



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة قاصدي مرباح ورقلة
University of Kasdi Merbah Ouargla
كلية الرياضيات وعلوم المادة
Faculty of Mathematics and Sciences of matter



قسم الكيمياء

Department of Chemistry

مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

في الكيمياء

التخصص: كيمياء المحيط

من إعداد الطالبات: غيلاني نور الهدى – شعوبي رانيا – لاتامن خولة

بعنوان:

دراسة إحصائية حول تثمين المخلفات الزراعية واستعمالها في إزالة المعادن الثقيلة

نوقشت علنا يوم: 2022/06/09

امام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	ا. م. جامعة قاصدي مرباح ورقلة	هادف الدراجي
مناقشا	ا. م. جامعة قاصدي مرباح ورقلة	بالفار محمد الأخضر
مشرفا	ا. م. جامعة قاصدي مرباح ورقلة	شربي رقية
مساعد مشرف	ا. م. جامعة قاصدي مرباح ورقلة	زروقي حياة
مدعو	طالبة دكتوراه	حفيضة دباش

الموسم الجامعي: 2022/2021م

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



صدق الله العظيم

سورة المجادلة الآية (11)

الإهداء

(من سلك طريقاً يطلب فيه علماً، سلك الله به طريقاً إلى الجنة)

(وَأَخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنْ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ)

الحمد لله والصلاة والسلام على ختام المرسلين ورحمة للعالمين سيدنا محمد صل الله عليه وسلم
الحمد لله ما تم جهد ولا ختم سعي إلا بفضلته وما تخطى العقبات وصعوبات إلى بتوفيقه ومعونته لإتمام
عملنا

قال تعالى: «وَقَضَىٰ رَبُّكَ أَلَّا تَعْبُدُوا إِلَّا إِيَّاهُ وَبِالْوَالِدَيْنِ إِحْسَانًا»

إلى من قرن الله طاعته بالإحسان إليهما إلى قدوتي ورضاهم ودعواهم سر نجاحي إلى أحب النعم إلى قلبي
إلى من علمتني أن الأعمال لا تتم إلا بالصبر والإصرار إلى من كان العطاء أمام قدميها إلى من أعطتني من
دمها

وروحها وعمرها حبا وتصميما لغد أجمل..... إلى من كان دعائها سر نجاحي إلى حبيبي وصديقتي إلى
أمي الغالية شفاها الله وألبسها لباس الصحة والعافية
إلى روح أبي الغالي إلى من كان يحن علينا بكرمه ودعواته تحفظنا رحمه الله واسكنه فسيح جناته
إلى شموع حياتي إلى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البرينة إلى رياحين حياتي أخوتي كل باسمه: علاء الدين،
خولة، رحاب، معتز بالله

وإلى أعز الأصدقاء المقربين ورفيقات الدرب: سحر، ريان، سندس، هاجر، سارة، شيماء، يسرى
إلى كل عائلة غيلاني وبن عشورة صغيرها وكبيرها... إلى كل الأصدقاء وجميع صديقاتي الذين لم أذكر
أسمائهم

إلى أساتذتي الأعزاء الذين شاركوا معنا المشوار الدراسي
إلى من وقف معي في تعبي طوال عامي هذا الأخير وسانديني حتى أنهيت هذا العمل الذي أهديته
إلى من أحبهم

إلى من شاركتني تعبي وشقتائي في المذكرة صديقتي التي عرفني بها الدراسة" خولة، رانيا."

نور الهدى

الأهداء

مرت الساعات وانقضت الأيام وأنا أبني حلمي سرحا شامخا في سماء عالمي
وهاهي أيامي صارت نحو المجد وأنا أزين لوحتي بأجمل لحظات العمر لحظة
تمنيتها وتعبت لأجل أن أنالها وهو يوم تخرجي

إلى الذي وهبني كل ما يملك حتى أحقق له آماله، إلى من كان يدفعني قدما نحو
الأمم لنيل المبتغى، إلى مدرستي الأولى في الحياة، أبي الغالي أطل الله في
عمره.

إلى من علمتني أن الأعمال تتم إلا بالصبر والإصرار إلى من كان العطاء أمام
قدميها إلى من أعطتني من دمها وروحها وعمرها حبا وتصميما لغد أجمل إلى
من كان دعائها سر نجاحي إلى حبيبتني وصديقتي إلى أمي الغالية.

إلى شموع حياتي إلى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البريئة إلى رياحين
حياتي أخواتي كل باسمهم: عبد القادر، سفيان، إسحاق، ردينه.

إلى من سرنا سويا ونحن نشق معا طريق النجاح والإبداع الى كل من ارتشفت
معهم كأس المحبة والإخوة والصداقة وكان لي معهم أجمل الذكريات وأجمل
اللحظات صديقتي: رميساء، رجاء، منال

والى كل عزيز على قلبي يذكرهم القلب ولم يذكرهم قلبي

إلى من شاركوني تعبتي وشقائي في المذكرة صديقتي التي عرفتني بها الدراسة

نور الهدى، خوله

رانيا

الإهداء

(من سلك طريقاً يطلب فيه علماً، سهل الله به طريقاً إلى الجنة)

(وَآخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنِ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ)

الحمد لله والصلاة والسلام على ختام المرسلين ورحمة للعالمين سيدنا محمد صل الله عليه وسلم
الحمد لله ماتم جهد ولا ختم سعي إلا بفضلته وماتخطى العقبات وصعوبات إلى بتوفيقه ومعونته لإتمام عملنا
قال تعالى: «وَقَضَىٰ رَبُّكَ أَلَّا تَعْبُدُوا إِلَّا إِيَّاهُ وَبِالْوَالِدَيْنِ إِحْسَانًا»
إلى من قرن الله طاعته بالإحسان إليهما إلى قدوتي ورضاهم ودعواهم سر نجاحي إلى أحب النعم إلى قلبي
إلى ملاكي في الحياة ويغمرني حنانها وحبها إلى من سهرت الليالي من أجل راحتي إلى من الجنة تحت قدميها
أمي الحبيبة والغالية فاطمة الزهراء لاتامن حفظها الله ورعاها وأطال الله في عمرها
إلى سندي ومن يمنحني الأمان وحب العطاء والصبر وفعل الخير دون انتظار من يشقى ويتعب من أجل راحتنا
أبي الحبيب والغالي محمد الطاهر لاتامن حفظه الله ورعاها وأطال في عمره
إلى جدتي العزيزة الطيبة حفظها الله وأطال الله في عمرها
إلى روح جدي العزيز الغالي من كان يحن علينا بكرمه ودعواته تحفظن لحمه الله واسكنه فسيح جناته
إلى شموع حياتي وسندا ودعما لي أخواتي كل باسمه: زكرياء، يونس، ريحانة، يوسف، مروة، أميمة
إلى أعز الأصدقاء ورفيقات دربي: زينب، نصيرة، زليخة، صفاء، إخلاص، هناء وريحانة ...
وإلى الأستاذة المتألقة حفيظة دباش
إلى من دعمتني لإتمام الماستر بعد الله سبحانه ودعاء الوالدين صديقتي العزيزة نور الهدى غيلاني
وصبرها وتحملها هي وصديقنا رانيا في إتمام مذكرتنا
وإلى من رافقتنا بتوجيهاتها ولها في قلبي كل المحبة والتقدير الأستاذة زروقي حياة حفظها الله ورعاها.
إلى كل من وقف معي ومد لي يد العون وساندني من قريب أو بعيد وصبر وتحمل معي
أقدم لهم كل الشكر والمحبة والامتنان.

خولت

الشكر والتقدير

عملا بقوله تعالى " فَادْكُرُونِي أذكُرْكُمْ واشْكُرُوا لِي وَلَا تَكْفُرُون " سورة البقرة

أشكر الله عز وجل الذي رزقني من العلم ما لم أكن أعلم،
وأعطاني من القوة والمقدرة ما يكفي لإتمام هذا العمل
المتواضع.

تنتشر الكلمات حبرا وحبا على صفائح الأوراق لكل من
علمنا ومن أزال غيمة جهل مررنا بها برياح العلم الطيبة
ولكل من أعاد رسم ملامحنا وتصحيح عثراتنا نبعث تحية
شكر واحترام ونثني ثناء حسنا إلى مسانديننا وأيضا وفاء
وتقديرًا واعترافا منا بالجميل نتقدم بجزيل الشكر لأولئك
المخلصين الذين لم يبخلوا جهدا في مساعدتنا في مجال
البحث العلمي، نشكر مساعدة المشرف الأستاذة

زروقي حياة

نشكر جزيل الشكر لأعضاء اللجنة الأستاذ بالفار محمد
الأخضر والأستاذ الدراجي هادف على قبولهم مناقشة هذه
المذكرة.

وأخيرا نتقدم بجزيل الشكر إلى كل من مدوا لنا يد العون
والمساعدة في إخراج هذه الدراسة على أكمل وجه.

قائمة المختصرات

الرمز	المصطلح باللغة الاصلية	المصطلح مترجم للعربية
C.I.F.E.C	European chemical industry council	المجلس الأوروبي لاتحاد الصناعة الكيميائية
AC	activated carbon	الكربون المنشط
PAC	Powdered activated carbon	الكربون المنشط المسحوق
GAC	Granulated activated carbon	الكربون المنشط الحبيبي
TAC	Textile activated carbon	الكربون المنشط النسيجي
SAC	Spherical activated carbon	الكربون المنشط الكروي
IC	Impregnated carbon	الكربون المنشط المخصب
PCC	Polymers coated carbon	الكربون المنشط المغطى بالبوليميرات
BET	Brunauer–Emmett–Teller	نظرية برونر-إيميت-تيلر
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية
WHO	World Health Organization	هيئة الصحة العالمية
IR	Infrared spectroscopy	الاشعة تحت الحمراء
RM	Raw material	المادة الخام
MPAC	Multi pores activated carbon	كربون نشط متعدد المسام
DPC	Date Press Cake	كعكة التمر المضغوطة
XRD	X-ray diffraction	حيود الاشعة السينية
(FT-IR)	Fourier transform infrared (FT-IR)	فورية تحويل الاشعة تحت الحمراء
pH_{PZC}	The point of zero charge pH	نقطة الصفر المسؤولة عن الـ pH

نقطة الصفر المسؤولة	Point of Zero Charge	PZC
الاشعة السينية الضوئية	X-Ray Photoelectron Spectroscopy	XPS
مجهر المسح الالكتروني	scanning electron microscopy	SEM
مادة كربونية	Carbone matériau	CM
دورة في الدقيقة	Round per minute	rpm

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الرقم
08	نموذج الوحدة للبنية القاعدية	(1-1)
10	كربون نشط مسحوق	(2-1)
11	كربون نشط حبيبي	(3-1)
11	الكربون المنشط النسيجي	(4-1)
12	الكربون المنشط الكروي	(5 - 1)
13	البنية التحتية لسطح الكربون	(6-1)
14	المجموعات الوظيفية لسطح الكربون	(7 . 1)
16	التركيب الفيزيائي والكيميائي للكربون المنشط	(8 . 1)
20	مصادر المخلفات الزراعية	(9-1)
25	أنواع المعادن الثقيلة	(10-1)
27	توضيح مصادر مختلفة من المعادن الثقيلة في المسطحات المائية	(11 . 1)
29	دورة مبسطة توضح انتقال المعادن الثقيلة في البيئة	(12-1)
37	يوضح رسم تخطيطي للامتزاز	(1.1)
38	آلية امتزاز المذاب على مادة ماصة	(2-11)
42	أصناف إيزوتارم الامتزاز المعتمد من طرف I.U.P.A.C	(3-11)
45	امتزاز احادي ومتعدد الطبقات	(4 . 11)
57	ثمار الزيتون وجزيئاته (قشر ولحم وبذور)	(1.111)
58	شجرة و ثمار DelonixRegia	(2 - 111)
66	خطوات تحضير كربون نشط من القش	(3 . 111)
66	طريقة وشروط تحضير الكربون النشط من القش	(4 . 111)
72	مخطط التدفق لطريقة تحضير BTAC	(5-111)

75	صورة SEM للكربون النشط بعد امتزاز Fe(III) بتكبير *1000. يظهر Fe(III) بلون أحمر	(1-IV)
80	صورة توضح EMX للقرون الملتهبة	(2-IV)
81	نتائج طيف Raman لعينة MPAC	(3-IV)
81	نمط XRD ل MPAC	(4-IV)
83	تحليل بيانات الامتزاز باستخدام نماذج Freundlich و Langmuir	(5-IV)
84	آثار نسبة التشريب NaOH: CM ودرجة حرارة التنشيط على امتزاز Cr (VI) على الكربون النشط المحضر	(6-IV)
86	صورة HRTEM لذرات الكربون المنشط كيميائياً المحضر من Juglans و Castanea Sativa (a) و Regia (b). - يتم تمييز الهياكل الجرافيتية من متوسط البنية المجهرية لهذه الكربونات المنشطة بالأسهم	(7-IV)
89	امتزاز المعادن الثقيلة على الكربون النشط	(8-IV)
90	(الشكل: a) بذور التمر قبل التنشيط (b) بذور التمر مع المنشط ب) ZnCl ₂ بذور التمر المنشط ب) CaCl ₂	(9-IV)
91	a) بذور الزيتون قبل التنشيط (b) بذور الزيتون مع المنشط ب) ZnCl ₂ بذور الزيتون المنشط ب) CaCl ₂ .	(10-IV)
91	a) مساحة سطح الكربون المحضر لبذور التمر (b) مساحة سطح الكربون المحضر من بذور الزيتون	(11-IV)
92	a) حجم المسام للكربون المحضر من بذور التمر (b) حجم المسام للكربون المحضر من بذور الزيتون	(12-IV)

94	(a) منحنى تساوي درجة حرارة امتصاص N_2 عند H_3PO_4 لمواد $C^\circ 196$ pSDs (a , b ,c)،BJH (b) الخاصة بهم	(13-IV)
95	تحليل EDX للكربون المنشط المركب.	(14- IV)
95	صور ألياف الذرة الخام CS والكربون المنشط المركب.	(15- IV)
94	أطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)	(16-IV)
98	(a) محصول الكربون النشط، (b) الأس الهيدروجيني للمواد	(17-IV)
101	أطياف FTIR للقشرة الكستناء والكربون المنشط المحضر	(18 -IV)
102	صور SEM لقشرة الكستناء والكربون المحضر	(19- IV)
106	تحليل (SEM) (a_b) قبل الكريئة (c_d) بعد الكريئة	(20 -IV)
108	المجهر الإلكتروني للانبعاثات الميدانية ل (BTAC) من زوايا مختلفة.	(21-IV)
109	ملف طاقة EDX للكربون المنشط من جدع الموز (BTAC).	(22-IV)
109	أطياف FTIR للكربون المنشط من جدع الموز في ظروف مختلفة زمن التنشيط.	(23- IV)
110	يمثل دراسة حيود المسحوق بالأشعة السينية ل BTAC المحضرة في ظروف مختلفة :	(24-IV)
111	(A) مخطط امتصاص النيتروجين، (B) مخطط توزيع حجم المسام من (BTAC).	(25- IV)

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الرقم
15	يمثل تصنيف الخواص الكيميائية	(1-1)
26	تصنيف بعض المعادن الثقيلة حسب الكثافة والسمية	(2-1)
30	الحدود المسموحة لأيونات المعادن الثقيلة في المياه وتأثيرها على الصحة	(3-1)
39	يمثل الفرق بين الامتزاز الكيميائي والفيزيائي	(1-II)
54	يمثل المقالات المستعملة في الدراسة	(1-III)
58	محتوى العناصر في المادة الخام	(2-III)
62	الخصائص الهيكلية والكيميائية الرئيسية للسليولوز، اللجنوسليولوز واللجنين.	(3-III)
64	تصنيف بعض سلائف اللجنوسليولوز	(4-III)
66	محتوى بعض أنواع القش من العناصر	(5-III)
70	التركيب الكيميائي لساق القطن	(6-III)
76	نتائج تحضير عينات لإزالة $Fe(III)$.	(1-IV)
77	نتائج تحليل الكربون المنشط المحضر من قشر ولحم ثمار الزيتون	(2-IV)
77	محتوى العناصر في الكربون المنشط الناتج	(3-IV)

78	تحليل ال BET للكربون المنشط بال $ZnCl_2$	(4-IV)
78	حجم المسام للكربون المحضر	(5- IV)
79	نتائج معايرة Boehm	(6 -IV)
82	نتائج تحليل عينة MPAC المحضر	(7 -IV)
82	محتويات المجموعات الوظيفية والخصائص الكيميائية لسطح MPAC	(8 -IV)
82	نتائج نماذج Freundlich و Langmuir لتحليل بيانات الامتزاز عند $30\text{ }^\circ\text{C}$	(9 -IV)
85	بعض قيم مساحة السطح للكربون المنشط كيميائيا المحضر من سلائف مختلفة	(10 -IV)
86	دراسة الامتزاز للكربون المحضر من سلائف الجنيسيليلوز	(11 - IV)
87	قيم السعة التي تحققت بواسطة الأقطاب الكهربائية المتكونة في الكربون النشط المحضر من موارد ليجنوسيليلوزية	(12 - IV)
88	خصائص الكربون المنشط المحضر من القش في ظروف تنشيط مختلفة	(13 - IV)
93	يمثل الخصائص التركيبية لمواد H_3PO_4 .	(14-IV)
96	يمثل المجموعات الوظيفية والسطحية pHpzc و $AC-H_3PO_4$	(15 -IV)

98	يمثل الخصائص التركيبية لمواد H_3PO_4 .	(16-IV)
102	الخواص الفيزيائية والكيميائية للكربون النشط المحضر وقشرة الكستناء.	(17-IV)
104	يمثل معلمات حركية لامتصاص الكروم $Cr(VI)$.	(18-IV)
105	معاملات لانجمير وفراندليش ودور متساوي الحرارة.	(19-IV)
106	يمثل الخصائص التركيبية	(20-IV)
107	تحليل التركيب الأولي ل BTAC من خلال تحليل .CHNS	(21-IV)

الفهرس

IV	قائمة المختصرات
VI	قائمة الأشكال
IX	قائمة الجداول
02	مقدمة عامة

الجزء النظري

الفصل الاول : عموميات حول الكربون النشط

05	I-1 الكربون النشط
06	I-1.1 المحة عن للكربون النشط
06	I.2.1 تعريف الكربون النشط
06	I.3.1 أصل الكربون النشط
06	I.4.1 تحضير الكربون النشط:
07	I.4.1.1 نزع الماء
07	I.4.1.2 الكرينة
08	I.4.1.3 طرق تنشيط الكربون
08	I.4.1.3.1 التنشيط الفيزيائي
09	I.4.1.3.2 التنشيط الكيميائي
10	I.5.1 أنواع الكربون النشط
13	I.6.1 البنية والطبيعة الكيميائية لسطح الكربون المنشط

13	7.1.1 المجموعات الوظيفية لسطح الكربون النشط.....
14	1-1-8 نسيج الكربون النشط
16	1.1.9 الخواص الفيزيائية والكيميائية للكربون النشط
17	1.1.10 تجديد الكربون النشط.....
18	1-1-11 المواد الأولية لتحضير الكربون النشط
18	2.1.المخلفات الزراعية
18	1.2.1 تعريف:.....
19	2.2.1 أنواع المخلفات الزراعية.....
19	1-2-3 مصادر المخلفات الزراعية
21	1-2-4 التخلص غير آمن من النفايات الزراعية قد يؤدي إلى
21	2.1.5 تسمين النفايات الزراعية
24	2.1.6 تطبيقات الكربون النشط.....
25	3.1 المعادن الثقيلة
25	1.3.1 تعريف المعادن الثقيلة.....
25	2.3.1 تصنيف المعادن الثقيلة
26	3.3.1 مصادر العناصر الثقيلة في البيئة المائية
27	4.3.1 أشكال العناصر الثقيلة في البيئة المائية.....
28	5.3.1 الانبعاثات الطبيعية والبشرية من المعادن الثقيلة
28	6.3.1 تلوث المياه بالمعادن الثقيلة
29	7.3.1 التراكم الحيوي للمعادن الثقيلة

8.3.1سمية المعادن الثقيلة 29

المراجع

31

الفصل الثاني : طرق الامتزاز

1-11 لمحة عن الامتزاز 36

2-11 مصطلحات وتعريف 36

3-11 تعريف الامتزاز 37

4-11 آلية الامتزاز 38

5-11 أنواع الامتزاز 38

6-11 الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي 39

7-11 العوامل المؤثرة على الامتزاز 40

8-11 إيزوتارم الامتزاز 41

9-11 تصنيف منحنيات إيزوتارم الامتزاز 42

10-11 نماذج إيزوتارم الامتزاز 43

1-10-11 إيزوتارم الامتزاز للانجمير (LANGMUR) 44

2-10-11 إيزوتارم فراندليش (FREUNDLICH) 45

3-10-11 إيزوتارم تيمكن (Temkin isotherm) 45

4-10-11 إيزوتارم دوبينين رادوشكيفيتش (Dubinin-Radushkevich model) 46

11-11 حركية الامتزاز 46

12-11 الدراسة الترموديناميكية (Thermodynamic study) 48

13-11 تطبيقات الامتزاز 48

المراجع 50

الجزء العملي

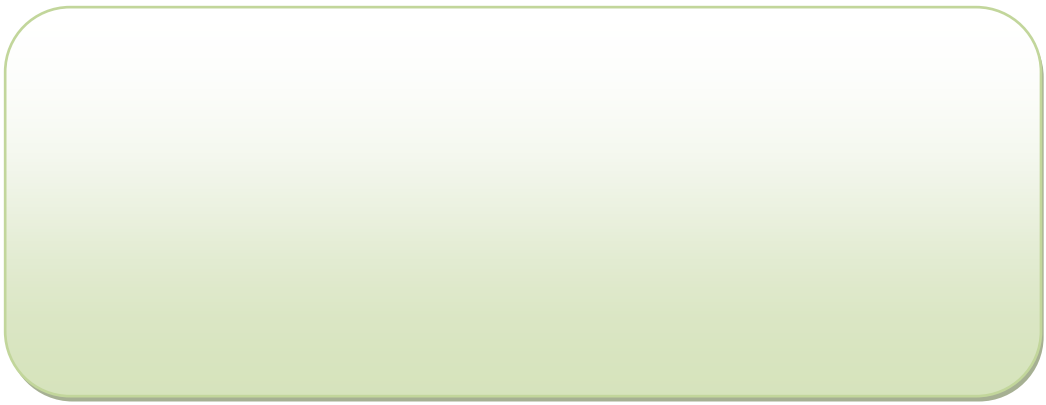
الفصل الثالث: دراسات سابقة حول تحضير الكربون النشط

- 1.III دراسة المقالة 1 56
- III . 2 دراسة المقالة 2:..... 56
- III. 3 دراسة المقالة 3 58
- III-4 دراسة المقالة 4 59
- III. 5 دراسة المقالة 5 60
- III. 6 دراسة المقالة 6 61
- III-7 دراسة المقالة 7.....:..... 65
- III . 8 دراسة المقالة 8:..... 67
- III. 9 دراسة المقالة 9 68
- III . 10 دراسة المقالة 10 69
- III . 11 دراسة المقالة 11 70
- III-12 دراسة المقال 12..... 71

الفصل الرابع : تحليل الكربون النشط

- IV-1 طرق التحليل 74
- IV-2 نتائج المقالة 1 75

77	3-IV نتائج المقالة 2
78	4-IV نتائج المقالة 3
80	5-IV نتائج المقالة 4
84	6-IV نتائج المقالة 5
85	7-IV نتائج المقالة 6
87	8-IV نتائج المقالة 7
90	9-IV نتائج المقالة 8
93	10-IV نتائج المقالة 9
100	11-IV نتائج المقالة 10
106	12-IV نتائج المقالة 11
107	13-IV نتائج المقالة 12
113	الخلاصة
115	الملاحق



المقدمة

البيئة هي محور الحياة ومهمة الحفاظ عليها تقع على عاتق الجميع لذا يسعى الكل لحمايتها بشتى الطرق والوسائل لكن نجد إن المشكل الأكبر هو انه لا يزال التلوث البيئي بمواد كيميائية وخاصة المعادن الثقيلة يسبب قلق كبير ولهذا أولى الباحثون في مجال البيئة اهتمام كبير حول وجود المعادن الثقيلة في الطبيعة و تأثيرها على البيئة ، حيث أنها تدخل في صناعات عديدة أهمها : الأصباغ، البطاريات، الدهان ،المبيدات وصناعة البنزين وغيرها كما توجد مصادر أخرى تعرضنا لخطر التلوث بالمعادن ومعظم هذه المعادن موجود في الطبيعة بكميات قليلة جدا ومنذ زمن طويل إلا أن واستخدامها في الصناعة أدى إلى مشاكل بيئية وصحية عديدة لم تكن معروفة من قبل.

ولهذا استوجب علينا إيجاد الحلول المناسبة وهذا من خلال استخدام الكربون المنشط وهذا لامتلاكه للقدرة على عمليات المعالجة، وهي إزالة الملوثات العضوية والمبيدات والآفات والاصباغ والمعادن الثقيلة، ففي السنوات الأخيرة، اهتم العديد من الباحثين بدراسة تصنيع الكربون النشط من المخلفات الطبيعية، ولا سيما من النفايات النباتية والغذائية المتاحة محليا ومنخفضة التكلفة، مثل: قشور الجوز واللوز، قشر الأرز، قصب السكر، بذور، نوى الفواكه (المشمش، الخوخ، الكرز، الزيتون ونواة التمر...).

وهذا ما سنتناوله في بحثنا من خلال القيام بدراسة إحصائية حول تثمين النفايات النباتية ويكون ذلك من خلال تحويلها إلى كربون نشط لأنه يحتوي على خاصية الامتزاز العالية فهي تقنية مستخدمة على نطاق واسع والموصي بها لمعالجة التلوث البيئي. يعد الامتزاز على المادة المازة أكثر الوسائل الواعدة والفعالة من الناحية التقنية. ومع ذلك، فإن غالبا ما تكون التكلفة الباهظة لبعض المازات عائقا أمام تطبيق هذه العملية. إلا أن خاصية الامتزاز على الكربون النشط لها قدرة عالية لإزالة المركبات العضوية واللاعضوية بالإضافة إلى إمكانية تجديد هذه المادة المازة المسامية، فهي ملائمة ومناسبة تماما لمحاربة التلوث وذلك من خلال ترقيية المخلفات النباتية واستغلالها الاستغلال الأمثل.

ومن اجل إتمام هذه الدراسة قسمت هذه المذكورة بعد المقدمة إلى أربع فصول تتمثل في:

الفصل الأول: عموميات حول الكربون النشط.

الفصل الثاني: طرق التنشيط.

الفصل الثالث: دراسات سابقة حول تحضير الكربون النشط.

الفصل الرابع: طرق تحليل الكربون النشط.

ونتهي عملنا بملخص عامة تتضمن معرفة اي طرق التنشيط الكيمائي هي الأنجع في إنتاج كربون نشط في إزالة المعادن الثقيلة.

وفي الأخير تهدف هذه الدراسة الى تثمين المخلفات النباتية واستغلالها في إنتاج كربون نشط للتخلص من التلوث بالمعادن الثقيلة في الأوساط المائية واختيار الطريقة الأنجع في ازلتها

المراجع باللغة العربية:

[1]: محمد رجائي جودة الطحلاوي ، المعادن والصخور الضارة بالبيئة ، كلية الهندسة ، جامعة اسيوط ، مجلة اسيوط للدراسات البيئية ، العدد 31(يناير 2017).

المراجع باللغة الاجنبية:

[2]: **REZMA.S, et al.** Preparation and characterization of activated carbon monoliths from date stones by physical activation. J. Tunisian Chem. Soc, vol.18, 2016

[3] : **GNONSORO, et al.** Adsorption du benzo (a) pyrène sur du charbon activé à base de coques de coco provenant de Côte d'Ivoire. Ijbacs, vol.9, no 5, 2015

[4] : **KARIM A, et al.** Élimination du colorant basique «Bleu de Méthylène» en solution aqueuse par l'argile de Safi. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, vol. 23, no 4, 2010

الجزء النظري

الفصل الأول:

عموميات حول الكربون النشط

I. تمهيد:

يعرف الكربون بسيد العناصر الكيميائية إذ أنه قاعدة الحياة، ويرجع أصل كلمة كربون إلى اللغة اللاتينية وتعني الفحم، وهو عنصر أساسي في معظم المركبات والجزيئات العضوية يعتبر الكربون من أحد العناصر التي احدثت ثورة في عالم الصناعة والعلوم. [1]

أدى التطور الصناعي إلى ظهور مشاكل بيئية ناتجة عن نشاطات التعدين وصناعة الأصباغ وغيرها، والتي تؤثر على الكائنات الحية لهذا أصبح من الضروري إيجاد حلول للتخلص منها ومن بينها استخدام الكربون النشط المحضر من المخلفات الزراعية لكونها مواد غير مكلفة وتحتوي على نسبة عالية من الكربون وتستخدم بشكل شائع كمادة خام لإنتاج كربون النشط الذي يتميز بخاصية الامتزاز العالية والقدرة على إزالة المعادن الثقيلة.

