخلفات الزراعية الغنية بالكربون، والمتوفرة بكثرة في بلدان حوض المتوسط، مما يجعلها مادة أولية مثالية لإنتاج الفحم الحيوي. وتساهم إعادة تدويرها في تثمين النفايات العضوية والحد من التلوث البيئي [2] وقد أثبتت عدة دراسات كفاءة هذا النوع من الفحم في إزالة ملوثات متعددة من المياه، خاصة الأصباغ مثل الميثيلين الأزرق، بالإضافة إلى أيونات المعادن الثقيلة [8]. ولتحقيق فهم معمق لأداء المواد المازة خلال عملية الامتزاز، لا بد من دراسة ثلاث جوانب أساسية:

- أولاً الحركية التي تكشف عن سرعة الامتزاز وآليته.
- ثانياً النماذج الإيزوثرمية التي تشرح سلوك المادة المازة مع تغير تركيز الملوث .
- ثالثاً الترموديناميكا التي تسلط الضوء على الطاقة الكامنة، وطبيعة التفاعل (ماص أو باعث للحرارة)، والتغير في الإنتروبيا [1].

وعليه تهدف هذه الدراسة إلى تحضير فحم حيوي منشط من نواة الزيتون وتوظيفه في امتزاز الأصباغ الصناعية من المحاليل المائية، مع تحليل شامل للخصائص الحركية، الإيزوترام، والترموديناميكية لعملية الامتزاز.

وتسعى هذه الدراسة إلى تقديم نموذج فعال، منخفض التكلفة وصديق للبيئة لمعالجة المياه الملوثة، مساهمةً في بناء منظومة معالجة مائية أكثر استدامة. وتم تقسيم المذكرة الى 4 فصول

- الفصل الأول: تلوث المياه والإمتزاز .
 - الفصل الثاني: الفحم المنشط والدراسات السابقة .
 - الفصل الثالث: الطرق والأجهزة .
 - الفصل الرابع:النتائج والمناقشة
- واختتمت المذكرة بالخلاصة العامة والتي تحتوي كذلك على الآفاق المستقبلية لنتيجة هذا البحث وتتطرق الى توصيات واعدة .

المراجع بالعربية

- [1] إسرائ محمد توفيق. دراسة قابلية وحركية الامتزاز لبعض الصبغات العضوية على سطح الصخور السليسية العراقية. مذكرة بكالوريوس، جامعة بغداد، 2013، ص. 70.
- [2] ح. ز.إ.، "التخلص من ملوثات المياه بواسطة اهرة الامتزاز"، وزارة التليم العالي والبحث العلمي جمهورية العراق بحث مقدم الى مجلس كلية العلوم 2017.
- [3] سوقية عبد الجبار، ميلود زيندو، عياطي هشام، إزالة تلوث الماء باستعمال تقنية الامتزاز على الفحم النشط – دراسة نظرية – مذكرة ماستر ، كلية التكنولوجيا، قسم هندسة الطرائق والبيوكيمياء، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي 2021.
- [4] المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم، المعجم العلمي العربي: معالجة المياه (كتاب)، تونس، المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم، 1986.
- [6] بن عاشورة إشراق ، حميتي كريمة "محاولة إزالة صبغة الميثيل الأزرق من محلولها المائي بإستخدام الفحم المنشط من مخلفات عضا. الدجاج "مذكرة ماستر ،جامعة قاصدي مرباح –ورقلة 2019.2018
- [8] ناصر و، سعيد م ، الدراسة الحركية والثرموديناميكية لامتزاز أيونات ($Cr, +2Fe, +2Co, 3+$) من محاليلها المائية على سطح فوسفات التيتانيوم 2019.

المراجع الأجيبة :

- [5] "Adsorption of methylene blue from water on activated carbon through surfactant modification. ," *Water*, 2025.06.08 n.d.
- [7] F. E. Yaacoubi, C. Sekkouri, K. Ennaciri, I. Rabichi, Z. Izghri, A. Baçaoui, *et al.*, "Synthesis of composites from activated carbon based on olive stones and sodium alginate for the removal of methylene blue," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 254, p. 127706, 2024.



اجزاء النظرى





الفصل الأول:

تلوث المياه والإمتزاز

I. معلومات حول تلوث المياه:**1. تلوث المياه:****1.1. تعريف تلوث المياه:**

يُعرّف تلوث المياه بأنه إدخال مواد أو مصادر طاقة، سواء كانت كيميائية أو فيزيائية أو بيولوجية، إلى الموارد المائية بشكل مباشر أو غير مباشر، مما يؤدي إلى تغير في خصائصها الطبيعية أو تركيبها الكيميائي أو توازنها البيولوجي، ويجعلها غير صالحة للاستعمال البشري أو الحيواني أو الزراعي أو الصناعي. ويُعد هذا التلوث تهديدًا مباشرًا لصحة الإنسان وسلامة الكائنات الحية، لما للمياه من دور جوهري في استمرارية الحياة على كوكب الأرض [1].

2.1. تصنيف تلوث المياه:

ويمكن تصنيف كما يلي:

1.2.1. التلوث الطبيعي: ينشأ عن تحولات في الخصائص الطبيعية للمياه، مثل التغير في درجة الحرارة، ازدياد نسبة الأملاح الذائبة، أو ارتفاع تركيز المواد العالقة، خاصة في البيئة التي تعاني شحًا في تجدد الموارد المائية. هذه التغيرات تؤدي إلى تدهور جودة المياه الحسية، فتكتسب روائح غير مستحبة أو يتغير لونها ومذاقها، مما يحد من صلاحيتها للاستهلاك البشري.

2.2.1. التلوث الكيميائي: يمثل تهديدًا جسيمًا للبيئة وصحة الكائنات الحية، وينتج عن وجود مواد كيميائية ضارة في المياه، مثل المعادن الثقيلة كالزئبق والرصاص، والمبيدات الزراعية، والأسمدة الكيميائية، والمذيبات الصناعية. تتفاوت هذه المواد في قابليتها للذوبان وتراكمها، وقد تتسبب في تسمم الكائنات الحية أو نقل الأمراض للإنسان.

3.1. مصادر تلوث المياه:

تتعدد مصادر تلوث المياه، ويمكن تصنيفها إلى ما يلي:

1.3.1. المصادر الحضرية: وتشمل مياه الصرف الصحي الناتجة عن الاستخدامات المنزلية والأنشطة اليومية للسكان، حيث تُعد من أبرز مسببات التلوث العضوي للمسطحات المائية.

2.3.1. المصادر الصناعية: تنجم عن طرح المخلفات الصناعية في المجاري المائية، وتشمل هذه المخلفات ملوثات كيميائية ومعادن ثقيلة قد تؤثر سلبيًا على النظم البيئية المائية.

3.3.1. المصادر الزراعية: نتيجة استخدام المزارعين للأسمدة والمبيدات الحشرية، إضافة إلى تصريف مياه الري الملوثة، ما يؤدي إلى تراكم النيتروجين والفوسفات في المياه.

4.3.1. المصادر الميكروبيولوجي: وتتمثل في الكائنات الدقيقة المرضية مثل البكتيريا والفيروسات، والتي تنتقل إلى المياه من خلال فضلات الإنسان أو الحيوانات.

5.3.1. المصادر الطبيعية: تشمل العمليات الجيولوجية كتحلل الصخور وتآكل التربة، والتي قد تسهم في إطلاق بعض العناصر والمعادن إلى مصادر المياه [2].

2. ملوثات المياه:

تنقسم ملوثات المياه إلى نوعين رئيسيين، يختلفان في خصائصهما الكيميائية وتأثيراتهما البيئية والصحية:

1.2. الملوثات العضوية:

تشمل مجموعة واسعة من المركبات مثل الهيدروكربونات (سواء كانت ألفتية أو عطرية)، الفينولات، المنظفات الصناعية، مبيدات الآفات الزراعية، إلى جانب النفايات السائلة الناتجة عن الأنشطة المنزلية والصناعية. تُعد هذه المواد من أخطر الملوثات نظرًا لقابليتها للتحلل البطيء، وتراكمها الحيوي في الكائنات الحية، كما أن بعضها يتمتع بخصائص مسرطنة أو سامة للجهاز العصبي والمناعي. كما أن بعض هذه المركبات قد يسبب اضطرابات هرمونية أو تأثيرات طويلة الأمد على البيئة المائية.

2.2. الملوثات غير العضوية (المعادن الثقيلة):

تشمل عناصر مثل الرصاص (Pb)، الزئبق (Hg)، الكاديوم (Cd)، الزنك (Zn)، النيكل (Ni)، والزرنيخ (As). هذه المعادن لا تتحلل في الطبيعة، وتتميز بقدرتها على التراكم في أنسجة الكائنات الحية، مما يشكل تهديدًا مباشرًا للسلاسل الغذائية. تنتج هذه الملوثات غالبًا عن التصريف الصناعي، التعدين، صناعة البطاريات، والأسمدة الكيميائية. وتكمن خطورتها في تأثيرها السام حتى عند تركيزات منخفضة، حيث ترتبط بالعديد من الأمراض المزمنة مثل الفشل الكلوي، اضطرابات الجهاز العصبي، والتشوهات الخلقية [3].

3. طرق معالجة التلوث :

هناك عدة طرق لمعالجة المياه، وتشمل:

- ✓ الطرق الفيزيائية: الترشيح; التقطير; التبخير.
- ✓ الطرق الكيميائية: التطهير بالكلور; التطهير بالأوزون; المعالجة بالمواد الكيميائية.
- ✓ الطرق البيولوجية: المعالجة البيولوجية الهوائية; المعالجة البيولوجية اللاهوائية [4].

II. الأصباغ:

1. تعريف الاصباغ:

الأصباغ عبارة عن مواد ملونة قادرة على الارتباط بالمادة المراد صباغتها أو طلائها، مما يكسبها ألواناً زاهية. إضافة إلى ذلك، تعمل الأصباغ على حماية المادة من تأثيرات أشعة الضوء، والأكسجين، وبعض الأحماض والقواعد، وكذلك أثناء عمليات الغسل.

تحتوي جزيئات الأصباغ على مجموعات مسؤولة عن إظهار اللون تُعرف باسم الكروموفور (Chromophore)، وأخرى تساهم في تثبيت الصبغة تُسمى الأوكسوكروم (Auxochrome). تصنف هذه المجموعات وفقاً لشدة اللون كما هو موضح في الجدول تتميز الأصباغ بقدرتها العالية على امتصاص الإشعاع الضوئي ضمن نطاق الطيف المرئي، الذي يمتد من 380 إلى 750 نانومتر [5].

الجدول (1.I) : تصنيف الأصبغة الصناعية حسب شدة اللون [6].

مجموعات الكروموفور (ملونة)	مجموعات الأكسوكروم (مثبتات اللون)
آزو (N=N-)	أمينو (-NH ₂)
نتروزو (-NO ou -N-OH)	أمينو ميثيل (-NHCH ₃)
كربونيل (=C=O)	ثنائي ميثيل أمينو (-N(CH ₃) ₂)
فينيل (-C=C-)	هيدروكسيل (OH-)
نترو (-NO ₂ ou =NO-OH)	الكوكسيل (-OR)
كبريتيد (<S=C)	مجموعات مانحة للإلكترونات

2. مصادر الأصباغ:

1.2. الأصباغ الطبيعية:

أ- الأصباغ النباتية

تاريخياً، استُخلصت معظم الأصباغ الطبيعية من النباتات، وذلك من أجزاء مختلفة مثل الجذور، الأوراق، السيقان، الأغصان، البذور، واللحاء. وكانت النباتات مصدراً أساسياً للألوان التي نراها في الزهور، الثمار، والفواكه [7]. ومن الأمثلة على النباتات المستخدمة لاستخلاص الأصباغ: خشب السابان، القرطم، الزعفران، الرمان، والقطفة [8].

ب- الأصباغ الحيوانية

تُعد الحشرات والرخويات من أهم المصادر الحيوانية للأصباغ الطبيعية. ومن أبرزها الخنافس القرمزية، الحشرات القشرية، والمحار، والتي استُخدمت لاستخلاص أصباغ مميزة [9].

ج- الأصباغ المعدنية:

استُخدمت الأصباغ المعدنية الطبيعية أيضاً في التلوين، ومن أمثلتها: الزنجفر، المغرة الحمراء والصفراء، السينا الخام، الملكيت، الأزرق الفائق، الأزوريت، التلك، والأسود الفحمي. وقد دُمجت هذه الأصباغ عادة

مع الصمغ كمادة رابطة، مما جعلها مثالية للاستخدام في اللوحات والجداريات، باستثناء المغرة الحمراء التي استخدمت خصيصاً من قبل الرهبان لتلوين ملابسهم [8].

2.2. الاصباغ الاصطناعية:

نتج الألوان الاصطناعية عبر تفاعلات كيميائية، مثل صبغات التارترازين والكينولين الأصفر. تعتمد صناعة معظم هذه الأصباغ بشكل رئيسي على المنتجات البترولية، خصوصاً البنزين ومشتقاته مثل النفثالين والأنتراسين.

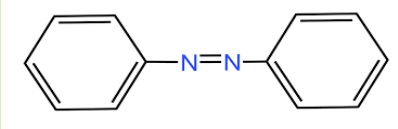
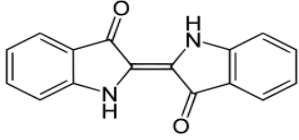
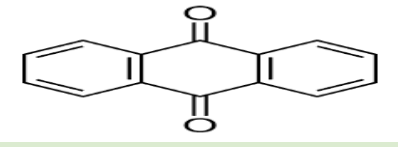
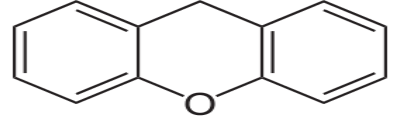
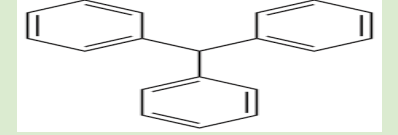
وتُستخدم هذه الأصباغ على نطاق واسع في صناعات الصباغة والمنسوجات، ويرجع ذلك إلى سهولة تصنيعها وسرعة إنتاجها [10].

3. تصنيف الأصباغ:

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

أ- **تصنيف كيميائي:** تصنف الأصباغ الكيميائية إلى عدة أصناف وهذا حسب المجموعة الحاملة للون Chromophore. والجدول يوضح ذلك: [11]

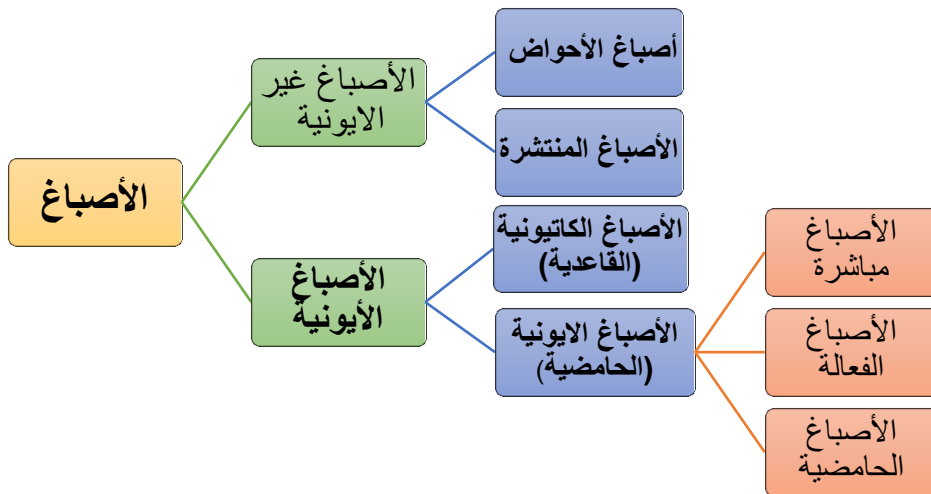
الجدول (2.1): تصنيف الاصباغ الكيميائية

الصيغة الكيميائية للصبغة	الصبغة
	أصباغ الأزو
	أصباغ النيلي
	أصباغ الأنثراكينون
	صباغ الزانثين
	أصباغ ثالثي فينيل ميثان

ب- التصنيف بناءً على شحنة الأيون:

تصنف الأصباغ بناءً على شحنة الأيون إلى الأصباغ الأيونية والأصباغ غير الأيونية، كما هو موضح

بالشكل [12].



الشكل (1.1): رسم توضيحي يبين تصنيف الأصباغ حسب شحنة الأيون.

4. صبغة أزرق الميثيلين:

صبغة أزرق الميثيلين، المعروف أيضاً باسم كلوريد نترا ميثيل ثايونين (Tetramethylthionine chloride)، هو مركب كيميائي عطري يُصنف ضمن الأصباغ الكاتيونية، ويُرمز له كيميائياً بالصيغ $C_{16}H_{18}ClN_3S$ يظهر هذا المركب على شكل مسحوق صلب أخضر داكن، عديم الرائحة، يذوب في الماء [13] مُعطيًا محلولاً أزرق اللون. كما أن له صيغة مميّهة تحتوي على ثلاث جزيئات ماء مرتبطة بجزيء واحد من أزرق الميثيلين. يُستخدم عند درجة حرارة الغرفة وله تطبيقات واسعة في المجالات الكيميائية [14].



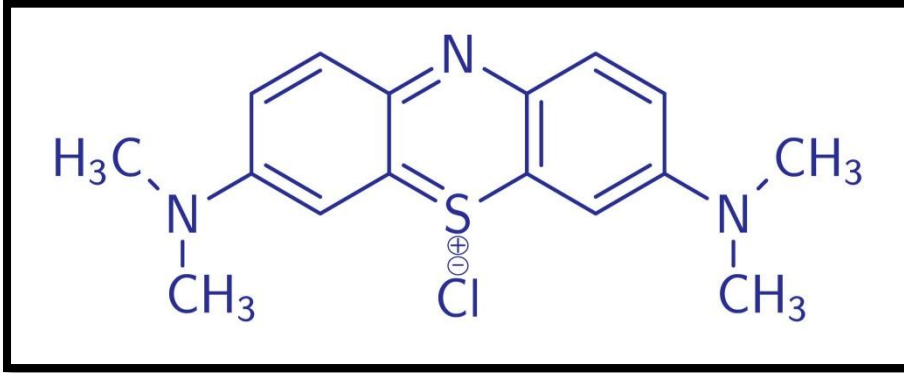
الشكل (2.I): صورة توضيحية لصبغة أزرق الميثيلين

5. خصائصها الفيزيائية والكيميائية

يتميز أزرق الميثيلين بخصائص فيزيائية وكيميائية موضحة في الجدول

الجدول (3.I) : يمثل بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأزرق الميثيلين [14 - 15]

الإسم الكيميائي	Blue de méthylène
الصيغة الكيميائية	$C_{16}H_{18}N_3S$
الكتلة المولية	M=319.85 g/mol
التسمية على حسب IUPAC	Dimethylaminophenazathioniumchloride (3.7-bis Tetramethylthionine chloride)
نقطة الانصهار	(100 -110) °C
(20°C) ذوبانيته	50g /I في الماء , 10g /I في الإيثانول



الشكل (3.I): الصيغة الكيميائية الأزرق الميثيلين.

6. تحضيرها:

تم تحضير أزرق الميثيلين لأول مرة سنة 1876 على يد الكيميائي هاينريش كارو (Heinrich Caro) ، ويتم تحضير هذا المركب كيميائياً من خلال تفاعل 4-ديميثيل فينيلين دي أمين (4 -Dimethylphenylenediamine) مع كبريتيد الهيدروجين في وسط يحتوي على حمض الهيدروكلوريك، ثم تُجرى عملية أكسدة باستخدام كلوريد الحديدك ($FeCl_3$) للحصول على أزرق الميثيلين النهائي [16, 17].

7. طرق إزالة الأصباغ:

تُعدّ المخلفات الصناعية الناتجة عن مصانع النسيج والصباغة من أبرز مصادر التلوث، لأنها تحتوي على كميات كبيرة من الأصباغ، والمواد الفعّالة، والأملاح الذائبة، وكلها تضر بالبيئة بشكل كبير. لذلك، تسعى العديد من الدول لإجراء دراسات لإيجاد طرق فعالة لإزالة هذه الأصباغ من المياه الصناعية قبل تصريفها إلى الأنهار [18].

وقد أظهرت الأبحاث وجود مجموعة من تقنيات المعالجة، منها:

- المعالجات البيولوجية مثل المعالجة الهوائية واللاهوائية.
- الطرق الكيميائية مثل التبادل الأيوني، والأكسدة باستخدام الأوكسجين أو الأوزون.
- الطرق الفيزيوكيميائية مثل استخدام الأغشية للفضل، أو عمليات التخرن، التكتل والإمتزاز. [19]
-

III. الامتزاز:

1. تعريف الامتزاز:

الامتزاز هو ظاهرة فيزيائية كيميائية تتمثل في انتقال مادة من الحالة السائلة أو الغازية إلى سطح مادة صلبة. المادة التي يتم امتصاصها تُسمى الممتزة (adsorbate)، بينما المادة الصلبة التي يحدث عليها الامتزاز تُسمى المادة المازة. وتحدث هذه الظاهرة نتيجة وجود قوى غير متوازنة على سطح المادة المازة، مما يؤدي إلى تغيير في تركيز المادة عند واجهة الطور السائل أو الغازي مع الطور الصلب. يعد الامتزاز من الطرق الفعالة في معالجة المياه لإزالة المواد العضوية الذائبة التي يصعب تحللها، وكذلك لإزالة المعادن الثقيلة المذابة في الماء [20].

2. أنواع الامتزاز:

يصنف الامتزاز بناءً على نوع وطبيعة القوى التي تربط جزيئات المادة الممتزة بالسطح الماز، حيث تتحدد هذه القوى تبعاً لخصائص المادة المازة وطبيعة سطحها من حيث النشاط الإلكتروني. بناءً على هذه العوامل، يتم تقسيم الامتزاز إلى نوعين رئيسيين:

✓ الامتزاز الفيزيائي:

المعروف أيضاً باسم امتزاز فاندرفالز أو Physisorption، يعتمد هذا النوع على القوى التجاذبية الفيزيائية بين السطح الماز والجزيئات الممتزة. تشبه عملية الامتزاز الفيزيائي عملية التكثيف (Condensation)، حيث يتجمع المواد الممتزة في طبقات متعددة على السطح الماز. الطاقة المتحررة أثناء الامتزاز الفيزيائي تكون مشابهة لإنثالبي التكثيف، وعادة ما تكون قيمتها أقل من 40 كيلوجول/مول. كما أن الطاقة اللازمة لتنشيط الامتزاز الفيزيائي تكون محدودة، مما يسمح للجزيئات الممتزة بالحركة ضمن نطاق ضيق على السطح، مما يجعل الامتزاز غير موقعي ولا يتمكن الجزيء من الانتقال بسهولة إلى مناطق أخرى على السطح [21].

✓ الامتزاز الكيميائي:

ويعرف أيضاً بـ Chemisorption، ويتميز بوجود قوى كيميائية بين الجزيئات الممتزة والسطح الماز. يحدث هذا النوع من الامتزاز تحت ظروف معينة على سطح معين، وقد لا يحدث على سطح آخر تحت نفس الظروف. كما أن الامتزاز الكيميائي قد يتغير بناءً على التغيرات الحرارية. يتميز الامتزاز الكيميائي بالخصوصية العالية (Specificity)، ويصاحب هذا النوع تحرير طاقة أكبر بكثير مقارنة بالامتزاز

الفيزيائي، حيث قد تتجاوز الطاقة المتحررة 100 كيلوجول/مول. كما أن هذا النوع من الامتزاز يكون موقعياً، مما يعني أن الجزيئات الممتزة لا تمتلك القدرة على التحرك من مكانها على السطح. ومن الجدير بالذكر أن الامتزاز الكيميائي غير عكسي، ويتم في درجات حرارة أعلى من درجة غليان المادة الممتزة، بينما يحدث الامتزاز الفيزيائي في درجات حرارة منخفضة أو قريبة من درجة غليان المادة الممتزة [20].

3. الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي:

1.3. طبيعة القوى المؤثرة: الامتزاز الفيزيائي يعتمد على قوى التجاذب الفيزيائية (مثل قوى فاندرفالز) بين السطح الماز والجزيئات الممتزة. هذه القوى ضعيفة حيث تعتمد على التجاذب الكهروستاتيكي الامتزاز الكيميائي يعتمد على تفاعلات كيميائية حقيقية بين الجزيئات الممتزة والسطح الماز، حيث تتكون روابط كيميائية بينهما.

2.3. الطاقة المتحررة: في الامتزاز الفيزيائي، تكون الطاقة المتحررة عادة أقل من 40 كيلوجول/مول، حيث أن القوى الفيزيائية ضعيفة. في الامتزاز الكيميائي، تكون الطاقة المتحررة أكبر بكثير وتتجاوز 100 كيلوجول/مول، نظراً لأن التفاعلات الكيميائية أقوى.

3.3. الحرارة اللازمة للتحفيز: الامتزاز الفيزيائي يحدث بشكل عام عند درجات حرارة منخفضة أو قريبة من درجة غليان المادة الممتزة. الامتزاز الكيميائي يحدث في درجات حرارة أعلى من درجة غليان المادة الممتزة، حيث يتطلب تفاعلات كيميائية تتأثر بدرجات الحرارة المرتفعة.

4.3. الموقعية: في الامتزاز الفيزيائي، الجزيئات الممتزة يمكن أن تتحرك بحرية على السطح الماز ضمن نطاق ضيق، مما يجعله غير موقعي. أما في الامتزاز الكيميائي، يكون الامتزاز موقعياً بشكل تام، حيث لا تستطيع الجزيئات الممتزة التحرك بعد ارتباطها بالسطح الماز.

5.3. الانعكاسية: الامتزاز الفيزيائي عادةً ما يكون عكسياً، ويمكن للجزيئات الممتزة أن تتحرر بسهولة عند تغيير الظروف (مثل تقليل الضغط أو زيادة الحرارة). الامتزاز الكيميائي عادةً ما يكون غير عكسي، حيث أن الروابط الكيميائية التي تتكون تجعل الجزيئات الممتزة ثابتة في مكانها.

6.3. الخصوصية: الامتزاز الفيزيائي ليس خاصاً جداً، حيث يمكن أن يحدث مع مجموعة واسعة من الجزيئات على السطح الماز. الامتزاز الكيميائي يتمتع بخصوصية عالية، حيث يحدث فقط في ظروف معينة وعلى أسطح محددة.

7.3. صفات المادة الممتزة : المادة الممتزة يجب أن تمتلك مجموعة من الخصائص الفيزيائية والكيميائية التي تؤثر بشكل كبير على فعالية عملية الامتزاز. من أهم هذه الصفات:

الاستقطابية (Polarity) ؛ الشكل والحجم (Shape and Size) ؛ الوزن الجزيئي (Molecular Weight) ؛ الذوبانية (Solubility) ؛ التركيب الكيميائي (Chemical Composition) ؛ الاستقرار الحراري (Thermal Stability) ؛ المساحة السطحية (Surface Area) .

4. العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز:

تُعد عملية الامتزاز من العمليات الفيزيائية والكيميائية المعقدة التي تتأثر بعدد من العوامل التي تتحكم في كفاءتها وسرعتها. ومن أبرز هذه العوامل:

1.4. خصائص المادة الممتزة : مثل المساحة السطحية النوعية، وحجم وتوزيع المسام، إضافةً إلى التركيب الكيميائي لسطح المادة ووجود مواقع فعالة، تلعب دوراً محورياً في قدرة المادة على الامتزاز [22].

2.4. خصائص المادة الممتزة (الملوثة): كالحجم الجزيئي، والقطبية، والشحنة، والقدرة على تكوين روابط هيدروجينية أو تفاعلات فاندر فالز، مما يؤثر على قوة التجاذب بينها وبين سطح المادة الممتزة [22].

3.4. الرقم الهيدروجيني للمحلول (pH): يؤثر pH على شحنة سطح المادة الممتزة وكذلك على شكل تأين المادة الممتزة، مما يؤدي إلى تغيير في كفاءة الامتزاز [4].

4.4. تركيز الملوثة: ارتفاع التركيز يزيد من القوة الدافعة للامتزاز، ولكن قد يحدث تشبع في مواقع الامتزاز بعد حد معين [4].

5.4. درجة الحرارة: لها تأثير مباشر على طبيعة التفاعل، سواء أكان ماصاً أم طارداً للحرارة، وقد تؤدي إلى زيادة أو نقصان كفاءة الامتزاز تبعاً لنوع النظام [22].

6.4. زمن التماس: يؤثر على الوصول إلى التوازن بين المادة الممتزة والمادة الممتزة؛ حيث يزداد الامتزاز مع الوقت حتى تشبع المواقع السطحية [4].

7.4. كمية المادة الممتزة (الكتلة): زيادة كمية المادة الممتزة توفر مواقع أكثر للامتزاز، مما يحسن من الكفاءة الكلية [4].

8.4. التحريك أو سرعة الخلط: يعزز من انتقال المادة الممتزة نحو سطح المادة الممتزة ويقلل من المقاومة الخارجية، مما يسرع من العملية [4].

5. حركية الامتزاز:

تُعد دراسة حركية الامتزاز أساسية لفهم آلية انتقال الملوثات من المحلول إلى سطح المادة الممتزة، وتحديد طبيعة التفاعل (فيزيائي أو كيميائي). يتم تحليل البيانات باستخدام عدة نماذج رياضية أشهرها:

1.5. نموذج حركية شبه المرتبة الأولى:

يفترض هذا النموذج أن معدل امتزاز المادة يتناسب مع الفرق بين الكمية عند التوازن والكمية الممتزة لحظة معينة. الصيغة الخطية للنموذج كما يلي:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$$

حيث:

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

q_t : الكمية الممتزة عند الزمن .

k_1 : ثابت المعدل (1/min).

تم تطبيق هذا النموذج في عدة دراسات، لكنه لا يصف بدقة سلوك الامتزاز في الحالات طويلة الأمد، مما يُظهر حاجة لنموذج بديل أكثر دقة [23-24].

2.5. نموذج حركية شبه المرتبة الثانية:

يعتمد هذا النموذج على أن عملية الامتزاز تتم من خلال روابط كيميائية. معادلاته الخطية:

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

حيث:

k_2 : ثابت المعدل من المرتبة الثانية (g/mg.min)

يُظهر هذا النموذج تطابقاً جيداً مع البيانات التجريبية، خاصةً عندما يكون الامتزاز ناتجاً عن تفاعلات كيميائية [23- 25].

6. نماذج إيزوثيرم الامتزاز:

تُستخدم نماذج الإيزوثيرم لتحليل توزيع الملوث بين الطور السائل و سطح الممتز عند التوازن، وتحديد آلية التفاعل.

1.6. نموذج Langmuir:

يفترض أن الامتزاز يحدث على سطح متجانس بتغطية أحادية الطبقة، دون تفاعل بين الجزيئات الممتزة:

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

صيغتها الخطية

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

حيث:

q_{max} : السعة القصوى للامتزاز

k_L : ثابت Langmuir

C_e : تركيز الملوث عند التوازن

يُعد من أكثر النماذج دقة في حالة الامتزاز الكيميائي [25].

2.6. نموذج Freundlich:

يصف الامتزاز على سطح غير متجانس وبعده طبقات:

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

او بصيغتها الخطية :

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

حيث : k_F, n : ثوابت Freundlich

يُناسب الامتزاز الفيزيائي، وهو الأكثر استخدامًا في تحليل الأوساط المعقدة [21].

3.6 نموذج Temkin

يفترض أن حرارة الامتزاز تقل مع زيادة التغطية السطحية، ويعطي علاقة خطية:

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

$$B = \frac{RT}{b}$$

A: ثابت Temkin

b: معامل متعلق بطاقة الامتزاز

يوفر تمثيلًا وسطيًا بين Langmuir و Freundlich [24].

7. الديناميك الحراري للامتزاز:

تحليل الديناميك الحراري يحدد ما إذا كانت عملية الامتزاز تلقائية أو غير تلقائية حسب اشارة ΔG° ، وكونها ماصة أو طاردة للحرارة تبعاً لإشارة ΔH° . إذا كانت قيمته منخفضة فالعملية فيزيائية، أو كيميائية إن كانت القيمة مرتفعة [24- 25]. تُحسب المعايير الحرارية كما يلي:

طاقة Gibbs الحرة:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$$

منحدر ومعترض العلاقة بين $\ln K_c$ و $\frac{1}{T}$ يعطي:

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

حيث:

R: ثابت الغاز.

T: درجة الحرارة بالكلفن.

K_c : ثابت التوازن.

8. تطبيقات الامتزاز:

يُستخدم الامتزاز على نطاق واسع في معالجة المياه الملوثة نظرًا لفعاليته وسهولة تطبيقه، خاصة عند استخدام فحم منشط مشتق من مواد طبيعية مثل نوى الزيتون، الألياف النباتية، أو عظام الدجاج. وقد أثبتت عدة دراسات نجاح هذه المواد في إزالة صبغات عضوية كالميثيلين الأزرق وأيونات معدنية مثل Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} و Cr^{3+} من محاليلها [23-26-25-27] كما أظهرت بعض الأبحاث الحديثة إمكانية تحسين أداء الامتزاز من خلال دمج الكربون المنشط مع مواد بوليمرية أو طبيعية كالألجينات، مما يعزز من كفاءته وسهولة فصله بعد الاستخدام [27].

المراجع العربية:

1. محاضرات كيمياء البيئة (CHEM 315) ، تلوث المياه. قسم الكيمياء، كلية العلوم جامعة الملك سعود.
2. تشابمان، د. تقييم جودة المياه: دليل لاستخدام الكائنات الحية والرواسب والمياه في الرصد البيئي (الطبعة الثانية). منظمة اليونسكو/ منظمة الصحة العالمية/ برنامج الأمم المتحدة للبيئة (محرر). (1996).
3. المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم، المعجم العلمي العربي: معالجة المياه (كتاب)، تونس، المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم، 1986.
4. إسرائ محمد توفيق. دراسة قابلية وحركية الامتزاز لبعض الصبغات العضوية على سطح الصخور السليسية العراقية. مذكرة بكالوريوس، جامعة بغداد، 2013، ص. 70.
12. مريم محمد ابوبكر، علي الخبالي، ميمونة ابوبكر احمد ابوبكر جبجي. إزالة صبغة الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية بواسطة مسحوق حبيبات أكسيد السببيل النانوية المغناطيسية من نوع فيرايت الكوبلت المطعم بالموليبيدينوم و المحضر بطريقة السول-جل. بحث مقدم لنيل درجة البكالوريوس. الكيمياء. ليبيا: جامعة سبها، 2017.
14. بالخرفي نجوى و بوليفة بسمة، نمذجة حركية امتزاز صبغة أزرق الميثيلين على طين طبيعية، مذكرة ماستر، ورقلة، جامعة قاصدي مرباح، 2019، ص8.
18. ميادة عيسى و محمد شهير هاشم و محمد علي المنجد، فرانسو قررة بيت " نزع الأصبغة من مخلفات المياه الصناعية لمصانع النسيج بتقنية التحطم الحفزي الضوئي 'الجزء الثاني' " مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية، المجلد 20 ، العدد الأول، 2003-2004.
20. سوقية عبد الجبار، ميلود زينود، عياطي هشام، إزالة تلوث الماء باستعمال تقنية الامتزاز على الفحم النشط – دراسة نظرية – مذكرة ماستر ، كلية التكنولوجيا، قسم هندسة الطرائق والبيوكيمياء، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي 2021.
21. بن عشورة إشراق ، حمّيتي كريمة، محاولة إزالة صبغة الميثيلين الأزرق من محلولها المائي باستخدام الفحم المنشط المنتج من مخلفات عظام الدجاج (مذكرة ماستر أكاديمي). 2019. ص. 16
23. ناصري إبتسام ، حمادة إيمان . امتزاز صبغة البلورة البنفسجية من محاليلها المائية بواسطة أطيان الإيليت بطريقة الدفعات والعمود. الوادي. 2019 .
24. ناصر و، سعيد م ، الدراسة الحركية والثرموديناميكية لامتزاز أيونات (Cr , $+2Fe$, $+2Co$, $+2Ni3+$) من محاليلها المائية على سطح فوسفات التيتانيوم 2019.
26. زغودالعيد ، المساهمة في تّمين أليف النخيل – التطبيق في إزالة بعض الملوثات من وسط مائي (أطروحة دكتوراه علوم). ص. 95.