I. 1-الكربون النشط:**I. 1-1لمحة عن للكربون النشط :**

عرفت الخواص التقنية للكربون النشط منذ آلاف السنين، فقد استخدمه المصريون القدماء منذ 2000 سنة قبل الميلاد لتنقية المياه المستخدمة للأغراض الطبية وأول تطوير لهذا النوع من الكربون كانت مع القصب السكري في نهاية القرن 18 خلال الحرب العالمية الأولى واستعمل كقناع ضد الغازات السامة، حيث أنه يمتاز بقدرة عالية على الامتزاز [2]

كما يستعمل حالياً في العديد من طرق معالجة المياه، ولقد كان يستعمل الكربون قديماً كوقود أما حالياً فيستعمل بناءً على خصائصه المميزة في صناعة الأقطاب وكمحفز ومادة أولية لتحضير المادة المازة في شكل كربون نشط. [3]

تطورت استعمالات الكربون النشط في عملية الامتزاز تاريخياً على النحو التالي:

. إزالة الكلور منذ 1936

. إزالة الذوق والرائحة منذ 1955

. إزالة المواد العضوية المنحلة منذ 1970

. الترشيح البيولوجي منذ 1970

2.1-I تعريف الكربون النشط:

يعرف المجلس الأوروبي لاتحاد الصناعة الكيميائي (C.I.F.E.C) الكربون المنشط بأنه مواد كربونية ذات بنية مسامية تعطي مساحة احتكاك داخلية كبيرة، هذه المواد القادرة على امتزاز مركبات عديدة على سطحها الداخلي تسمى هذه المركبات بالمواد الممتازة". [4]

ويعرف الكربون النشط انه مادة مسامية على هيئة غير متبلورة تعاني أثناء إنتاجها خلل في تركيبها ونقصا في هيدروجينها ويؤدي هذا إلى ظهور مسامات داخلية وخارجية. [5]

كما يعرف الكربون المنشط بأنه مادة ذات محتوى كربوني عالي وتركيب مسامي متطور ومتنوع مما يجعله مادة فعالة تجاه امتزاز المواد الكيميائية من أوساطها كذلك صنف انه من المواد الكربونية ذات مساحة سطحية داخلية وخارجية كبيرة، ويمتلك الكربون المنشط أنواعا مختلفة من المسامات تتباين في أحجامها وأشكالها، وان هذه الصفة تجعل من الكربون المنشط مادة مازة متعددة الاستعمال فهو يستخدم بشكل خاص في الصناعة بوصفه حفاز أو مادة سائدة للحفاز وكما يستخدم في مجال مكافحة التلوث البيئي. [6]

وبمعناه الأوسع هو مصطلح يضم مجموعة واسعة من المواد الكربونية غير المتبلورة التي تظهر مسامية كبيرة ممتدة بين الجسيمات، هذه الميزات تمنح له قوة امتصاص كبيرة. [7]

3.1-I أصل الكربون النشط:

وهو من صنفين عضوي أو معدني، فالصنف العضوي يأتي من مواد حيوانية ونباتية مختلفة (قشرة جوز الهند، ونوى التمر والزيتون، الخشب، والفحم، وما إلى ذلك)، وغالبا ما يتكون الكربون النشط من هذه المنتجات الأخيرة يستخدم لمعالجة المياه الطبيعية أو مياه الصرف الصحي. [8]

الصنف المعدني يأتي من المواد القابلة للاحتراق مثل فحم الكوك أو الزيوليت الذي يتواجد في الطبيعة بكثرة حيث يوجد أكثر من 40 نوع من الزيوليت الطبيعي يتضمن الزيوليت مجموعة واسعة مثل (Clinoptilolite، clinoptilolite and chbazite) يتشكل طبيعيا خلال تشكل سيليكات الأمونيوم وهو عبارة عن إطار من جزيئات رباعية السطوح مرتبطة مع بعضها البعض عبر ذرات مشتركة من الاكسجين. [8]

4.1.I تحضير الكربون النشط:

يحضر الكربون النشط من مواد أولية متباينة الصفات والتراكيب باستخدام طرق ومعالجات كيميائية متفاوتة إلا أن جميع المواد الأولية المستخدمة يجب أن تشترك بصفة أساسية وهي ضرورة احتوائها على نسبة عالية من الكربون أي مواد كربونية مثل: الفحم، الخشب، العظام، قشور الجوز واللوز، المنتجات الزراعية الثانوية أو النفايات

الزراعية كما أن جميع المعالجات الكيميائية يجب أن تتضمن تفاعلا أساسيا هو تفاعل الكربنة لإزالة الهيدروجين المرتبط بذرات الكربون في المادة الأولية. [1][9]

ويمر تحضير الكربون النشط بمراحل هي:

I-1.4.1 انزع الماء (التجفيف):

الهدف منها تخفيض درجة رطوبة المادة الكربونية وهي معالجة بسيطة وتتم بتسخين المادة الكربونية في درجة حرارة تتراوح بين (100-170) درجة مئوية.

I-1.4.2 الكربنة (التفحيم) (Carbonization):

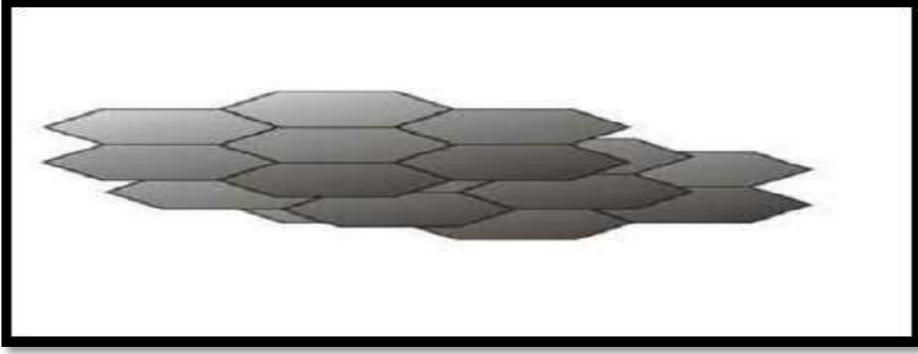
يملك التفحيم او الكربنة تأثير كبير على خواص المنتج النهائي، والهدف من هذه المرحلة هو تقليل المواد الطيارة وتهيئة المادة للتشيط حيث تكون نسبة الكربون في هذه المرحلة حوالي 20%. يتم في هذه المرحلة التخلص من معظم العناصر غير الكربونية ويتم التخلص من الاكسجين والهيدروجين حيث تنطلق بشكل غازي مع بداية عملية التحلل الحراري كما يتم أيضا تجميع ذرات الكربون الحرة وتنظيمها بشكل بلورات ويتشكل ما يعرف بالبلورة الابتدائية.

والمنتج النهائي الناتج عن هذه المرحلة هو عبارة عن مركب يحوي بلورات غير منتظمة توجد فراغات فيما بينها يتم ملء هذه الفراغات بكربون غير منتظم او غير متبلور وتكون قدرة امتزاز العينة في هذه المرحلة ضعيفة جدا، ونتيجة للحرارة المنخفضة في هذه المرحلة يترسب جزء من القطران الناتج من التحلل الحراري في مسامات العينة على سطحها وتتم إزالة هذا القطران المترسب عن طريق التسخين بواسطة تيار غازي حامل كغاز الكبريت، او عن طريق استخدام مذيب مناسب او من خلال تفاعل كيميائي. [10]

إن التفحيم يطور المادة الكربونية وذلك من خلال:

- إثراء المادة الكربونية.
- توسع المسامات الداخلية كنتيجة لفقدان المركبات المتبخرة داخل المسامات.
- تشكيل تجمع من مادة غنية بالكربون وفي هذه المرحلة تتكون مادة صلبة.
- ميل المادة لتكوين الغرافيت، وهذا برفع درجة الحرارة بأكثر من 1000 درجة مئوية وبالتالي يتم غلق

المسامات الأولية المتشكلة [1]



الشكل (1-I): نموذج الوحدة للبنية القاعدية [1]

3.4.1.I طرق تنشيط الكربون:

الهدف من التنشيط زيادة حجم المسامات وتوسيعها كما أن المادة الأولية المستخدمة في عملية الكربنة تؤثر على بنية وسعة المسامات، فالتنشيط يزيل البنية الكربونية المنظمة، يمكن الحصول على الكربون المنشط بالاستعانة بإحدى الطريقتين التالين:

-**التنشيط الفيزيائي:** يتم غالبا باستخدام وسيط تنشيط هو بخار غاز ثاني أكسيد الكربون، مع الهواء او مزيج من عدة غازات وخلال هذه العملية يتم تشكيل البنية البلورية المسامية للكربون المنشط.

-**التنشيط الكيميائي:** ويتم بإضافة وسيط كيميائي والذي يحد من تشكل القطران وبالتالي نحصل على كربون منشط ذو مواصفات عالية. يمكن استخدام العديد من المركبات الكيميائية كوسائط تنشيط H_3PO_4 , $ZnCl_2$ ، $NaOH$ ، K_2S ، KOH كما يمكن التنشيط بأكثر من وسيط. [10]

1.3.4.1-I التنشيط الفيزيائي (physical activation) :

في هذه المرحلة تتم زيادة القدرة الإمتزازية للكربون المنشط عن طريق تنشيط المواد المتقدمة بواسطة التسخين بتيار من غاز ثاني أكسيد الكربون او الاكسجين وعموما تتم مرحلة التنشيط الفيزيائي بدرجات حرارة تصل الى $1100^{\circ}C$.

وضمن هذه المرحلة يتم حرق الكربون غير المنتظم ويتم فتح المسامات المسدودة والمغلقة ما بين البلورات، وبالتخلص من الكربون غير المنتظم يصبح سطح العينة أكثر تجاوبا لعملية التنشيط من خلال تشكيل مسامات جديدة وتطوير الهيكل المسامي بشكل عام وذلك من خلال هدم الجدران الماكروية وتوسيعها، اما عملية حرق البلورات فيجب ان تتم في مرحلة أخرى وإلا فلن يتم تشكيل مسامات جديدة حيث مستوى درجة الحرارة يلعب دوراً كبيراً في عملية التنشيط وتجانس وتوزيع المسامات. [10]

2.3.4.1- التنشيط الكيميائي (Chemical Activation) :

في عملية التنشيط الكيميائي نحتاج لوسيط كيميائي يعمل على سحب المياه الموجودة في المواد الخام الأولية، حيث تتشبع المواد الأولية بالمواد الكيميائية الجافة و المستقرة ليتم بعد ذلك تحسين التركيب المسامي للمواد الخام في ظروف التحلل الحراري البطيء بهدف الحصول على بنية كربون اكثر ترابطا وذات مسامية عالية ومساحة سطحية كبيرة ومناسبة ومن المواد الكيميائية المستخدمة في التنشيط: حمض الفوسفور H_3PO_4 ، هيدروكسيد الكربون $NaOH$ و ماءات البوتاسيوم KOH ، وحمض كلور الماء HCl ، حمض الكبريت H_2SO_4 ، و بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 ، و هيبوكلوريت الصوديوم $NaOCl$ ، و رابع كلور الفحم CCl_4 ، إضافة لكربونات و كلوريدات كاتيونات الحديد و الكالسيوم و المغنيزيوم ... الخ.

ومن مميزات التنشيط الكيميائي ان الوقت المستغرق في عملية التنشيط اقل من الوقت المستغرق في عملية التنشيط الفيزيائي وكذلك فان درجة الحرارة تكون اقل (400-600) م⁰، بالإضافة إلى أن السطح النوعي الناتج يكون أعلى. كما أن المحتوى الكربوني يكون اعلى وذلك لان المواد الكيميائية المستخدمة في عملية التنشيط هي مواد تمتلك خصائص الهيدروجين والتي تحول دون تشكل القطران الذي يملأ المسامات وتقلل من تشكيل المواد الطيارة، كما انها تقص إمكانية تشكيل حمض الخليك (*Acide Acetic*) والميثانول (*Methanol*). عادة ما تتبع عملية إضافة الوسيط الكيميائي بعملية معالجة حرارية بهدف زيادة فعالية المادة الأولية وتحسين البنية الهيكلية والمسامية للكربون الناتج. لكن هناك عدة عيوب منها ان العينة بعدها تحتاج الى غسيل للتخلص من الشوائب المتشكلة نتيجة التفاعل الكيميائي الذي يحدث بعد إضافة الوسيط الكيميائي، اذ ان هذه الشوائب تترسب في مسامات الكربون النشط وتغير في خواصه الإمتزازية.

تعتبر نسبة التشريب من اهم العوامل في مرحلة التنشيط الكيميائي وتعرف بانها نسبة الوزن من وسيط التفعيل اللامائي الى الجزء الصلب من العينة، وكلما زادت درجة التشريب كلما زادت حجوم المسامات حتى الوصول الى نقطة معينة تؤدي بعدها الزيادة في درجة التشريب الى تقليل حجم المسامات [11].

يفضل استخدام هذا النوع من التنشيط عندما تكون المادة الأولية من أصل نباتي، لاقى التنشيط الكيميائي

حديثا اهتماما كبيرا وذلك لأنه يتميز عن التنشيط الفيزيائي بعدة مميزات من بينها [12]

- مرحلة المعالجة الحرارية تتطلب زمن أقل ودرجات حرارة منخفضة.
- المرود الكربوني يكون أعلى من التنشيط الفيزيائي وب حدود 30%.
- يؤدي إلى تطوير جيد للبنية المسامية وزيادة مساحة سطح الكربون النشط.
- مفيد في القضاء على المواد العضوية المتطايرة.

بعد التنشيط، يكتسب الكربون المنشط بنية متعددة المسام (مسامية) لها أشكال وأبعاد مختلفة. يعتمد التوزيع المسامي على طبيعة المادة الأولية وطبيعة المنشط وظروف التفاعل ودرجة الحرارة خلال هذه المرحلة [13]

I-5.1 أنواع الكربون النشط:

يتواجد الكربون النشط بعدة أشكال وذلك حسب مجالات تطبيقاته، يعتمد التصنيف بشكل عام على حجم وشكل جزيئات الفحم، فمن أهم أشكاله نجد:

- الكربون المنشط المسحوق (PAC) (Powder activated carbon)
- الكربون المنشط الحبيبي ((Granulated activated carbon) GAC)
- الكربون المنشط النسيجي (TAC) (Textile activated carbon)
- الكربون المنشط الكروي (SAC) (Spherical activated carbon)
- الكربون المنشط المخصب (IC) (Impregnated carbon)
- الكربون المنشط المغطى بالبوليمرات (PCC) (Polymers coated carbon)

• الكربون النشط المسحوق (PAC):

يتميز بحجم جسيمي اقل من 100 ميكرو متر و قطر يتراوح بين 15 و 25 ميكرومتر، له سطح خارجي كبير وعمق انتشار منخفض ومعدل الامتزاز سريع جدا. كما يستخدم بشكل أفضل لمعالجة السوائل من الملوثات العضوية المسؤولة عن اللون والذوق والرائحة، ومن سلبياته انه يصعب التعامل معه واستعادته وهذا ما يسبب مشاكل في التجديد. [13]



الشكل (I - 2): كربون نشط مسحوق

- الكربون النشط الحبيبي (GAC):

هو عبارة عن جزيئات ذات أشكال غير منتظمة من مجموعة أحجام تتراوح من 0.2 مم إلى 5 مم ويتميز بالسطح الداخلي كبير وسطح خارجي كبير نسبياً. نتيجة لذلك تكتسب ظاهرة الانتشار داخل المسام أهمية كبيرة في عملية الامتزاز، يستعمل في غالب الأحيان في معالجة مياه الشرب بوجود مرشحات مثبتة بواسطة معدن أو بالإسمنت، وعند مرور الماء يقوم الكربون النشط بنزع الملوثات العضوية [13]



الشكل (I - 3): كربون نشط حبيبي

- الكربون المنشط النسيجي (TAC):

يكون بشكل أسطواني بأقطار تتراوح من 0.8 مم إلى 5 مم يتم استخدامه بشكل رئيسي لتطبيقات المرحلة الغازية، وقوته الميكانيكية العالية ومحتواها المنخفض من الغبار. [14]



الشكل (I - 4): الكربون المنشط النسيجي (TAC) [15]

- **الكربون المنشط الكروي (SAC):**

هي عبارة عن كريات يتم تكوينها في وجود النفثالين او التوتراين وتحول الى كريات مرتبطة بالنفثا المستخرج من النفثالين مما يؤدي الي تكوين بنية مسامية، بعدها تسخن هذه الكريات في درجة حرارة تتراوح بين $(100-400C^0)$ بوجود غاز مؤكسد يشكل الاكسجين 30 من وزنه ثم تسخن الكريات المؤكسدة في درجة حرارة $(150-700C^0)$ بوجود النتروجين وبالتالي يتم تنشيطها.



الشكل (I — 5): الكربون المنشط الكروي

- **الكربون المنشط المخصب (IC):**

هو أحد اشكال الكربون النشط المشرب بالمواد الكيميائية كالبيود والفضة وبعض الكاتيونات (Al, Li, Ca) ، (Fe, Zn, Mn) لتنقية الهواء في المتاحف والقاعات الكبيرة وكذلك تنقية المياه كما يستخدم الكربون المخصب بالرصاص للحصول على مياه صالحة للشرب من المياه الطبيعية ومعالجتها بخليط من الكربون النشط و $Al(OH)_3$ وايضا يستخدم الكربون المخصب لامتزاز H_2S ويستخدم الكربون المشرب بأيونات الفضة او النحاس لعمليات تطهير المياه.

- **الكربون المنشط المغطى بالبوليمرات (PCC):**

ممكن تغطية الكربون النشط بطبقة من البوليمرات لزيادة فعالية المسامات ويستخدم هذا الشكل من الكربونات في العطريات المتجانسة. [16]

6.1. I البنية والطبيعة الكيميائية لسطح الكربون المنشط:

يتكون الكربون المنشط من تركيب منظم من بلورات دقيقة متغيرة الحجم من 5 إلى 150 (Å)، كل بلورة تتكون من طبقات غير منتظمة بعدها عن بعضها 6.3 (Å) توجد الذرات غير المتجانسة تقود إلى كربون فعال يحوي مجموعات وظيفية على حواف البلورات الدقيقة.



الشكل (I - 6): البنية التحتية لسطح الكربون

-البنية والطبيعة الكيميائية للكربون المنشط تتحدد بتقدم مرحلتي التحميم والتنشيط.

- سير البلمرة (Polymerization) و (polycondensation) تبدأ في نحو 400°C حيث يكون الكربون على شكل حلقات عطرية كثيفة.

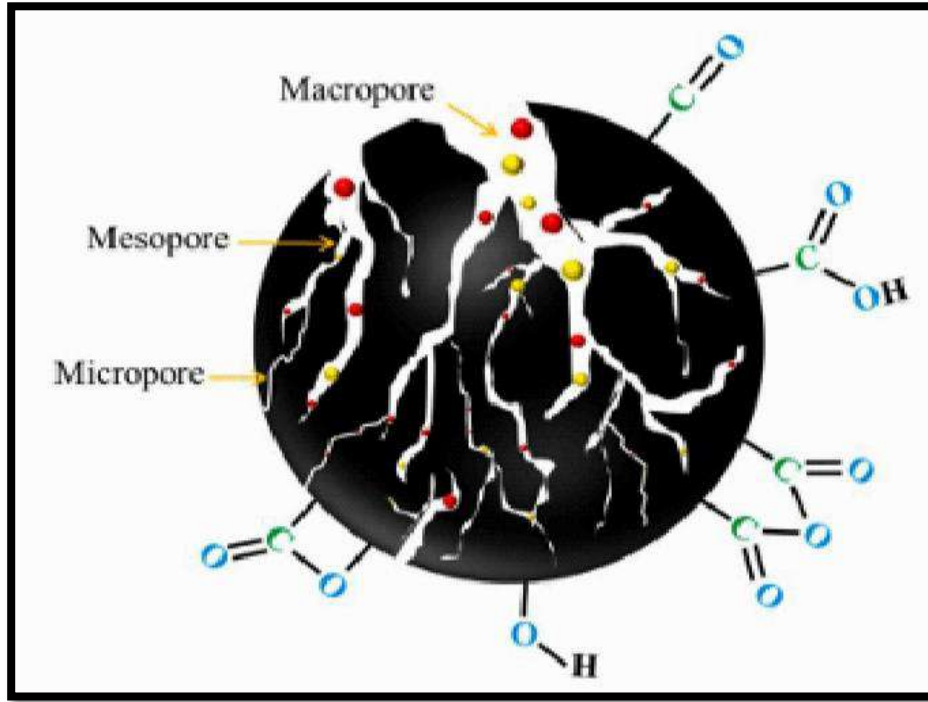
-ارتفاع درجة الحرارة يسهل تموضع المادة العضوية وتقودها إلى بنية مسامية، نواصل في رفع درجة الحرارة فتزداد البنية المسامية.

- عند 1000°C نصل إلى بنية بلورة الغرافيت. [17]

7.1-I المجموعات الوظيفية لسطح الكربون المنشط :

تعتمد وظائف السطح على طريقة التنشيط ومن خلال تشكل الوظائف المؤكسدة والتي تسمى أيضا المواقع المنشطة على سطح الكربون ويمكن أن تكون الوظائف من ثلاث أنواع حمضية أو أساسية أو محايدة.

ومع ذلك هناك غالبية المجموعات الحمضية التي تسود على سطح المسام وهي وظيفة الأحماض التي تم استعمالها في التنشيط، وعندما يكون الكربون المنشط على اتصال بالهواء المحيط يتم تثبيت عنصري الأكسجين والهيدروجين على السطح مما يؤدي إلى تشكل وظائف الأكسجين وبالتالي فان وظائف السطح المؤكسدة مرجحة وتتشكل تلقائيا عن طريق التلامس مع الهواء. [18]



الشكل (7-I): المجموعات الوظيفية لسطح الكربون [18]

I-1-8 نسيج الكربون النشط :

النسيج البلوري للكربون النشط يعرف بأنه الشكل الهندسي الذي يتكون من ترتيب الدقائق المجهرية والمسافات في ذرة كربون نشط، ويعتمد هذا الأخير على نوعية المادة التي يحضر منها الكربون النشط وتقنية التحضير، ويميز أساسا بالسطح النوعي والمسامية.

• **السطح النوعي:** هو سطح لكل وحدة من الكتلة، يعبر عنه عموما بـ $m^2 \cdot g^{-1}$ ، يمثل المنطقة المتاحة لامتزاز طبقة أحادية من الجزيئات. بالنسبة للكربون النشط تتراوح هذه المنطقة المحددة بين 500 و $2500 (m^2/g)$.

وهناك أكثر من طريقة لحساب السطح النوعي مثل نظرية BET، ونظرية α plot، وتستخدم نظرية BET في الوقت الحالي كمعادلة معيارية لتحليل الامتزاز وفقا للعلاقة التالية [13]:

$$S = \frac{Xm \cdot N \cdot A}{M}$$

S : مساحة السطح

Xm : كمية الامتزاز وهي وزن الممتز على وزن عينة الكربون

N : ثابت أفوجادرو وهو $6.025E + 23$

A : مساحة المقطع العرضي

M : الوزن الجزيئي

• **المسامية**: تمثل جزء الفارغ الموجود في الكربون النشط والذي يمكن أن يصل إلى 80% وتعتمد على أبعاد المسامات وتوزيعها.

ويتم تحديد المسامية بجهاز يسمى **porosimeter** ووفقا للخطوات التالية:

. ندخل سائل الزئبق ذو التوتر سطحي معينة في اوعية شعرية تكون لها لبعاد معروفة

. نطبق ضغط معلوم على هذا السائل

. تعطى العلاقة بين الضغط ونصف قطر المسام بالعلاقة:

$$P \cdot r = \gamma \cos \theta$$

θ : زاوية الاتصال

γ : التوتر السطحي لزئبق

P : الضغط

r : نصف قطر المسام

وصنفت المسامات من قبل الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) حسب حجمها إلى ثلاث فئات مسامات صغيرة ومسامات متوسطة ومسامات كبيرة، ويلعب كل نوع دورا خاصا في ظاهرة الامتزاز [19].

الجدول (I-1): يمثل تصنيف الخواص الكيميائية [19].

الكتلة الحجمية (g /ml)	السطح النوعي (g/m ²)	القطر (نانومتر)	نوع المسامات
0.2-0.6	600-1500	<2	المسامات الدقيقة Micropore
0.02-0.1	20-70	2-50	المسامات المتوسطة Mesopore
0.2-0.8	0.5-2	>50	المسامات الكبيرة Macropore

• **المسامات الدقيقة (Micropore) :**

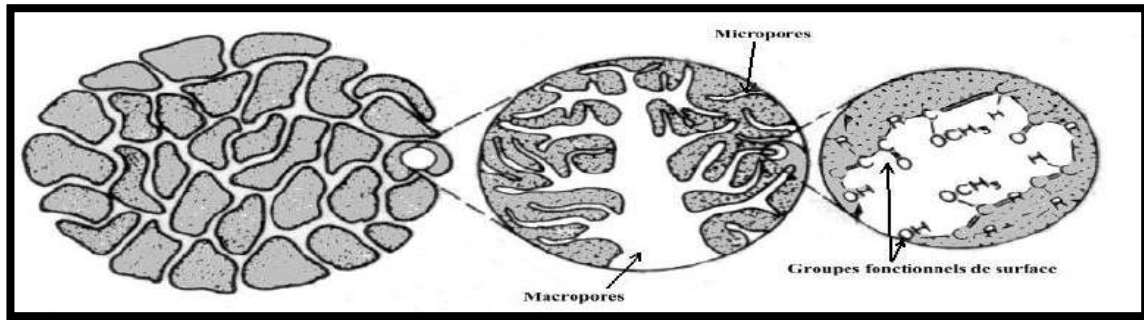
عموما تمثل 90%-95% من السطح النوعي الكلي وهي التي تمتز نسب كبيرة من الجزيئات صغيرة الوزن الجزيئي.

• **المسامات المتوسطة (المسامات الانتقالية) (Mesopore) :**

تمثل 5% من الفراغ الكلي للكربون، وهي حيز كل ظواهر التكتيف الشعري

• **المسامات الكبيرة (Macropore) :**

تغلب دور ممر العبور إلى المسامات المتوسطة، ضعف هواءها الكتلي يبين أن القدرة الامتصاصية لها محدودة [19]



الشكل (I- 8): التركيب الفيزيائي والكيميائي للكربون المنشط [20]

9.1-I الخواص الفيزيائية والكيميائية للكربون النشط :

تعتمد كفاءة الامتزاز على الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكربون المنشط وطبيعة وتركيز المادة الملوثة المراد إزالتها ودرجة الحموضة ووقت التماس بين الكربون المنشط والمادة الملوثة، حيث يتميز الكربون المنشط بخواص وهي كما يلي: [21]

الخواص الفيزيائية:

• **قياس أبعاد الحبيبات (Granulometry):** بمعنى قياس أبعاد حبيبات الكربون، حيث أنها تحوي عينة

واحدة من الكربون المنشط على حبيبات مختلفة الأبعاد تؤثر على شدة الامتزاز، من بين الطرق المستعملة في تحديد أبعاد الحبيبات هي الغرلة، الطريقة الميكروسكوبية.

• **التفتت (Friability) :**

نقول عن الكربون المنشط أنه يملك خاصية التفتت إذا ترك آثار على الأصابع وتعطى بالعلاقة التالية:

$$Friability = 10/9(X-10).....(4)$$

X : نسبة من كتلة المادة، وتبين المادة المفقودة بعد الطحن، تحدد من البيان (**Granulometry**) قبل وبعد الطحن.

• **معامل الوحدة (*Coefficient d'uniformité*):**

وهو المساواة بين الطول الموافق لنسبة 60 والموافق لنسبة 10 (وتحدد انطلاقا من البيان *granulométrie*) ويستعمل كثيرا في الكربون الحبيبي.

$$CU = \frac{\text{Taillede } 60\%}{\text{Taillede } = 10\%}$$

يفضل استخدام الكربون النشط الحبيبي ذو معامل الوحدة الكبير أي *Granulométrie* متجانس حيث كلما كان معامل الوحدة كبير كانت جهة ذروة الامتزاز قريبة من قيمتها النظرية، وعموما يستخدم الكربون النشط ذو قيمة معامل الوحدة من الرتبة 1.6

• **الرطوبة واحتواء الرماد (*Moisture and ash content*):** هذان البعدان مهمان في اختيار الكربون المنشط، حيث تكون الرطوبة المنتشرة اقل من 5% في حين احتواء الرماد منعدم تقريبا يجب ألا يصل الى 10% فال pH يصل الى قيمة عالية ويسبب ترسب كربونات الماء على الكربون والتي تؤدي الى انخفاض قدرة الامتزاز.

الخواص الكيميائية:

تعتمد أساسا على قدرة الامتزاز للكربون النشط والمادة الممتزة، في بعض الدول الأوروبية وخاصة فرنسا تستعمل الدلالة **FINAD** لتعبير عن خمسة مواد ملوثة وهي: الفينول (F) واليود (I) وافينازول (A) والمنظفات (D) وواندول (N) وتحدد غالبا بالدلالة **FND**.

✓ **دلالة الفينول (*indice de phénol*):** وتستعمل لتقدر فعالية الكربون النشط في معالجة ملوثات الذوق والرائحة.

✓ **دلالة اليود (*indice diode*):** ويستعمل لتحديد فعالية الكربون المنشط وتنقية المركبات ذات الكتلة الجزيئية الضعيفة. [21]

10.1.I تجديد الكربون النشط :

الكربون المنشط مادة غير مكلفة إذ حضره نمواد محلية غير مستغلة في ميا دينا أ خرونظرا لإمكانية معالجته وإعادة استخدامه ولكن إعادة الاستخدام تتطلب منا تجديد له وهذا من خلال إعادة تطوير قدرته على الامتصاص ويكون هذا من خلال 4 طرق: [22]

- **التجديد الحراري:** وتكون هذه المعالجة عن طريق الانحلال الحراري أو عن طريق الحرق للمواد العضوية الممتصة بواسطة الكربون النشط ويتم تسخينها إلى حوالي 800 درجة مئوية في جو متحكم فيه، تعتبر الطريقة الأكثر استخداماً في التجديد نتيجة لفعاليتها الجيدة.
- **التجديد بالبخار:** وهذه الطريقة تستعمل عندما تكون المادة الممتزة قابلة للتبخار وإن المعالجة بالبخار مفيدة في إزالة انسداد سطح حبيبات الكربون النشط، وذلك من خلال غسل الكربون المنشط المستخدم بالماء وتعرضه للبخار ضمن نطاق درجة حرارة من 120 إلى 150 م⁰، وهذا لإزالة الملوثات ويشطف مرة أخرى ويعاد استخدامه.
- **التجديد الكيميائي:** وفي هذه الطريقة يتم استخدام مذيب عند درجة حرارة 100 درجة مئوية وحموضة عالية تتميز هذه المعالجة بالتخلص من بقايا الاحتراق الناتجة عن حرق المواد العضوية الممتزة بواسطة الكربون النشط.
- **التجديد البيولوجي:** وتم استعمال في هذه المعالجة المواد العضوية للتخلص من البكتيريا الممتزة على سطح الكربون، وهي طريقة غير مستعملة على نطاق واسع.

I-1-11 المواد الأولية لتحضير الكربون النشط:

تتأثر جودة الكربون النشط بالمادة الأولية وطريقة المعالجة المطبقة بالتالي، يمكن تحويل العديد من النفايات الناتجة عن الأنشطة الزراعية والصناعية إلى كربون نشط مع قدرة امتزاز عالية وبتكلفة منخفضة هذا الأخير يتم إنتاجه من مصادر مختلفة بما في ذلك: فحم الكوك، نشارة الخشب، قصب السكر، قشور اللوز، قشور الفول السوداني، بقايا القهوة، إلخ). [2]

I.2.1 المخلّفات الزراعية:

I-1.2 تعريف:

هي نفايات تنتج عن مختلف النشاطات الزراعية ومنها فضلات الحيوانات والدواجن والمسالخ والنفايات الملوثة بالمبيدات ونفايات الحصاد وغيرها من نفايات المزارع. [23]

تعد المخلّفات والنفايات الناتجة عن النشاطات الزراعية مصدراً رئيسياً للعديد من المخاطر المهددة للبيئة، لذا فإن استخدام أفضل الطرق المتوافقة مع المتطلبات البيئية المستدامة تساهم بقدر كبير في حماية البيئة وذلك من خلال إعادة تدويرها وتثمينها للتقليل من الآثار السلبية على البيئة. [24]

2.2.I أنواع المخلفات الزراعية:

تم تصنيف المخلفات الزراعية تبعاً لخصائصها النوعية إلى:

➤ مخلفات زراعية حقلية:

وهي جميع المخلفات التي تنتج على مستوى الحقل [25] وتشكل الجزء الأكبر من المخلفات النباتية ومن أبرزها: مخلفات نخيل التمر، مخلفات القطن، قش الأرز، مخلفات النباتات والفواكه [26].

يمكن استخدام هذه المخلفات بعد معالجتها في إزالة تلوث المياه بالمعادن الثقيلة [27]، [28].

➤ مخلفات التصنيع الزراعي:

وتشمل كل ما ينتج بصورة عرضية أثناء عمليات حفظ أو تصنيع المحاصيل الزراعية وقد تكون هذه المحاصيل نباتية أو حيوانية كمخلفات المعاصر ومصانع استخلاص الزيوت ومخلفات الأسماك [28].

I 2-3 مصادر المخلفات الزراعية :**1. بقايا المحاصيل:**

بقايا المحاصيل مثل أوراق الشجر وحبوب الذرة والأرز والقمح والشوفان والشعير، القش، قرون البذور هي بعض النفايات المتولدة في الحقول الزراعية، من المتوقع حالياً أن يكون إنتاج بقايا المحاصيل فقط جزء صغير من 2802 مليون طن /سنة عالمياً، يتم استخدام محاصيل القمح والذرة والأرز في إنتاج الإيثانول الحيوي، أو علفاً للحيوانات، في جميع أنحاء العالم. يتم التخلص من الباقي أو رميها بشكل عشوائي في الحقول، والذي من المتوقع أن يثير بشدة الدعاوي المتعلقة بالصحة والبيئة.

2. نفايات الماشية:

مياه الصرف الصحي (المكونة من مياه الاستخدام في المزارع، والسماذ السائل، المطهرات...)، السماذ الصلب (مزرعة السماذ الطبيعي)، السماذ السائل (نفايات المسالك البولية)، هي الأشكال الثلاثة الرئيسية لنفايات الماشية يتم إنتاج السماذ الحيواني في الزراعة الأوروبية بمعدل 1500 مليون طن /سنة من هذه النفايات، روث الماشية وبلغت كمية الفضلات 1284 مليون طن، السماذ يلوث البيئة بإطلاق ثاني أكسيد الكربون (18%) والميثان (57) %.

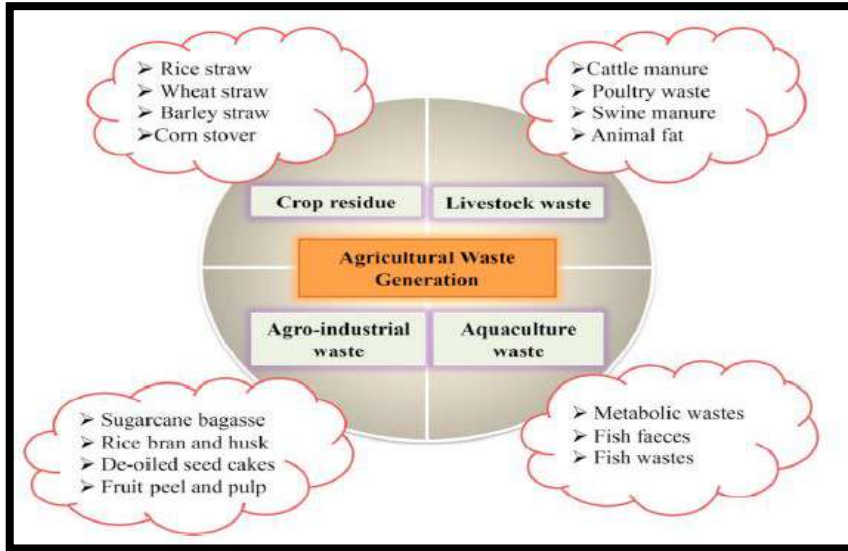
3. نفايات الصناعات الزراعية:

النفايات الصناعية هي فئة أخرى من النفايات الزراعية تشكل المنتجات الثانوية الناتجة عن صناعات تجهيز الأغذية ويشمل ذلك دبس السكر وتقل قصب السكر تتراكم من صناعة السكر ما يقارب **180.73 مليون طن متري** يتم الحصول عليها كل عام في جميع أنحاء العالم وقد يصل إلى **221 مليون طن متري** بحلول عام **2024**.

كذلك زيت النخيل يتم إنتاجه من قبل صناعات زيوت الطعام الرائدة في العالم، كما تنتج الصناعات الغذائية القائمة على البستنة كميات هائلة من النفايات مثل قشر الفاكهة والبذور والثفل (برتقال، مانجو، بابايا، البطيخ، الموز، جوز الهند، الأناناس، برتقال، فول الصويا وما إلى ذلك).

4. مخلفات تربية الأحياء المائية:

تربية الأحياء المائية هي مبادرة تساهم في تحقيق الأمن الغذائي وإخماد المتطلبات الغذائية ومع ذلك فإن نمو تربية الأحياء المائية وزيادة الإنتاج تلوث المياه ونفايات الأعلاف عندما تفوق الكمية المحدودة لها تصبح قضية خطيرة وتشكل تهديدا للبيئة ويعيق استدامة تربية الأحياء المائية. العلف غير المستخدم وفضلات الأسماك هي أساس مصادر المخلفات الصلبة في تربية الأحياء المائية، والنفايات الضارة للغاية للأسماك. يمكن أن تزيد المغذيات من التعكر وتعزز الميكروبات والطحالب مما يجعل المياه غير صالحة للأسماك نفسها.



الشكل (9-I): مصادر مختلفة للمخلفات الزراعية

I-2-4 التخلص غير الآمن من النفايات الزراعية قد يؤدي إلى :

- تلوث البيئة وتشويه المنظر الجمالي للمنطقة الزراعية.
- أضرار صحية وبيئية ناتجة عن تحلل المواد العضوية التي تؤدي إلى تلوث التربة والمياه الجوفية والسطحية.
- تعتبر المخلفات الزراعية مكان لتكاثر العديد من الآفات الزراعية مثل سوسة النخيل.

ويلجأ العديد من الفلاحين إلى التخلص منها عن طريق الحرق ولهذه العملية العديد من السلبيات ومنها :

- زيادة نسبة التلوث الجوي نتيجة تصاعد الدخان.
- نشوب حرائق بالمزرعة وما يجاورها.
- خطر على الصحة العامة من خلال الأبخرة المتصاعدة.
- مصدر إزعاج بسبب الروائح الكريهة التي تنتج عن عملية الحرق.
- إهدار للمصادر العضوية التي تنتج عن المزارع. [24]

I.2.5 تثمين النفايات الزراعية:

الكمية الكبيرة من المخلفات الزراعية الناتجة من تزايد عدد السكان، يجب التعامل معها بشكل استراتيجي أو تثمينها من أجل إنتاج منتجات ذات قيمة مضافة من أجل تحقيق الاستدامة وحماية البيئة. تمت معالجة مخلفات المحاصيل بطرق فيزيائية وكيميائية وطرق بيولوجية لإضعاف وتحطيم روابط تحسين قيمتها الغذائية، من بين المواد المنتجة:

- **الأعلاف الحيوانية:**

في الهند، تستخدم نفايات المحاصيل بشكل شائع كعلف للحيوانات، مثل: قش القمح والأرز الذي يحتوي على كمية عالية من السيليكات مما يجعل من الصعب هضمها.

- **سقف القش:**

تستخدم بقايا المحاصيل مثل قش الأرز سقف القش لحظائر الماشية لخفة وزنها وتعمل كعازل لحماية الماشية من برودة الشتاء وحرارة الصيف.

• نشارة سطحية:

نشارة التربة بالمخلفات الزراعية، وخاصة قش الأرز يساعد في الحفاظ على مستويات الرطوبة في التربة والحفاظ عليها ويعزز نمو الأنواع الميكروبية في التربة وزيادة الكربون العضوي في التربة وهو مؤشر على صحة التربة.

• سماد:

بدلا من حرقها، يمكن أيضا أن تكون النفايات الزراعية الضخمة سمادا. السماد هو التحلل البيولوجي المنظم (التحويل البسيط) للمواد الحيوانية والزراعية (النفايات العضوية) تحت ظروف هوائية، حيث يتم تقسيم المواد العضوية إلى مكونات أصغر قابلة للتحلل البيولوجي يمكن استخدامها لتحسين المحاصيل، المواد الخام الأكثر شيوعا المستخدمة في التسميد هي نفايات المزارع والنفايات الصناعية الزراعية وأنواع أخرى من السماد (الماشية والدواجن) والنفايات المنزلية.

استخدام روث الحيوانات ومخلفات المحاصيل (السماد العضوي) يعزز نمو المحصول وإنتاجيته ويعمل على ترطيب التربة ويشجع نمو الكائنات الحية الدقيقة في التربة.

• الاحتراق المباشر:

يعد حرق النفايات الزراعية لتحويل الكتلة الزراعية إلى وقود أمر قديم خلال هذه العملية شكل الطاقة التي تطلق هي طاقة حرارية مشعة يتم استخدامها في الطبخ والتدفئة وصنع الفحم وتوليد الكهرباء.

• ألياف لصناعة النسيج:

اللجنين (هو المكون الأكثر وفرة في الكتلة الحيوية النباتية، لديه طبيعة عطرية وغير متبلور وهيكله يختلف وفقا إلى الأنواع النباتية المستمد منها، يلعب دور الإسمنت بين ألياف السيليلوز ويشكل أساس ما يسمى الصفيحة الوسطى)

والهيميسيليلوز (هو بوليمر غير متجانس مكون من سلاسل قصيرة للبوليسكاريد، يشكل من 15% إلى 35% من الكتلة الحيوية ويتركب من خمسة مونوميرات سكرية مختلفة (Glucose، Mannose، Galactose). يرتبط مع السيليلوز بروابط هيدروجينية ومع اللجنين بروابط تساهمية.

والسيليلوز (يعتبر من المواد الصعبة التلين بسبب الصلادة التي يمتلكها والنااتجة من الشبكة الكبيرة من الروابط الهيدروجينية التي توجد بين وحدات الجلوكوز)

هي مكونات رئيسية لجميع مكونات السيليلوز، ولإنتاج ألياف طبيعية من السيليلوز النقي يجب معالجة المخلفات الزراعية لإزالة أكبر قدر ممكن من اللجنين. [29][30]

• الأحماض العضوية:

نهج التحويل الحيوي لاستخدام الكتلة الحيوية السلولوزية لتنتج أشكال مختلفة من المواد الكيميائية العضوية مثل: حمض الستريك، الكسينيك، حمض الخليك، حمض الفورميك وغيرها الكثير. يتم بدراستها بعمق، وثق الباحثون أن حامض الستريك يمكن ان يكون مصنوع من الكتلة الحيوية مثل نفايات القطن والثفل lignocellosic. [29]

• الغاز الحيوي (الميثان الحيوي):

الغاز الحيوي هو شكل موثوق من الطاقة الحيوية (غاز غني بالطاقة يتم الحصول عليه من التحلل اللاهوائي أو الحراري للمادة العضوية) التحويل الكيميائي للكتلة الحيوية ويحتوي على ثاني أكسيد الكربون (20-25%) والميثان الغازات المكونة الرئيسية، لكونها خالية من التلوث.

غاز ووقود منخفض الكربون إنه بديل للطهي التقليدي الذي يغديه الحطب أو الفحم والتي تسبب الأمراض، يمكن أن يكون الغاز الحيوي بما في ذلك الثروة الحيوانية السماد الطبيعي، نفايات الصناعات الغذائية، النفايات المنزلية، مخلفات المحاصيل.

ثبت أن العديد من مخلفات المحاصيل فعالة من أجل إنتاج الغاز الحيوي مثل: قش الأرز، الأوراق المتساقطة، قش القمح، الحطب... إلخ. كما أظهرت بعض الدراسات أن قشور البطاطس لديها القدرة على توليد الغاز الحيوي وذلك من خلال دمج قشور البطاطس مع روث البقر وجد أن إنتاج الغاز الحيوي يزداد بنسبة 10%، إنتاج الغاز الحيوي هي وسيلة مجدية وعملية لإدارة النفايات الزراعية والوفاء بمتطلبات الوقود المنزلي.

• الامتزاز بالمعادن الثقيلة:

أدى التصنيع والتحضر إلى خلق حالة تنذر بالخطر في جميع أنحاء العالم من خلال الإطلاق غير المنضبط للمعادن الثقيلة في البيئة. تتمثل في أيونات النحاس، الكاديوم، الزئبق، الزنك، الكروم، الرصاص، لا تتحلل إلى منتجات نهائية غير ضارة، على عكس الملوثات العضوية التي تتحلل بيولوجيا. وتبقى ثابتة في السلسلة الغذائية وتميل إلى التراكم الأحيائي ولها تأثيرات سامة أو قاتلة على الإنسان والكائنات الحية، كشفت عدة دراسات مختلفة أن الامتزاز باستخدام الممتزات منخفضة التكلفة هو أفضل طريقة للتخلص من أيونات المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي في أقل وقت ممكن.

يعد اللجنين ثاني أكثر الكتلة الحيوية شيوعاً وهو ما يمثل حوالي 20-35 في المائة من جدران الخلايا في النباتات الأرضية السائدة، بما في ذلك المحاصيل الزراعية وهو من المنتجات التي لها عدد من الفوائد على المواد التقليدية بما في ذلك: قابلية التحلل البيولوجي، سهولة التوافر. استخدام ثقل قصب السكر وتطور المميزات المغناطيسية القائمة على الكتلة الحيوية الزراعية لإزالة المعادن الثقيلة (As، Pb، Cd، Ni) عن طريق عملية الامتزاز وهي طريقة اقتصادية واستراتيجية لتنظيف البيئة. [29]

6.2.I تطبيقات الكربون النشط :

الامتزاز على الكربون النشط عملية فعالة لإزالة اللون الرائحة والطعم والمركبات العضوية وغير العضوية غير المرغوب فيها من مياه الشرب. النفايات الصناعية أحيانا تحوي ملوثات عضوية يمكن ان تكون سامة ومقاومة للكائنات الحية الدقيقة، يعني أن المعالجة البيولوجية للنفايات السائلة الصناعية لا تتم بشكل كاف [31]. يستعمل الكربون النشط في معالجة مياه الصرف الصناعي، تصفية الهواء في الصناعات الغذائية والصناعات الكيماوية، في تنقية العديد من المنتجات الكيماوية والغذائية والدوائية، في التنفس عندما يكون العمل في بيئة معدية، في العديد من التطبيقات المتنوعة في الطور الغازي. تمت دراسة امتزاز المركبات العضوية المكثورة على الكربون النشط في الماء، حقق جدوى اقتصادية في استعمال الكربون النشط الحبيبي في نزع سبع مركبات عضوية مكثورة أساسية. [32]

استعمل الكربون النشط في صناعات متنوعة كصناعة الأغذية والصناعة الصيدلانية والكيماوية، البترول التعدين وذلك بسبب خصائصه الإمتزازية الناجمة عن كبر سطحه النوعي.

وجد أن كمية الامتزاز للمركبات العضوية المكثورة تكون على الترتيب تتراكلوروايتيلان، تريكلوروايتيلان، دي كلوروايتيلان، دي كلوروايتان، كربون تتراكلورايد، تريكلوروايتان، كلوروفورم. [33]

كما استعمل أيضا في امتزاز المعادن الثقيلة وتنقية المياه.

3.I المعادن الثقيلة:**1.3-I تعريف المعادن الثقيلة:**

المعادن الثقيلة هي تلك العناصر التي تملك عددا ذريا أكبر من (20) وكثافة أكبر من $5g/cm^3$. المعادن الثقيلة هي عناصر طبيعية من قشرة الأرض، لا يمكن أن تتحلل أو تنكسر بدرجة حرارة صغيرة وهي مجموعة مختلفة جدا عن العناصر المعدنية أخرى، ويمكن أيضا أن تأتي في عدد من الأشكال المركبة المختلفة بعضها معادن أساسية والبعض منها معروف بأنه سام ومن السمات الخاصة أن جميع المعادن الثقيلة موجودة بشكل طبيعي في التربة لأنها غير قابلة لتحلل في الطبيعة [34]

تدخل المعادن الثقيلة أجسامنا عن طريق مياه الشرب والغذاء والهواء. بعض المعادن الثقيلة (مثل النحاس، السيلينيوم، الزنك) ضرورية للحفاظ على عملية التمثيل الغذائي للجسم البشري، ومع ذلك، في تراكيز أعلى فإنها يمكن أن تؤدي إلى التسمم.



الشكل (10-I): أنواع المعادن الثقيلة [34]

2.3.I تصنيف المعادن الثقيلة :

يمكن تصنيف المعادن الموجودة في البيئة إلى معادن أساسية وأخرى سامة.

- **المعادن الأساسية:** هي المعادن الضرورية للكائنات الحية ولا يمكن الاستغناء عنها حيث تشارك في العديد من العمليات الخلوية مثل التفاعلات الأيضية أو التفاعلات الإنزيمية وقد تصبح سامة عندما يتجاوز التركيز عتبة معينه وهذه في حالة النحاس (Cu) والزنك (Zn) والحديد (Fe). [35]

- المعادن السامة: لها طابع ملوث وتأثيرات سامة للكائنات الحية حتى عند تراكيز منخفضة، وليس لهم أي إفادة للخلية. وهذا في حالة الرصاص (Pb) والزنبق (Hg) والكاديوم (Cd) [36]

جدول (I-2): تصنيف بعض المعادن الثقيلة حسب الكثافة والسمية [36]

المعدن	النبات	الحيوان	الكثافة
Cd	T	T	8.65
Cr	/	E	7.20
Cu	ET	ET	8.92
Ni	T	E	8.9
Pb	T	T	11.34
Zn	ET	E	7.14
Mn	ET	E	7.20

أساسية وسامة عند ارتفاع كثافتها = ET الأساسية = E سام T

3.3.I مصادر العناصر الثقيلة في البيئة المائية :

يمكن أن تأتي المعادن الثقيلة من عدة مصادر طبيعية أو بشرية المنشأ:

المصادر الطبيعية:

تنتقل المعادن الثقيلة إلى البيئة المائية بطريقه طبيعية من خلال العمليات جيولوجيا ومنها العمليات التعرية، وتوجد بشكل طبيعي في الصخور و / أو الرواسب محيطية. غالبًا ما يتم تجميد المعادن الثقيلة ذات الأصل الطبيعي في أشكال خاملة نسبيًا، يتم إدخالها في المحيط الحيوي عن طريق النشاط البركاني، أو زحزحة القارات، أو عن طريق حرائق الغابات [37].

المصادر البشرية:

توجد معادن ناتجة عن مداخلات بشرية في أشكال كيميائية تفاعلية إلى حد ما وبالتالي تحمل مخاطر أعلى بكثير

من المعادن موجودة طبيعيا والتي غالبا ما توجد في أشكال خاملة نسبيا. [38]

المصادر الرئيسية البشرية هي:

- أنشطة البتروكيماويات.

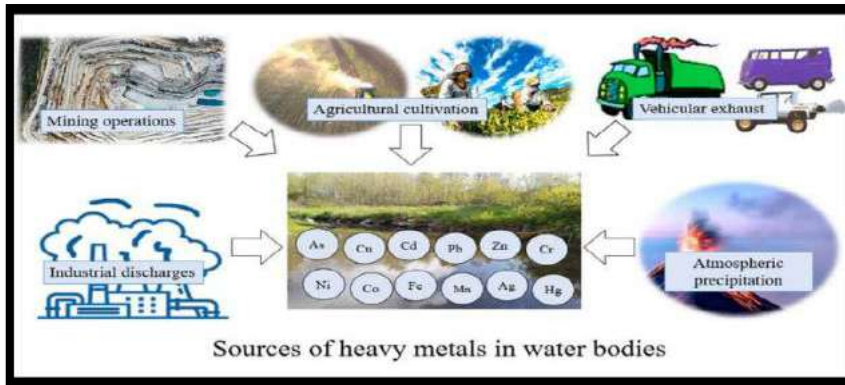
- استخدام الوقود الأحفوري.

- وسائل النقل.

- حرق النفايات.

- النفايات الحضرية.

- أنشطة التعدين [39]



الشكل (I-11): توضيح مصادر مختلفة من المعادن الثقيلة في المسطحات المائية. [40]

I.4.3 أشكال العناصر الثقيلة في البيئة المائية :

توجد العناصر الثقيلة في البيئة المائية على ثلاثة أشكال:

• العناصر الثقيلة الذائبة:

وتمثل بالعناصر المتواجدة في الطور المائي، والتي تمر خلال ورق الترشيح قطر فتحاته (450µm) عند ترشيح عينة المياه.

• العناصر الثقيلة الدقائقية:

وتشمل العناصر الموجودة في المواد العالقة داخل مكونات المياه والتي لا تستطيع المرور خلال أوراق الترشيح قطر فتحاتها (450µm) عند ترشيح عينة المياه.

• العناصر الثقيلة في الرواسب القاعية:

وتتضمن كلا من:

-العناصر المتبادلة :

وتشمل العناصر التي لا تدخل ضمن التركيب السليكي أو الشبكي، إنما تكون مدمصة على الأسطح لجزيئات الرواسب القاعية.

-العناصر المتبقية :

وهي العناصر التي تدخل ضمن التراكم السليكية أو الشبكية للرواسب القاعية وعند الوصول هذه العناصر إلى الأجسام المائية إما عن طريق انجراف التربة أو عن طريق الغبار. [41]

I.3.5 الانبعاثات الطبيعية والبشرية من المعادن الثقيلة :

بعد تحرر المعادن الثقيلة من المصادر المختلفة (طبيعية أو بشرية المنشأ)، فإنها تتفرق في جميع أقسام البيئة الطبيعية بما في ذلك الأنواع الحية. حيث البشر على اتصال مع جميع النظم البيئية، لذلك يمكن أن يتعرضوا لهذه الملوثات بطرق مختلفة، سواء من الغذاء (نباتي أو حيواني) أو مباشرة من الطبيعة (الهواء، التربة، الماء).

[42]

I.3.6 تلوث المياه بالمعادن الثقيلة :

توجد المعادن الثقيلة بصورة طبيعية في النظام البيئي، ويرجع ازدياد نسبها مؤخرًا إلى المصادر الصناعية والنفايات الصناعية السائلة وانتقال أيونات المعادن من التربة إلى البحيرات والأنهار والأمطار الحمضية، والتلوث الحادث من النفايات الصادرة من الوقود بشكل خاص، حيث تعد المعادن الثقيلة من عوامل التلوث المهمة وشديدة السمية بسبب قدرتها على التراكم الحيوي في البيئة الحيوية. حيث من الصعب للغاية التنبؤ بتطور المعادن في البيئة، لأنها يمكن أن تخضع لعدد كبير من التحولات (الأكسدة، الاختزال، والتعقيد، وما إلى ذلك).

في الواقع، تعتمد هجرة المعادن الثقيلة إلى منسوب مياه الجوفية على العديد من المعايير:

- الشكل الكيميائي الأولي للمعدن.

- نفاذية التربة وباطن التربة.

- مسامية التربة.

- الأس الهيدروجيني: في بيئة حمضية، قد تذوب المعادن، بينما في وسط قلوي، يمكن أن تشكل هيدروكسيدات

معدنية.

– النشاط البيولوجي: بعض الكائنات الحية الدقيقة لديها القدرة على ابتلاع المعادن، بينما يذوبها الآخرون عن طريق التولد الحمضي. [40]

I-7.3 التراكم الحيوي للمعادن الثقيلة :

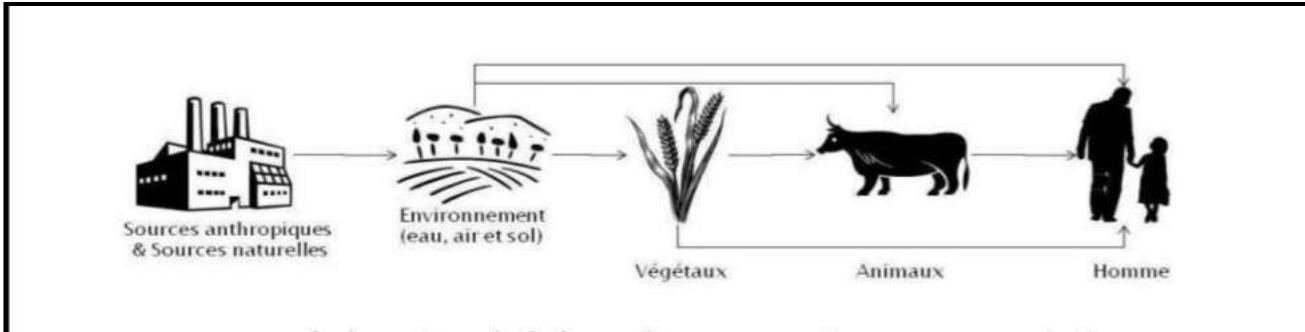
إنها العملية التي يمتص من خلالها كائن حي مادة موجودة في بيئة حيوية بمعدل أكبر من تلك التي يفرزها بها، أو يستقبله. وتُعرف المعادن الثقيلة بسميتها، وتؤدي ظاهرة الاستيعاب والتركيز المسماة التراكم الحيوي إلى زيادة هذه الخاصية.

الاستيعاب: ويعرف بامتصاص الملوثات الناتجة عن التعرض الداخلي.

التركيز الحيوي: يتجلى من خلال الامتصاص المستمر للملوث، من نظام بيئي إلى كائن حي يمكن أن يصل إلى النقطة التي يصبح فيها تركيز الملوث في الجسم أعلى منه في البيئة الطبيعية.

التضخيم الحيوي: إنه تداول الملوثات في البيئات الغذائية، تتغذى الأنواع على الكائنات التي ركزت الملوثات في كائناتها وبالتالي تتأثر الأنواع أيضا بالملوثات، وبهذه الطريقة ينتقل الملوث من نوع إلى آخر يسمى التضخيم.