المراجع الأجنبية :

- .5 Jabbar, S.F., *Preparation of activated carbon by chemical activation using Z. Spina-Christi fruits nuclei as raw material*. University of Thi-Qar Journal of Science, 2014. **4**(3): p. 97-100.
- .6 Benamara, M.A. and E.E. Souda, *Traitement des eaux huileuses industrielles de la région HAOUA BERKAOUI par adsorption sur charbon actif à base de boues d'épuration*. Université Kasdi Merbah Ouargla.
- .7 Vankar, P.S., *Chemistry of natural dyes*. Resonance, 2000. **5**(10): p. 73-80.
- .8 Saxena, S. and A. Raja, *Natural dyes :sources, chemistry, application and sustainability issues*, in *Roadmap to sustainable textiles and clothing: eco-friendly raw materials, technologies, and processing methods*. 2014, Springer. p. 37-80.
- .9 Kadolph, S., *Natural dyes: a traditional craft experiencing new attention*. Delta Kappa Gamma Bulletin, 2008. **75**(1): p. 14.
- .10 Gupta, V.K., *Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review*. Journal of environmental management, 2009. **90**(8): p. 2313-2342.
- .11 <http://e.biblio.univ-most.dz/bitstream/handle/123456789/2390/memoire%20final%20master.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- .13 Rafatullah, M., et al., *Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review*. Journal of hazardous materials, 2010. **177**(1-3): p. 70-80.
- .15 Radia, T., *photodégradation direct et induit de micro-polluants organique (cas d'un colorant azotique)*. 2007.
- .16 <http://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/handle/123456789/21276>.
- .17 Michaelis, L., S. Granick, and M. Schubert, *Another type of free radical in the group of thiazines and some other related heterocyclic rings*. Journal of the American Chemical Society, 1941. **63**(2): p. 351-355.
- .19 Merzoug, N., *Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organique*. 2013.2014, université Mouhamed Cherif Massaadia.
- .22 Terencio, T., *Etude de l'adsorption des COVs dans les MOFs par une approche complémentaire théorie-expérience*. 2013, Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie.
- .25 Yaacoubi, F.E., et al., *Synthesis of composites from activated carbon based on olive stones and sodium alginate for the removal of methylene blue*. International Journal of Biological Macromolecules, 2024. **254**: p. 127706.
- .27 *Adsorption of methylene blue from water on activated carbon through surfactant modification*. . Water, n.d.



الفصل الثاني:

الفهم المنشط والدراسات السابقة

I. تمهيد حول الكربون المنشط:

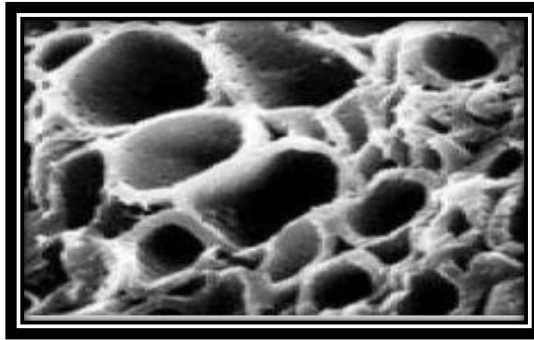
الكربون من أقدم العناصر المعروفة، واسمه مشتق من الكلمة اللاتينية التي تعني "الفحم". يُعرف بأنه أساس الحياة وسيد العناصر الكيميائية، إذ يدخل في تركيب معظم المركبات العضوية، ويعد المكون الرئيسي في الفحم والنفط، مع وجود أكثر من مليون مركب كربوني معروف.

يوجد الكربون في الطبيعة بأشكال متعددة مثل غاز الميثان، النفط، الفحم، وحجر الكلس، كما يوجد أيضًا خارج الأرض في النجوم والكواكب، وعلى شكل ألماس في مناطق مثل جنوب إفريقيا وروسيا وأمريكا الجنوبية، وحتى في النيازك على مستوى مجهري.

كان للكربون، وخاصة الفحم، دور محوري في الثورة الصناعية، بفضل خصائصه التي جعلته أساسًا للعديد من التطبيقات الصناعية. فمنه تُصنع أقوى الألياف، ويُنتج الفحم النشط، والجرافيت الذي يُستخدم في زيوت التشحيم الصلبة وصناعة أقطاب الكهرباء عالية الكفاءة.

1. الكربون المنشط:

هو مادة ذات لون اسود تكون صلبة وعديمة الطعم وتتميز بدرجة عالية من المسامية، وأيضا هو اسم لعائلة كبيرة من المواد الفحمية ليس لها تركيب كيميائي معين ويمكن تصنيعه من عدة مواد وبطرق مختلفة، لدية مساحات سطحية محددة كبيرة، وسطح سطحي يحتوي على مجموعات وظيفية، ويمتلك أيضا قدرة امتزاز عالية.

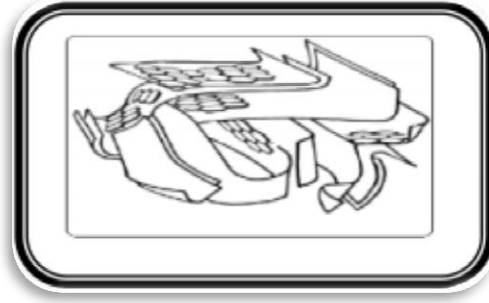


الشكل(1.II): الهيكل المسامي للفحم النشط [1].

2. بنية الكربون المنشط:

يتميز الكربون المنشط بوجود مجموعات وظيفية متنوعة على سطحه، مثل الكربوكسيل، والكربونيل، والكيتون، والفينول، والأنهيدريدات الكربوكسيلية، والتي تعمل كمواقع نشطة مسؤولة عن ظاهرة

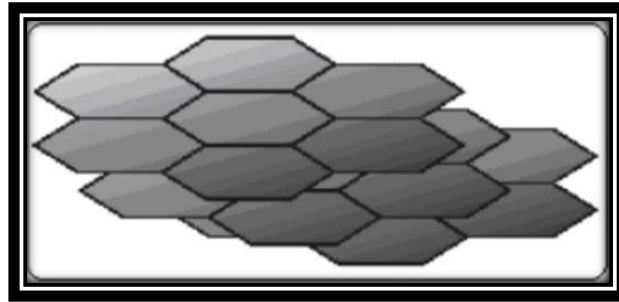
الامتزاز. يتكون هيكله من بلورات غير منتظمة الحجم ($5-150 \text{ \AA}$) تتألف من طبقات متباعدة بحوالي 3.6 \AA ، مما يخلق بنية مسامية ذات سطح داخلي واسع. كما يُعزى تفعيل الكربون إلى وجود ذرات غير متجانسة (كالكسجين أو النيتروجين) تشكل مجموعات وظيفية إضافية على حواف البلورات الدقيقة، مما يزيد من قدرته التفاعلية مع الجزيئات المستهدفة خلال عمليات الامتزاز، مما يجعله مادة فعالة في التطبيقات الصناعية والبيئية [2].



الشكل (2.II): البنية التحتية للكربون المنشط [3].

3. النسيج البلوري للفحم النشط:

يُقصد بالنسيج البلوري للفحم النشط التكوين الهندسي الناتج عن انتظام الجسيمات المتناهية في الصغر وتوزيع المسامات داخل هيكل الكربون النشط. ويتشكّل هذا النسيج بناءً على نوع المادة الأولية المستخدمة ويُعتبر السطح النوعي الواسع (المساحة السطحية) وكثافة المسامات وتقنيات التحضير المُتبعة السمات التي تحدد كفاءة هذا النسيج في تطبيقاته المتنوعة، مثل امتصاص الملوثات أو تنقية الغازات والسوائل [4].



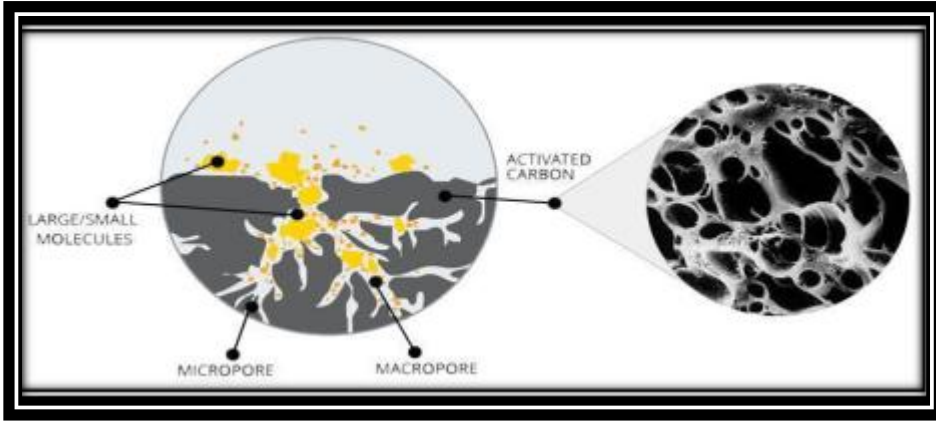
الشكل (3.II): نموذج وحدة البنية القاعدية [4].

أ- السطح النوعي:

يشير السطح النوعي إلى المساحة المُطَوَّرَة على سطح الفحم النشط، والتي تُحسب باعتبارها كل التشوهات أو التفاوتات الموجودة على المستوى الجزيئي. تُقاس هذه المساحة بالنسبة إلى وحدة الكتلة من الفحم النشط (بوحدة m^2/g)، وقد تبلغ قيمتها نحو $3000 m^2/g$ [4].

ب- المسامية:

تمثل المسامية نسبة الفراغات الموجودة داخل هيكل الكربون المنشط، والتي قد تصل إلى 80% من حجمه الكلي. تعتمد هذه النسبة بشكل رئيسي على أبعاد المسامات الدقيقة وتوزيعها الحجمي داخل المادة [5].



الشكل (4.11) رسم تخطيطي للبنية المسامية للفحم النشط وسطحه الداخلي والخارجي [5].

✓ المسام الدقيقة:

تمثل الجزء الأكبر من المساحة السطحية للمواد الكربونية، وتشكل نحو 90% إلى 95% منها. تتميز بقدرتها العالية على احتجاز الجزيئات الصغيرة، مما يجعلها فعالة جدًا في عمليات الامتزاز.

✓ المسام المتوسطة:

تسهم بنسبة بسيطة من الحجم الكلي للمسام، وتُعد موقعاً لحدوث التكتيف الشعري، مما يعزز من كفاءة الامتزاز في بعض التطبيقات.

✓ المسام الكبيرة:

تلعب دوراً تكميليًا من خلال تسهيل انتقال الجزيئات إلى المسام المتوسطة والدقيقة. إلا أن قدرتها على الامتزاز محدودة بسبب انخفاض كثافة الهواء داخلها [5].

وفقا لتعريف IUPAC فإن المسامية تقسم إلى ثلاثة أقسام:

الجدول: (1.II) تصنيف أبعاد المسامات للفحم المنشط [6].

السطح النوعي (m ² /g)	الحجم (mg /L)	القطر الأعظمي A°	متوسط القطر A°	
2-0.5	2-0.5	20000	> 500 -1000	Macropores ماكرومسام
75.25 (5%)	0.1-0.02	1000	500-1000	Mesopores ميزومسام
1425.475 (95%)	0.5-0.15	20	< 18-20	Micropores ميكرو مسام

4. تحضير الكربون المنشط:

يُنتج الكربون المنشط من مجموعة واسعة من المصادر النباتية، والحيوانية، والمعدنية الغنية بعنصر الكربون، مثل: الخشب، وفحم الكربون، وقشور الفول السوداني، وأنوية التمر، ومخلفات الزيتون، بالإضافة إلى النفايات البترولية.

يتم تحضير الفحم المنشط بثلاثة مراحل وهي:

أ- عملية نزع الماء:

تهدف هذه المرحلة إلى تقليل محتوى الرطوبة في المادة الكربونية من خلال إجراء معالجة حرارية بسيطة، حيث تُسخن المادة عند درجة حرارة تتراوح بين 100 - 170 °C [7].

ب- عملية الكربنة:

تتم عملية التفحيم الحراري عن طريق تسخين المواد العضوية في جو خامل (بدون أكسجين) عند درجات حرارة تتراوح بين 400 إلى 1000 درجة مئوية، بهدف التخلص من ذرات الأكسجين والهيدروجين وإنتاج مادة كربونية عالية المتانة. خلال هذه العملية، تتجمع ذرات الكربون المتبقية في شكل صفائح عطرية (أوراق) ذات بنية مسطحة، تترتب بشكل غير منتظم، مما يُحدث فجوات بينها تُشكل المسامات الأولية في المادة الكربونية الناتجة. يتطور تركيب المادة الكربونية خلال التفحيم عبر الآتي:

✓ توسيع المسامات الداخلية: نتيجة تبخر المركبات الطيارة من داخل المسامات.

✓ تشكيل بنية صلبة غنية بالكربون: عبر تجمع الصفائح العطرية في كتلة متراسة.

عند تجاوز درجة حرارة 1000 درجة مئوية، تبدأ المادة في الميل نحو تكوين بنية شبيهة بالجرافيت ، مما يؤدي إلى إغلاق المسامات الأولية التي تشكلت خلال المراحل السابقة، وبالتالي زيادة كثافة المادة وصلابتها[8].

ت- عملية التنشيط :

تهدف مرحلة التنشيط إلى زيادة حجم المسامات وتوسيعها، حيث أن طبيعة المادة الأولية المستخدمة في عملية التفحيم تؤثر بشكل مباشر على بنية وحجم هذه المسامات. كما يساهم التنشيط في إزالة البنية الكربونية المنظمة التي تكون على شكل حلقات عطرية[7]. حيث تُجرى عملية التنشيط عادةً في درجات حرارة عالية تفوق 500 درجة مئوية، مما يؤدي إلى تعزيز الكفاءة الامتزازية للكربون النشط. ويُستخدم تنشيط للإشارة إلى كافة العمليات التي تؤدي إلى إنتاج كربون منشط يمتلك القدرة على امتزاز مواد معينة سواءً بشكل فيزيائي أو كيميائي[6].

5. طرق التنشيط:

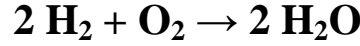
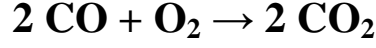
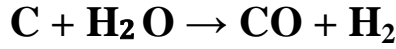
1.5. التنشيط الكيميائي:

للكربون المنشط يتم من خلال معالجة المادة المفحمة باستخدام مواد كيميائية مثل حمض الفوسفوريك ($H_3 PO_4$)، أو هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH)، أو حمض الكبريتيك ($H_2 SO_4$). تُعد هذه الخطوة ضرورية لتحفيز عملية الأكسدة وإعادة هيكلة المادة الكربونية. وتُجرى هذه العملية عادةً عند درجات حرارة أقل مقارنة بالتنشيط الفيزيائي، مما يساعد في تحسين تنظيم وتوزيع التركيب الكربوني بشكل فعال.[9]

2.5. التنشيط الفيزيائي:

الكربون المنشط يتم الحصول عليه من خلال تعريض المادة الكربونية لدرجات حرارة عالية تتراوح عادة بين 600 و1000 درجة مئوية، مع استخدام غازات منشطة مثل بخار الماء، أو ثاني أكسيد الكربون، أو الهواء. تؤدي هذه المعالجة الحرارية في وجود الغازات المؤكسدة إلى إزالة الشوائب والمواد الممتزة من على سطح الكربون، مما يساهم في فتح وتوسيع المسامات[10].

التفاعلات الكيميائية الناتجة من التنشيط الفيزيائي للكربون المنشط [11] :



6. الخواص الفيزيائية والكيميائية للكربون المنشط :

1.6. الخصائص الفيزيائية للكربون المنشط :

✓ حجم الجسيمات:

يلعب حجم الجسيمات دوراً مهماً في عملية الامتزاز، حيث أن الجسيمات الأصغر تسمح بانتشار أسرع نحو مركز المسام، مما يعزز كفاءة الامتزاز [12].

✓ الصلابة :

تعكس صلابة الكربون المنشط قدرته على مقاومة التآكل، والضغط، والاستنزاف، والاهتزازات. وتُعتبر هذه الخاصية ضرورية عند تصميم أنظمة المعالجة، حيث تُساعد في تحديد مدى تولد الغبار الذي قد يؤدي إلى انسداد الأسرة، أو الصمامات، أو الأنابيب. تتأثر هذه الخاصية بنوع المادة الخام ودرجة التنشيط المستخدمة [12].