[42]



الشكل (I-12): دورة مبسطة توضح انتقال المعادن الثقيلة في البيئة [42]

I-8.3سمية المعادن الثقيلة :

بشكل عام، ترجع سمية أيونات المعادن لأنظمة الثدييات إلى التفاعل الكيميائي للأيونات مع البروتينات الهيكلية الخلوية والإنزيمات ونظام الغشاء. عادة ما تكون الأعضاء المستهدفة لسمية المعادن هي الأعضاء التي تتراكم فيها أعلى تركيزات المعدن في الجسم الحي. غالبًا ما يعتمد على مسار التعرض والمركب الكيميائي للمعدن، حيث كل معدن له خصائص فريدة وخصائص فيزيائية كيميائية تضيء على آليات عمله السمية المحددة. [40]

جدول (3-I): الحدود المسموحة لأيونات المعادن الثقيلة في المياه وتأثيرها على الصحة [38]

المادة الملوثة	الحدود المسموحة من قبل الهيئات الدولية (ug/L)		التأثيرات الصحية الجانبية
	WHO	USEPA	
الزرنخ	10	50	معدن مسرطن وله تأثيره على الجهاز الهضمي يمكن ان يسبب اورام في الكبد والجلد
الزئبق	0.1	0.2	يسبب تآكل والتهاب الجلد والأغشية العينية والعضلات، فقدان للشهية، تلف بالكلية، الالام بالعضلات
الكاديوم	0.3	0.5	يسبب نقص بالوزن وضيق تنفس وتلف بالرئة كما انه مادة مسرطنة
الرصااص	10	0.5	يسبب فقدان بالشهية وفقر الدم، الألم بالمفاصل والعضلات، ممكن ان يسبب العقم ومشاكل في الكلية، وارتفاع بضغط الدم
الكروم	50	100	يشتبه بأنه مسرطن، يسبب اورام الرئة كما يسبب التهاب الجلد التحسسي
النيكل	-	-	يسبب التهاب الشعب الهوائية المزمن وله السبب في انخفاض وظائف الرئة بالإضافة الى انه يسبب ضيق التنفس والتهاب الجيوب الانفية
الزنك	-	-	يسبب الارق وعلى المدى القصير يسبب حمى دخان المعادن
النحاس	-	1300	على المدى الطويل يسبب تهيج بالأنف والفم والعين صداع والألم بالمعدة الدوخة والاسهال

المراجع باللغة العربية:

- [1]: زيدي ميلود ، عياطي هشام ، سنوقة عبد الجبار ، مذكرة إزالة تلوث الماء باستعمال تقنية الامتزاز على الفحم النشط - دراسة نظرية, ماستر أكاديمي, جامعة الشهيد حمى لخضر الوادي, 2021, ص16
- [5]: محمد حجي علي البدراني, 2013، تحضير الكربون النشط من مصادر نباتية مختلفة باستخدام المعالجة الكيميائية ، مجلة التربية والتعليم المجلد 26 العدد 2 ص42
- [6]: على حمادي ،خالد عويد ، 2013 ، تحضير الكربون النشط من نشار الخشب باستخدام أشعة المايكرويف, مجلة التربية والتعليم, المجلد 26-العدد 2 ص17
- [16]: يحيوي.ن دراسة امتزاز المركبات الفينولية من حواف الزيتون وما فوق هيدروكسيباتيت كربونات الكالسيوم والكربون المنشط, شهادة ماستر , جامعة مولود المعمرى , تيزي وزو, 2012
- [25]: بالقاسم مسلم. صابرين قرميط, مذكرة تثمين النفايات العضوية في الوسط اللاهوائي، ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمى لخضر الوادي , 2018، ص 11
- [25]: ف .محمد عوض متولي ،توصيف البنية البلورية والزمرة الوظيفية لأوراق وألياف نخلة التمر المحروقة باستخدام ليزرياج النيوديميوم .أطروحة مقدمة من أجل تلبية متطلبات نيل درجة الماجستير في الفيزياء العامة .جامعة السودان 2018
- [26]: المنظمة العربية للتنمية الزراعية .دراسة تدوير المخلفات الزراعية للاستعمالات الصناعية والمنزلية .ص (17) تم إعداد الدراسة من قبل خبراء من داخل المنظمة وخارجها 2006.
- [30]: زغود العيد، المساهمة في تثمين أليف النخيل - التطبيق في إزالة بعض الملوثات من وسط مائي، شهادة دكتوراه علوم , 2021 ص16,17
- [36]: جريدي عبير - بابا سيدي فاطمة الزهراء ، مذكرة ماستر أكاديمي, تحديد بعض المعادن الثقيلة فيا لغبار بطريقة مطيافية الامتصاص الذري SAA بولاية ورقلة جامعة قاصدي مرياح ورقلة (2018-2019).
- [41]: عقي لعباس حمد الشريفي، رسالة ماجستير جامعة كربلاء، التلوث المحتمل لبعض العناصر الثقيلة وبعض العوامل البيئية لمياه جدول بني حسن محافظة كربلاء المقدسة-العراق-(2010-2011).

المراجع باللغة الاجنبية:

[2] : GHALMI NOURIA ET SIFER AICHA : « Essai d'adsorption de phénol et de cuivre sur charbon actif valorise à base de Grignons d'olive », Thèse de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur en Génie de l'environnement, Département Génie de l'environnement, Université de Boumerdes 2006.

[3] : GHALMI NOURIA ET SIFER AICHA : « Essai d'adsorption de phénol et de cuivre sur charbon actif valorise à base de Grignons d'olive », Thèse de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur en Génie de l'environnement, Département Génie de l'environnement, Université de Boumerdes 2006.

[4] : le conseil européen des fédérations de l'industrie chimique, test method for Activated Carbon, 1997.

[7] : Imen BOUGHAITA 20188Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants doctorat skikda-1955 Aout 20 .p12

[8] : S. Hazourli, « adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif rn grains », Thèse de doctorat, USTHB 1991

[9]: Ekpete O.A, Horsfall M. JNR, Preparation and Characterization of Activated Carbon derived from Fluted Pumpkin Stem Waste (*Telfairia occidentalis* Hook F), Research Journal of Chemical Sciences, Vol1 (3), 2011.

[10] : Bamba, D., et al. (2009) , Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron, J, Soc, Ouest-Afr. Chim 028, pp. 41 – 52

[11]: Joseph jawed, et al; 2021; Synthesis and application of granular activated carbon from bioproducts; 6p 295

[12]: Smisek, M, And Cerny .S, Active Carbon Manufacture .Properties and Applications, Elsevier Pub., Comp., New York .1970

[13]: Balci .S., Phd Dissertation , METU , Ankara 1992 [14]: SAMAN.M, PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBON FROM COTTON STALKS AND THEIR APPLICATION ON ADSORPTION OF SOME DYES AND PHENOLS FROM AQUEOUS SOLUTIONS, Thèse de doctorat, University of Jordan. . 2009

[14] : Carmen manole creanga ; proede AD OX delimitation de polluants organiques non biodégradables ; docteur de l'institut national polytechnique de Toulouse

[15] :] N .Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composes phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxy apatite et charbon actif, Mémoire de magistère, Université de Tizi Ouzou, Algérie, 2012

[17] : Manocha, S. M. (2003). Porous carbons. Sadhana, 28 (1-2), 335-348. Department of Materials Science, Sardar Patel University, Vallabh Vidyanagar 388 120, India, February / April 2003

[18]: Puziy. A.M, et al, Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I Surface chemistry and ion binding properties, Carbon, 2000, 40, 9, p 1493-1505.

[19]:]: Nouzha BOUZIANE , ELIMINATION DU 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE PAR VOIE PHOTOCHEMIE ET PAR ADSORPTION SUR LA BENTONITE ET LE CHARBON ACTIF EN POUDRE , MAGISTER EN CHIMIE, UNIVERSITE MENTOURIDE CONSTANTINE 2007

[20]: J.P.Villegas et al: Study of commercial wood charcoals for the preparation of carbon adsorbents. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 76(2006) 103 – 108.

[21] Stéphane Baup, Elimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain présence de matière organique naturelle, Docteur de l'université de Poitiers, L'Université de Poitiers, 2000

[22]: Sedlacck, Z.; Prohazora, J. and Curda, D., J. "Collection of Czechoslovak Chemical Communications", 1993, 56, Iss.8, 1593, 35-40p

[23] : Mbaye Jobi ; Etude des performances du carbone préparé à partir de biomasse tropicale pour le stockage des métaux lourds, thèse de doctorat ; 2012

[27]: K.M. Al-Qahtani. Journal of Taibah University for Science. Water purification using different waste fruit cortexes for the removal of heavy metals, Journal of Taibah University for Science10. (2016). 700-708

[28] : M.I. Sabela et al. Removal of copper (II) from wastewater using green vegetable waste derived activated carbon. Arabian Journal of Chemistry. 12. 4331-4339. 2016.

[29]: Bhupendra koul, Mohammad yakoob, Maulin p.Shah, 2022, Agricultural waste management strategies for environmental sustainability, Journal Environmental Research206 (2022)

[31] : Vidic, R. D., Suidan, M. T., Traerner, U. K., and Nakhla, G. F., (1990), Adsorption isotherm: illusive capacity and role of oxygen, Water Research, 4, pp. 1187-1198.

[32] :Urano, K., Yamamoto, et al (1991), Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water, Water Research, 25(12), pp.1459–1464.

[33] : Dabrowski, et al (2005), Adsorption of phenolic compounds by activated carbon –a critical review, Chemosphere5,8 ,pp. 1049–1070.

[34]: MISSAOUI Mohamed, et al."Influence de la présence des métaux lourds au cours de l'élimination des substances humiques sur charbon actif dans des milieux de minéralisation variable." (2017).

[35] : MelleZEGGAI Fatima Zahra Nour El Houda. MASTER : La contamination de l'eau par les métaux lourds. University ABOU–BAKR BELKAID – Tlemcen. 2019 – 2020.

[37]:H.B. Bradl., 2005. Chapter 1, sources and Origins of Heavy Metals. Department of Environmental Engineering, University of Applied Sciences Trier, Umwelt–Campus Birkenfeld, P.O. Box 301380, 55761 Birkenfeld, Germany.

[38] : Hammadache Zineb, et al ; Evaluation du transfert des métaux lourds dans le système sol–plante (Phragmites australis) dans le bassin versant d'oued Nil la région de Jijel ; master en biologie ; Université M'hamed bougara ; Années universitaire 2015–2016 ; p (3– 4).

[39]:M. Jozef, et al., 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. Norwegian Institute for Air Research (NILU), Kjeller, Norway.

[40]: Mariana Mariana et al, 26 june2021, recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption, Journal of Water Process Engineering 43(2021)

[42] : A. Gouzy., G. Ducos., 2014. La connaissance des éléments traces métalliques un défi pour la gestion de l'environnement.

الفصل الثاني:

طرق الامتزاز

تمهيد:

يعتبر الامتزاز جزء لا يتجزأ من مجموعة واسعة من العمليات الفيزيائية والبيولوجية والكيميائية، وقد لعبت هذه العملية دوراً رئيسياً في التحكم بتلوث الهواء، كما أدت دوراً كبيراً في تنقية المياه من الشوائب المنحلة المختلفة من بينها أيونات المعادن الثقيلة وما تسببه من مخاطر كبيرة وذلك لما لها من سمية لجميع العناصر البيئية من تربة ومياه وهواء. [1]

II-1-المحة عن الامتزاز:

عرفت ظاهرة امتزاز غاز على شكل جسم صلب منذ زمن بعيد، حيث أجرى العالم (SCHEELE) أبحاثاً تتعلق بامتزاز الغاز على سطح الفحم الخشبي وذلك عام 1773 [2]، كما لاحظ (DE SAUSSER) في عام 1814 أن الامتزاز يتوافق مع انتشار الحرارة، كذلك في عام 1875 قام العالم الروسي فوتيس (Fotis) بملاحظة امتزاز الفحم للمواد العضوية في المحاليل المائية.

درس العالم زيلنيسي (Zellnesa) امتزاز الغازات على الفحم المنشط لصنع القناع الواقي من الغازات السامة من الهواء على طبقة من الفحم المنشط موضوعة ضمن فلتر القناع [1].

ولكن دراسة الامتزاز بدأت تتعمق في مرحلة لاحقة لتواكب الاهتمام بالوسائط الغير متجانسة وخاصة في مجال الأبحاث البتروكيميائية حيث يشكل الوسيط الصلب عمودها الفقري. [2]

II-2 مصطلحات وتعريف:

- السطح أو المادة المازة (Adsorbent): هي المادة أو السطح التي تنتشر ضمنها الجزيئات الواجب إزالتها لتنقية الطور السائل أو الغازي.
- المادة الممتزة (Adsorbate): هي الجزيئات التي تمت إزالتها من الطور السائل أو الغازي الواجب تنقيته والموجودة في مسامات المادة المازة.
- الامتزاز (Adsorption): هو عملية تجمع الجزيئات المراد إزالتها على سطح المادة المازة.

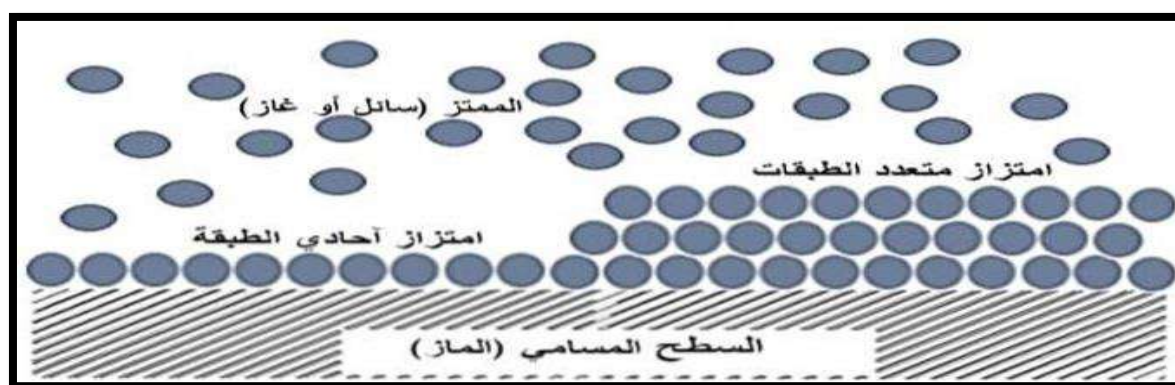
- **الإنترزاز (Desorption):** هو عكس عملية الامتزاز وهو عبارة عن انفصال الذرات أو الجزيئات عن سطح المادة المازة وعودتها إلى النظام ويصاحب حدوث هذه العملية تحرير الطاقة الناتجة من كسر الروابط (أو قوى التجاذب) وعودتها إلى النظام. وهي العملية المعاكسة لعملية الامتزاز [3]

II- 3 تعريف الامتزاز:

الامتزاز هو ظاهرة فيزيوكيميائية تحدث عموماً لمواد سائلة أو غازية تكون في احتكاك مع المادة الصلبة حيث تجذب المواد الممتزة من طرف الذرات السطحية للمادة الصلبة [4]، فهي عملية معالجة مناسبة تماماً للقضاء على التنوع الكبير جداً للمركبات السامة في بيئتنا [2] ، كما تتميز المواد الماصة المستخدمة في عملية الامتزاز بهيكل صغير يسهل اختراقه يمنحها سطحاً نشطاً كبيراً جداً لكل وحدة كتلة. [5]

وتسمى المادة التي تعاني الامتزاز على السطح بال**الممتزة (Adsorbate)** كما يسمى السطح الذي يتم عليه الامتزاز بال**الماز (Adsorbent)**. [6]

ويحدث الارتباط بين جزيئات المادة الممتزة بالمساحات الفعالة للسطح الماز من خلال قوى فاندروالس (Vander waals) الضعيفة وعندها يكون الامتزاز فيزيائياً، أو من خلال تكوين روابط كيميائية مع الذرات النشطة على السطح الماز وعندها يكون الامتزاز كيميائياً. ويعد الامتزاز من التقنيات ذات كفاءة والواسعة الاستخدام. [1]



الشكل (II-1): يوضح رسم تخطيطي للامتزاز. [7]

II-4 آلية الامتزاز:

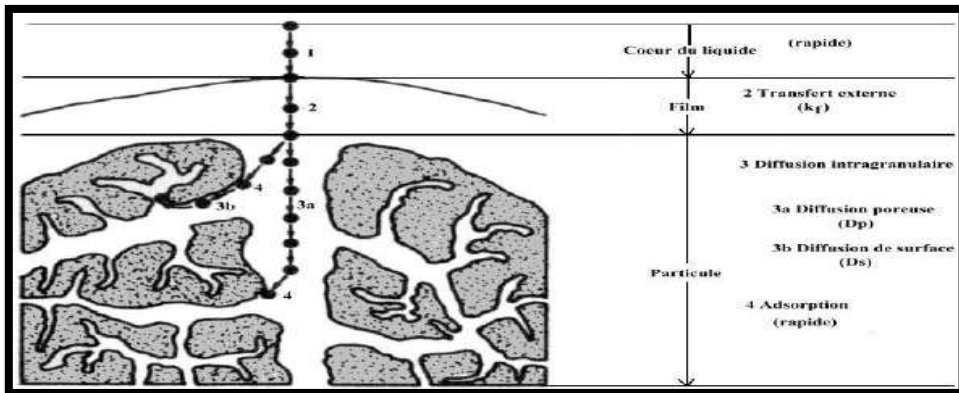
يحدث الامتزاز بشكل رئيسي في أربع خطوات، يمثل الشكل الممتزات بالمناطق المختلفة والتي يمكن ان توجد فيها الجزيئات العضوية أو الغير عضوية التي من المحتمل أن تتفاعل مع المادة الصلبة [7] [8]

الخطوة الأولى: انتشار المادة الممتزة من الطور السائل الخارجي إلى المنطقة القريبة من سطح المادة المازة (مرحلة سريعة جدا).

الخطوة الثانية: انتشار خارجي للحبيبات من المواد أي انتقال المادة الممتزة منخل الغشاء سائل نحو سطح المادة المازة (مرحلة سريعة).

الخطوة الثالثة: انتقال داخلي للحبيبات من المواد أي انتقال المادة داخل البنية المسامية لسطح الخارجي للحبيبات نحو المواقع النشطة (مرحلة بطيئة).

الخطوة الرابعة: في اتصال مع المواقع المنشطة (مرحلة سريعة جدا).



الشكل (II-2): آلية امتزاز المذاب على مادة ماصة. [8]

II-5 أنواع الامتزاز:

اعتمادا على أنواع وطبيعة التفاعلات بين النظام (الممتز-الماز)، تخضع ظاهرة الامتزاز إلى نوعين رئيسيين من القوى المؤثرة والتي تقوم بربط المادة الممتزة بالمادة المازة، واستنادا على هذا الأساس ينقسم الامتزاز إلى نوعين: امتزاز فيزيائي وامتزاز كيميائي. [8]

❖ الامتزاز الفيزيائي:

يحدث الامتزاز الفيزيائي في درجات حرارة منخفضة. تمتص الجزيئات على عدة طبقات مع درجات حرارة منخفضة اقل من (20Kcal/mol) يتم ضمان التفاعلات بين جزيئات المذاب و سطح المادة الصلبة من نوع فاندروالس بواسطة القوى الكترولستاتيكية من النوع ثنائي القطب أو الروابط الهيدروجينية. [10]

❖ الامتزاز الكيميائي:

هو ظاهرة امتزاز تتضمن واحد أو أكثر من الروابط الكيميائية أو التساهمية أو الأيونية بين المادة الممتزة والمادة المازة، وهو بشكل عام لا رجوع فيه، مما ينتج عنه تعديل للجزيئات الممتصة لا تتراكم هذه على أكثر من طبقة واحدة، من خلال هذا النوع من الامتزاز ترتبط الجزيئات مباشرة بالمادة الصلبة. [9]

II-6 الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي :

تعتبر الأشعة الحمراء IR هي الطريقة الامثل في التفريق بين الامتزاز الكيميائي والامتزاز الفيزيائي، حيث ينشا طيف الأشعة الحمراء نتيجة لاهتزاز الذرات داخل الجزيء فعند امتزاز الجزيء فيزيائيا فان طيف الأشعة الحمراء يبدي انزياحات قليلة عن طيف الذي يظهر للجزيء وهو في الحالة الحرة حيث تحدث ازاحة للطيف لا تتعدى 1% اما في حالة الامتزاز الكيميائي فان شكل الطيف جديد من شدة الامتزاز. نلخص الفرق بين الامتزاز الكيميائي والفيزيائي في الجدول التالي:

الجدول (II-1): يمثل الفرق بين الامتزاز الكيميائي والفيزيائي [10]

الامتزاز الفيزيائي Physisorption	الامتزاز الكيميائي Chemisorption
الطبقات الممتزة فيزيائيا يمكن أن تكون سمكها أكثر من جزيء واحد وتكون الطبقة الأولى مثبتة بقوة أكثر من الطبقات التي تليها.	الطبقات الممتزة كيميائيا تكون طبقة واحدة.
زيادة ضغط المادة الممتزة تزيد من معدل الامتزاز الفيزيائي (علاقة طردية).	زيادة ضغط المادة الممتزة تقل من معدل الامتزاز الكيميائي (علاقة عكسية).
معدل الامتزاز الفيزيائي يقل بدرجة الحرارة.	يزداد معدل الامتزاز الكيميائي مع درجات الحرارة إلى أن يصل الى قيمة معينة ثم يقل.

الروابط بين الجزيئة الممتزة والسطح الماز هي روابط طبيعية (فاندرالس).	الروابط بين الجزيئة الممتزة والجسم الماز هي روابط كيميائية تتضمن انتقال الالكترونات.
حرارة الامتزاز اقل من	حرارة الامتزاز تتراوح بين
انعكاسي أي يمكن للجزيئات الممتزة أن تتحول إلى الحالة الغازية الحرة دون تغيير في حالتها الطبيعية.	غير انعكاسي بمعنى أن الطبقة الممتزة كيميائيا يصعب إزالتها بالطرق العادية وتحتاج إلى معالجة كيميائية.
غير انتقالي لان كل الغازات تمتز على السطح الصلب مادام يتميز بخاصية الامتزاز.	انتقائي نظرا لوجود روابط كيميائية بين الغاز الممتز والجسم الصلب مما يتطلب شروط معينة في بيئة الغاز والجسم الصلب.

II-7 العوامل المؤثرة على الامتزاز :

للامتزاز عدة عوامل تؤثر عليه منها [11] [7]:

عوامل خاصة بالمازات:

- المساحة النوعية للسطح: هي مساحة سطح الماز على وحدة الكتلة ويعبر عنها (m^2/g) العلاقة بين السطح النوعي وسعة الامتزاز علاقة طردية أي عندما يكون السطح النوعي كبير كمية المذاب الممتزة تكون كبيرة.
- المسامية: ترتبط بتوزيع حجم المسام وهي تعكس البنية الداخلية للمازات الدقيقة.
- القطبية: إن أهم ما يميز المادة المازة من حيث تأثيرها على عملية الامتزاز هو قطبية السطح إذ إن السطوح التي تتضمن مجموعات قطبية تميل إلى المكونات الأكثر قطبية في المحلول.

العوامل المتعلقة بالممتزات:

- الذوبانية: تتناسب قيمة الامتزاز عكسيا مع ذوبانية المادة الممتزة في المذيب وفقا لقاعدة لوندنيوس (Lundenius)
- القطبية: المذاب (المادة الممتزة) القطبي يكون أكثر ألفة بالنسبة للمذيب أو للمادة المازة الأكثر قطبية.
- الكتلة الجزيئية: بصورة عامة إن زيادة الكتلة الجزيئية للمادة الممتزة تؤدي إلى زيادة سعة الامتزاز.

العوامل المرتبطة بالفيزيوكيميائية للمحلول:

- **تأثير درجة الحرارة:** تؤثر درجة الحرارة على معدل الامتزاز الذي يحدث عنده الامتزاز إذ يزداد معدل الامتزاز مع زيادة درجة الحرارة وينخفض مع انخفاضها وعلى الرغم من ذلك تعتبر عملية طاردة للحرارة.
- **تأثير درجة الحموضة:** تؤدي تغيير حموضة المحلول دورا رئيسيا في عملية الامتزاز وذلك يحدث بسبب تأثير درجة الحموضة على المادة الممتزة والسطح الماز والمذيب وهذا التأثير يظهر من خلال تنافس المادة الممتزة والمادة المازة والمذيب على ايونات (OH^-) و (H^+) نتيجة لذلك فإنها تؤثر تأثيرا سلبا أو إيجابا على عملية الامتزاز.
- **زمن التلامس بين الممتز والماز:** يعرف بزمن الاتزان وهو الزمن الذي يحصل خلاله التوازن بين المادة الممتزة والمادة المازة.

8-II إيزوتارم الامتزاز :

الايزوتارم هو علاقة بين متغيرين في العملية أو التفاعل عند ثبوت درجة الحرارة، مثل تغير ضغط غاز مع حجمه عند درجة حرارة ثابتة أو تغير كمية الغاز الممتز مع ضغط الغاز عند درجة حرارة معينة.

هذا الايزوتارم هو عبارة عن منحنى يمثل العلاقة بين كمية المذاب وتركيزه في المحلول، يتم الحصول على مثل هذا المنحنى من نتائج الفحص المخبري لدرجة حرارة ثابتة، للقيام بذلك، يتم إدخال كميات معروفة من المادة المازة في كميات المياه التي يتم معالجتها وبعد وقت اتصال معين يتم قياس تركيز المحلول المذاب المتبقي.

يتم حساب كمية المذاب الماز في حالة التوازن باستخدام المعادلة:

$$Q_e = (c_0 - c_e) v/m = x/m$$

حيث:

C_0 : التركيز الابتدائي للمذاب (ملغ/ لتر).

C_e : التركيز عند التوازن للمذاب (ملغ/ لتر).

Q_e : كمية المذاب الماز عند التوازن بوحدة الوزن للمادة المازة (ملغ/غ).

x : كمية المادة المازة عند التوازن $v \cdot (C_0 - C_e)$

m : كتلة المادة المازة (غ).

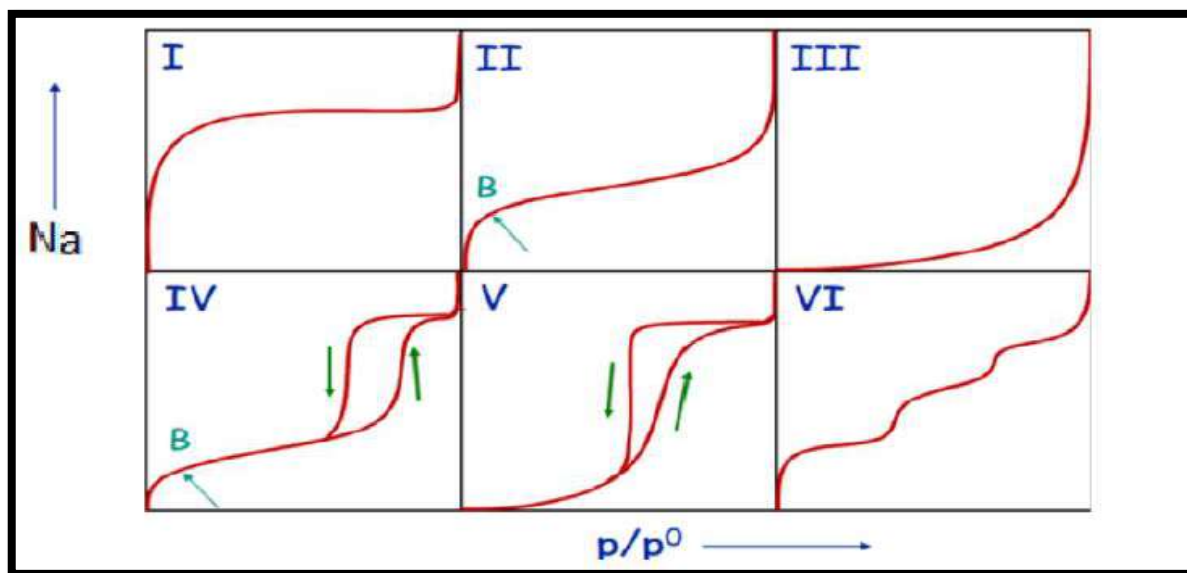
v : حجم المحلول (لتر). [12]

II-9 تصنيف منحنيات إيزوتارم الامتزاز :

إن الطريقة الأكثر اعتماد في قياس الامتزاز هي دالة لتركيز أو ضغط الجزئيات "الملوثات" في المائع المعالج إلى كمية المادة الممتزة، وهذا القياس يعطي عادة في درجة حرارة ثابتة.

تجريبيا القياس يكون إما بكمية المادة المستهلكة من خلال الكمية المتبقية، أو تغير كتلة الماز عند نهاية الامتزاز.

في عام 1937 قام برونر-إميت-ويتلر (B.E.T) باقتراح خمسة أصناف لإيزوتارم الامتزاز، التي اعتمدت من طرف الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (I.U.P.A.C) حيث قامت هذه المنظمة باقتراح الصنف السادس [13] كما هو مبين في الشكل.



الشكل (II-3): أصناف إيزوتارم الامتزاز المعتمد من طرف I.U.P.A.C

Na : الكمية الممتزة.

P_0 : ضغط التشبع.

P : ضغط الغاز.

B : النقطة الممتزة. [14]

الصف I:

يمثل امتزاز أحادي الطبقة (Monocouche) على الماز، يكون فيزيائياً أو كيميائياً حيث تكون المادة الصلبة أي الماز عديم المسامات أو ذات ميكرو مسامات قطرها حوالي أو أقل من $5A^\circ$ ، في هذه الحالة المسامات لها أبعاد الجزيئات الممتزة نفسها.

الصف II:

هذا الامتزاز أحادي الطبقة، حيث يؤدي إلى امتزاز متعدد الطبقات في الضغوط المرتفعة فيما إيزوتارم الأصناف I، III، II غير عكوس أي لا تحدث ظاهرة الإنتراز. فوق النقطة المتميزة "B" والتي تمثل نقطة انحناء المنحنى.

وفي هذا الامتزاز يكون للمادة الصلبة مسامات قطرها أكبر من $200A^\circ$. [15]

الصف III:

هذا النوع من الامتزاز متعدد الطبقات (multicouche) حيث يعد سلوك هذا النوع نادراً إذا ما قورنت بباقي الأنواع. إن امتزاز H_2O على الكربون الغرافيتي أو على البولي إيثيلين يبدي سلوك موافقاً للنوع III. لا تحدث ظاهرة الإنتراز في الأصناف I، II، III.

الصف IV:

في هذا الصف يكون للمادة الصلبة مسامات من $5-2nm$ غالباً تبدي المواد الصناعية والحفازات سلوك من هذا النوع.

الصف V:

هذا النوع متعدد الطبقات ونادراً ما يحدث.

الصف VI:

حيث يمثل عدة امتزازات أحادية. [16]

10-II نماذج إيزوتارم الامتزاز :

ترتكز النمذجة الرياضية أو التجريبية على فرضيات لا يمكن التحقق منها، ولكنها تسمح بالحصول على عدد من المعلومات النوعية والكمية مثل: نوع التفاعل (آلية الامتزاز، أحادية أو متعددة الطبقات، مواقع الامتزاز، وما إلى

ذلك)، ظاهرة التشبع (الحد الأقصى لكمية الملوثات الممتزة، سلوك المواقع النشطة... إلخ)، أو حرارة الامتزاز (قيم الديناميكية الحرارية).

هناك العديد من النماذج استشهد بها تم تأسيسها نظريا أو تجريبيا من قبل الكثير من الباحثين وأكثرهم استخداما هما نموذج Langmuir و Freundlich [17].

1-10-II إيزوتارم الامتزاز للانجمير (LANGMUR) :

يفترض نموذج لانجمير أن الامتزاز يحدث في طبقة وحيدة على السطح الصلب مع مواقع متجانسة متطابقة كما يشير إلى أنه لا يوجد امتزاز اخر يحدث بمجرد تغطية المواقع النشطة بالجزيئات، يتم تقديم الايزوتارم المشبع أحاديا لطبقة بالمعادلة التالية:

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

حيث C_e تركيز الممتز في المحلول عند التوازن (mg / L) q_e الكمية الممتزة عند التوازن (mg / L) q_m السعة العظمى للامتزاز و K_L (mg / L) عبارة عن ثابت لانجمير متعلق بطاقة وقدرة الامتزاز (L/mg)

المعادلة الخطية لنموذج لانجمير تعطى كما يلي:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \dots \dots \dots (2)$$

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

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \dots \dots \dots (3)$$

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

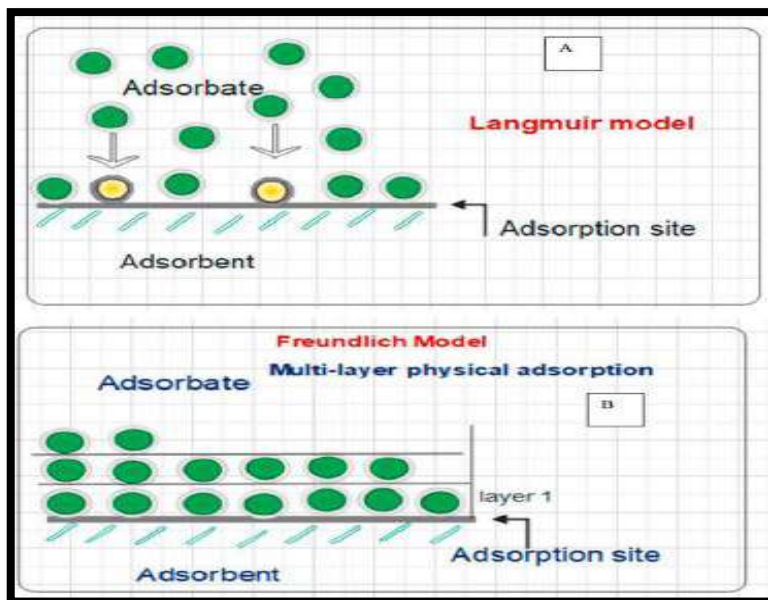
2-10-II إيزوتارم فراندليش (FREUNDLICH) :

نموذج فراندليش هو معادلة تجريبية تمثل امتزاز متعدد الطبقات على سطح غير متجانس مع مواقع متعددة الارتباطات تعطى معادلته بالعلاقة التالية:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (4)$$

حيث K_F عبارة عن ثابت فراندليش $(\text{mg/g}(\text{L/mg})^{1/n})$ و $1/n$ يعبر عن شدة الامتزاز. المعادلة الخطية لنموذج فراندليش تعطى كما يلي:

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_F + 1/n \text{ log } C_e \dots \dots \dots (5) \quad [18]$$



الشكل (II-4): امتزاز احادي ومتعدد الطبقات [19]

3-10-II ايزوتارم تيمكن (Temkin) isotherme :

يعتبر نموذج تيمكن أن حرارة امتزاز الجزيئات في الطبقة تقل بشكل خطي مع التغطية بسبب التفاعلات بين الممتزات والسطح الماز، تعطى معادلته الخطية بالعلاقة التالية:

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \dots \dots \dots (6)$$

حيث:

A: ثابت ربط التوازن (L/g).

B : ثابت تيمكن.

4-10-II إيزوتارم دوبينين رادوشكيفيتش Dubinin-Radushkevich model :

لا يفترض هذا النموذج سطحًا متجانسًا أو قدرة امتزاز ثابتة مثل نموذج لانجمير، تعتمد نظريته في ملء حجم المسامات الدقيقة على حقيقة أن قدرة الامتزاز متغيرة وأن الطاقة الحرة للامتزاز ترتبط بدرجة ملء المسامات. تعطى معادلته بالعلاقة التالية:

$$q_e = q_m e^{\beta \varepsilon^2} \dots \dots \dots (7)$$

حيث:

β : ثابت متعلق بطاقة الامتزاز E

ε : ثابت بولانيي (Polanyi) تعطى علاقتها على التوالي:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \dots \dots \dots (8)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \dots \dots \dots (9)$$

حيث:

R: ثابت الغازات المثالية ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

T: درجة الحرارة المطلقة.

11-II حركية الامتزاز :

عدة نماذج حركية يكمن استعمالها للتعبير عن ثوابت سرعة المذاب على الصلب.

❖ نموذج حركية شبه الرتبة الأولى:

اقترح العالم Lagergren نموذجًا حركيًا من شبه الرتبة الأولى:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \dots \dots \dots (6)$$

تكامل هذه المعادلة يعطينا:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \dots \dots \dots (7)$$

حيث:

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

t : زمن الامتزاز (min).

q_t : سعة الامتزاز عند اللحظة t بوحدة (mg/g).

q_e : سعة الامتزاز عند التوازن (mg/g).

❖ نموذج حركية شبه الرتبة الثانية:

سرعة تفاعل شبه الرتبة الثانية متعلق بالكمية الممتزة على السطح الماز والكمية الممتزة عند التوازن.

حركية شبه الرتبة الثانية تكتب بالعلاقة:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (8)$$

تكامل هذه المعادلة يعطينا:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right) t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \dots \dots \dots (9)$$

حيث:

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

q_t : سعة الامتزاز عند اللحظة t بوحدة (mg/g).

q_e : سعة الامتزاز عند التوازن بوحدة (mg/g)

❖ نموذج إيلوفيتش (Elovich model):

يشير نموذج إيلوفيتش إلى أن الامتزاز الكيميائي (التفاعل الكيميائي) ربما يكون الآلية التي تتحكم في معدل

الامتزاز، يمكن تطبيق هذا النموذج في المحلول السائل والشكل الخطي لمعادلة إيلوفيتش هو:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \dots \dots \dots (10)$$

حيث:

(Desorption) ثابت الإنتزاز (g/mg) و β معدل الامتزاز الأولي $(mg/g \cdot h)$

❖ نموذج الانتشار داخل الجسيمات (Intraparticle diffusion mode):

تم استخدام هذا النموذج على أساس النظرية التي اقترحها وبيبر وموريس ((Weber and Morris لتحديد آلية

الانتشار، وفقا لهذه النظرية تتغير الكمية الممتزة تناسبيا تقريبا مع الجذر التربيعي لوقت الاتصال t حسب العلاقة

التالية:

$$q_t = K_{id}\sqrt{t} + I \dots \dots \dots (11)$$

حيث:

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

II-12 الدراسة الترموديناميكية Thermodynamic study :

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

$$K_c = \frac{C_{Ae}}{C_e} \dots \dots \dots (12)$$

يمثل C_e و C_{Ae} على التوالي تركيز الممتز في المحلول عند التوازن (mg/L) والكمية الممتزة على السطح الماز لكل لتر من المحلول (mg/L). تحسب المقادير الترموديناميكية باستعمال العلاقات التالية: [18]

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \dots \dots \dots (13)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots \dots \dots (14)$$

$$\ln K_c = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \dots \dots \dots (15)$$

II-13 تطبيقات الامتزاز:

التطبيقات الصناعية لعملية الامتزاز:

➤ في مجال تنقية السوائل:

- إزالة مركبات الكبريت من المحاليل العضوية
- إزالة من H_2O المحاليل العضوية
- إزالة المركبات العضوية من H_2O

➤ في مجال تنقية الغازات:

- إزالة المواد العضوية من التيارات الهوائية
- إزالة بخار الماء من الهواء وغيرها من الأبخرة الغازية

- إزالة CO_2 من الغاز الطبيعي

- إزالة SO_2

- إزالة مركبات الكبريت من المركبات الغازية [20]

- [2]: د. نصر الحايك" مدخل الى كيمياء السطوح" ، دار البعث ، قسنطينة (الجزائر) ، (1999) ص 45. 65
- [6]: أ. د. محمد وجدي واصل: "أسس كيمياء السطوح" الأكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي، القاهرة (2007) ص 9
- [11]: إسراء محمد توفيق ، دراسة قابلية و حركية الامتزاز بعض الصبغات العضوية على سطح الصخور السليسية العراقية ،مذكرة لنيل بكالوريوس كيمياء، جامعة بغداد 2008
- [12]: كيور- محجر، تحضير فحم نشط من مخلفات اللوز، شهادة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2017، ص 32
- [13]: كمرشو عباس، استعمال كربون نشط محضر من مشتقات نخيل التمر (نواة ثمرة دقلة نور) في معالجة المياه المستعملة الحضرية - دراسة مقارنة، أطروحة لنيل شهادة دكتورا، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2017 ص 55.
- [14]: غاري أثار و كولين بارن: «السطوح»، سلسلة أكسفورد لمبادئ الكيمياء ،1997، ص 17.
- [17]: لقاء حسين علوان السامرائي " دراسة تأثير موقع المعوضات على امتزاز 3، 2، 1-مثيل آزو بيتا -نفثول "مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 14-، العدد 2، 2009، ص 29 -
- [18]: زغود العيد، المساهمة في تثمين أليف النخيل - التطبيق في إزالة بعض الملوثات من وسط مائي، شهادة دكتوراه علوم، 2021 ص 16، 17
- [20]: بن صغير مريم . مذكرة إزالة صبغة أزرق الميثيلين من محلولها المائي بواسطة الكربون النشط المحضر من نوى التمر، ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2020، ص 24

المراجع باللغة الاجنبية

- [1]: Gregory Vovk, Masters of Science. 1997, ADSORPTION University of Toronto STUDIES OF TIN CHALCOGENIDES, Department of Chernistry
- [3]: Şenel, G. 1. , PhD Dissertation, METU, Ankara (1994)

- [4]: Chen, c., et al., adsorption of Ni (II) from aqueous solutions using oxidized multiwall carbon nanotubes, industrial engineering chemistry research 2006
- [5] : Allaoua Bachir ; Etude de l'élimination de cuivre dans Léau par le charbon active ; master académique ; Université Mohamed Khider de Biskra, 2020
- [7] : TERCENIO, Thibault. Etude de l'adsorption des COVs dans les MOFs par une approche complémentaire théorie–expérience. 2013. Thèse de doctorat. Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie.
- [8] : HAMOUCHE A, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. 2013
- [9] : Boulghlem Hocine ; Fabrication et caractérisation des carbones activés à partir d'une coquille d'amande et leur adsorption des colorants ; Mémoire présenté pour l'obtention Du diplôme de Master Académique ; UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF – M'SILA 2019
- [10] :F.eedeline : "l'épuration physico_chimique des eaux théorie et technologie",4ème édition CEBEDOC sprl, liège (1998)
- [15] : Chemseddine chitour : " physico- chimie des surfaces ",2ème édition, tom 2, office publication universitaires, Alger, (2004) ,461p
- [16] : F.AIMardini., Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles .Thes, master, chimie et microbiologie, Poitiers(2008)
- [19]: Adel Ali Al-Gheethe et al, 2022, Sustainable approaches for removing Rhodamine B dye using agricultural waste adsorbent: A review, Journal Chemosphere287 (2022)

الجزء العملي

الفصل الثالث:

دراسة سابقة حول تحضير
الكربون النشط

تمهيد:

في السنوات الأخيرة أجريت بحوث كثيرة لوضع بدائل جديدة للتصنيع واستخدام المواد الإمتزازية غير المكلفة كالمخلفات النباتية والمنتجات الثانوية الصناعية التي تتطلب إعادة تثمينها للحد من المشاكل البيئية، وفي بعض الدراسات السابقة نجد من بينها الكربون النشط.

في هاته الدراسة قمنا بالاستعانة ب 12 مقالة وذلك من اجل المقارنة بين طرق التنشيط الكيميائي (تنشيط بحمض، تنشيط بالأساس، وتنشيط بملح) ومعرفة أي منها الأمثل.

الجدول (III-1): يمثل المقالات المستعملة في الدراسة

المرجع	سنة النشر	معامل التأثير	الجريدة	الناشر	المقال
[1]	2021	9.297	<i>Journal of Cleaner Production</i>	<i>Marina Corral-Bobadilla et al</i>	الاستخدام الفعال للكربون النشط من نفايات حجر الزيتون في الامتصاص الحيوي لإزالة ايونات الحديد الثلاثي من المحاليل المائية
[2]	2020	6.609	<i>Fuel</i>	<i>Emine Yagmur et al</i>	خصائص ومقارنة الكربون النشط المحضر من ثمار الأوليستر (. <i>Elaeagnus angustifolia</i> L) باستخدام $ZnCl_2$ و KOH
[3]	2010	6.789	<i>Journal of Environmental Management</i>	<i>Alexandro M.M. Vargas et al</i>	تحضير وتوصيف الكربون النشط من مادة ليجنوسيليلوزيك خام جديدة: القرون الملتهية (<i>Delonix Regia</i>)
[4]	2019	9.642	<i>Bioresource Technology</i>	<i>Fangjun Cao et al</i>	دراسة عن أداء الامتزاز والآلية التنافسية لإزالة ملوثات المعادن الثقيلة باستخدام كربون منشط جديد متعدد المسام مشتق من <i>Fichorniacrassipes</i> طويل

					الجذور القابل لإعادة التدوير
[5]	2018	9.642	<i>Bioresource Technology</i>	<i>Samira Norouzi et al</i>	تحضير وتوصيف وتقييم امتصاص $Cr(VI)$ للكربون المنشط بواسطة NaOH المنتج من كعكة كبس التمر؛ نفايات زراعية صناعية
[6]	2017	14.982	<i>Renewable & Sustainable Energy Reviews</i>	<i>P. González-García</i>	الكربون المنشط من سلائف اللجنوسليلوز: مراجعة لطرق التوليف وتقنيات التوصيف والتطبيقات
[7]	2021	9.29	<i>Journal of Cleaner Production</i>	<i>Hanxi Wang et al</i>	تحضير الكربون المنشط بالقش واستخدامه في معالجة مياه الصرف الصحي: مراجعة
[8]	2020	5.485	<i>Journal of Water Process Engineering</i>	<i>Rakibmustafa et al</i>	تحضير الكربون النشط من مخلفات الفاكهة والورق والملابس
[9]	2022	5.645	<i>Industrial Crops & Products</i>	<i>Fatma Mbarki et al</i>	تحضير الكربون النشط منخفض التكلفة من ألياف الندبات التي يتم تنشيطها كيميائياً باستخدام KOH و $ZnCl_2$ و H_3PO_4 دراسة امتزاز الميثيلين الأزرق تساوي الحرارة العشوائي والحركية الكسورية.
[10]	2021	9.297	<i>Journal of Cleaner Production</i>	<i>Leila Niazi et al</i>	كربون المنشط قشور البلوط الكستنائي: التحضير والتوصيف والتطبيق لإزالة من المحاليل المائية المخففة $Cr(VI)$
[11]	2009	10.58	<i>Journal of Hazardous Materials</i>	<i>Hui Deng et al</i>	تحضير وتوصيف الكربون المنشط من ساق القطن بواسطة

					التنشيط الكيميائي بمساعدة الميكروويف
[12]	2022	4.094	<i>Materials chemistry and physics</i>	<i>Mohammed Danish .et al</i>	تحضير وتوصيف الكربون المنشط لجدع الموز تنشيط كيميائي H_3PO_4 : نهج تصميم مركب مركزي قابل للتدوير

1-III دراسة المقالة 1 :

العنوان: الاستخدام الفعال للكربون النشط من نفايات نواة الزيتون في الامتصاص الحيوي لإزالة أيونات الحديد الثلاثي من المحاليل المائية:

البروتوكول التجريبي:

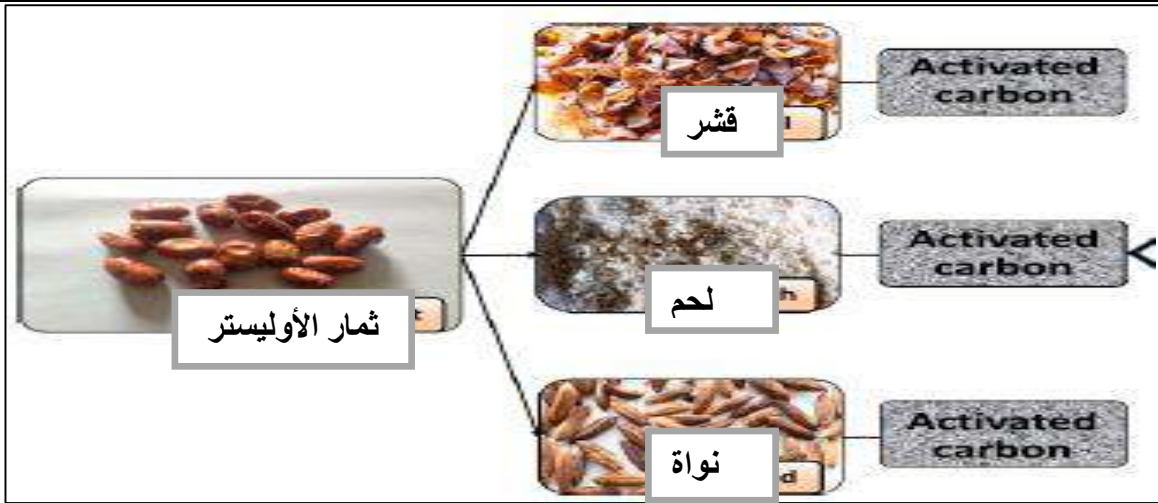
تتضمن عملية إنتاج الكربون المنشط بالتنشيط الكيميائي الذي يكون فيه العامل الكيميائي المنشط هو هيدروكسيد البوتاسيوم ب KOH تبدأ العملية بتسخين قطع الزيتون بدرجة حرارة $715^{\circ}C$ لمدة ساعتين كانت نسبة التشريب (1.53)، تم تحضير محلول اصطناعي في المختبر لأيونات الحديد الثلاثي باستخدام الماء المقطر وتركيزات أيونات الحديد المختلفة بين 10 و 100 Ppm. يتطلب تحضير محلول 100 Ppm من الحديد إذابة 0.484 mg من سداسي هيدرات كلوريد الحديد ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) في 1L من الماء منزوع الأيونات. استخدمت هذه الدراسة فقط العينات التي تم تحضيرها بهذا المحلول ثم تم تخفيفها في ماء منزوع الأيونات.

III - 2 دراسة المقالة 2 :

العنوان: خصائص ومقارنة الكربون النشط المحضر من ثمار (الأوليستر *L.Elaeagnusangustifolia*) باستخدام $ZnCl_2$ و KOH

المواد:

تم استخدام ثمار الزيتون البري وجزئياته (قشر ولحم ونواة) التحضير الكربون النشط. تم استخدام هيدروكسيد البوتاسيوم وكلوريد الزنك كعوامل تنشيط في عملية التفعيل الكيميائي.



شكل (III-1): ثمار الأوليستر وجزئياته (قشر ولحم وبذور)

البروتوكول التجريبي:

• التنشيط باستعمال KOH:

تم تفحيم المادة الخام (RM) عند 500°C في وجود غاز N_2 لمدة ساعة، تم خلط العينة المتفحمة بمحلول KOH بنسبة (3/1) (KOH/CS) وتقليبها عند 70°C لمدة 2h تترك المادة في لتجف ليلة كاملة تحت 105°C بعدها تتم عملية الكرينة عند 800°C ثم يترك ليبرد، تم طحن المادة وغسلها جيدا بالماء المقطر وترشيحها ثم يترك ليجف تحت 105°C لمدة 12h.

• التنشيط باستعمال ZnCl_2 :

عند التنشيط ب ZnCl_2 نقوم بوضع المادة الأولية مع ZnCl_2 . تم تقليب الخليط بواسطة مخلوط مغناطيسي عند 70°C لمدة ساعتين ثم يُترك الخليط في فرن ليتبخر الماء طوال الليل عند 105°C درجة مئوية. ينقل الخليط الجاف في وعاء. تم وضع الوعاء في فرن قابل للبرمجة من أجل عملية الكرينة كان معدل التسخين 10°C / دقيقة تحت جو من النيتروجين وتم الاحتفاظ بالمواد الموجودة في الوعاء لمدة ساعة واحدة في نهاية عملية التسخين، تم طحن المادة وغسلها بـ (3مل) من حمض الهيدروكلوريك. ثم يتم غسلها بالماء المقطر ثم نقوم بعملية الترشيح. تم تجفيف الكربون المنشط الذي تم تجميعه على ورق الترشيح في الفرن عند 105°C لمدة 12 ساعة.

III. 3 دراسة المقالة 3 :

العنوان: تحضير وتوصيف الكربون النشط من مادة ليجنوسيليلوزيك خام جديدة: القرون الملتهبة (DelonixRegia)

البرتوكول التجريبي:

تم تحضير الكربون المحضر من القرون الملتهبة وتنشيطه بواسطة هيدروكسيد الصوديوم. تم غسل المادة الخام بالماء المقطر لإزالة الغبار والشوائب الأخرى. تجفف عند 110 درجة مئوية لمدة 24 ساعة ليتم طحنها بعدها تتم عملية الكربنة عند درجة 500°C لمدة ساعة ونصف. تم خلط الفحم الناتج مع كميات متفاوتة من حبيبات NaOH و 10ml من الماء بنسب متفاوتة كانت نسب التشريب على التوالي (1:1) (2:1) (NaOH: AC) (3:1) وتقليبها لمدة ساعتين ثم تجفف عند 130°C لمدة 4 ساعات تتم عملية التنشيط في فرن تحت تدفق غاز N₂ عند درجة 700°C ولمدة ساعة ونصف، بعد التجفيف تم غسل الخليط الناتج بمحلول HCl (0.1M) ثم بالماء المقطر الساخن للتخلص من الشوائب تم جفيف الكربون الناتج عند 110°C لمدة 24 ساعة وحفظه في زجاجة مغلقة بإحكام.

جدول (III-2): محتوى العناصر في المادة الخام

العناصر	C	H	S	N+O
محتوى العناصر في المادة الخام	48.09	7.68	0.55	43.68



الشكل (III. 2): ثمرة القرون الملتهبة DelonixRegia

III-4 دراسة المقالة 4 :

العنوان: دراسة عن أداء الامتزاز والآلية التنافسية لإزالة ملوثات المعادن الثقيلة باستخدام كربون منشط جديد متعدد المسام مشتق من طويل الجذور *Fichhorniacrassipes* القابل لإعادة التدوير

المواد والكواشف:

تم إنتاج محاليل العمل من محاليل المخزون التي تم تحضيرها عن طريق إذابة 0.1 مول من المعادن الثقيلة المستهدفة في 100 مل من الماء منزوع الأيونات وتخزينها عند 4°C تحت ظروف حمضية.

تم الحصول على مسحوق *Eichhorniacrassipes* طويل الجذور عن طريق طحن النباتات المجففة في جميع التجارب تم استخدام (0.05 mmol/L HCl) و (0.05mmol/L de NaOH) لضبط قيم الـ pH .

البروتوكول التجريبي:

تحضير كربون نشط متعدد المسام (MPAC):

تحضير 50g من *Eichhorniacrassipes* طويلة الجذور ثم يتم كربنتها مبدئيًا بواسطة خلطها باستخدام 200ml من محلول (25%) KOH بعد ذلك، تمت إضافة 500 مل من الماء منزوع الأيونات لغمر المسحوق المعالج لمدة 12 ساعة. ثم تم تجفيف المادة الوسيطة عند 100°C وتسخينها عند 600°C لمدة 1h وحتى 800°C لمدة 2h تحت غاز N₂. جمع MPAC بعد الغسيل بمحلول (5% HCl) للتخلص من بقايا KOH والشوائب الأخرى.

تجربة الامتزاز:

تمت إضافة 0.1g من MPAC إلى 100ml من محلول معدن ثقيل في دورق سعته 250ml، ثم تم وضع القارورة في شاكرا يمكن التحكم بدرجة حرارته عند 175 (t/min) و 30°C. في الفترات الزمنية المحددة، تم أخذ عينات من المادة الطافية وتصفيتها بواسطة مرشح 0.45um لاكتشاف التركيز المتبقي لأيون المعدن الثقيل.

تعطى علاقة قدرة الامتزاز بالعلاقة:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \dots \dots \dots (1)$$

5-III دراسة المقالة 5 :**العنوان: تحضير وتوصيف وتقييم امتصاص Cr (VI) للكربون المنشط بواسطة NaOH المنتج من كعكة كبس التمور-نفايات زراعية صناعية:****المواد:**

هيدروكسيد الصوديوم (99% نقاء)، وحمض الهيدروكلوريك (37% نقاء)، وثاني كرومات البوتاسيوم (99.9% نقاء)، وكربونات هيدروجين الصوديوم (99% نقاء)، وبيكربونات الصوديوم (98% نقاء)، والمواد الكيميائية المستخدمة لتحديد الحالات المختلفة للكروم (حمض الكبريتيك (98% نقاء)، 1.5-ثنائي فينيل كاربازيد (98% نقاء)، برمنغنات البوتاسيوم (99% نقاء)، الأمونيا (32% نقاء)

والأسيتون (99.8% نقاء) تم تحضير محلول مخزون 1000 mg/L من Cr(VI) بإذابة كمية معينة من ثنائي كرومات البوتاسيوم في الماء منزوع الأيونات. تم الحصول على كعكة كبس التمور الخام من صناعة معالجة التمور المحلية وتجفيفها عند 105°C.

تحضير الكربون المنشط:

بسبب التركيب غير المستقر لـ DPC (كعكة التمر المضغوطة) الخام، قد تُفقد كمية من هذه المادة (الجزء القابل للذوبان بشكل أساسي) أثناء الغسل الأولي والتشريب المباشر بعوامل تنشيط كيميائية. في هذا الصدد، تم تحضير الكربون المنشط من خلال إجراء من خطوتين الكريهة الأولية والتفعيل الكيميائي باستخدام حبيبات NaOH في ظروف جافة. أولاً، يتم تسخين DPC المجفف بمعامل 500°C لمدة ساعتين، يتم تبريد المادة الكربونية التي تم الحصول عليها (CM) تدريجياً. تم طحن CM وخلطه مع كريات هيدروكسيد الصوديوم بنسبة وزن 1 : 2 (CM: NaOH) وتم تسخينه تحت تدفق N₂ بمعدل 100 ml/min تحت 20 °C/min إلى درجة الحرارة النهائية المختلفة (450_750 °C) وتم الاحتفاظ به ل مدة 90 min عند هذه الظروف.