✓ معدل الرماد :

يشير معدل الرماد إلى النسبة المتبقية من المواد غير العضوية (الخاملة) في الكربون المنشط، مثل أملاح الكالسيوم وأكاسيد المعادن. وكلما انخفض محتوى الرماد، زادت جودة الكربون المنشط، نظراً لأن الرماد لا يساهم في عملية الامتزاز وقد يؤثر سلباً على أداء المادة [12].

2.6. الخواص الكيميائية:

للكربون المنشط بشكل أساسي إلى قدرته على الامتزاز (الامتصاص السطحي) وطبيعة المادة المُمْتَزَة (المُلَوِّثة). وفي بعض الدول الأوروبية، لا سيما فرنسا، يُستخدم مصطلح FINAD كدليل يشير إلى خمس مواد ملوثة رئيسية، وهي:

F (الفينول / Phénol)، I (اليود / Iode)، N (الإندول / Indole)، A (الفينازون / Phénazone)، D (المنظفات / Détergents) [13].

7. تطبيقات الفحم النشط :

- إزالة الخصائص غير المرغوبة من المياه المعالجة :

يشمل ذلك التخلص من الرائحة واللون والطعم، إلى جانب تنقية المياه من الشوائب العضوية الناتجة عن معالجة مياه الصرف المنزلية والزراعية.

- السيطرة على تلوث الهواء :

يتم ذلك عبر إزالة الغازات والأبخرة السامة، والحد من الملوثات المعقدة كالمبيدات الحشرية ومركبات الفينول والزيوت المعدنية، مع فعالية ملحوظة في تطبيقات العزل البيئي.

- امتزاز انبعاثات الزئبق الضارة :

يُطبق هذا النظام على نطاق واسع لالتقاط انبعاثات الزئبق من محطات توليد الطاقة التي تعمل بالفحم، ومن محارق النفايات الطبية، مما يساهم في خفض المخاطر البيئية [14].

II. الدراسات السابقة:

1- أجرى الحمد (2006) :

دراسة لتقييم تأثير ظروف التحضير على أداء الكربون المنشط المحضر من نوى التمر باستخدام كلوريد الزنك كعامل منشط. تم اختبار الكربون الناتج في إزالة كل من الميثيلين الأزرق والفينول. أظهرت النتائج أن أقصى سعة امتزاز للميثيلين الأزرق بلغت $Q_{max} = 286.3 \text{ mg/g}$ عند استخدام ظروف معتدلة (زمن كربنة $t = 0.5 \text{ h}$ ودرجة حرارة $T = 500^\circ \text{ C}$)، في حين بلغت $Q_{max} = 148 \text{ mg/g}$ عند ظروف أكثر قسوة (زمن كربنة 1 ساعة ودرجة حرارة 600° C). أما بالنسبة للفينول، فقد سُجِلت أعلى سعة امتزاز عند $Q_{max} = 75.0 \text{ mg/g}$ تحت الظروف المعتدلة نفسها، مقارنة بـ 19 ملغم/غم في

ظروف أشد ($Ct = 3$ ساعات، $CT = 600$ م°). تعكس هذه النتائج أهمية التحكم في ظروف التحضير للحصول على مواد كربونية ذات خصائص امتزازية محسنة. [15]

2- في دراسة حديثة لـDuygu Ova Ozcan وزملائها (2024):

تم تطوير فحم منشط مشتق من نوى الزيتون باستخدام عوامل تنشيط كيميائي مثل KOH ، $H_3 PO_4$ و $ZnCl_2$ ، بهدف تعزيز خصائصه الامتزازية تجاه ملوثات عضوية وغير عضوية. أوضحت النتائج فعالية ملحوظة للمواد المحضرة، حيث بلغت أقصى سعة امتزاز للميثيلين الأزرق $Q_{max} = 1325.40 mg/g$ باستخدام الفحم المنشط التجاري (PAC) $Q_{max} = 727.11 mg/g$ باستخدام $ZnCl_2$ (ZOSAC). أما لأيونات النحاس (Cu^{2+}) فقد سجلت القيم 249.91 ملغم/غم لـPAC و 230.21 ملغم/غم لـKOSAC، في حين بلغت Q_{max} لمبيد الأعشاب D-2,4 حوالي 1101.60 ملغم/غم باستخدام PAC و 739.09 ملغم/غم لـZOSAC. أشارت نتائج النمذجة إلى ملاءمة نموذج لانغموير لوصف سلوك الامتزاز، بينما اختلفت النماذج الحركية المثلى (PSO و PFO) باختلاف نوع الملوث. كما تبين أن امتزاز Cu^{2+} و D-2,4 كان طارداً للحرارة، في حين كان امتزاز MB ماصاً لها، ما يدل على اختلاف آليات الامتزاز بحسب خصائص الملوث و سطح المادة الممتزة [16].

3- في دراسة حديثة أجراها أوزجيليك وآخرون (2024):

تم تقييم أداء الكربون المنشط المستخلص من نوى الزيتون (OPAC) في إزالة صبغة الميثيلين الأزرق (MB) من المحاليل المائية. وقد خضعت المادة المازة لعدة تحليلات فيزيائية وكيميائية باستخدام تقنيتي FTIR و SEM لتحديد المجموعات الوظيفية والتوزيع السطحي للمسام. ولتصميم وتحسين ظروف الامتزاز، اعتمد الباحثون على منهجية سطح الاستجابة (RSM) إضافة إلى الشبكات العصبية الاصطناعية (ANN)، حيث تم اختبار أربعة متغيرات تشغيلية رئيسية: تركيز الصبغة الابتدائي (25-125 ملغم/لتر)، جرعة المادة المازة (0.1-0.9 جم/لتر)، درجة الحموضة (9-1 pH)، وزمن التلامس (15-75 دقيقة). وقد أظهرت النتائج أن التكامل بين RSM و ANN ساعد في الوصول إلى الظروف المثلى لامتزاز MB، وساهم بشكل فعال في نمذجة وتوقع كفاءة الإزالة [17].

4- عبد المجيد ويحيى (2024) :

أجرى عبد المجيد ويحيى (2024) دراسة لتطوير كربون منشط نانوي باستخدام أوراق أشجار الكينا من غابات الموصل، وتميزت المادة الناتجة بأحجام جسيمات تراوحت بين 43.69 و 63.97 نانومتر. استخدم الكربون النانوي المحضّر لإزالة دواء الثيوفيلين من المحاليل المائية. وقد أظهرت نتائج الامتزاز توافقاً كبيراً مع نموذج لانغموير ($R^2 = 0.9955$) مقارنة بنموذج فرنديلتش ($R^2 = 0.9488$)، مما يشير إلى

امتزاز أحادي الطبقة على سطح متجانس. من الناحية الترموديناميكية، كانت عملية الامتزاز تلقائية (ΔG سالبة)، وباعثة للحرارة ($\Delta H = -16.899 \text{ kJ/mol}$)، كما أظهرت نقصاً في العشوائية بعد الامتزاز (ΔS سالبة). من جانب آخر، أظهرت النمذجة الحركية أن البيانات تتبع نموذج شبه الرتبة الثانية (PSO)، في حين لم يكن الانتشار الجزيئي الداخلي الآلية الوحيدة المتحكمة في الامتزاز، مما يشير إلى تداخل عدة آليات في العملية [18].

5- يعقوبي وآخرون (2024)

في دراسة حديثة، قام يعقوبي وآخرون (2024) بتحضير كربون نشط من نوى الزيتون عبر التنشيط الكيميائي باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH)، وتم استخدامه لاحقاً في تصنيع حبيبات هجينة من كربون نشط ألجينات الصوديوم (AC/Alg) لإزالة صبغة الميثيلين الأزرق (MB) من المحاليل المائية. شملت الدراسة تقييم عدة متغيرات تشغيلية مثل زمن التلامس، درجة الحموضة، وتركيز الصبغة الابتدائي، وقد أظهرت النتائج أن الحبيبات المحضرة بنسبة 40/60 (AC/Alg) قدمت أعلى أداء امتزاز. من الناحية الحركية، تبعت العملية نموذج شبه الرتبة الأولى (PFO)، في حين كان نموذج لانغموير الأنسب لوصف سلوك الامتزاز، مع تسجيل أقصى سعة امتزاز (Q_{max}) بلغت 586 ملغم/جم [19].

6- Ozcelik وزملاؤه (2024)

درس Ozcelik وزملاؤه (2024) استخدام الكربون المنشط المحضّر من نوى الزيتون (OPAC) لإزالة الميثيلين الأزرق (MB) من المحاليل المائية. تم تحضير المادة باستخدام التنشيط الكيميائي بـ $ZnCl_2$ عند $800^\circ C$ ، مما أدى إلى تحسين كبير في الخصائص السطحية، حيث زادت المساحة السطحية من 113.03 إلى 796.59 م²/غ. استخدم الباحثون منهجية الاستجابة السطحية RSM ونمذجة الشبكات العصبية الاصطناعية ANN لتحسين الظروف التشغيلية. أظهرت النتائج توافقاً عالياً مع نموذج Langmuir ($R^2 = 0.99$)، مما يشير إلى امتزاز أحادي الطبقة على سطح متجانس، بينما كان توافق نموذج Freundlich أقل ($R^2 = 0.75$) وقد بلغت القدرة القصوى للامتزاز ($Q_{max} = 312.5$ ملغم/غم) كما أثبت نموذج ANN فعاليته التنبؤية العالية بمعامل تحديد $R^2 = 0.9933$ وخطأ متوسط مربع $MSE = 1.46$.

المراجع العربية:

2. عباس كمرشو "استعمال كربون نشط محضر من مشتقات نخيل التمر (نواة تمر دقلة نور) في معالجة المياه المستعملة الحضرية. دراسة مقارنة "أطروحة دكتوراه ،جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2017-2018.
3. بن عشورة إشراق ، حمّيتي كريمة، محاولة إزالة صبغة الميثيلين الأزرق من محلولها المائي باستخدام الفحم المنشط المنتج من مخلفات عظام الدجاج (مذكرة ماستر أكاديمي). 2019.
4. عامر شيماء ,بدر الدين مروة,عثماني سعاد "تحضير فحم منشط إنطالقا من سعف النخيل وتطبيقه في إزالة صبغة الميثيلين الأزرق من محلول مائي " مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي -كلية التكنولوجيا جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي 2019-2020.
5. بن مير فاطمة الزهراء,سعيدى إيمان " دراسة مقارنة لطرق تحضير الكربون النشط وتطبيقاته"مذكرة ماستر أكاديمي كيمياء تحليلية،جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2021-2022.
7. عباس كمرشو"نزع الفلوريد بواسطة الكربوف النشط المحضر إنطالقا من خشب النخيل : العوامل المؤثرة "مذكرة ماجستير كيمياء تحليلية ومراقبة المحيط ،جامعة قاصدي مرباح ورقلة – 2010 ، ص 52-57
9. بن عاشورة إشراق ، حميتي كريمة "محاولة إزالة صبغة الميثيل الأزرق من محلولها المائي بإستخدام الفحم المنشط من مخلفات عظام الدجاج "مذكرة ماستر ،جامعة قاصدي مرباح –ورقلة 2019.2018 ،ص 19 .
13. مجلة بيتتنا". الهيئة العامة للبيئة، الكويت، العدد 94.

- .1 Krou, N.J., *Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques*. 2010, Institut National Polytechnique de Toulouse
- 6 des, S.A.d.G. and E.d. Paris, *-TRAITEMENT DE POTABILISATION DES EAUX DE SURFACE ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF*. 2006. p. 27.
- .8 LAMIA, A.I.e.H., *Essai d'adsorption de phénol et decuivre*
- 10 Guan, B.T., P.A. Latif, and T.Y. Yap, *Physical preparation of activated carbon from sugarcane bagasse and corn husk and its physical and chemical characteristics*. Int. J. Eng. Res. Sci. Technol, 2013. **2**(3): p. 1-14.
- .11 Bechki, M.K., *Préparation et caractérisation du charbon actif à partir des noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix*. 2018, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA.
- 12 KADEM, D.-E.-D. and O. Rached, *Evaluation et comportement des métaux lourds (Cd-Cr-Cu-Ni-Pb-Zn-et Mn) dans les sols à vocation agricole et à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique).El-Hadjar-Annaba-Est algerien). Influence de la végétation sur la dynamique de ces MÉTAUX*. 2005, Université Frères Mentouri-Constantine 1
- .14 Degremont, *Mémento Technique De l'eau*. 8ème edition ed. 2012.
- .15 Alhamed ,Y.A., *Activated carbon from dates' stone by ZnCl₂ activation*. JKAU Eng Sci, 2006. **17**(2): p. 5-100.
- .16 Ozcan, D.O., M.C. Hendekci, and B. Ovez, *Enhancing the adsorption capacity of organic and inorganic pollutants onto impregnated olive stone derived activated carbon*. Heliyon, 2024. **10**(12.)
- .17 Ozcelik, T.O., et al., *Application of Response Surface Methodology and Artificial Neural Network in Removal of Methylene Blue with Olive Pits Activated Carbon*. 2024.
- .18 Majeed, R.A. and N. Yahya, *studies Equilibrium and thermodynamic and kinetic of adsorption of drug Theophylline on charcoal prepared from eucalyptus leaves*. College of Basic Education Research Journal, 2024. **20**(3): p. 703.0-728.
- .19 Yaacoubi, F.E., et al., *Synthesis of composites from activated carbon based on olive stones and sodium alginate for the removal of methylene blue*. International Journal of Biological Macromolecules, 2024. **254**: p. 127706.



الجزء التطبيقي



الفصل الثالث:

الطرق والأجهزة

تمهيد:

كان المختبر الذي أجريت فيه جميع التجارب لهذا المشروع البحثي هو المختبر الكيمياء التطبيقية والبيئة، جامعة الوادي.

يركز هذا الفصل على دراسة معالجة نوى الزيتون الناتجة عن مخلفات منطقة الوادي عبر مرحلتين رئيسيتين: الأولى تتضمن إنتاج الفحم الحيوي وتوصيف خصائصه الفيزيوكيميائية، والثانية تتمثل في تحسينه لاستخدامه كمُمتزٍ فعال لإزالة الأصباغ من المحاليل المائية.

فقد تم استعمال ثمانية أصباغ أنيونية وكاتيونية مختلفة (Reactive ،Orange II ، Orange G ، Orange 16 ، Reactive Red 120 ، أزرق الميثيلين (MB)...) من أجل اختيار الأصباغ ذات الأداء العالي لمواصلة الدراسة باستخدام المادة المحضرة الفحم المنشط ، وتم اختيار صبغة أزرق الميثيلين. تشمل الدراسة تحليل العوامل المؤثرة على كفاءة الامتزاز، ودراسة نماذج اتزان الامتزاز (الإيزوترم)، إلى جانب تقييم النتائج وفق النماذج الديناميكية الحرارية والحركية المقترحة .

III.1. وصف منطقة الدراسة :**1.1. الموقع الجغرافي :**

الشكل (III.1): الموقع الجغرافي لعينة الزيتون

2.1. مكان أخذ العينة:

أخذت العينة من دائرة غمرة بلدية قمار ولاية الوادي في تاريخ 12/12/2024.

2.1. المواد والأدوات المستخدمة

الجدول (1.III) : الأدوات والمواد والأجهزة :

الأجهزة	المواد	الأدوات
فرن هوائي	ماء مقطر	كأس بيشر (25/50/250 ml)
جهاز الرج المغناطيسي	H ₂ SO ₄ 3g	مخلاط مغناطيسي
ميزان إلكتروني حساس	الفحم المنشط	حقنة
pH متري	NaOH (0.5M)	ورق pH
جهاز UV-Vis	HCl(0.1M)	زجاجية ساعة
جهاز Shaking Water Bath (SWB)	الفحم المنشط (0.9 g)	حجلة سعة (250 ml)
جهاز الطرد المركزي	NaCl (1M)	ارلن ماير سعة (250 ml)
	1 g صبغة (MB)	مخبار مدرج
		ماصة

III. 2. تنقية وتنشيط الفحم الحيوي:

قصد الحصول على فحم حيوي نقي تم إعتداد طريقة التنقية والتنشيط من خلال مراجع الأدبيات التالية [1] مع بعض التعديلات فهي مرحلتين أساسيتين باستعمال المواد والأدوات المناسبة.

1.2. طريقة العمل:

✓ المرحلة الأولى: التنقية

في هذه المرحلة تم فصل الزيتون عن النواة قصد الحصول على نواة الزيتون المطلوب للعمل، ومن ثم يتم غسلها بالماء المقطر جيدا لإزالة كل الشوائب اللاصقة، بعد ذلك نقوم بتجفيفها في هواء الطلق ثم جفت في الفرن لمدة (1h) في درجة حرارة 100°C.



الشكل(2.III): مراحل التنقية

بعد التجفيف طحنت المادة ثم عُربلت حيث وجد أقطار مختلفة عن بعضها البعض، أما الغربلة الثانية تمت بجهاز آلة غربلة تهتز كهربائية متعدد الأقطار (Tamisseuse) وهذا في مخبر كلية العلوم الطبيعية والحياة بجامعة الوادي.

تم وضع العينة في آلة الغربلة مع تحديد زمن الغربلة بـ (30min) عبر مرحلتين لغربلة العينة بشكل جيد، تحصلنا على عدة أحجام بوحدة (μm) وهي كالتالي:

(225 μm ; 200 μm ; 315 μm)

• 315 μm = 65.5 g

• 225 μm = 7.5 g

• 200 μm = 6.3g

تم اختيار أكبر كمية المتحصل عليه من القطر (315 μm = 65.5g)، بعد ذلك تخزن العينة في حاويات محكمة الإغلاق لاستخدامها في المرحلة الموالية .