يبرد الخليط تحت تدفق النيتروجين وتغسل المادة التي تم الحصول عليها على مرشح بماء منزوع الأيونات ويخفف بـ HCl. تم التجفيف عند 105°C والحصول على الكربون المنشط (AC).

- تجارب الامتزاز:

أجريت تجارب امتزاز Cr (VI) على الكربون المنشط المحضر من DPC بأخذ 25ml من محلول Cr (VI) في ارلينة سعة 50ml.

- أجريت تجارب اختيار أفضل الظروف لإعداد كربون نشط في الحالات التالية : تركيز (VI) CR الأولي من 100 mg/L، زمن التلامس 180 min وعند pH=5

- بعد تحديد أفضل الظروف لتحضير الكربون النشط ، تم تقييم تأثير درجة (9-1) pH على امتصاص Cr (VI) من تركيز Cr (VI) الابتدائي بتركيز 300mg/L من زمن التلامس 180min

- تم اجراء حركيات امتزاز Cr (VI) على الكربون النشط في أوقات التلامس من 2.5 إلى 360min بتركيز Cr (VI) الابتدائي 300 mg/L وقيمتين مختلفتين من قيم PH. تم تشكيل تحليل المتساوي في الحالات التالية؛ تراوحت تركيزات (VI) CR الأولية من 5 إلى 450 ملغ ل، وقت اتصال التوازن وقيم PH مختلفة.

III- 6 دراسة المقالة 6 :

العنوان: الكربون المنشط من سلائف اللجنوسليلوز: مراجعة لطرق التوليف وتقنيات التوصيف والتطبيقات

إنتاج الكربون المنشط من الكتلة الحيوية اللجنوسليلوزية له مزايا عديدة: السلائف متنوعة، وفيرة، ومتجددة، التوليف عملية بسيطة نسبياً بسبب التفاعل العالي للكتلة الحيوية، ويساهم في خفض تكاليف التخلص من النفايات والتأثير السلبي على البيئة.

التركيب الكيميائي للكتلة الحيوية lignocellulosic:

الكتلة الحيوية الطبيعية هي مصدر للطاقة المتجددة والمواد يتكون التركيب الأساسي للكتلة الحيوية (بترتيب تنازلي للوفرة) من: C و O و H و N و Ca و K. حيث تكون التركيبة المذكورة، لعناصر معينة متغيرة. يرتبط وجود كميات كبيرة من C و O و H بطبيعة البوليمرات الهيكلية الرئيسية الثلاثة الموجودة في معظم سلائف اللجنوسليلوزية: السليلوز، والهيميسليلوز، واللجنين وكذلك من خلال بعض المكونات غير الهيكلية الثانوية مثل البروتينات والكلوروفيل والرماد والشموع والعفص (في حالة الخشب) والبكتين (في معظم الألياف).

الجدول (III-3): الخصائص الهيكلية والكيميائية الرئيسية للسليولوز، اللجنوسليولوز واللجنين.

التركيب الكيميائي لمكونات اللجنوسليولوز	لجنين	هيميسليولوز	سليولوز
الوحدات الفرعية	Guaiacylpropane (G), syringylpropane (S), phydroxyphenylpropane (H)	D-Xylose, mannose, arabinose, -L galactose, glucuronic acid	D-Pyran glucose units
الروابط بين الوحدات الفرعية	Various ether bonds and carbon-carbon bond, mainly β -O-4 ether bonds	β -1,4-Glycosidic bonds in main chains; β -1.2-, β - -1.3-, β -1.6- glycosidic bonds in side chains	β -1,4-Glycosidic bonds
بلمرة	4000	عدة مئات الى عشرات الالاف	أقل من 200
بوليمرات	G lignin, GS lignin, GSH lignin	Polyxylose, galactoglucomannan (Gal-Glu-Man), glucomannan (Glu- Man)	β -Glucan
التركيب	بوليمر ثلاثي الأبعاد غير متبلور وغير متجانس وغير خطي	ثلاثي الأبعاد جزئي غير متجانس مع منطقة بلورية صغيرة	جزئي خطي ثلاثي الأبعاد يتكون من مناطق متبلورة ومناطق غير متبلورة
الروابط بين العناصر	يحتوي على رابطة كيميائية مع الهيميسليولوز	يحتوي على رابطة كيميائية مع اللجنين	بدون روابط كيميائية

السليولوز: هو البوليمر الحيوي المتجدد الأكثر وفرة على وجه الأرض. يوجد في مجموعة متنوعة من الأنواع الحية بما في ذلك النباتات والحيوانات وبعض البكتيريا. يقدر الإنتاج السنوي من السليولوز بأكثر من 7.5×10 طن. السليولوز هو المكون الرئيسي في معظم الألياف الطبيعية مثل القطن أو الكتان حيث لا يمكن تشكيل أكثر من 90% من الكتلة الكلية إلا بواسطة السليولوز. ومع ذلك، فإن معظم الكتلة الحيوية lignocellulosic تتكون في 77-17% من السليولوز.

الهيميسليلوز: الموجود في جدران الخلايا الثانوية، هو عنصر رئيسي آخر في الألياف الطبيعية. من السهل نسبيًا تحلل الهيميسليلوز بسبب تركيبته غير المنتظمة والمتفرعة (ذات السلسلة الجانبية القصيرة) بالإضافة إلى وزنها الجزيئي المنخفض. تعتبر الهيميسليلوز حساسة نسبيًا لظروف العملية لذلك يجب التحكم في المعلمات مثل درجة الحرارة ووقت الاستبقاء.

اللجنين: هو بوليمر كيميائي حيوي يعمل كماد دعم هيكلي في النباتات. إنه مركب فينولي ذو وزن جزيئي مرتفع، مقاوم بشكل عام للتحلل الجرثومي؛ بالإضافة إلى ذلك، فإنه يوفر قوة هيكلية لنظام توصيل المياه الذي يربط الجذور بالأوراق، ويحمي النباتات من التدهور. الكتلة الحيوية القائمة على اللجنين هي أكثر موارد الكربون المتجددة وفرة على وجه الأرض بعد السليلوز، بإنتاج عالمي يبلغ 40-50 مليون طن سنويًا.

من بين الأجزاء الثلاثة لمواد اللجنوسليلوز، تم تحديد اللجنين على أنه المكون الرئيسي في الكتلة الحيوية اللجنوسليلوزية المسؤولة عن عملية الامتزاز. نظرًا لمحتوى الكربون الغني من اللجنين، تعد الكتلة الحيوية اللجنوسليلوز خيارًا جيدًا لاستخدامها كسلعة لإنتاج الكربون المنشط. تختلف كمية اللجنيسليلوز في السلائف اعتمادًا على نوع النبات، والأصل، والظروف الجوية، والجودة، وعمر النباتات (خاصة بالنسبة للأخشاب والألياف الطبيعية) وموسم السنة عندما يتم جمعها قبل تحويلها إلى الكربون المنشط.

تحضير الكربون النشط من السلائف:

تم الحصول على العديد من السلائف المفيدة والمثيرة للاهتمام من الخشب والكتلة الحيوية الخشبية، والنفايات العشبية والزراعية، ونفايات الكتلة الحيوية الصناعية والمخاليط. يتمثل أحد الجوانب المهمة في تصنيع الكربون المنشط في استخدام أجزاء مختلفة من النباتات بما في ذلك اللب والسيقان والأصداف والقشور والزهور والفواكه والبذور والحجارة والقشور والأوراق. في الآونة الأخيرة، يتم وصف استخدام الكتلة الحيوية المائية والألياف والعشب والنشا وغيرها من السلائف غير التقليدية على أنها سلائف الكربون المنشط تم تلخيص بعض هذه المواد الخام في الجدول 4.

الجدول(III-4): تصنيف بعض سلانف اللجنوسليلوز

أخشاب	نفايات	قشور	بذور	ألياف	سيقان	نوى	نخالة	قشور صلبة
- خشب الزان	- البن					- الزيتون		- الجوز
- خشب الصنوبر	- تبغ		- سمسم	- الكتان	- أعشاب	- التمر	- الأرز	- اللوز
- الكستناء	- نشأ	- برتقال	- جوافة	- القطن	ضارة	- المشمش	- القمح	- الفستق
- خشب التوتوب	- فول	- موز	- العنب	- القنب	- العنب	- الخوخ	- الشعير	- جوز الهند
- تمر هندي	- نفايات البطاطس	- ليمون		- جوز الهند	- القمح	- أفوكادو		- فول سوداني
						- الكرز		- بندق حبات صنوبر

-الكربنة / الانحلال الحراري:

الكربنة هي عملية، تُستخدم أحيانًا قبل التنشيط، حيث يخضع اللجنوسليلوز الخام لمعالجة حرارية (انحلال حراري) لإثراء محتوى الكربون في السلانف. هنا، يتم إطلاق الرطوبة والمواد المتطايرة منخفضة الوزن الجزيئي أولاً، تليها العطريات الخفيفة وأخيراً غاز الهيدروجين. الناتج هو هيكل كربوني ثابت. في هذه العملية، تتشكل المسامية الأولية على الرغم من أنها لا تزال منخفضة نسبيًا. المسام التي تشكلت أثناء الكربنة تكون مملوءة بمخلفات الانحلال الحراري القطراني وتتطلب التنشيط من أجل تطوير الخصائص المحددة للكربون. يعد الاختيار الدقيق لمقاييس الكربنة أمرًا مهمًا لأن هذه العملية تترك تأثيرًا كبيرًا على المنتج النهائي. في هذه العملية، تكون درجة حرارة الكربنة التأثير الأكثر دلالة، يليه معدل التسخين، ووجود (أو عدم وجود) لجو حامل ومعدله. عادة، تؤدي درجات حرارة الكربنة التي تزيد عن 600 درجة مئوية إلى انخفاض إنتاج الفحم مع زيادة معدل إطلاق السائل والغازات. تؤدي درجات الحرارة المرتفعة أيضًا إلى زيادة الرماد ومحتوى الكربون الثابت وتقليل كمية المادة المتطايرة، وبالتالي تؤدي درجة الحرارة المرتفعة إلى جودة أفضل للفحم ولكن أيضًا تؤدي إلى انخفاض المردود.

• التنشيط الكيميائي:

في التنشيط الكيميائي، في معظم الأحيان، يتم تشريب المواد الأولية الخام اللجنوسليلوزية مباشرة بعامل كيميائي معين مثل H_3PO_4 و H_2SO_4 و HNO_3 و $ZnCl_2$ و $NaOH$ و KOH كعوامل تنشيط. خلال هذه الخطوة، النسبة

بين العامل الكيميائي وكتلة السلائف، عامل التشريب، وقت ودرجة الحرارة والتحكم يتم التحكم فيها بشكل صارم، لأن وظيفة عوامل التنشيط هي منع تكوين القطران والشوائب الأخرى غير المرغوب فيها أثناء عملية الكربنة. السلائف الناتجة تتم معالجة خليط العامل حرارياً في وقت لاحق عند درجات حرارة تتراوح من 400 إلى 1000 درجة مئوية، عادةً، تحت جو متحكم به، ثم يتم غسله أخيراً للتخلص من العامل المنشط. يعد استخدام تيار غازي مثل الهواء أو النيتروجين أو الأرجون أمراً شائعاً الممارسة أثناء الانحلال الحراري، مما يولد تطوراً أفضل للمسامية الداخلية في المادة. تساعد العوامل الكيميائية على تطوير المسامية، عن طريق تجفيف وتدهور بنية الكتلة الحيوية، خاصة عندما يكون عامل التنشيط شديد القلوية. هنا، من المهم الإشارة إلى أن توزيع حجم المسام ومساحة السطح يتم تحديدهما من خلال النسبة بين العامل الكيميائي والسلائف.

بهذا المعنى، $ZnCl_2$ يتفاعل عند التنشيط مع *lignocellulosics* عند $T < 500$ درجة مئوية. $ZnCl_2$ ويبحث على تكوين مسامات دقيقة موحدة، وهذا هو السبب في أهمية التخلص الفعال من الكلوريد بالإضافة إلى ذلك، يزداد حجم المسام مع تركيز $ZnCl_2$.

أثناء التنشيط بحمض الفوسفوريك، يعدل تركيز الحمض حجم المسام الدقيقة. كمية عالية من الحمض تمنع تطور المسامية الدقيقة مما يعزز تكوين المسامات المتوسطة والكبيرة.

في المقابل، لا يؤدي التنشيط بالقلويات إلى تعزيز تطور المسام المتوسطة والميكروبور. بشكل عام، تنتج العوامل القلوية مسامية دقيقة ضيقة وواسعة. يمكن أن يستمر التنشيط دون تفكك عند نسبة قلوية منخفضة، بينما تؤدي النسب العالية من KOH إلى الكربون إلى تفكك المادة. وبالتالي، فإن كمية KOH تلعب دوراً حاسماً في تكوين المسام.

III-7 دراسة المقالة 7:

العنوان: تحضير الكربون النشط بالقش واستخدامه في معالجة مياه الصرف الصحي: مراجعة

خصائص المواد الخام وتحضير الكربون النشط:

إن تحليل خصائص مواد القش هو أساس الاستخدام الفعال للقش تم تحليل قيمة الكربون المنشط من القش لتحسين جودة وقيمة استخدام الكربون النشط المحضر من القش.

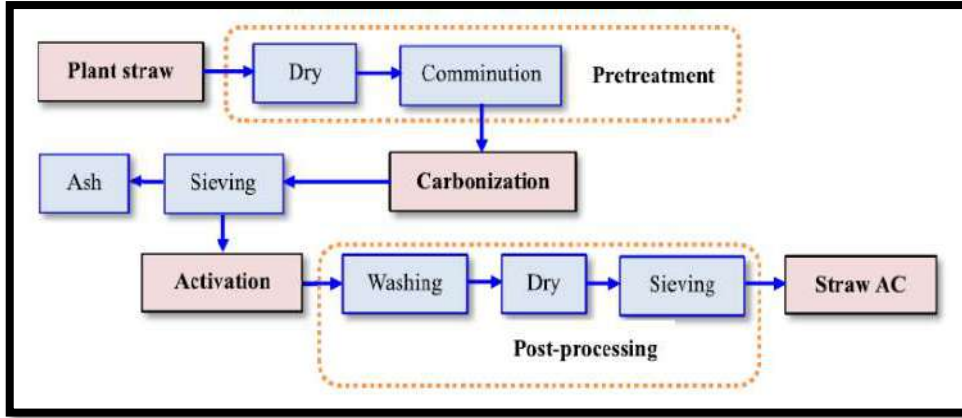
الجدول (III-5): محتوى بعض أنواع القش من العناصر

العينة	تحليل العناصر (%)				
	C	H	O	S	N
قش القمح	49.77	6.76	40.77	1.88	0.67
	41.52	5.76	36.24	0.24	0.61
	39.9	5.75	41.97	0.13	0.65
قش الأرز	40.79	7.66	49.89	0.49	1.17
	44.75	5.88	44.86	2.57	0.44
	40.67	5.73	32.30	0.01	0.80
قش الذرة	39.24	4.92	42.52	-	0.81
	41.67	5.91	40.53	0.15	0.58
	40.02	6.01	52.83	0.23	0.88
قش الشعير	45.4	6.1	41.92	0.07	0.70
قش القنب	66.86	5.81	27.19	0.14	0.00
قش فول الصويا	41.5	5.52	41.39	0.28	2.90

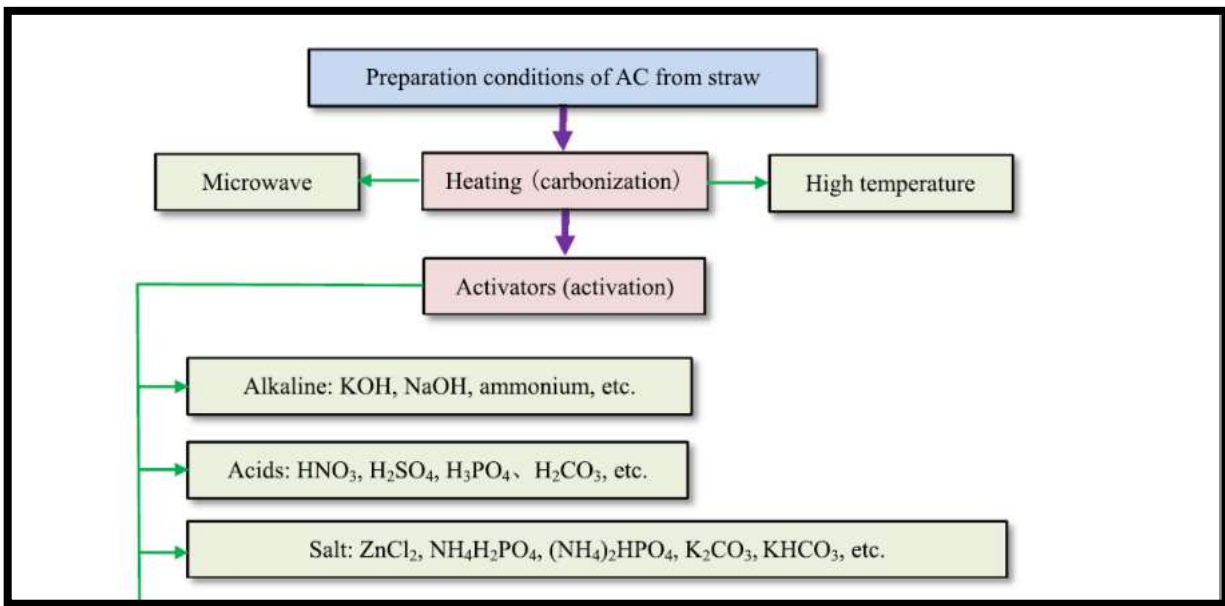
طريقة إعداد الكربون النشط من القش:

إعداد الكربون النشط من القش يشمل بشكل أساسي الكربنة والتنشيط.

الكربنة هي عملية تسخين المواد الخام في جو خامل للتخلص من المواد المتطايرة، وتشكيل المسام وزيادة مساحة السطح النوعي.



الشكل (III-3): خطوات تحضير كربون نشط من القش



الشكل (III-4): طريقة وشروط تحضير الكربون النشط من القش

III - 8 دراسة المقالة 8 :

العنوان: تحضير الكربون المنشط باستخدام مخلفات الفاكهة والورق والملابس:

المواد المستخدمة:

في هذه الدراسة كانت المواد الخام المستخدمة في تحضير لكربون النشط هي بذور التمر وبذور الزيتون وتم استخدام $ZnCl_2$ و $CaCl_2$ لتنشيط.

طريقة التحضير:

بعد جمع بذور التمر وبذور الزيتون تم غسلها بالماء المقطر وتجفيفها لمدة 24 ساعة في درجة حرارة الغرفة ثم يتم سحقها وتخلط باستخدام مكبس هيدروليكي وقذائف هاون وتكون البذور بحجم 3-4مم

ثم نقوم بتحضير 25% من محلول $ZnCl_2$ و $CaCl_2$ باستخدام 15mg من الماء المقطر 5 mg لكل من مسحوق $ZnCl_2$ و $CaCl_2$ ثم يحدث تشريب 20g من بذور التمر / الزيتون بـ 20g من $ZnCl_2$ و $CaCl_2$ ويتم تقليبها عند درجة حرارة 85 لمدة ساعتين على محرك مغناطيسي بعد ذلك يجفف المحلول عند الدرجة 110 لمدة 24 ساعة في الفرن.

ثم يتم الغسل بحمض الهيدروكلوريك لإزالة العوامل المنشطة الزائدة ثم غسل الكربون المحضر بالماء المقطر ليصبح الرقم الهيدروجيني 7.

III- 9 دراسة المقالة 9 :

العنوان: تحضير الكربون النشط منخفض التكلفة من ألياف الندبات التي يتم تنشيطها كيميائياً باستخدام H_3PO_4 و $ZnCl_2$ و KOH دراسة امتزاز الميثيلين الأزرق تساوي الحرارة العشوائي والحركية الكسورية

المواد والأدوات:

جمعت ألياف (CS) (corn stigmata)، ثم تم غسلها ومعالجتها مسبقاً عند 105 درجة مئوية، ونخلها للحصول على حجم جسيم يبلغ 250 ميكرومتر جاهزاً لتحضير الكربون المنشط.

في هذه الدراسة استخدمت صبغة الميثيلين الأزرق (MB) ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) كنموذج مكثف لتقييم الكربون المنشط المركب والمواد الكيميائية (H_3PO_4 و KOH و $ZnCl_2$) كعامل منشط.

تحضير الكربون النشط:

في هذه الدراسة تم تنشيط الكتلة الحيوية (CS) بطريقة التنشيط الكيميائي باستخدام بنقع الألياف (CS) في العامل المنشط المرغوب بنسبة 2:1 ثم حفظها في درجة الحرارة لتبخّر العامل المنشط، بعد ذلك غسل العينات المعالجة بالماء المقطر وتجفيفها في فرن عند 80°C، تم تقحيم العينات المشبعة في أنبوب أفقي عند 400°C تحت غاز النيتروجين (N_2) بمعدل تدفق 100 مل / دقيقة بمعدل تسخين 1 درجة مئوية / دقيقة.

وضعت العينة لمدة ساعة إضافية عند 400°C ، بعد ذلك غسلها بحمض الهيدروكلوريك لإزالة العوامل المنشطة الزائدة عن الحاجة، تم غسل العينات عدة مرات حتى درجة الحموضة المحايدة بالماء المقطر الساخن وتخزينها في الفرن عند 105°C نقوم بضبط كل محلول (pH 2-4-6-8)، أخيراً بعد 48 ساعة من التقليب نقيس الـ pH، كما تم استخدام طريقة (Brunauer-Emmet-Teller) لتقدير توزيع وحجم المسام تم تسمية الكربون المنشط AC-AA.

لتحديد المواقع الأساسية والحمضية على سطح الكربون النشط استخدمت معايرة Boehm في البداية نقوم بإعداد المحاليل المائية NaHCO_3 و Na_2CO_3 و NaOH بتركيز (0.05M) ثم نخلط (25ml) من كل محلول مع (90.5g) من AC ونترك الخليط تحت التحريك لمدة 72 ساعة. بعد الطرد المركزي للتعليق. يتم قياس كمية المحلول الزائد بطريقة المعايرة الخلفية باستخدام هيدروكسيد الصوديوم (0.025M) للمواقع الأساسية و (0.025M) للمواقع الحمضية.

III- 10 دراسة المقالة 10 :

العنوان: الكربون المنشط من قشور البلوط الكستنائي التحضير والتوصيف والتطبيق لإزالة Cr(VI) من المحاليل المائية المخففة:

المواد والأدوات:

قشور بلوط الكستناء تستخدم كمواد خام.

تحضير الكربون النشط:

تم غسل المادة الأولية بالماء منزوع الأيونات ويجفف عند 25°C درجة مئوية لمدة 72 ساعة بعد ذلك سحقها ونخلها للحصول على حجم الجسيمات المناسب.

بعد تجفيف عند 108°C درجة مئوية لمدة 4 ساعات، تم استخدام حمض الفوسفوريك والبوتاسيوم ديكروماتي وهيدروكسيد الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك 99% درجة نقاء.

تم جمع قشور البلوط الكستناء وغسلها بالماء منزوع الأيونات ويجفف عند 25°C لمدة 72 ساعة ثم سحقها ونخلها للحصول على حجم الجسيمات المناسب بعد التجفيف عند 108°C لمدة 4 ساعات لتحضير الكربون النشط عن طريق التنشيط الكيميائي 80% من حمض الفوسفوريك H_3PO_4 ودرجة حرارة الكربنة 450°C لمدة 2.5 ساعة.

كما استخدمت طريقة معايرة Boehm لتقييم كمية المجموعات السطحية المؤكسدة من خلال إضافة هيدروكسيد الصوديوم، بيكرونات الصوديوم، كربونات الصوديوم.

III- 11 دراسة المقالة 11 :

العنوان: تحضير وتوصيف الكربون المنشط من ساق القطن بواسطة التنشيط الكيميائي بمساعدة الميكروويف

المواد:

ساق القطن الذي تم جمعه من المزارع ثم غسله بالماء المقطر لإزالة الغبار ثم التجفيف عند 80 درجة طوال الليل ثم طحنه وتخزينه وكان التركيب الكيميائي لساق القطن كما هو موضح في الجدول:

الجدول (III-6): التركيب الكيميائي لساق القطن

العنصر	النسبة المئوية %
الرماد	4.89
الرطوبة	4.94
السليولوز	35.50
فئة اللجنين	19.87
هيميسيليلوز	21.98

تحضير الكربون المنشط:

تمت إضافة ساق القطن إلى محاليل $ZnCl_2$ بنسبة 1mg لكل 4ml من المحلول وهذا بتركيز مختلفة (20، 30، 40، 50 الوزن ب%) يتم قياس درجة التنشيط وتم إجراء التثريب لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة الغرفة، بالتالي دمج جميع المواد الكيميائية فتداخل الجسيمات. بعد الخلط يتم وضع الخلاط في الميكروويف، تم قياس العينة بعد التعرض لطاقة الميكروويف باستخدام بيرومتر الأشعة تحت الحمراء. بعد طاقة تسخين معينة في الميكروويف ووقت إشعاع الميكروويف، تم غسل العينات بالتتابع ب 0.5 من حمض الهيدروكلوريك والماء الساخن والماء المقطر البارد لإزالة المواد العضوية والمعدنية المتبقية، ترشح بالماء إلى درجة الحموضة (5.6-7) ثم تجفف عند 105 م⁰ وسحقها للحصول على الكربون المنشط أخيرًا.

III-12 دراسة المقال 12 :

العنوان: تحضير وتوصيف الكربون المنشط لجذع الموز تنشيط كيميائي H_3PO_4 : نهج تصميم

مركب مركزي قابل للتدوير

البروتوكول التجريبي 3:

المواد والأدوات:

تمت عملية جمع جذع الموز من المزرعة بعد ذلك غسلها بالماء لإزالة الغبار والأوساخ وتقطيعها إلى قطع صغيرة حوالي (2 cm * 5 cm) ليتم تجفيفها جزئياً، ثم تحفظ في ضوء الشمس لمدة يوم واحد.

تحفظ العينات المجففة في فرن هواء ساخن للتجفيف الكامل عند 105 °C.

لمدة 24 ساعة. بعد ذلك تم طحنها بمطحنة كهربائية للحصول على منخل ذو حجم جزئي موحد (0.5 ميكرو متر) وتخزين المسحوق في أكياس بلاستيكية مغلقة للإحكام جاهزة للاستخدام.

حمض الفوسفوريك (H_3PO_4 , 85%)، حمض هيدروكلوريك (HCl, 37%)، هيدروكسيد الصوديوم NaOH حبيبات.

طريقة تحضير الكربون المنشط:

تم إجراء تحضير الكربون المنشط باستخدام طريقة الخطوة الواحدة (الكربنة والتفعيل في وقت واحد) ثم خلط ما يقارب 10 g تقريباً من مسحوق جذع الموز وخلطه جيداً مع 20 ml من التركيز المطلوب (كما مقترح في تصميم التجربة) لمحاليل H_3PO_4 في درجة حرارة الغرفة. كانت نسبة الكتلة للعامل المنشط (H_3PO_4) إلى السلائف (جذع الموز المجفف) (0.705 / 10 (g/g) ل 0.36 mol/L)، (2.939 / 10 (g/g) ل 1.50 mol/L)، (8.329 / 10 (g/g) ل 4.25 mol/L)، (13.718 / 10 (g/g) ل 7.00 mol/L)، (15.925 / 10 (g/g) ل 8.14 mol/L). تم السماح للعينات المنقوعة بالتجفيف طوال الليل في فرن الهواء الساخن لإزالة الرطوبة الزائدة.

بعد التجفيف طوال الليل، تم نقل مسحوق جذع الموز المعالج بحمض الفوسفوريك إلى بوتقات مغطاة ثم توضع في فرن (CARBOLITE CWF 1200) عند درجة حرارة محددة لفترة زمنية محددة (كما هو مقترح في تصميم التجربة).

كان معدل تسخين الفرن 5.0 درجة مئوية / دقيقة حتى وصل إلى درجة الحرارة النهائية المطلوبة. تم غسل الكربون المنشط المتكون من جذع الموز (BTAC) بالماء الساخن والبارد لإزالة المنتجات الثانوية القابلة للذوبان

في الماء الملتصقة مثل: (P_2O_5)، والتي تتشكل عند درجة حرارة عالية أثناء التنشيط وتسبب تفاعل طارد للحرارة مع الماء.

استمر الغسل حتى حقق محلول الترشيح قيمة pH متعادلة (5-6-7). وتم الاحتفاظ بـ (BTAC) الذي تم الحصول عليه لتجفيف الفرن عند 105 درجة مئوية لمدة 24 ساعة، وتخزينه في قوارير زجاجية محكمة الغلق لدراسة الخصائص.



الشكل (III-6): مخطط التدفق لطريقة تحضير BTAC

الفصل الرابع:

تحليل الكربون النشط

1-IV طرق التحليل:**• طريقة (BET) (Brunauer–Emmett–Teller):**

أدت الدراسات BET إلى صياغة نظرية لقياس كمية المادة الممتزة على طبقة أحادية على سطح المادة المازة. تجربة امتزاز النيتروجين تعبر عن القياس الحجمي بافتراض ن سلوك الغاز مثالي إن نظرية تحليل بيانات الامتزاز تطبق عندما تكون درجة الضغط $0.05 < p/p_0 < 0.35$.

• طريقة Barret –joyner–Halenda (BJH):

تستخدم لتقدير حجم المسام الصغيرة (PSDs)

• تحليل المجهر الإلكتروني المقترن بنسخ الطيف المشتت للطاقة (SEM–EDX):

تستعمل هذه الطريقة لتقييم الخصائص الهيكلية الدقيقة للتيار المتردد. تم استخدام المجهر الإلكتروني الماسح EOLJSM 5400 (الولايات المتحدة الأمريكية) وجهاز رش الأيونات EOLJFC-1199 E (الولايات المتحدة الأمريكية) لتحديد تضاريس السطح وتشكل النسيج والخصائص الهيكلية والمحتوى الأولي للعينات الكربونية.

• تحليل (FTIR):

يستخدم لتحليل المجموعات الوظيفية ل ACS المصنعة باستخدام مقياس طيف فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء. FTIR (Perkin Elmer Spectrum).

• طريقة معايرة Boehm:

تستخدم هذه الطريقة لتقييم المجموعات الوظيفية السطحية المؤكسدة:

تم سكب (25 ml) من (0.1 N) من حمض الهيدروكلوريد، لذلك تم سكب هيدروكسيد الصوديوم، وبيكربونات الصوديوم في أربعة قوارير زجاجية منفصلة من Erlenmeyer. بعد ذلك تم وضع (0.1 g) من الكربون المنشط في كل دورق وتقلب المعلمات لمدة يومين عند درجة حرارة الغرفة. تمت المعايرة باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم وحمض الهيدروكلوريد (0.1 N) وتم تقدير كمية المجموعات الحمضية والأساسية.

• تحليل نيتروجين الهيدروجين والكبريت (CHNS):

يتم فيها قياس النسبة المئوية للكربون والنيتروجين والهيدروجين والكبريت مباشرة من خلال الأداة، وقياس نسبة الأكسجين من خلال طريقة الفرق.

- طريقة تحديد pH_{pzc} :

الرقم الهيدروجيني pH_p (نقطة الشحنة الصفرية) للكربون المنشط:

تم تحديده على النحو التالي:

تم سكب العينة المجففة (0.1g) في 30 قارورة مخروطية زجاجية Erlenmeyer (100ml) تحتوي على (50ml) من محلول كلوريد الصوديوم NaCl (0.1N) مع الرقم الهيدروجيني الأولي المحدد $pH(1-12)$.

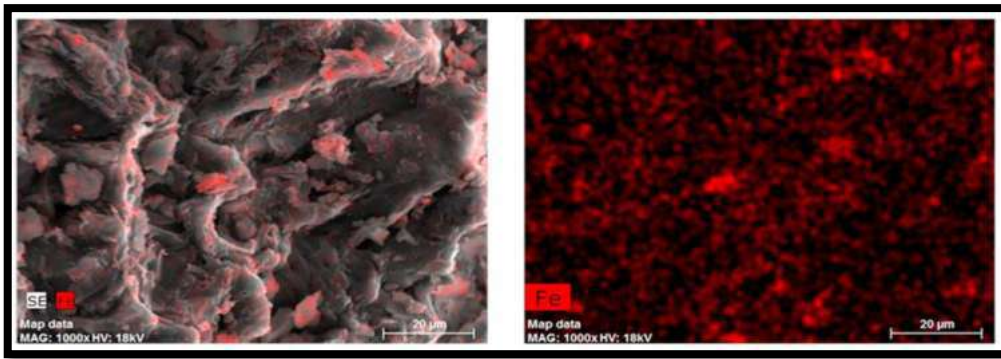
تم تحريك القوارير Erlenmeyer عند $25^{\circ}C$ لمدة يومين.

بعد ذلك تم إجراء الترشيح وتقييم الرقم الهيدروجيني للمحلول المرشح. يتم تعريف النقطة التي أن الرقم الهيدروجيني للمحلول المرشح يساوي الرقم الهيدروجيني الأولي لمحلول كلوريد الصوديوم على أنه pH_{pzc} .

2-IV نتائج المقالة 1:

الاستخدام الفعال للكربون النشط من نفايات حجر الزيتون في الامتصاص الحيوي لإزالة أيونات الحديد الثلاثي من المحاليل المائية.

تم تحضير كربون نشط من نفايات حجر الزيتون لإزالة معدن الحديد الثلاثي من المحاليل المائية.



الشكل (IV - 1): صورة SEM للكربون النشط بعد امتزاز $Fe(III)$ بتكبير *1000. يظهر $Fe(III)$ بلون أحمر

تم تحضير عينات لإزالة $Fe(III)$ كانت النتائج كالتالي:

الجدول (IV-1): نتائج تحضير عينات لإزالة Fe(III).

العينة	الشروط الابتدائية					النتائج	
	التركيز الابتدائي للمعدن (mg/L)	سرعة الخلط (rpm)	الزمن (s)	درجة الحرارة (C°)	الجرعة الحيوية (g/L)	التركيز النهائي للمعدن (mg/L)	نسبة Fe(III) الممتز (%)
1	10	300	120	30	0.55	0.246	97.54
2	55	300	30	40	0.55	0.284	99.48
3	100	500	75	30	0.55	0.702	99.30
4	55	300	120	40	0.55	0.213	99.61
5	10	100	75	30	0.55	0.351	96.49
6	10	300	30	30	0.55	0.386	96.14
7	55	500	75	20	0.55	0.319	99.42
8	55	300	30	30	1	0.355	99.36
9	55	500	75	30	0.1	0.390	99.29
10	55	300	120	30	0.1	0.461	99.16
11	55	500	75	30	1	0.532	99.03
12	55	300	30	20	0.55	0.638	98.84
13	55	300	75	20	0.1	0.177	99.68
14	100	300	30	30	0.55	0.772	99.23
15	55	100	120	30	0.55	0.357	99.35

IV- 3 نتائج المقالة 2:

خصائص ومقارنة الكربون النشط المحضر من ثمار (الأوليستر *Elaeagnus angustifolia L*) باستخدام $ZnCl_2$ و KOH .

تحليل النتائج:

تم تحليل الكربون المنشط المحضر من (قشر ولحم وبذور) ثمار الزيتون

الجدول (2-IV): نتائج تحليل الكربون المنشط المحضر من قشر ولحم ثمار الزيتون

اجمالي حجم المسام (cc/g)	حجم المسامات المتوسطة (cc/g)	نسبة المسامات الدقيقة %	حجم المسامات الدقيقة (cc/g)	BET (m ² /g)	عائدات التنشيط القاعدي %	كربون منشط بواسطة KOH عند 800°C
0.83	0.067	84.92	0.580	1305	70.5	كربون نشط من القشور
0.978	0.189	75.15	0.735	1816	78.1	كربون نشط من اللحم
0.609	0.040	88.01	0.536	1149	71.6	كربون نشط من البذور
0.924	0.371	54.76	0.506	1621	75.0	كربون نشط من ثمار الأوليستر

الجدول (3-IV) محتوى العناصر في الكربون المنشط الناتج:

كربون نشط من لحم ثمار الأوليستر	C	H	N	O
كربون نشط بواسطة KOH عند 800°C	82.51	0.96	0.29	16.24
كربون نشط بواسطة $ZnCl_2$ عند 450°C	86.72	2.55	1.76	8.97

تحليل ال BET للكربون المنشط بال $ZnCl_2$:

الجدول (4-IV) تحليل ال BET للكربون المنشط بال $ZnCl_2$:

الحجم الكلي للمسامات (cc/g)	حجم المسامات المتوسطة (cc/g)	نسبة المسامات الدقيقة %	حجم المسامات الدقيقة (cc/g)	مساحة السطح S_{BET} (m^2/g)	عائدات التنشيط بالملح %	كربون نشط بواسطة $ZnCl_2$ عند $450^\circ C$
1.179	0.731	34.69	0.409	1888	48.3	كربون نشط من (القشور)
1.293	0.861	30.39	0.393	2021	38.9	كربون نشط من (لحم)
1.176	0.708	36.39	0.428	1965	42.2	كربون نشط من (البذور)
1.193	0.807	29.76	0.355	1719	-	كربون نشط من ثمار الأوليستر

4-IV نتائج المقالة 3:

تحضير وتوصيف الكربون النشط من مادة ليجنوسيليلوزيك خام جديدة: القرون الملتهبة (DelonixRegia)

كانت نتائج التنشيط كما يلي:

الجدول (5- IV) حجم المسام للكربون المحضر:

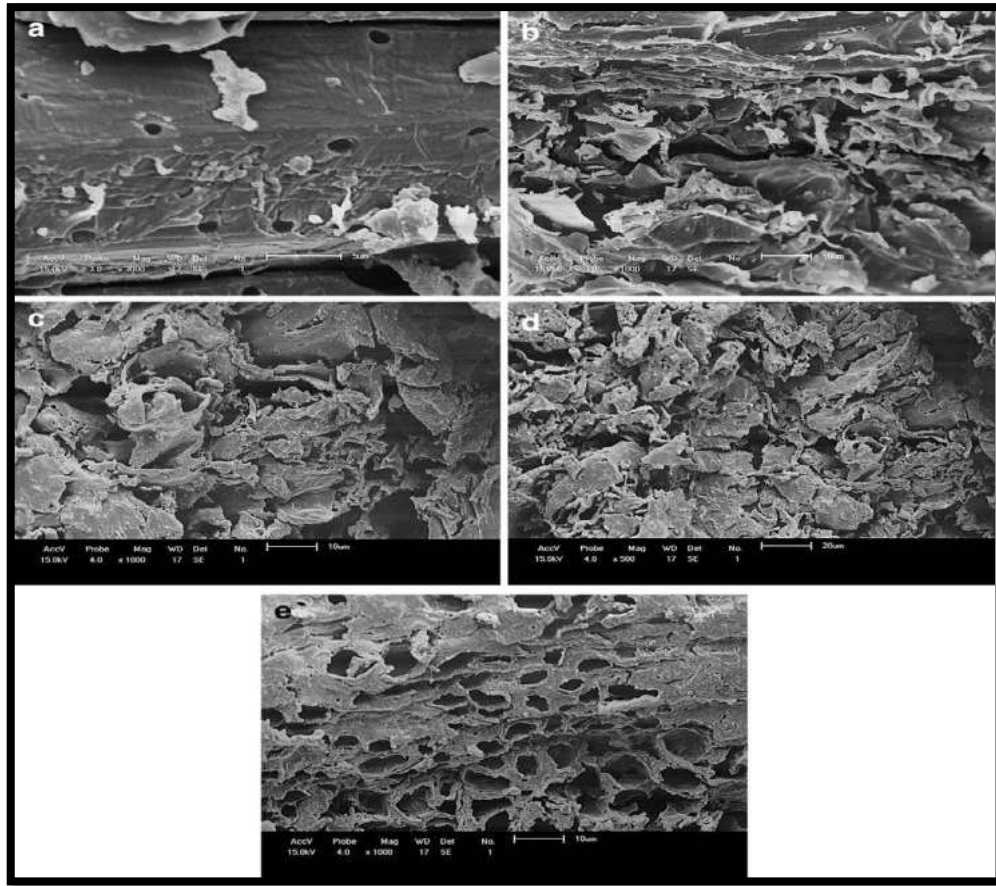
الكربون النشط	نسبة التشريب NaOH: char	العائد الجاف %	حجم المسامات	حجم المسامات	الحجم الكلي	متوسط قطر	S_{BET} (m^2/g)
---------------	-------------------------	----------------	--------------	--------------	-------------	-----------	-----------------------

			المتوسطة (cm ³ /g)	الدقيقة (cm ³ /g)	للمسامات (cm ³ /g)	المسام (nm)	
AC-1	1 :1	21.47	0.002	0.161	0.163	2.14	304
AC-2	2 :1	15.79	0.055	0.692	0.747	2.26	1321
AC-3	3 :1	14.94	0.040	1.312	1.352	2.20	2463

نتائج معايرة Boehm:

الجدول (IV - 6) نتائج معايرة Boehm:

العينة	Carboxylic (mmol g ⁻¹)	Lactonic (mmol g ⁻¹)	Phenolic (mmol g ⁻¹)	Acidic (mmol g ⁻¹)	Basic (mmol g ⁻¹)	Total (mmol g ⁻¹)
AC-1	0.62	0	0.67	1.29	1.08	2.37
AC-2	0.94	0	0.78	1.72	1.31	3.03
AC-3	0.69	0	0.85	1.81	1.35	3.16



الشكل (IV-2): صورة توضح EMX للقرون الملتهبة (a) -الكربون (b) -AC- (c) 1-AC- (d&e 2-AC- -AC-

3

IV-5 نتائج المقالة 4:

دراسة عن أداء الامتزاز والآلية التنافسية لإزالة ملوثات المعادن الثقيلة باستخدام كربون منشط جديد متعدد المسام مشتق من طويل الجذور القابل لإعادة التدوير:

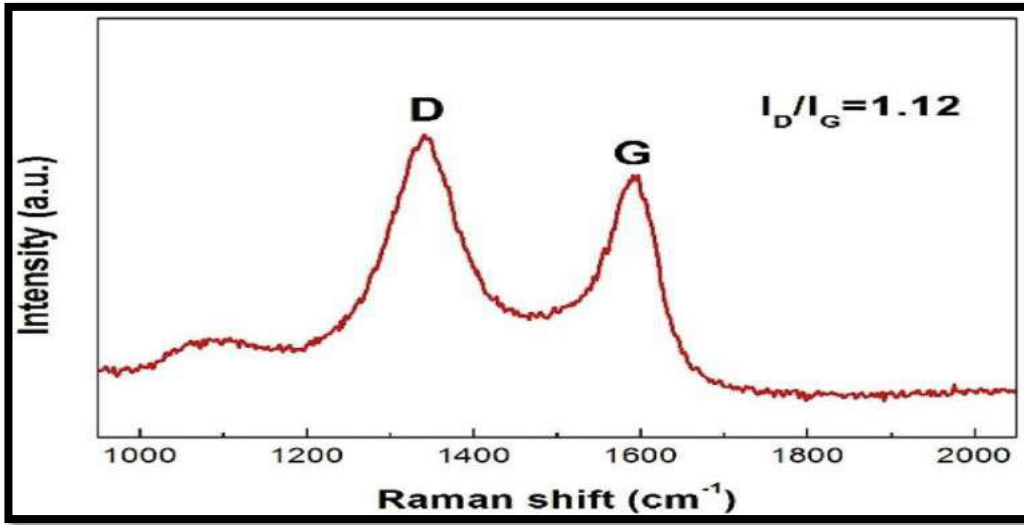
خصائص الكربون النشط متعدد المسام المحضر من *Fichhorniacrassipes*:

في هذه الدراسة تم فحص شكل وهيكل الكربون النشط المحضر بعناية من خلال قياسات مختلفة.

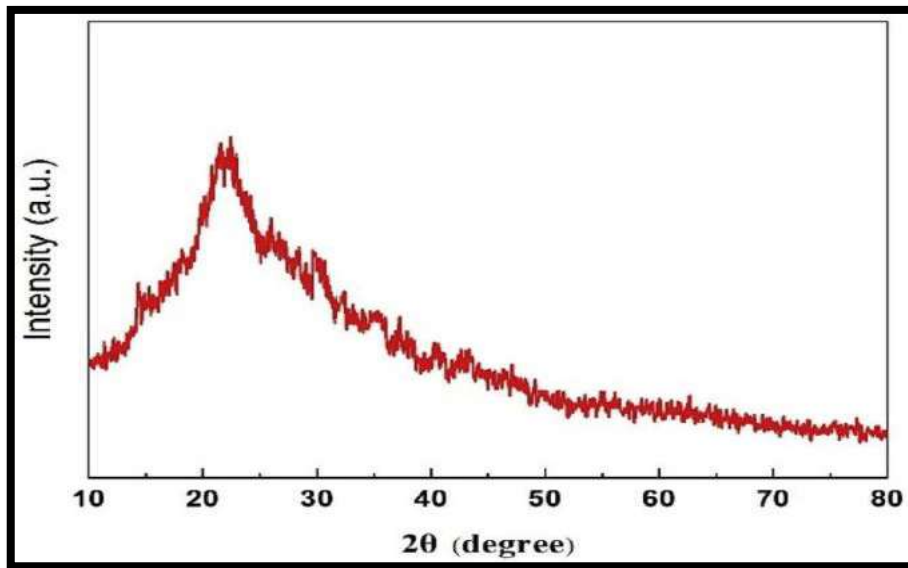
- تكشف صور SEM و TEM إن العينة تمتلك بنية مسامية مع اطر مترابطة وبلورات نانوية مرتبة مما يسمح

بتوفير مساحة سطح كافية.

- تشير ذروة اللوحة فقط عند 24.4° في نمط XRD الخاص بـ MPAC إلى وجود بقعة من الكربون الغرافيتي وجزئيات الكربون المتكونة ذات البلورات الضعيفة والتي تم التحقق منها من خلال نتيجة أطياف Raman في الشكل 1.b في الأطياف تمثل القمتان عند 1345 cm^{-1} (عند النطاق D) 1581^{-1} (عند النطاق G) الاضطراب الهيكلي واهتزاز التمدد لكربون الجرافيت المرتب بشكل طيفي. وتوزيع حجم المسام في الشكل يوضح المعروف ID ان عينة MPAC تعرض بنية مسامية متجانسة، مما يوفر مسارا يمكن الوصول إليه لجزئيات الملوثات في داخل الجسيمات.



الشكل (IV-3): نتائج طيف Raman لعينة MPAC



شكل (IV-4): نمط XRD لـ MPAC

- توضح نتائج تعيين XPS و EDS ان MPAC يتكون أساسا على من عناصر (N، O،C) والتي تتوزع بشكل موحد في جميع أنحاء الهيكل

جدول (IV-7): نتائج تحليل عينة MPAC المحضر

	مساحة السطح $S_{BET}(m^2/g)$	متوسط قطر المسام nm	الحجم الكلي للمسامات cm^3/g
عينة MPAC	1525.62	3.802	1.106

جدول (IV-8): محتويات المجموعات الوظيفية والخصائص الكيميائية لسطح MPAC

pH _{PZC}	مجموع المجموعة القاعدية	مجموع المجموعات الأوكسجينية	مجموعة الفينوليك	مجموعة اللاكتونيك	مجموعة الكربونيليك	مجموعة الكربوكسيل
4.16	1.88	4.11	0.49	0.15	0.87	0.42

متساوي الامتزاز:

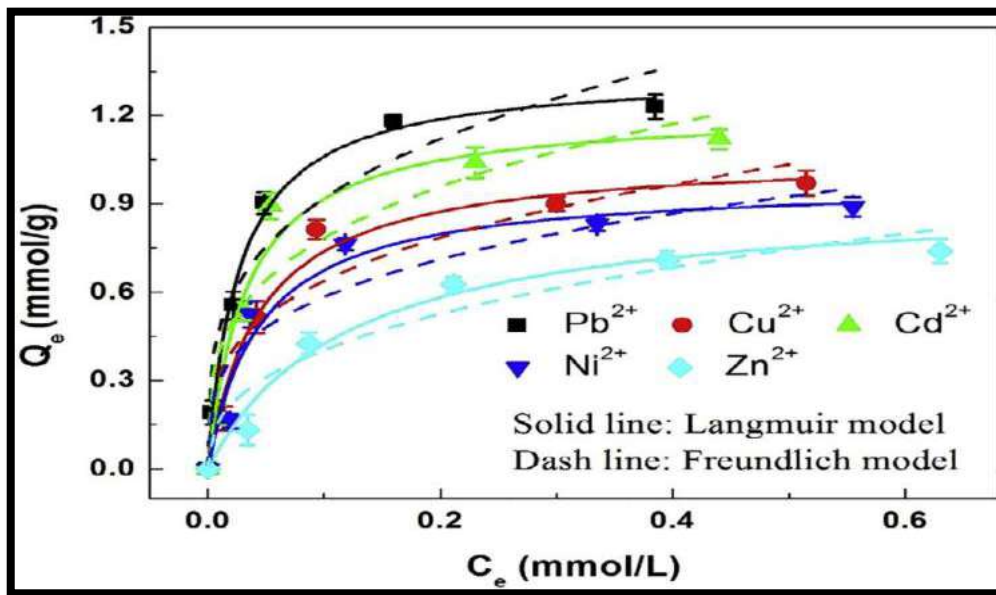
تمت دراسة متساوي امتزاز كل من Zn^{2+} و Ni^{2+} ، Cu^{2+} ، Cd^{2+} ، Pb^{2+} باستخدام MPAC كمادة مازة عند $30\text{ }^\circ\text{C}$ وتم استخدام نماذج $Freundlich$ و $Langmuir$ لتحليل بيانات الامتزاز لوصف العمليات الحركية للامتصاص تم تركيب جميع متساوي درجة حرارة الامتزاز عند بواسطة التي تم التعبير عن نتائجها في الجدول التالي:

جدول (IV-9): نتائج نماذج $Freundlich$ و $Langmuir$ لتحليل بيانات الامتزاز عند $30\text{ }^\circ\text{C}$

أيونات المعادن الثقيلة	نموذج $Langmuir$			نموذج $Freundlich$		
	Q_m (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R^2	K_F	N	R^2
Pb^{2+}	1.34	37.05	0.993	1.77	3.49	0.917

Cu^{2+}	1.07	22.21	0.995	1.27	3.34	0.885
Cd^{2+}	1.22	30.09	0.989	1.52	3.45	0.873
Ni^{2+}	0.97	22.53	0.983	1.12	3.49	0.865
Zn^{2+}	0.93	18.41	0.949	0.97	2.62	0.834

وفقا لمقارنة المعاملات R^2 لكل من نموذج Langmuir و Freundlich فان نموذج Langmuir سمح بوصف تطورات الامتصاص بدلا من نموذج Freundlich لجميع ايونات المعادن مما بعكس عمليات الامتزاز ل MPAC التي تم التحكم فيها من خلال مواقع الامتزاز المتجانسة على السطح.



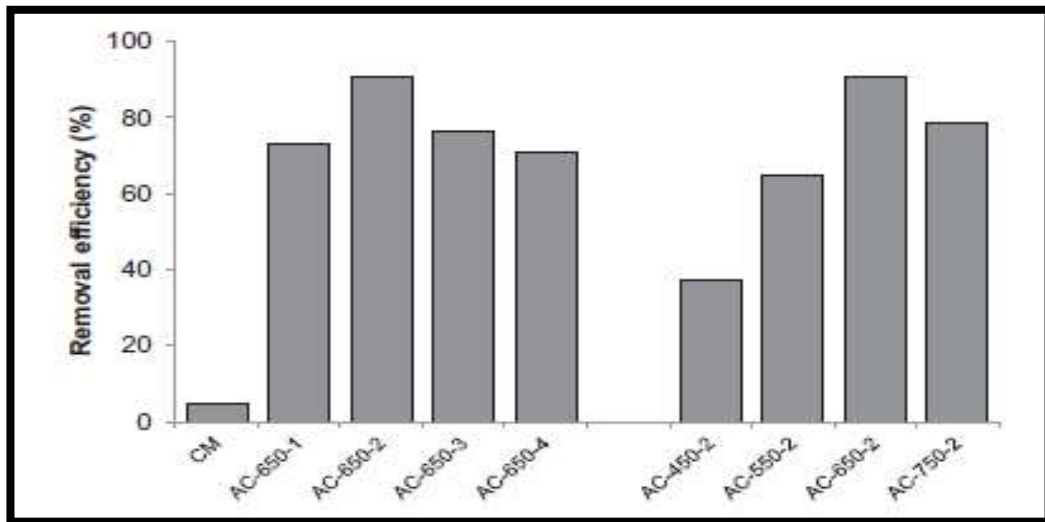
شكل (5-IV): تحليل بيانات الامتزاز باستخدام نماذج Langmuir و Freundlich

IV-6 نتائج المقالة 5:

تحضير وتوصيف وتقييم امتصاص Cr (VI) للكربون المنشط بواسطة NaOH المنتج من كعكة ضغط التمور-نفايات زراعية صناعية:

اظهر الكربون النشط المحضر مساحة سطح نوعية عالية $2025.9 \text{ m}^2/\text{g}$ وقوام مسامي دقيق بنسبة 86.01% تم تطبيقه بنجاح لامتنزاز Cr (VI) من المحاليل المائية بقدرات امتصاص تصل إلى 282.8 mg/g عند $\text{pH}=2$ و 198 mg/g عند $\text{pH}=5$

أفضل وصف للبيانات التجريبية الحركية والمتساوية لعملية الامتنزاز على الكربون النشط كانت بواسطة نماذج Elovich و Redlich-Peterson على الترتيب.



شكل (IV-6): آثار نسبة التشريب NaOH: CM ودرجة حرارة التنشيط على امتزاز Cr (VI) على الكربون النشط المحضر

وجد أن عملية امتزاز Cr (VI) على الكربون النشط المحضر من DPC كان في الغالب عملية امتزاز كيميائي بمعدلات امتزاز محدودة (اقل من 50%) بشكل يمكن اعتبار إن كعكة تمور الضغط بمثابة مقدمة صناعية زراعية وفيرة لإنتاج الكربون المنشط عالي الجودة.

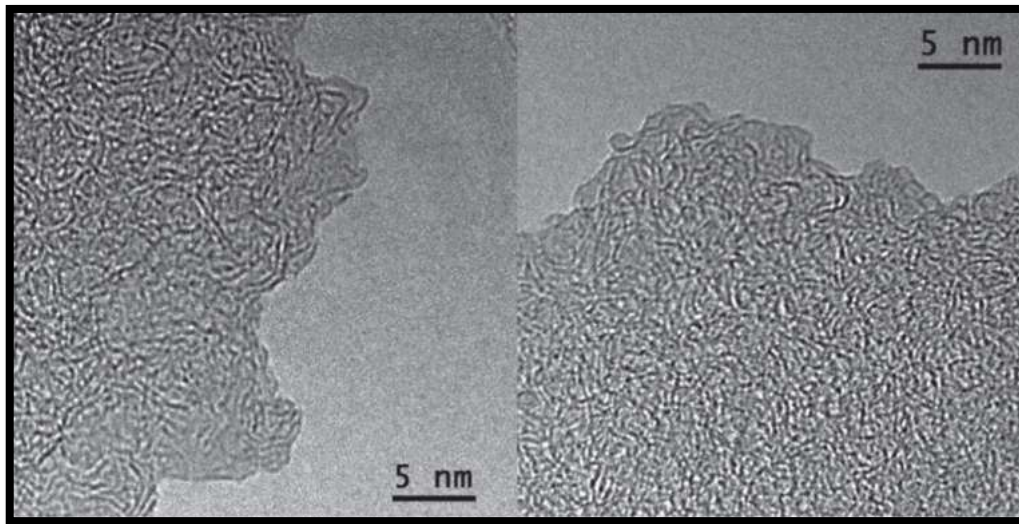
7-IV نتائج المقالة 6:

الكربون المنشط من سلائف اللجنوسليلوز: مراجعة لطرق التوليف وتقنيات التوصيف والتطبيقات.

كانت نتائج هذا العمل تقديم ملخص لأعمال الأبحاث التي تحدد استخدام السلائف القائمة على lignocellulosics للحصول على الكربون المنشط كما تم تقديم وصف موجز لتقنيات التحليل لكل من الكربون المنشط والسلائف التي تشمل الخصائص الفيزيوكيميائية وخصائص السطح والبنية الدقيقة والامتزاز كما تم أيضا دراسة امتزاز المعادن الثقيلة.

جدول (IV-10): بعض قيم مساحة السطح للكربون المنشط كيميائيا المحضر من سلائف مختلفة

السلائف	العامل المنشط	مساحة السطح (m ² /g)
نفاية الشاي	K ₂ CO ₃	1722
نوى الزيتون	H ₃ PO ₄	990
البريقال	H ₃ PO ₄	1056
البريقال	ZnCl ₂	1353
البريقال	K ₂ CO ₃	1215
الموز	KOH	2086
القهوة	H ₃ PO ₄	696
Euphorbia rigida	K ₂ CO ₃	1079
بذور التفاح	H ₃ PO ₄	1004
التبغ	HNO ₃	1104
نوى الخوخ	ZnCl ₂	1425
نوى التمر	H ₃ PO ₄	1100
قشور الفول السوداني	H ₃ PO ₄	751
نفايات البطاطس	ZnCl ₂	1052



الشكل (IV-7): صورة HRTEM لذرات الكربون المنشط كيميائيا المحضر من *Castanea Sativa*

(a) و (b) *Juglans Regia* - يتم تمييز الهياكل الغرافيتية من متوسط البنية المجهرية لهذه الكربونات المنشطة بالأسهم

تمت دراسة سعة الامتزاز لبعض ايونات المعادن الثقيلة بواسطة الكربون النشط المحضر من بعض موارد اللجنيسيليلوز.