الشكل (3.III):

جهاز الغربلة (Tamisseuse)



الشكل (4.III):

حبيبات نوات الزيتون



الشكل (5.III):

كمية المادة بعد الغربلة



الشكل (6.III): يوضح مراحل التنقية

✓ المرحلة الثانية: التنشيط

تمت هذه المرحلة بعد عدة دراسات سابقة حيث اعتمدت بعض منها لتحديد طريقة تنشيط مناسبة لهذا البحث.

• كربنة المادة الخام:

توضع (25 g) من نواة الزيتون المحضّر سابقا في بوتقة من الفخار، وتُكرين داخل فرن عازل للهواء لمدة 2h تحت درجة حرارة (500°C) ، ثم تترك تبرّد قبل عملية التنشيط.

• التنشيط الكيميائي:

بعد عملية الكربنة تأخذ 1g من الفحم تغمر في 3g من حمض الكبريت (H₂SO₄) في بيشر بحيث تكون نسبة التشريب (1/3) (وزن الحمض/ وزن الفحم)، توضع في جهاز الرج المغناطيسي لمدة 24 ساعة في درجة حرارة المختبر، ومن ثم يتم الغسل بالماء المقطر عدة مرات حتى إعتدال (pH = 7) ماء الغسيل ، بعدها يوضع الفحم المنشط في زجاجة حتى يجف في الفرن تحت درجة حرارة 120°C لمدة 24 ساعة، ثم تخزن العينة في حاويات محكمة الإغلاق لإستخدامها في عمليات الإمتزاز.



الشكل (7.III) : مراحل تنشيط نواة الزيتون

3.III. تحديد خصائص الفحم المنشط:**1.3. حيود الأشعة السينية XRD :**

جهاز حيود الأشعة السينية (XRD) هو أداة تحليلية حيوية لدراسة البنية البلورية للمواد. تعتمد هذه التقنية على مبدأ حيود الأشعة عند تفاعلها مع البنية الداخلية للمادة، مما يكشف عن خصائصها البلورية من خلال أنماط الحيود الناتجة. تعمل التقنية على مبدأ إطلاق حزمة أشعة سينية تجاه العينة البلورية، حيث يتسبب التفاعل بين الإشعاع والبنية البلورية في حيود الأشعة بزوايا مميزة. ليقوم الكاشف الإشعاعي بتحويل هذه الزوايا إلى بيانات رقمية يتم معالجتها لإنتاج طيف حيود الأشعة السينية الذي يكشف عن خصائص المادة. يعد هذا الجهاز من الأدوات الأساسية في مجالات علم المواد والكيمياء الصلبة، كما يجد تطبيقات واسعة في الأبحاث العلمية والصناعات المختلفة، حيث يوفر معلومات دقيقة عن التركيب البلوري والخصائص الفيزيائية للمواد [2].

2.3. دراسة شحنة السطح pH_{pzc} :

تُعرف نقطة الصفر لشحنة السطح (pzc) أو درجة الحموضة الصفرية بأنها قيمة pH التي يكون عندها صافي الشحنة الكهربائية على سطح المادة المازة مساوياً للصفر. تُعد هذه الدراسة ذات أهمية كبيرة في ظواهر الامتزاز، حيث تهدف إلى تحديد شحنة سطح المادة المازة ونوع القوى الكهروستاتيكية السائدة على السطح [3].

✓ طريقة العمل:

نحضر 250ml من ملح NaCl بتركيز 1M ونوزعها على 9 كؤوس بيشر في كل منها 25 ml، نعدل في قيمة pH من 3 إلى 11 بواسطة NaOH بتركيز (0.5 M) في الوسط القاعدي و HCl بتركيز (0.1M) في الوسط الحامضي، ثم نضيف كتلة من مسحوق المادة المازة قدرها (0.1 g) لكل كأس بيشر ونتركها تحت الرج لمدة 24 ساعة. ثم يرشح الماز عن محلول NaCl ويقاس pH_f لكل بيشر [4].

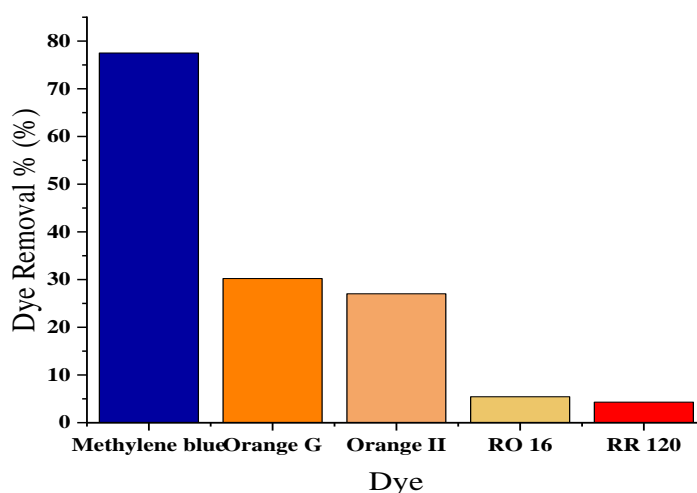
3.3. دراسة أولية لامتزاز الأصباغ الأيونية باستخدام المركب الفحم المشط :

تم إجراء دراسة أولية بهدف تقييم فعالية المركب الفحم المنشط في امتزاز أنواع مختلفة من الأصباغ الأيونية والكالتيونية. تم اختبار خمسة أصباغ وهي: (RO16)، (RR120)، Orange II، Orange G (OG)، وأزرق الميثيلين (MB) بتركيز ابتدائي قدره 20 جزء في

المليون (ppm) ، وذلك لتحديد الأصباغ التي يتم إزالتها بكفاءة عالية من أجل دراستها بشكل أعمق لاحقاً. لكل تجربة تم معالجة محلول الصبغة (20 ppm) بكمية قدرها 0.1 غرام من الفحم المنشط وتم تحريك الخليط باستخدام هزاز مدور بسرعة 250 دورة في الدقيقة (rpm) ولمدة زمنية مختلفة (من 5 دقائق إلى 4 ساعات) ، دون ضبط درجة الحموضة أو درجة الحرارة . بعد عملية الامتزاز تم قياس تركيزات الأصباغ المتبقية في المحلول قبل وبعد المعالجة باستخدام جهاز المطياف الضوئي (spectrophotometer) ، وتم حساب كفاءة الإزالة. أظهرت النتائج أن صبغة أزرق الميثيلين (MB) سجلت كفاءة امتزاز أعلى بكثير مقارنة ببقية الأصباغ، مما جعلها الخيار الأفضل للاستمرار في دراسات تحسين شروط الامتزاز لاحقاً.

الجدول(2.III): النسبة المئوية لإزالة خمسة أصباغ مختلفة بواسطة الفحم المنشط

الصبغة	نسبة إزالة الصبغة %
RR120	4.30
RO16	5.44
Orange II	27.01
Ornge G	30.22
أزرق الميثيلين (MB)	77.51

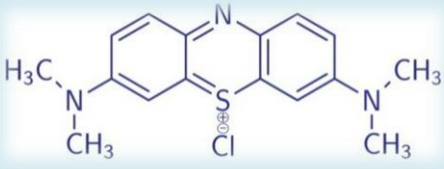


الشكل (8.III) : تحليل كفاءة إزالة خمسة أصباغ مختلفة بواسطة الفحم المنشط

4.III. تحضير المحلول:

تم إختيار في هذا العمل صبغة أزرق الميثيلين (MB) هي صبغة كاتيونية ذات الصيغة $C_{16}H_{18}N_3SCl$ مميزة في التطبيقات المخبرية والكيميائية وتتمثل خصائصها الفيزيوكيميائية كما هي موضحة في الجدول (3.III) التالي:

الجدول (3.III): الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة أزرق الميثيلين (MB)

التسمية على حسب IUPAC	Dimethylaminophenazathioniumchloride (3.7-bis Tetramethylthionine chloride)
الإسم الكيميائي	Blue de méthylène
الصيغة المجمعة	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
الصيغة نصف المفصلة	
الكتلة الحجمية	319.85 g/m
النوع	كاتيونية

1.4. تحضير محلول صبغة ازرق الميثيلين الأم :

✓ طريق العمل:

يتم في هذه التجربة تحضير محلول ازرق المثلين (MB) بتركيز (1000 ppm)، حيث يتم إذابة كتلة 0.1 g من الصبغة في 11 من الماء المقطر، للتأكد من ذوبانيتها نقوم بالرج لمدة 10 دقائق.

ثم اعتمدنا على طريقة التمديد لتحضير محاليل مخففة حجمها 100 ml و بتركيز مختلفة تراوحت بين (0.5ppm -15ppm).

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \dots\dots\dots(1.III).$$

C_1 تركيز المحلول قبل التخفيف.

C_2 تركيز المحلول بعد التخفيف.

V_1 حجم المحلول قبل التخفيف.

V_2 حجم المحلول بعد التخفيف.

2.4. تحديد الطول الموجي الأعظمي لأزرق الميثيلين (λ_{max}):

لأجل تعيين الطول الموجي لصبغة أزرق الميثيلين MB يتم إجراء المسح الطيفي الإلكتروني باستخدام التركيز المناسب، وذلك بعد تحضير المحلول الأم والمحاليل مخففة، هذا الطول الموجي هو الذي سوف يحدث عنده أعلى إمتصاص لمحلول الصبغة (الطول الموجي الأعظمي λ_{max}) وذلك بقياس الإمتصاصية لمحلول صبغة الميثيلين ذو التركيز الأقل عند أطوال موجية مختلفة ضمن مجال 200-800 تم تحديد أعلى قيمة ($\lambda_{max} = 664$).

طيف الأشعة فوق البنفسجية UV-visible:

جهاز visible-UV من أهم الأجهزة المستخدمة في مجال التحليل الكيميائي والحيوي لقياس تراكيز المواد المختلفة لمحاليل مائية وغيرها من المواد، للجهاز عدة مكونات رئيسية هي: مصدر الإضاءة، الترتيب البصري، الكشاف وجهاز كمبيوتر. يعتمد عمل جهاز visible-UV على قدرة المادة المراد قياس تركيزها على إمتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي في مدى الأشعة فوق البنفسجية، المرئية والقريبة من الأشعة تحت الحمراء وعند مرور الإشعاع الضوئي مصدر الإضاءة بالمادة فإن بعض الإشعاع يتم إمتصاصه بواسطتها ويختلف هذا الإمتصاص حسب نوع المادة وتركيزها. وعند تراكيز منخفضة تمتص المادة كمية قليلة من الضوء وعند زيادة التركيز يزداد الإمتصاص ويتناسب ذلك طردياً مع قيمة التركيز. ويتم قياس هذه الكمية من الإشعاع الممتص بواسطة الكشاف الذي يتم توصيفه بجهاز الكمبيوتر الخاص بالجهاز visible-UV. يتميز هذا الجهاز بالدقة، السرعة والسهولة بالتعامل معه لقياس تراكيز المواد المختلفة للعينات الصلبة والسائلة [5].

$$A = (I / I_0) = \epsilon . l . C \dots \dots \dots (2.III)$$

حيث

A : امتصاصية

I : شدة الحزمة الضوئية الصادرة.

I_0 : شدة الحزمة الضوئية الصادرة احادي الطور الموجي الساقط .

ϵ 00 :معامل الامتصاصية الجزيئي $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

L :سمك الخلية المرجعية.

C :المحلول تركيز (mol/l).

3.4. تحديد منحنى الشاهد:

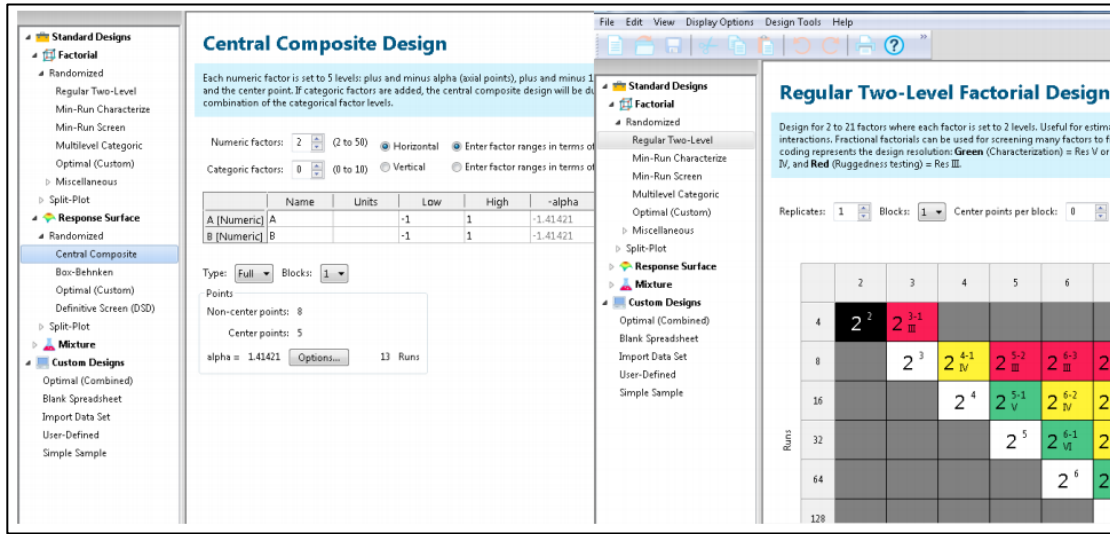
لإعداد المنحنى المعياري، تم تحضير سلسلة من المحاليل القياسية بتركيز مختلفة تتراوح بين (0.5-15 ملغم/لتر) ، حيث تم تخفيف كل عينة إلى حجم 10 مل باستخدام قانون التمديد. بعد ذلك، قيسَت الامتصاصية لكل محلول باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية أحادي الشعاع .

III.5. النمذجة بمنهجية سطح الاستجابة (RSM):

لتحديد الظروف المثلى لتحقيق أقصى قدر من الامتزاز، تم معالجة النتائج إحصائياً باستخدام تصميم (BBD. Behnken-Box) في هذا العمل، استُخدم برنامج 13 - Expert - Desig لدراسة العوامل المؤثرة (مثل الكتلة، ودرجة الحموضة pH ، ودرجة الحرارة، وزمن التلامس). قام البرنامج بتصميم (29 تجربة) ضمن شروط محددة، حيث تم إجراء هذه التجارب وحساب كفاءة إزالة صبغة MB المبينة في الجدول (1 في الملحق) من خلال هذه التجارب، تم تحديد أفضل الظروف التي حققت أعلى مردود إزالة، وذلك لاستخدامها في الدراسات اللاحقة [4]

الجدول (III.4) : المستويات التجريبية للعوامل المستقلة ورموزها في Behnken – Box

Name	Units	Low	High
Adsorbent dose(A)	g	0.07	0.1
pH(B)	-	4	10
Temperature(C)	°C	30	50
Time(D)	h	1	4



الشكل (9.III): صور لبرنامج منهجية سطح الاستجابة (RSM)

6.III. دراسة العوامل المؤثرة على الإمتزاز:

1.6. دراسة تأثير التراكيز:

لدراسة تأثير التركيز لإمتزاز صبغة MB من محاليلها المائية وتحديد التركيز الأمثل للإمتزاز، نستخدم التجربة ذات الظروف الأمثل في البروتوكول التجريبي الآتي [4, 6]:

✓ طريقة العمل:

- نقوم بتحضير 5 محاليل مختلفة التركيز من الصبغة (15mg/l-30mg/l) بدرجة حموضة قدرها pH=10، واستعمال كتلة من المسحوق قدرها 0.07g لكل 100ml

من الصبغة MB .

- تم الرج في جهاز SWB لفترات زمنية مختلفة عند درجة حرارة 50°C .

- يفصل الماز عن المحلول بإستعمال جهاز الطرد المركزي مدة 2 min بسرعة 4500 min/rpm، ثم تقاس إمتصاصية المحاليل بواسطة جهاز UV-Vis [4, 6].

- يتم حساب التركيز المتبقي اعتمادا على معادلة منحنى الشاهد المعدة سابقا بالتعويض في العلاقة (4) III - و من ثم حساب قدرة الامتزاز بإستخدام العلاقة (5) . بحيث نعرف قدرة الامتزاز على أنها كتلة المادة الممتزة على كتلة مادة المازة .

$$\text{Adsorption\%} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \dots \dots \dots (3. \text{III})$$

$$q_e = \frac{V_{\text{SOL}}(C_i - C_e)}{m} \dots \dots \dots (4. \text{III})$$

Q_e : قدرة الإمتزاز.

C_i : التركيز الابتدائي لصبغة MB بوحدة (mg/l)

C_e : تركيز صبغة MB بعد الإمتزاز بوحدة (mg/l)

V_{SOL} : حجم محلول الصبغة MB

m : كتلة المادة المازة (الفحم المنشط) (g)

2.6. دراسة تأثير درجة الحرارة:

دراسة تأثير درجة الحرارة على إمتزاز صبغة MB من محاليلها المائية وتحديد المتغيرات الترموديناميكية للإمتزاز، نستخدم التجربة ذات الظروف الأمثل في البروتوكول التجريبي الآتي [4, 6]:

✓ طريقة العمل:

- أُجريت الدراسة باستخدام درجات حرارة مختلفة تتراوح بين (30°C-60°C) وذلك باستعمال محاليل متساوية التركيز (20 mg/l) من صبغة MB ، وحجوم متساوي (100 ml) في كل تجربة، مع ثبات كتلة المادة المازة (0.07 g) في كل مرة.
- تم رج المحاليل في جهاز SWB لفترات زمنية مختلفة تتراوح بين (2 h – 3.30).
- فُصلت المادة المازة عن المحلول باستخدام جهاز الطرد المركزي لمدة دقيقتين بسرعة 4500 min/rpm .
- قيست قيم الامتصاصية للمحاليل الناتجة باستخدام جهاز التحليل الطيفي المرئي- فوق البنفسجي (UV-Vis) [4, 6].

المراجع العربية:

- [1] اشواق, نور الايمان عمري ، نجاة زنو، "دراسة الامتزاز لصبغة ازرق الميثيلين بالفحم المنشط من مخلفات النخيل (الليف)", كلية الرياضيات وعلوم المادة جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2023.2022.

المراجع الأجنبية :

- [2] J. Epp, "X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization," in *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*, ed: Elsevier, 2016, pp. 81-124.
- [3] R. N. A. Dalvand, M.R. Ganjali, M. Khoobi, S. Nazmara, A.H, "Modeling of Reactive Blue 19 azo dye removal from colored textile wastewater using L arginine-functionalized Fe₃O₄ nanoparticles: optimization, reusability, kinetic and equilibrium studies," *J. Magn. Magn. Mater*, vol. 404, pp. 179-189, 2016.
- [4] A. Reghioua, D. Barkat, A. H. Jawad, A. S. Abdulhameed, A. A. Al-Kahtani, and Z. A. ALothman, "Parametric optimization by Box–Behnken design for synthesis of magnetic chitosan-benzil/ZnO/Fe₃O₄ nanocomposite and textile dye removal," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, p. 105166, 2021.
- [5] F. Messemeche, "Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif," 2013.
- [6] A. Hakim, "Etude des propriétés des sorptives d'un matériau naturel de son comportement comme barrière r réactive dans un sol " These de Doctorat Abdel Hamid Ibn Badis University, Mostaganem, 2018.



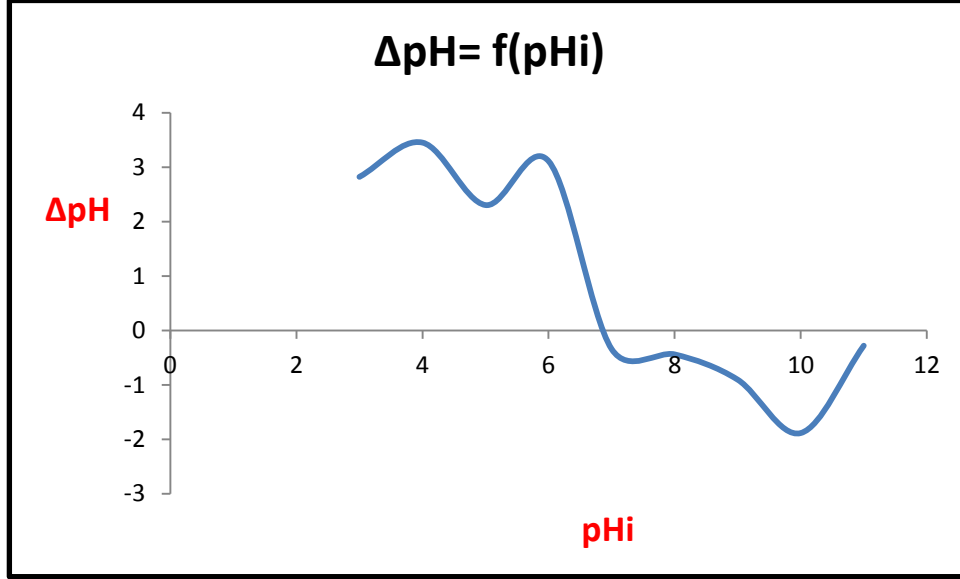
الفصل الرابع:

النتائج والمناقشة

VI. 1. مقدمة:

يتطرق هذا الفصل الى نتائج ومناقشة الفحم المنشط , وتحديد الخصائص الفيزيو كيميائية للعينات المدروسة، قصد استغلالها في دراسة مدى قابلية الفحم المنشط في إزالة صبغة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية بطريقة RSM-BBD .

VI. 2. تحديد خصائص الفحم المنشط:

1.2. دراسة شحنة السطح pH_z :

الشكل (1. VI) : pH_{pz} - الفحم المنشط

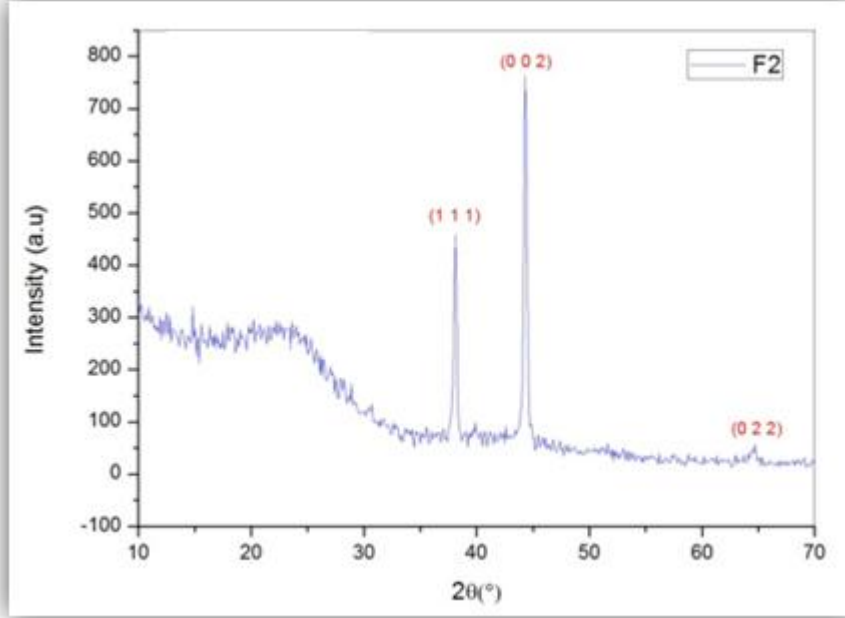
تأثير pH الوسط على شحنة السطح وامتزاز صبغة الميثيلين الزرقاء (MB):
تم دراسة درجة الحموضة الصفيرية (pH_{pzc}) التي نستدل بها على إجمالي شحنة سطح الفحم المنشط من نواة الزيتون. بواسطة الرسم البياني أعلاه ذو المعادلة الرياضية ($\Delta pH = f(pH_i)$)، تم التعرف على قيمة pH_{pzc} وهي 7 .

عند pH الوسط أقل من pH_{pzc} يكون الوسط حامضي ، الذي يسبب في منافسة عالية بين كاتيونات صبغة MB و H^+ للوسط ، بالتالي يكتسب السطح شحنة إجمالية موجبة ، حيث سنلاحظ إزالة ضعيفة للصبغة MB .

وكذلك عند pH الوسط أكبر من pH_{pzc} يكون الوسط قاعدي ، فيشحن سطح الفحم الحيوي بشحنة إجمالية سالبة، ونتيجة لذلك تتسبب في تجاذب إلكترونات قوي بين شحنة السطح السالبة وكاتيونات الصبغة MB ، وهذا ما يؤدي الي إزالة عالية لصبغة MB [1] .

2.2. حيود الأشعة السينية XRD :

تم استخدام XRD لدراسة الأشكال البلورية للسطح حيث تمثل F₂ المادة المازة (الفحم المنشط).



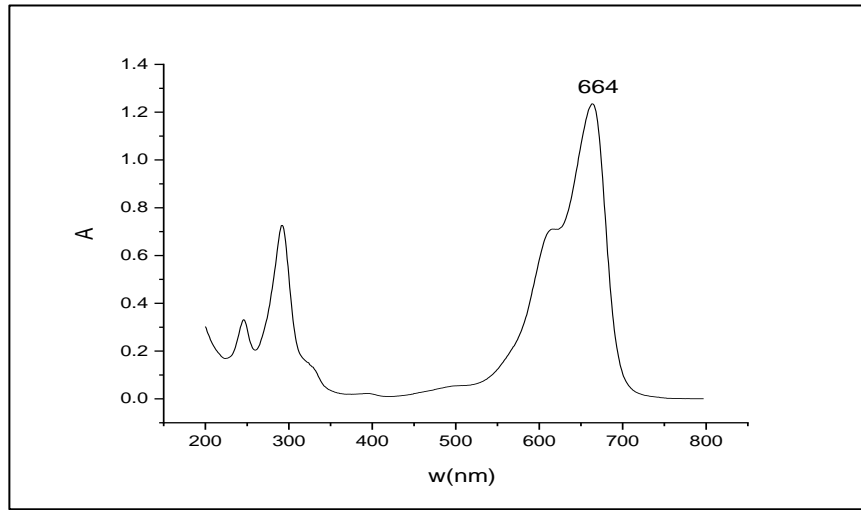
الشكل (2.VI) طيف إنعراج الأشعة السينية (XRD) للعينة F2

باستعمال برنامج Highscore ، فإن الطور الموافق للعينة F2 والذي توافقه البطاقة رقم -6067-96 ، ويتبين أيضا أن القمم المميزة هي عائلات المستويات البلورية (1 1 1) عند الزاوية $2\theta = 38.11^\circ$ والعائلة (0 0 2) عند الزاوية $2\theta = 44.30^\circ$ والعائلة (0 2 2) عند الزاوية $2\theta = 64.44^\circ$.

3.VI . المعالجة :

1- تحديد الطول الموجي الأعظمي لأزرق الميثيلين MB :

تم مسح الصبغة MB في مجالي فوق البنفسجي والمرئي (200-800) nm فتحصلنا على الطيف الموضح بالشكل (VI.2) :

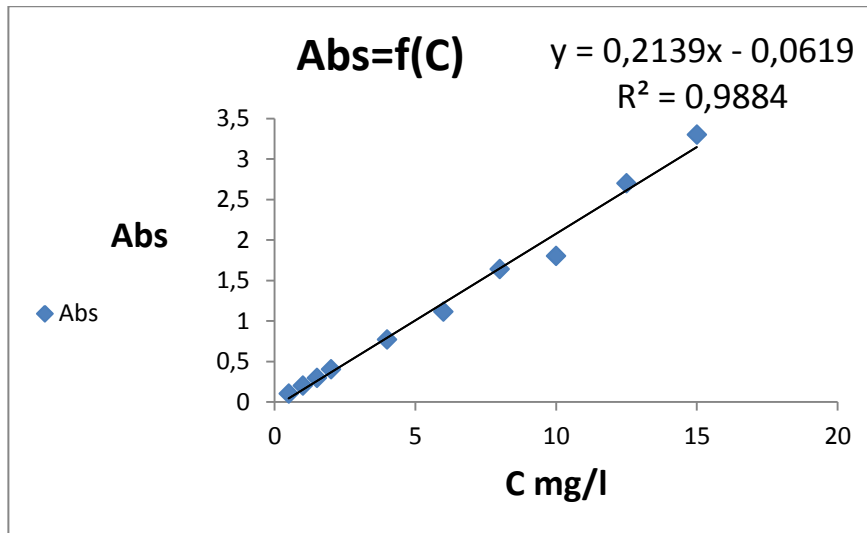


الشكل (3.VI): طيف الامتصاصية للصبغة MB

الطول الموجي الأعظمي للإمتصاص $\lambda_{max} = 664 \text{ nm}$ ، الذي يقع في المجال المرئي عند اللون الممتص الأحمر المتوافق مع اللون المتمم الأزرق لصبغة.

2- منحنى المعايرة لصبغة أزرق الميثيلين:

تم قياس إمتصاصية المحاليل المخففة بإستخدام جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية ، والجدول (VI.3) يوضح هذه القيم .



الشكل (4.VI): المنحنى البياني لقيم الإمتصاصية بدلالة التراكيز المختلفة لصبغة MB

نلاحظ أن القيم موافقة لقانون بير لومبير لأنها تشكل خط مستقيم بخطاً معياري $R^2=0.9884$ ذو المعادلة $2].Abc= 0.2139C - 0.0019$

3. النمذجة بمنهجية سطح الاستجابة (RSM):

• تحديد أحسن مردود إزالة صبغة MB:

تم تنفيذ 29 تجربة وفق تصميم (BBD) Box-Behnken، حيث تم تحقيق أعلى كفاءة لإزالة صبغة الميثيلين الأزرق (MB) بنسبة بلغت 95%، وذلك تحت الشروط المثلى التالية: كتلة المادة المازة (A) 0.07 g، و الرقم الهيدروجيني pH (B) 10، ودرجة الحرارة (C) 40°C، وزمن التلامس (D) 2.5 ساعة.

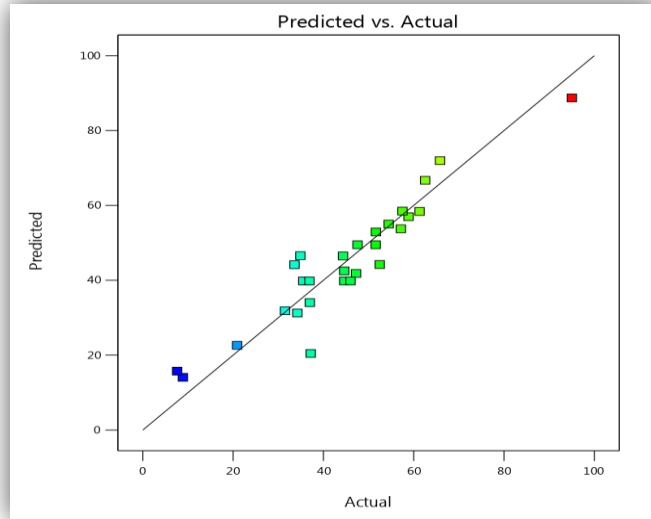
• تحليل نموذج BBD :

تم تقييم صحة النموذج التجريبي المستخدم في دراسة امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق (MB) باستخدام تصميم BBD، وذلك من خلال تحليل التباين الإحصائي (ANOVA) في الجدول 3. أظهرت النتائج أن قيمة F بلغت 7.59، مع قيمة احتمال (p-value) أقل من 0.0001، وهي أقل بكثير من القيمة المرجعية 0.05، مما يدل على أن النموذج المستخدم ذو دلالة إحصائية عالية، ويمتلك قدرة جيدة على تمثيل الظاهرة المدروسة.

بالإضافة إلى ذلك، أظهر النموذج توافقاً جيداً بين القيم التجريبية والمتوقعة، كما يتضح من معامل التحديد $R^2 = 0.8836$ ، مما يشير إلى أن حوالي 88.36% من التغيرات في نسبة إزالة الصبغة يمكن تفسيرها من خلال النموذج [3].

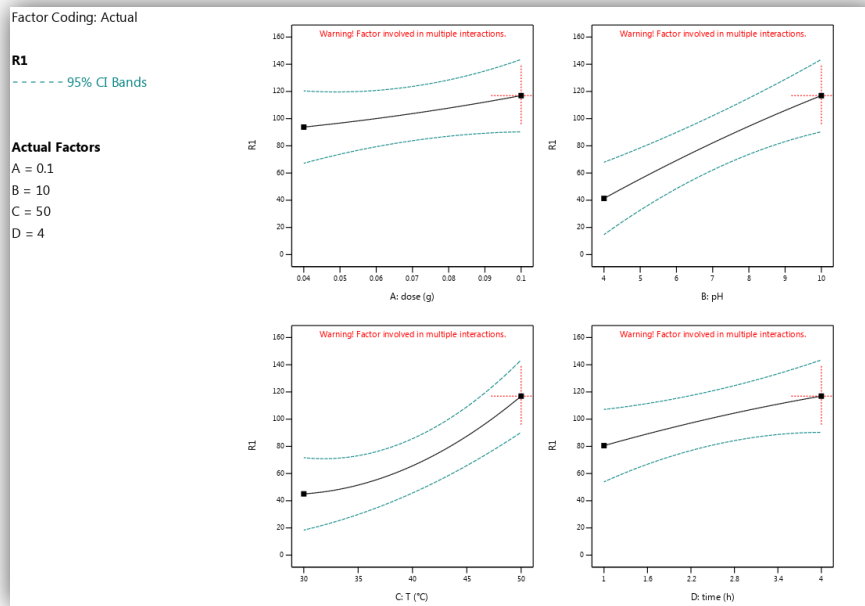
من خلال تحليل التباين، تبين أن العوامل A, C^2, B ، و BC تمثل عوامل ذات تأثير معنوي مهم في تحسين كفاءة امتزاز صبغة MB، حيث ساهمت بشكل كبير في التغير الكلي للاستجابة. أما العوامل الأخرى فقد أدرجت في النموذج لأغراض التوازن الإحصائي دون أن تظهر تأثيراً معنوياً واضحاً. بناءً على ذلك، يمكن التعبير عن مردود إزالة صبغة MB بمعادلة رياضية تمثل العلاقة بين العوامل المؤثرة المدروسة، وتشمل العوامل المهمة كما هو موضح في المعادلة التالية.

$$R = 39.83 + 6.68A + 15.49 B + 18.65 BC + 15.34 C^2 - (\dots 1).$$

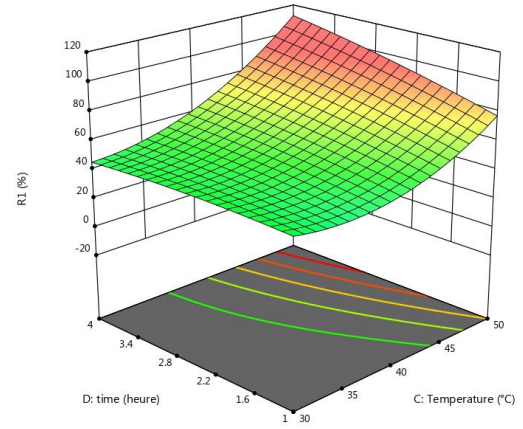
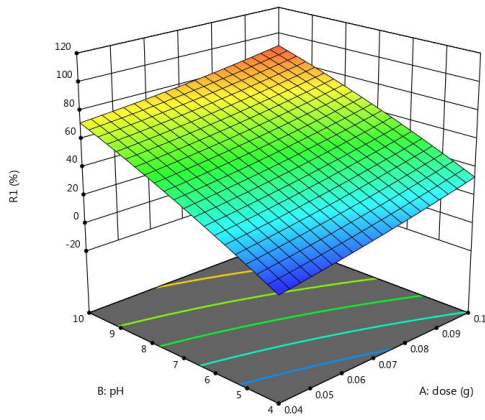
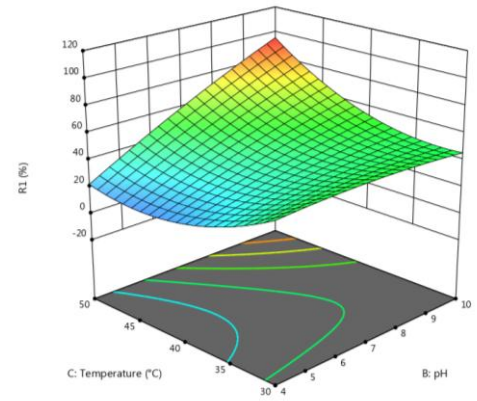
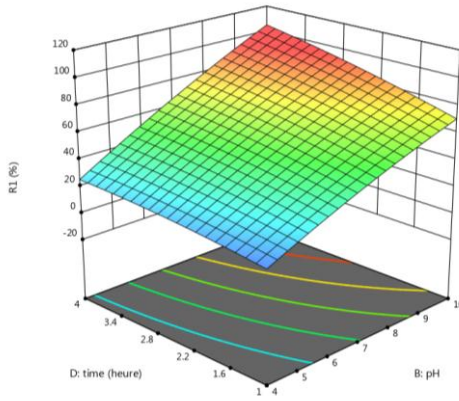
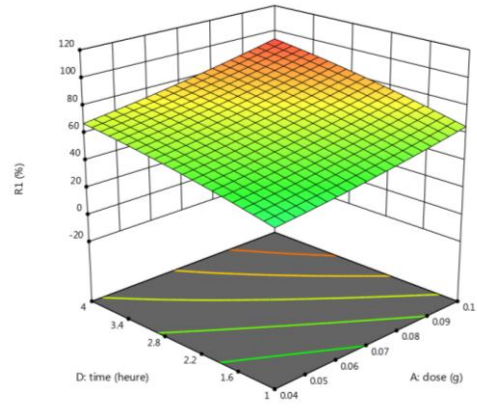
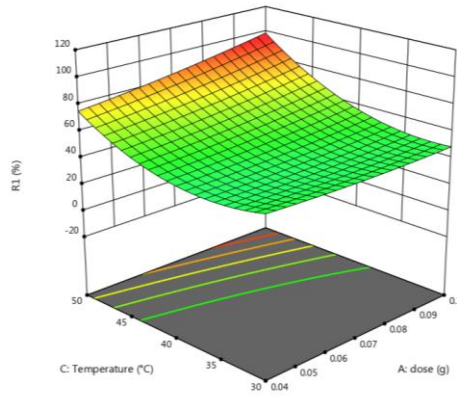


الشكل (5.VI): العلاقة بين القيم الفعلية والمتوقعة لإزالة صبغة MB

الشكل يظهر النتائج لها أتساقا كبيرا بين النقاط المتوقعة والفعلية مما يعزز جودة المنهجية التجريبية المتبعة في هذه الدراسة .



الشكل (6.VI): دراسة تأثير العوامل Dose ، pH ، Temperature و Time على مردود إزالة صبغة MB بواسطة BBD .



الشكل (7.VI) : دراسة تأثير العوامل (Time و Temperature ، pH ، Dose) على مردود

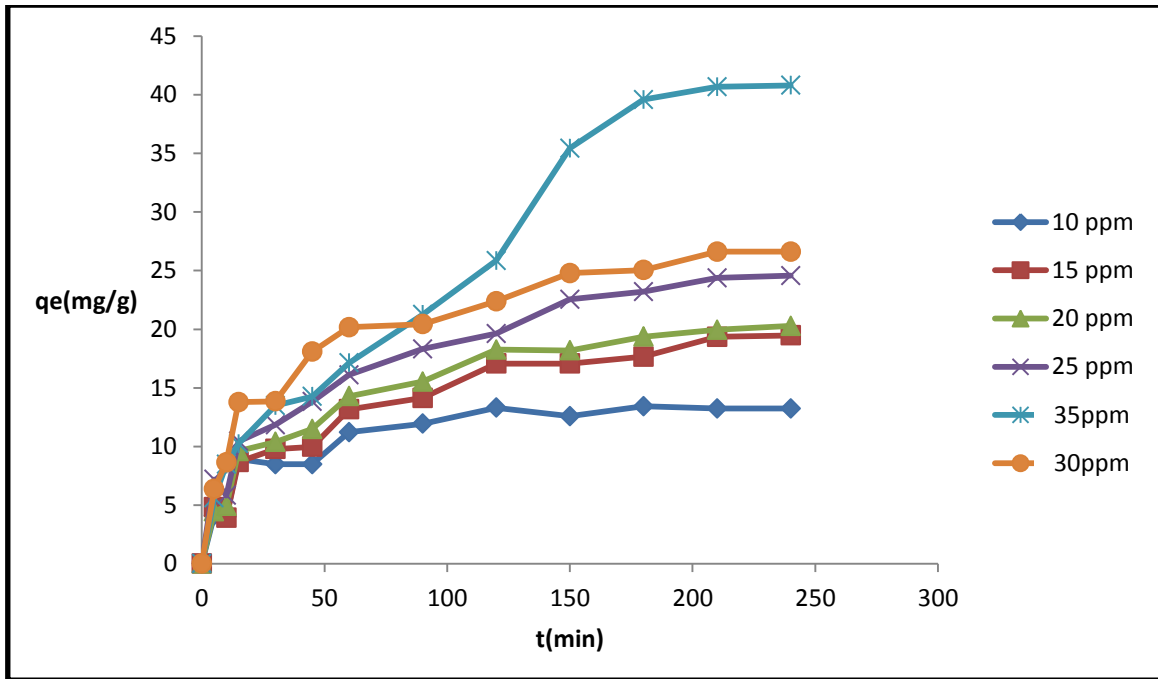
إزالة صبغة MB بواسطة BBD

من الشكل (6.VI) و (7.VI) نلاحظ أن المتغيرات (Time و Temperature ، pH ، Dose) لها تأثير مباشر على نسبة الإزالة، إذ أن الزيادة فيهم تؤدي إلى تحسين نسبة الإزالة، حيث يفسر التناسب الطردي لجميع المتغيرات المدروسة مع نسبة الإزالة كما يلي:

- (A) Dose : تؤدي زيادة الجرعة الى زياده مواقع الامتزاز النشطة ومنه زيادة نسبة الإزالة .
 - (B) pH : تفاعل الامتزاز يكون في الجزء القاعدي أكبر، حيث كلما زاد pH زادت نسبة الإزالة .
 - (C) Temperature : بما أن تفاعل الامتزاز ماص للحرارة، فإنه يزيد بزيادة درجة الحرارة .
 - (D) Time : يتيح زمن الاتصال الأكبر إمكانية امتزاز نسبة أكبر من الصبغة .
- هذه النتائج تتوافق مع معطيات المعادلة الخاصة بإزالة MB ، إذ نلاحظ أن كل العوامل المتغيرة Dose و Time و pH و Temperature موجبة كما هو موضح في المعادلة (1)

4.VI . دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز:

1.4. دراسة تأثير التراكيز :



الشكل (VI.8): منحنى تغير التراكيز بدلالة الزمن على الكمية الممتزة

تفسير زيادة كفاءة امتزاز صبغة أزرق الميثيلين مع زيادة زمن التلامس: لاحظنا أن كفاءة امتزاز صبغة أزرق الميثيلين (MB) على سطح الكربون المنشط تزداد بزيادة فترة التلامس الزمنية (من 0 إلى 100 دقيقة)، حيث كانت كمية الصبغة الممتزة مرتفعة وازدادت بشكل سريع على مختلف التراكيز نتيجة توفر مواقع امتزاز نشطة وفارغة على سطح الكربون.

ومع مرور الوقت أي بعد 100 min، بدأ معدل الامتزاز في الانخفاض تدريجياً بسبب اقتراب التشبع، حيث أصبحت معظم المواقع النشطة مشغولة بجزيئات الصبغة. كما يمكن تفسير هذه الزيادة في الكفاءة بالمدة الزمنية التي تحتاجها جزيئات الصبغة لاختراق مسام الكربون المنشط والوصول إلى مواقع الامتزاز الداخلية، والتي تلعب دوراً أساسياً في تعزيز قدرة المادة على امتزاز صبغة أزرق الميثيلين. وبالتالي، فإن زيادة زمن التلامس يسمح بانتشار أكثر اكتمالاً للصبغة داخل البنية المسامية للكربون المنشط، مما يحسن كفاءة عملية الامتزاز الكلية [2, 4].

2.4. دراسة ترموديناميك :

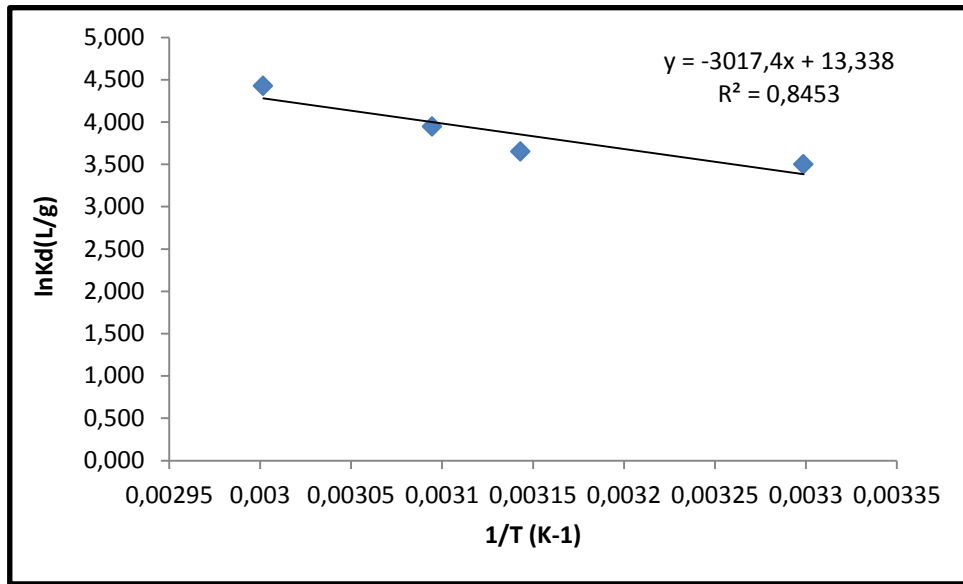
تم الحصول على قيم الترموديناميكية المحددة لهذه الدراسة في الجدول (3.VI):

الجدول (1.VI) : نتائج العوامل الترموديناميكية للامتزاز صبغة MB عند درجات حرارة مختلفة.

T(K)	K_d	ΔG° (j/mol)	ΔH° (Kj/mol)	ΔS° (j/mol.K)
30	33.03	-83.22	25.07	110.84
45	38.52	-101.85		
50	51.74	-138.94		
60	83.40	-230.88		

لتحديد تأثير درجة الحرارة على الإمتزاز تم تحديد الوظائف الديناميكية الحرارية عند درجات حرارة مختلفة. تم حساب التغيير القياسي للطاقة الحرة جيب (ΔG° (mol/J K) ، المحتوى الحراري (ΔH° (K J/mol) والانتروبي، (ΔS° (K J/mol) .

تم سرد القيم التي تم الحصول عليها لـ ΔG° ، ΔH° ، ΔS° في الجدول (3.VI) كانت قيم ΔG° في جميع درجات الحرارة سالبة وهذا يعني أن الإمتزاز لصبغة MB على المادة المازة تمت و يشير الى أن الامتزاز المدروس تلقائي ، في حين كانت قيمة ΔH° لهذه العملية موجبة مما يدل على أنها ماصة للحرارة وإمتزاز فيزيائي، علاوة على ذلك تشير القيمة الإيجابية لـ ΔS° إلى زيادة العشوائية، وهو ما يؤكد الانتقال الناجح لجزيئات الصبغة نحو المادة المازة [5, 6].



الشكل (9.VI): منحنى تغير $\ln K_d$ بدلالة $1/T$ لإمتزاز صبغة MB بواسطة الفحم المنشط

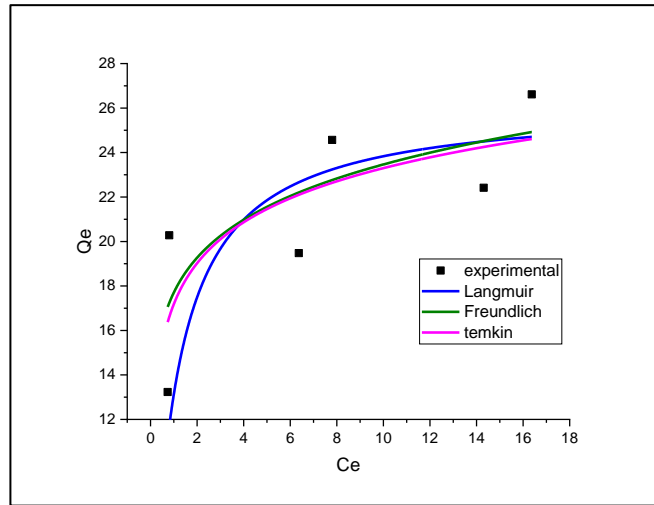
3.4. دراسة نماذج حركية الامتزاز :

الجدول (2.VI) : نتائج الدراسة الحركية لامتزاز صبغة MB بواسطة الفحم المنشط .

C_0 (mg/L)	$Q_e(\text{exp})$ (mg/g)	Pseudo first order			Pseudo second order		
		$Q_e(\text{cal})$ (mg/g)	K_1 (1/min)	R^2	$Q_e(\text{cal})$ (mg/g)	K_2 (g/mgmin)	R^2
10 ppm	11.21	6.31	0.0232	0.27	10.48	0.0107	0.88
15 ppm	13.16	9.04	0.0267	0.69	13.23	0.0057	0.82
20 ppm	14.29	10.48	0.0313	0.81	15.22	0.0046	0.91
25 ppm	16.10	11.66	0.0357	0.91	17.19	0.0047	0.90
30 ppm	17.13	12.34	0.0350	0.95	17.92	0.0050	0.99
35ppm	20.16	16.42	0.0428	0.862	19.24	0.0024	0.95

بالنظر إلى نتائج الجدول (VI.3) نلاحظ أن قيمة معامل الارتباط R^2 كانت قريبة جدا من الواحد بالنسبة لنموذج شبه الرتبة الثانية عكس نموذج شبه الرتبة الأولى أين كانت قيمة R^2 منخفضة، من جهة أخرى قيمة الكمية الممتزة المحسوبة (q_e, cal) في حالة نموذج شبه الرتبة الثانية كانت اقرب من قيمة الكمية الممتزة العملية (q_e, exp) مقارنة بالقيمة المحسوبة في حالة نموذج شبه الرتبة الأولى، وعليه هذه النتائج تشير إلى تطابق النموذج الحركي لشبه الرتبة الثانية مع امتزاز صبغة ازرق الميثيلين على الفحم المنشط المحضر من نواة الزيتون [7].

4.4. نماذج الإيزوتارم الإمتزاز :



الشكل (VI.10): منحنى تغير q_e بدلالة C_e لنماذج الإيزوتارم

الجدول (3.VI): نتائج إيزوتارم الإمتزاز صبغة MB بواسطة الفحم المنشط.

Adsorption isotherm	Parameter	Value
Langmuir	$Q_{max}(mg/g)$	26.20756
	$K_L(L/mg)$	1.00356
	R^2	0.96836
Freundlich	$K_f(mg/g)(L/mg)^{1/n}$	17.70422
	N	8.17509
	R^2	0.97265
Temkin	$K_T(L/mg)$	644.59737
	$b_T(J/mol)$	1010.96
	R^2	0.52804

تم دراسة سلوك امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق (MB) على سطح الكربون المنشط من خلال مطابقة البيانات التجريبية مع ثلاثة نماذج إيزوترم: Langmuir، Freundlich، و Temkin، كما هو موضح في الجدول. أظهرت النتائج أن نموذج Freundlich هو الأكثر توافقاً مع البيانات، حيث بلغ معامل التحديد $R^2 = 0.97265$ ، وهي القيمة الأعلى مقارنة بنموذجين الآخرين (Temkin : $R^2 = 0.52804$) و (Langmuir : $R^2 = 0.96836$).

يفترض نموذج Freundlich أن عملية الامتزاز تتم على سطح غير متجانس وتغطي مواقع الامتزاز طاقات ارتباط متفاوتة. وقد بلغت قيمة معامل عدم التجانس للسطح قدرة ب $1/n = 0.1$ ، وهي قيمة أصغر من 1، مما يشير إلى أن الامتزاز مواتٍ بدرجة جيدة في ظل ظروف التشغيل. بينما يشير $1/n$ أكبر من 1 فإن الامتزاز غير مفضل [4].

أما نموذج Langmuir، فقد أظهر أيضاً توافقاً قوياً مع البيانات، حيث بلغ معامل التحديد $R^2 = 0.96836$ ، ما يدل على أن عملية الامتزاز يمكن أن تحدث على سطح متجانس مع تكوين طبقة أحادية من الجزيئات الممتزة. تم تقدير سعة الامتزاز العظمى $Q_{max} = 26.20756 \text{ mg/g}$ مما يعكس قدرة الكربون المنشط على إزالة صبغة MB.

في المقابل أظهر نموذج Temkin توافقاً ضعيفاً نسبياً، إذ بلغ معامل التحديد $R^2 = 0.52804$ ، مما يشير إلى أن النموذج لا يمثل بدقة التفاعلات بين الميثيلين الأزرق و سطح الكربون المنشط. ومع ذلك، فإن طاقة الامتزاز $b_T = 1010.96$ تشير إلى تفاعل امتزاز متوسط القوة [8].

الجدول (4.VI): دراسات الإمتزاز باستخدام المنشط القائم على النفايات :

الرقم	المرجع	سعة الإمتزاز mg/g	المادة الممتزة	النسبة	عامل التنشيط	المادة المازة
1	دراستنا	26.207	أزرق الميثيلين MB	1/3	H ₂ SO ₄	الفحم المنشط (نواة الزيتون)
2	[9]	14.409	دواء (Theophyline)	1/2.5	KOH	الفحم المنشط (أوراق اشجار اليوكالبتوس)
3	[10]	14.5	Cu	-	-	الفحم المنشط (قشور جوز الهند)
4	[11]	24.1	أزرق الميثيلين MB	-	Silica	الفحم المنشط (نفايات فول الصويا)
5	[12]	83.33	أزرق الميثيلين MB	-	NaOH	الفحم المنشط (مخلفات النخيل)
6	[4]	113.76	أزرق الميثيلين MB	1/2	H ₃ PO ₄	الفحم المنشط (وريقات السعف)
7	[13]	148	أزرق الميثيلين MB	1/1	ZnCl ₂	الفحم المنشط (نواة التمر)

5.VI. تعليق على الجدول :

2- دراسة رواء مصطفى عبد المجيد مصطفى ونهى محمد يحيى:

دراسة أتران وحركية وترموديناميكية لامتماز دواء (Theophylline) على الفحم المحضر من اوراق اشجار اليوكالبتوس: تم تحضير كاربون منشط نانوي (بحجم جزيئات بين 7-88.61 نانومتر) من أوراق أشجار اليوكالبتوس في غابات الموصل، واستُخدم لامتماز دواء "Theophylline" من المحاليل المائية. أظهرت النتائج أن نموذج " لانجمير " ($R^2 = 0.9955$) كان الأكثر توافقاً مع البيانات مقارنة بفرودليتشر ($R^2 = 0.9488$). كما أكدت الدراسة أن عملية الامتماز:

- تلقائية (قيم ΔG سالبة).

- مُنظمة (قيم ΔS سالبة).

- باعثة للحرارة ($\Delta H = -16.899$ kJ/mol) وتسيطر عليها القوى الفيزيائية.

بالإضافة إلى ذلك، اتّبع النظام حركية "شبه الرتبة الثانية" ، مع تعدد آليات التحكم في الامتماز (ليس فقط الانتشار الجزيئي الضمن).

3 – دراسة تايلور وفرانيسيس- ر. نجم، س.م.أ. أندرابي:

إزالة أيونات النحاس (II) والزنك (II) والكاديوم (II) من المحاليل المائية عن طريق الامتماز على قشرة الجوز دراسات التوازن والديناميكية الحرارية: معالجة النفايات السائلة من صناعة الطلاء الكهربائي: في هذا العمل، تمت دراسة كفاءة "قشرة الجوز" كمادة ماصة منخفضة التكلفة وطبيعية لإزالة أيونات المعادن من المحاليل المائية ومياه الصرف الصناعي (خاصةً صناعة الطلاء الكهربائي). أُجريت تجارب دفعات لدراسة تأثير عوامل مثل: (زمن التلامس، التركيز الأولي، درجة حموضة المحلول، ودرجة الحرارة) على امتزاز أيونات " النحاس (II)، الزنك (II)، والكاديوم (II)".

- النماذج الحركية : اتّبع النظام نموذج لانجمير (أفضل توصيف للامتزاز)، مع سعة امتزاز قصوى بلغت: 14.53 ملغ/غ للنحاس، 7.47 ملغ/غ للزنك، 7.29 ملغ/غ للكاديوم.

- الحركية : اتبع الامتماز نموذج شبه الرتبة الثانية .

- الديناميكا الحرارية : كانت العملية تلقائية (ΔG سالبة) وماصة للحرارة (ΔH موجبة).

6- دراسة عامر شيماء ، بدر الدين مروة ، عثمانى سعادة :

تحضير فحم منشط إنطلاقاً من سعف النخيل وتطبيقه في إزالة صبغة أزرق الميثيلين من محلول مائي : تضمنت هذه الدراسة تحضير وتشخيص فحم منشط من سعف النخيل، أشارت تقنيات التشخيص المختلفة مثل التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR-FT) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ، إلى أن الفحم المنشط المحضر يحتوي على العديد من المجموعات الوظيفية السطحية، ووجود مسامات على السطح. بالإضافة إلى دراسة قدرة امتزاز الفحم المحضر على صبغة أزرق الميثيلين من محلول مائي، كانت المساحة السطحية النوعية ($202 \text{ m}^2/\text{g}$) ، مما يمنح القدرة العالية والجيدة للفحم المنشط على الامتماز نتائج إيزوتارم الامتماز مطابقة لنموذج لانجمير مع كمية إمتزاز عظمى 113.76 mg/g .

المراجع العربية :

- [2] اشواق, نور الايمان غمري ، نجاه زنو ، "دراسة الامتزاز لصبغة ازرق الميثيلين بالفحم المنشط من مخلفات النخيل (الليف)", كلية الرياضيات وعلوم المادة جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2023.2022.
- [4] عامر شـيـمـاء، بدر الدين مروة، وعثمانى سعادة، "تحضير فحم منشط إنطلاقا من سعف النخيل وتطبيقه في إزالة صبغة أزرق الميثيلين من محلول مائي", مذكرة ماستر كلية التكنولوجيا جامعة حمه لخضر بالوادي, 2020.
- [12] العطرة وطويل الزهرة، " تحضير وتشخيص مادة مازة انطلاقا من مخلفات النخيل (السعف) وتطبيقها في إزالة تلوث الماء بصبغة أزرق الميثيلين " مذكرة ماستر جامعة حمه لخضر ، الوادي.

- [1] A. Reghioua, D. Barkat, A. H. Jawad, A. S. Abdulhameed, A. A. Al-Kahtani, and Z. A. ALOthman, "Parametric optimization by Box–Behnken design for synthesis of magnetic chitosan-benzil/ZnO/Fe₃O₄ nanocomposite and textile dye removal," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, p. 105166, 2021.
- [3] J. Qu, X. Meng, H. You, X. Ye, and Z. Du" ,Utilization of rice husks functionalized with xanthates as cost-effective biosorbents for optimal Cd (II) removal from aqueous solution via response surface methodology," *Bioresource technology*, vol. 241, pp. 1036-1042, 2017.
- [5] G. Enaime, K. Ennaciri, A. Ounas, A. Baçaoui, M. Seffen, T. Selmi, *et al.*, "Preparation and characterization of activated carbons from olive wastes by physical and chemical activation: application to Indigo carmine adsorption," *J. Mater. Environ. Sci*, vol. 8, pp. 4125-4137, 2017.
- [6] K. Foo and B. H. Hameed, "An overview of dye removal via activated carbon adsorption process," *Desalination and Water Treatment*, vol. 19, pp. 255-274, 2010.
- [7] A. Omri, A. Wali, and M. Benzina, "Adsorption of bentazon on activated carbon prepared from Lawsonia inermis wood: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies," *Arabian journal of chemistry*, vol. 9, pp. S1729-S1739, 2016.
- [8] D. O. Ozcan, M. C. Hendekci, and B. Ovez, "Enhancing the adsorption capacity of organic and inorganic pollutants onto impregnated olive stone derived activated carbon," *Heliyon*, vol. 10, 2024.
- [9] R .A. Majeed and N. Yahya, "studies Equilibrium and thermodynamic and kinetic of adsorption of drug Theophyline on charcoal prepared from eucalyptus leaves," *College of Basic Education Research Journal*, vol. 20, pp. 703.0-728.0, 2024.
- [10] R. Najam and S .M. A. Andrabi, "Removal of Cu (II), Zn (II) and Cd (II) ions from aqueous solutions by adsorption on walnut shell-Equilibrium and thermodynamic studies: treatment of effluents from electroplating industry," *Desalination and water treatment*, vol. 57, pp. 2.2016 ,27373-7363
- [11] A. Batoool and S. Valiyaveettil, "Chemical transformation of soya waste into stable adsorbent for enhanced removal of methylene blue and neutral red from water," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, p. 104902, 2021.
- [13] Y. A. Alhamed, "Activated carbon from dates' stone by ZnCl₂ activation," *JKAU Eng Sci*, vol. 17, pp. 5-100, 2006.



الخلاصة العامة

الخلاصة العامة:

هدفت هذه الدراسة إلى تقييم كفاءة الفحم الحيوي المنشط المستخلص من نواة الزيتون في إزالة صبغة الميثيلين الأزرق (MB) من المحاليل المائية، من خلال دراسة خصائص الامتزاز وفق النماذج الإيزوتارم والحركية، بالإضافة إلى استخدام منهجية تحليل الاستجابة السطحية (RSM) لتحسين ظروف التشغيل.

في المرحلة الأولى تم تحضير الفحم المنشط من نواة الزيتون، التي تمت على مرحلتين أولها تنقية المادة الخام ومن ثم تنشيطها للحصول على مادة مازة ، ثم تمت دراسة خصائصها الفيزيوكيميائية ، حيث تبين أن سطح الفحم المنشط يمتاز الأصبغة الكاتيونية في الوسط القاعدي عند (7-11) وأن المادة المازة بلورية.

أثبتت النتائج فعالية المادة المازة المحضرة، حيث تم تحقيق أقصى مردود امتزاز بلغ (95%) في ظروف تشغيل مثلى تمثلت في: درجة حموضة (pH = 10) ، درجة حرارة (50 °C)، زمن تلامس (2.5h)، وكتلة مازة قدرها (0.07 g) ، ما يدل على الكفاءة العالية لهذا الفحم الحيوي في إزالة الملوثات.

أظهرت دراسة الإيزوتارم أن البيانات تنطبق بشكل أفضل مع نموذج Freundlich لعملية الإمتزاز ($R^2 = 0.97265$)، مما يدل على حدوث امتزاز متعدد الطبقات على سطح غير متجانس. حيث قدرة أقصى سعة إمتزاز للممتز (26.207mg/g).

أما بالنسبة للحركية، فقد تبين أن العملية تتبع نموذج شبه الدرجة الثانية ، مما يشير إلى أن الامتزاز تحكمه تفاعلات كيميائية بين المادة المازة والمادة الملوثة.

التوصيات والآفاق المستقبلية :

- توصية باستخدام الفحم الحيوي المنشط المستخلص من نواة الزيتون كمادة مازة فعالة ومنخفضة التكلفة لمعالجة مياه الصرف الصناعي الملوثة بصبغات عضوية مثل الميثيلين الأزرق.
- اعتماد منهجية RSM في تحسين ظروف التشغيل مستقبلاً، لما لها من قدرة على تحقيق أعلى مردود بأقل عدد من التجارب.
- توسيع الدراسة لتشمل أنواعاً مختلفة من الملوثات العضوية وغير العضوية، لاختبار كفاءة هذا الفحم الحيوي في ظروف متنوعة.
- الاهتمام بإعادة استخدام وتجديد المادة المازة بعد عملية الامتزاز، لتعزيز الجوانب البيئية وتقليل النفايات.

الخلاصة العامة

- إجراء دراسة جدوى اقتصادية وبيئية على نطاق صناعي لمقارنة الأداء والكلفة والتأثير البيئي بين الفحم الحيوي المحضّر والمواد التجارية مثل الكربون النشط.
- تؤكد هذه النتائج أن استخدام النفايات الزراعية مثل نواة الزيتون في تحضير مواد مازة فعالة يشكل توجهاً واعداً نحو تقنيات معالجة مياه أكثر استدامة وكفاءة.

الجدول 1: قيم التراكيز والامتصاصية لمنحنى الشاهد

C(mg/l)	0.5	1	1.5	2	4	6	8	10	12.5	15
Abs(nm)	0.10	0.2	0.29	0.40	0.77	1.11	1.46	1.8	2.70	3.30

الجدول 2: قيم استجابة السطح RSM

	Dose(g)	pH	Temperature(°c)	Time(h)	R (%)
1	0.04	4	40	2.5	8.87
2	0.1	4	40	2.5	31.50
3	0.04	10	40	2.5	47.56
4	0.1	10	40	2.5	61.31
5	0.07	7	30	1	58.86
6	0.07	7	50	1	33.60
7	0.07	7	30	4	52.48
8	0.07	7	50	4	62.53
9	0.04	7	40	1	34.24
10	0.1	7	40	1	44.60
11	0.04	7	40	4	36.99
12	0.1	7	40	4	51.58
13	0.07	4	30	2.5	51.63
14	0.07	10	30	2.5	34.89
15	0.07	4	50	2.5	37.19
16	0.07	10	50	2.5	95.04

17	0.04	7	30	2.5	57.16
18	0.1	7	30	2.5	54.46
19	0.04	7	50	2.5	44.35
20	0.1	7	50	2.5	65.84
21	0.07	4	40	1	20.89
22	0.07	10	40	1	47.23
23	0.07	4	40	4	7.61
24	0.07	10	40	4	57.50
25	0.07	7	40	2.5	36.08
26	0.07	7	40	2.5	35.55
27	0.07	7	40	2.5	36.91
28	0.07	7	40	2.5	44.62
29	0.07	7	40	2.5	46.00

جدول 3: تحليل التباين (ANOVA) لإزالة صبغة MB:

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	7445.39	14	531.81	7.59	0.0003	Significant
A-dose	534.93	1	534.93	7.64	0.0152	
B-pH	2878.04	1	2878.04	41.09	< 0.0001	
C-Temperature	70.42	1	70.42	1.01	0.3330	
D-time	71.39	1	71.39	1.02	0.3298	
AB	19.71	1	19.71	0.2815	0.6041	
AC	146.29	1	146.29	2.09	0.1704	
AD	4.47	1	4.47	0.0639	0.8042	
BC	1390.92	1	1390.92	19.86	0.0005	
BD	138.65	1	138.65	1.98	0.1812	
CD	311.70	1	311.70	4.45	0.0534	
A ²	17.56	1	17.56	0.2507	0.6244	

B ²	58.76	1	58.76	0.8389	0.3752	
C ²	1526.67	1	1526.67	21.80	0.0004	
D ²	29.94	1	29.94	0.4275	0.5238	
Residual	980.58	14	70.04			
Lack of Fit	878.66	10	87.87	3.45	0.1221	not significant
Pure Error	101.92	4	25.48			
Cor Total	8425.97	28				
R²	0.8836					
Adjusted R²	0.7672					
Predicted R²	0.3804					
Adeq Precision	12.4001					

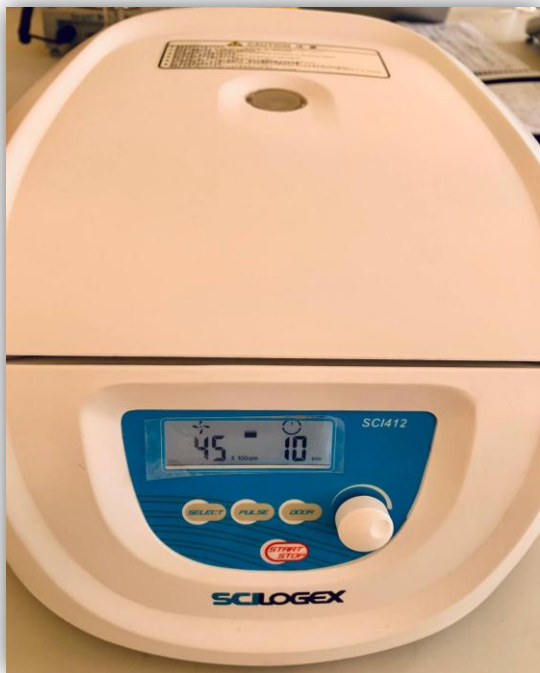
جدول 4: دراسة تغير التراكيز

Time	Q _t (mg/g)					
	10 PPM	15 ppm	20ppm	25ppm	30ppm	35ppm
0	0	0	0	0	0	0
5	3,854271	4,017898	4,21492	6,44894	4,64235	5,24009
10	3,720697	4,485407	3,27990	5,04641	7,58097	7,57763
15	8,796500	9,294062	8,15534	9,788285	9,38422	12,8538
30	8,328992	10,09550	9,29072	35,7142	12,7235	12,9205
45	8,328992	11,23088	9,49108	13,2612	13,5250	13,7223
60	11,13404	14,10271	12,76364	15,59874	16,4636	17,2617
90	11,86869	15,3716	13,76544	17,8694	16,5972	19,3989
120	13,27122	18,17671	16,7708	19,2052	19,2686	19,6660
150	12,53656	18,10993	16,7708	22,2106	21,7731	21,6696
180	13,40479	19,31209	17,37193	22,8785	23,3760	24,1407
210	13,204435	19,91317	19,10831	24,08065	24,2776	24,4079
240	13,20443465	20,24711147	19,24196888	24,2810392	25,61343752	26,0108

الجدول 5: شحنة السطح

pH	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ΔpH	2,821	3,451	2,303	3,112	-0,341	-0,44	-0,904	-1,885	-0,28

ملاحق الصور:



جهاز الطرد المركزي



ميزان إلكتروني حساس



مجفف



جهاز UV-Visible



جهاز الأشعة السينية XRD



جهاز الـ pH مترية



حمام مائي مع الرج

الحمد لله