جدول (IV - 11): دراسة الامتزاز للكربون المحضر من سلائف اللجنيسيليلوز

سعة الامتزاز (mg/g)	نموذج الامتزاز	pH	مساحة السطح (m ² /g)	عامل التنشيط	السلائف (الموارد)
					Pb
70.32	Langmuir	4.4	1570	H ₃ PO ₄	ساق القطن
58.82	Langmuir	7	32	HNO ₃	فروع خشب الجوز
8.58	Langmuir	4	320	H ₃ PO ₄	تفل قصب السكر
					Cr
16.26	Langmuir	2	96	KOH	قشور الفول السوداني
28.3	Langmuir	5	320	H ₃ PO ₄	تفل قصب السكر

					Hg
151.5	Langmuir	2	780	ZnCl ₂	قشر الجوز
mmol/g 0.74	/	/	505	KOH	لب جوز الهند
					Cd
3.31	Langmuir	9	69	HNO ₃	خشب البلوط
104.17	Langmuir	10	1557	H ₃ PO ₄	قذائف الجوز

المجموعات الوظيفية:

جدول (IV - 12): قيم السعة التي تحققت بواسطة الأقطاب الكهربائية المتكونة في الكربون النشط المحضر من موارد ليجنوسيليلوزية.

المجموعات الوظيفية	السعة (F/g)	مساحة السطح (m ² /g)	عامل التنشيط	الموارد
Carbonyl, quinone, phenol, ether	386	1019	ZnCl ₂	حبوب البن
Carboxylic	402	3054	KOH	كوز الذرة
Phenolic, alkyl	297	1471	KOH	زهرة بولونيا
Carboxylic, lactonic phenolic	246	2440	ZnCl ₂ / CO ₂	قشرة جوز الهند

IV-8 نتائج المقالة 7:

تحضير الكربون المنشط بالقش واستخدامه في معالجة مياه الصرف الصحي: مراجعة

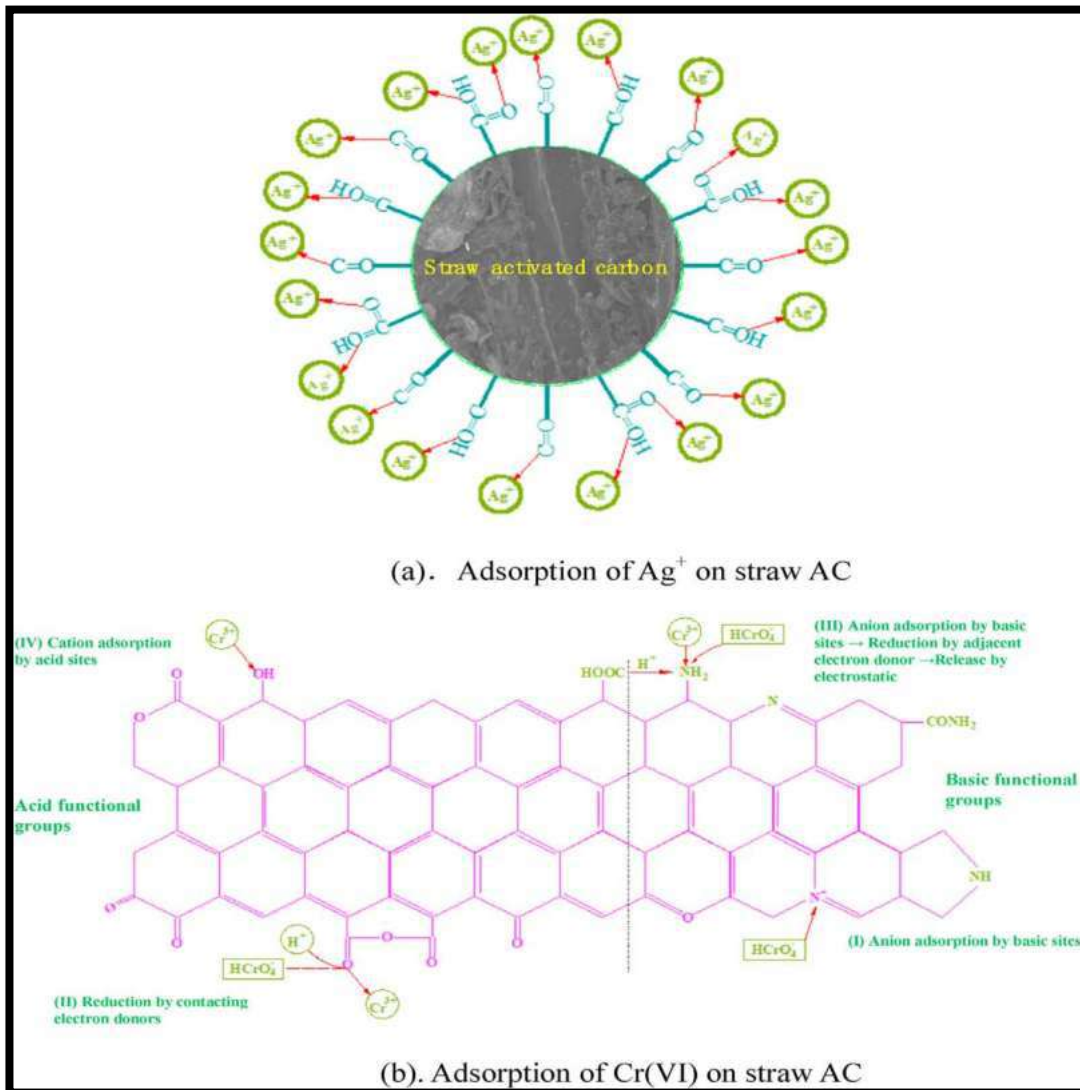
يعتبر توصيف المواد وسيلة مهمة لتحليل خصائص المواد. تم تلخيص طرق التوصيف والغرض من ذلك هو اكتشاف طريقة مناسبة لتوصيف القش وفهم خصائص السطح وهيكل المسام للكربون النشط المحضر من القش التي تعتبر مهمة للاستفادة من الكربون النشط المحضر من القش

تم تحليل ودراسة الكربون المنشط كيميائياً والمحضر من القش لخصت النتائج في الجدول التالي.

جدول (IV - 13): خصائص الكربون المنشط المحضر من القش في ظروف تنشيط مختلفة

نسبة التثريب	المردود (%)	مجموع حجم المسام (cm ³ /g)	درجة حرارة الكريئة T (C°)	مساحة السطح (m ² /g)	شروط التنشيط			مادة القش
					الزمن (min)	T (C°)	المنشط	
1.5:1	50	0.80	400	1097	90	900	H ₃ PO ₄	كوز الذرة
3:1	-	0.67	-	1270	120	600	ZnCl ₂	
1:1.5	28.1	-	-	1036.7	5	650	K ₂ CO ₃	قش الذرة
1:7.5	36.57	0.775	650	1312.26 6	60	650	NaOH	
1:2	-	0.63	-	934	60	650	ZnCl ₂	
1:2	39.9	0.544	400	966	60	800	K ₂ CO ₃	قش الفلفل
1:3	25	1.12	-	967.7	60	450	H ₃ PO ₄	قش الأرز
1:3	31.01	1.103	450	16.759	60	600	ZnCl ₂	
0.85:1	16.1	1.131	400	1973	60	700	KOH	
1:5	41.14	0.67	700	1154	120	200	NH ₄ H ₂ PO ₄	
1:3	-	1.01	500	2387	60	700	KOH	قش القصب
1:3	20	1.36	-	1279	60	450	H ₃ PO ₄	قش القمح
1:3.5	40	1.496	420	2316	120	700	KOH	
1:1	37.45	0.51	-	907	60	700	ZnCl ₂	
1:1	-	1.36	550	1279	120	850	H ₃ PO ₄	
1:1.25	34.29	0.83	-	1648.3	117	835	K ₂ CO ₃	قش الفلفل
1:3	-	1.387	400	1761.16	100	800	KOH	الحار
1:2	39.90	0.544	400	966	60	800	K ₂ CO ₃	
0.16:1	-	2.69	-	2500	60	480	H ₃ PO ₄	قش

								القنب
1:2	72.5	1.53	500	1354.2	60	500	ZnCl ₂	قش دوار الشمس
1:1.5	27.5	0.36	450	1735.94	70	800	KOH	قش القطن
1:10	58.3	0.49	500	853	60	650	H ₃ PO ₄	تفل قصب السكر



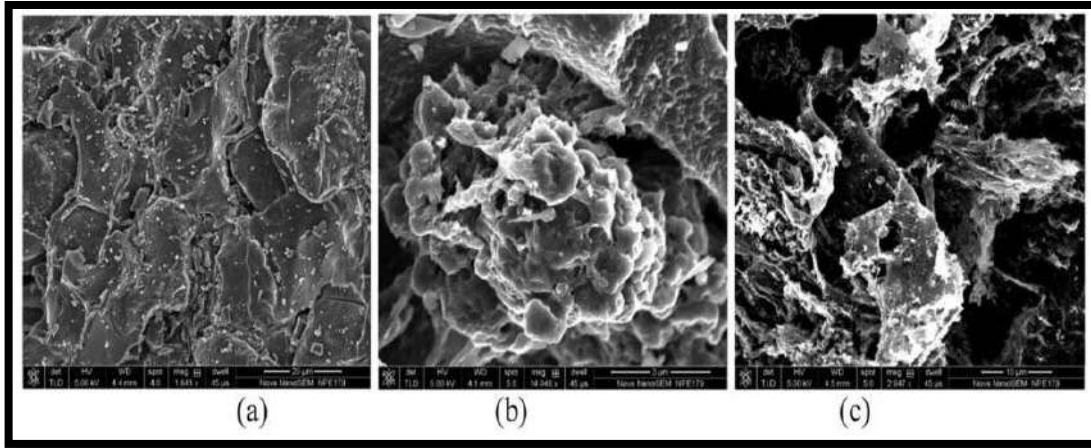
شكل (8-IV): امتزاز المعادن الثقيلة على الكربون النشط

النتائج والمناقشة:

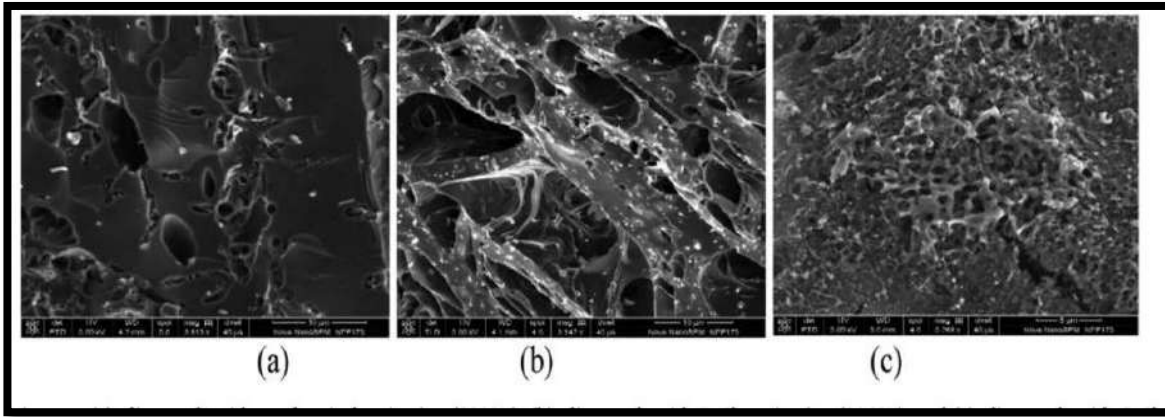
- محتوى عنصر الكربون في القش حوالي 40% ومحتوى FC من القش أكبر من 14%.
- يحتوي الكربون المنشط المحضر من قش القطن وقش القنب على مساحة سطح كبيرة، كذلك أحجام المسام الإجمالية للكربون النشط المحضر من قش زهرة دوار الشمس وقش القنب أعلى من تلك الموجودة في أنواع الأخرى.

IV-9 نتائج المقالة 8:

تحضير الكربون النشط من مخلفات الفاكهة و الورق و الملابس



الشكل (9-IV): (a) بذور التمر قبل التنشيط (b) بذور التمر مع المنشط ب $ZnCl_2$ (c) بذور التمر المنشط ب $CaCl_2$

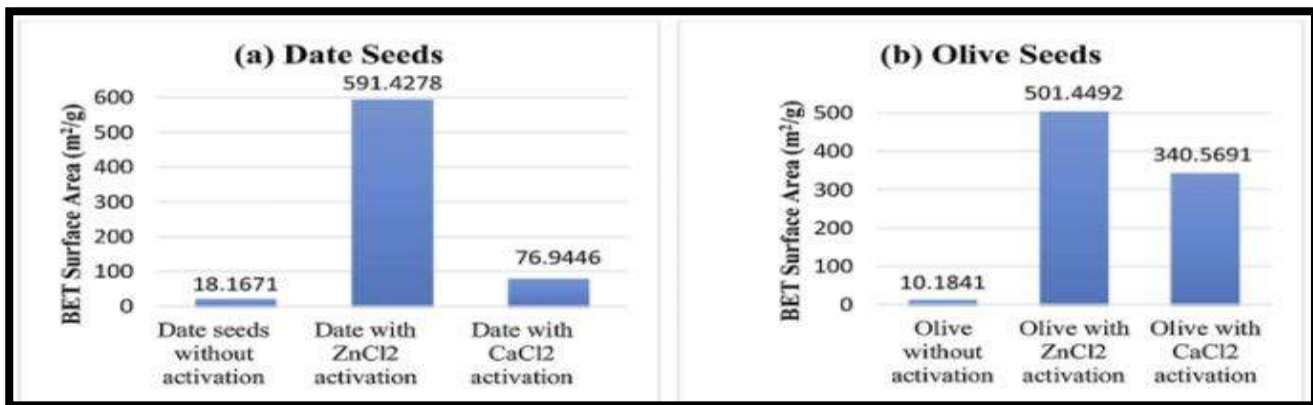


الشكل (10-IV): (a) بذور الزيتون قبل التنشيط (b) بذور الزيتون مع المنشط ب $ZnCl_2$ (c) بذور الزيتون المنشط ب $CaCl_2$.

مساحات سطح BET للكربون المحضر:

نلاحظ أن مساحة سطح BET للكربون القائم على بذور التمر والمنشط كيميائياً $ZnCl_2$ هو الذي يمتلك مساحة سطح أعلى، حيث قدم تنشيط $ZnCl_2$ مساحة سطح أفضل 32 مرة من الكربون الذي بدون أي تنشيط وكذلك مساحة سطح أفضل بحوالي 68.7 مرة من الكربون المنشط ب $CaCl_2$

إما في الكربون المحضر من بذور الزيتون أظهر الكربون المنشط مع $ZnCl_2$ أقصى مساحة سطح، حيث كأنه إما تقارب 49 ضعفاً في مساحة سطح BET باستخدام $ZnCl_2$ كعامل تنشيط كيميائي وزيادة 33 مرة باستخدام $CaCl_2$ كعامل تنشيط كيميائي من الكربون الذي بدون تنشيط.

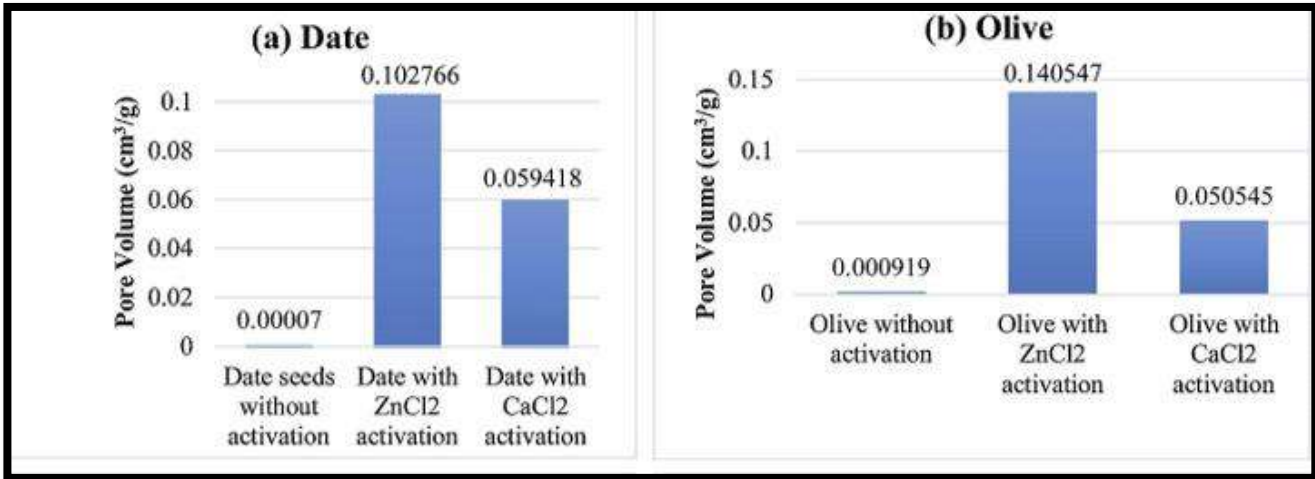


الشكل (11-IV): (a) مساحة سطح الكربون المحضر لبذور التمر (b) مساحة سطح الكربون المحضر من بذور الزيتون

أحجام المسام التراكمية من الكربون:

كانت أحجام المسام التراكمية التي تم تحقيقها بواسطة كربون بذور الزيتون المنشط ب $ZnCl_2$ ما يقارب 153 مرة حجم مسام أكبر من الكربون الغير منشط، وكذلك الكربون المنشط ب $CaCl_2$ يوفر 55 مرة حجم مسام تراكمي أكبر من كربون بذور الزيتون بدون أي تنشيط أظهر الكربون المنشط ب $ZnCl_2$ حجم مسام أفضل بمقدار 78.2 مرة من الكربون المنشط $CaCl_2$.

كما قدم الكربون المحضر من بذور التمر المنشط ب $ZnCl_2$ حجما تراكميًا للمسام بمقدار 468،1 مرة أكثر من كربون بذور التمر دون أي تنشيط، وما يقارب 8.1 مرة من أحجام المسام التراكمية أكثر من الكربون المنشط ب $CaCl_2$.



الشكل (IV-12): (a) حجم المسام للكربون المحضر من بذور التمر (b) حجم المسام للكربون المحضر من بذور الزيتون

10-IV نتائج المقالة 9:

تحضير الكربون النشط منخفض التكلفة من ألياف الندبات التي يتم تنشيطها كيميائياً باستخدام H_3PO_4 و $ZnCl_2$ و KOH دراسة امتزاز الميثيلين الأزرق تساوي الحرارة العشوائي والحركية الكسورية.

1. طريقة (Brunauer–Emmet–Teller) (BET):

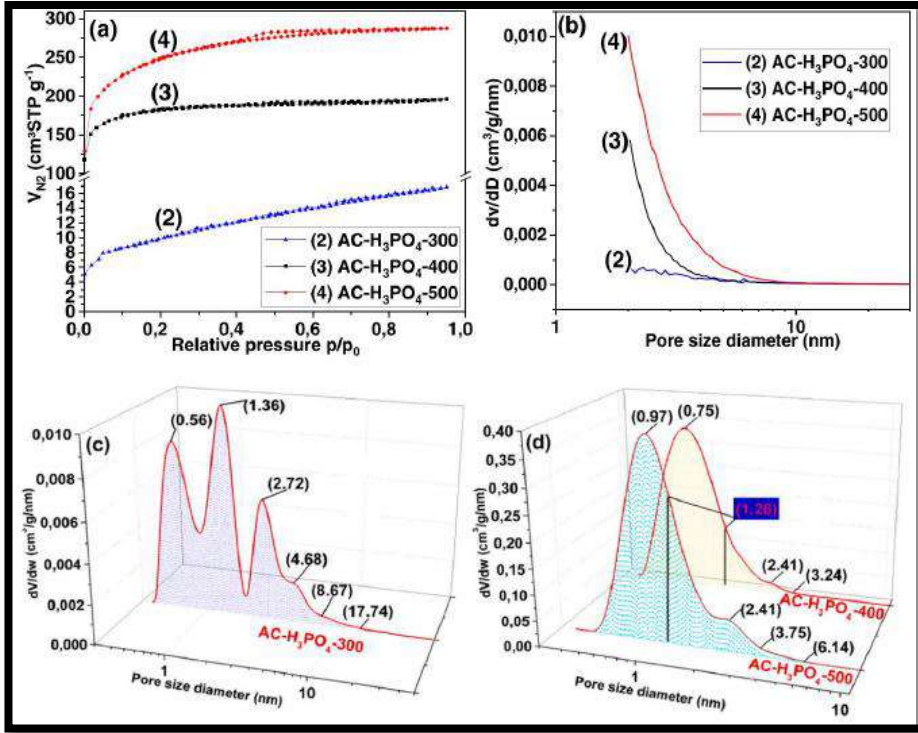
لتقدير وتوزيع حجم المسام.

جدول (14-IV): يمثل الخصائص التركيبية لمواد H_3PO_4 .

AC- $H_3PO_4^-$ 500C°	AC- $H_3PO_4^-$ 400C°	AC- $H_3PO_4^-$ 300C°	AC- $H_3PO_4^-$ 200C°	المميزات
820	583	35	0.25	$S_{BET}(m^2/g)$
664	606	28		$S_{NLDFT}(m^2/g)$
1177	825	50	0.31	مساحة سطح لانجمير (m^2/g)
155	64	18		cumulative surface area of pores : BJH (m^2/g) المساحة التراكمية للمسام
0.40	0.28	0.02		$V_{tot} (cm^3/g)$
0.32	0.25	0.01		$V_{mie} (cm^3/g)$
0.08	0.03	0.01		$V_{mes} (cm^3/g)$
0.11	0.05	0.01	–	(cm^3/g) BJH : cumulative volume of pores الحجم التراكمي للمسام
2.90	3.17	3.90	–	BJH : average pore diameter (nm) متوسط قطر المسام
7.3	10.3	174.0	23.870.3	Average partical size (nm) متوسط حجم المسام

2. طريقة Barret –joyner–Halenda (BJH)

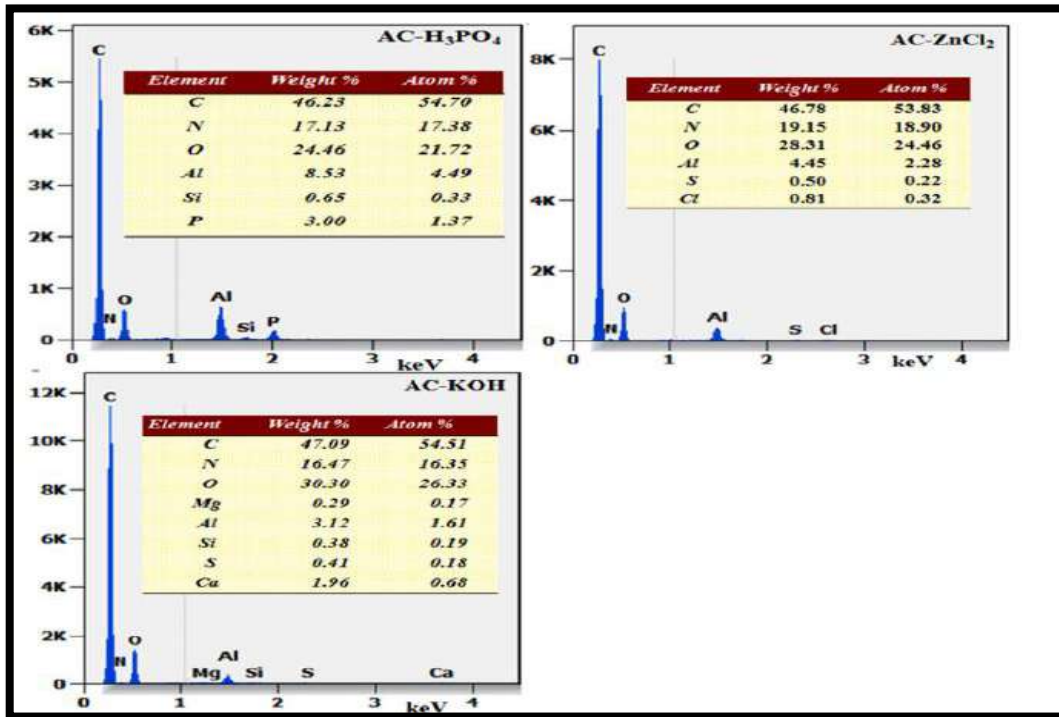
لتقدير حجم المسام الصغيرة (PSDs)



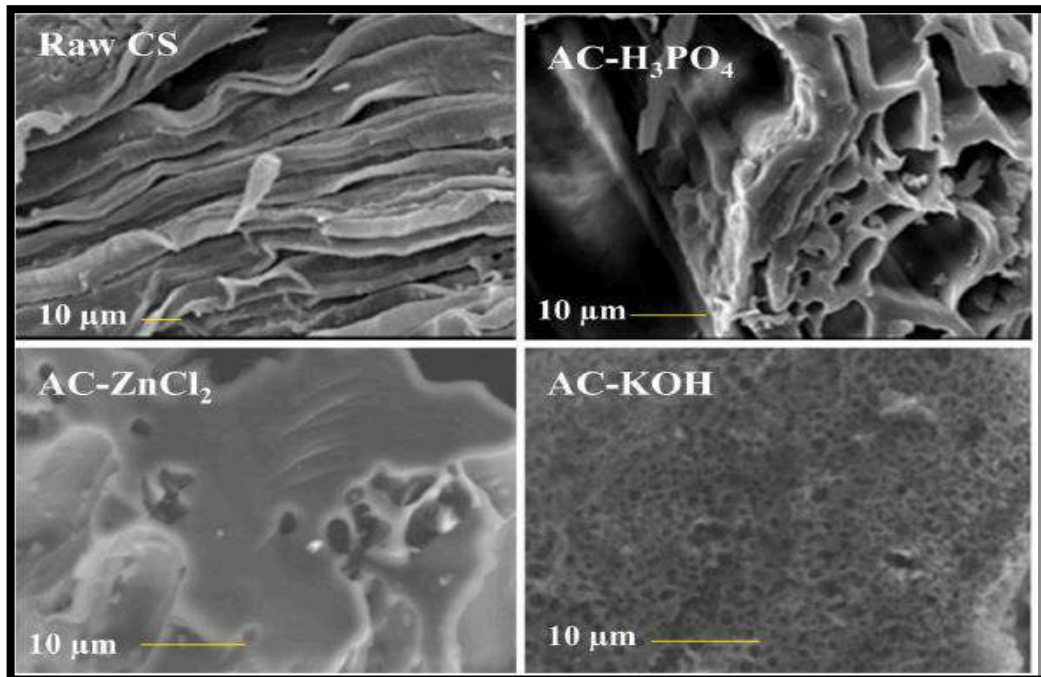
الشكل (13-IV): (a) منحنى تساوي درجة حرارة امتصاص N₂ عند 196 °C لمواد H₃PO₄

(b) BJH، (c، b، a) PSDs الخاصة بهم.

3. تحليل المجهر الإلكتروني المقترن بنسخ الطيف المشتت للطاقة (SEM-EDX):



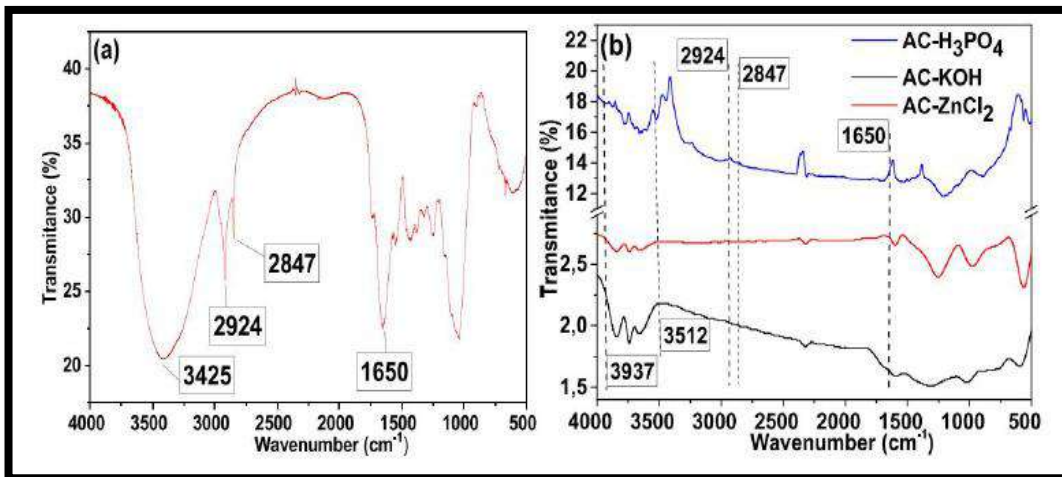
الشكل (IV-14): تحليل EDX للكربون المنشط المركب.



الشكل (IV-15): صور ألياف الذرة الخام CS والكربون المنشط المركب.

4. تحليل (FTIR):

يستخدم لتحليل المجموعات الوظيفية ل ACS المصنعة باستخدام مقياس طيف فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR (Perkin Elmer Spectrum).



(a) الكربون المنشط

(b) - ألياف الازرة

الشكل (IV - 16): أطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR).

5. معايرة Boehm:

معايرة Boehm هي الطريقة المطبقة لتحديد المواقع الأساسية والحمضية على سطح توليف. في البداية نقوم بإعداد المحاليل المائية NaHCO_3 و Na_2CO_3 و NaOH بتركيز (0.05 M) ثم نخلط 25 ml من كل محلول مع (0.5g) من AC ونترك الخليط تحت التحريك لمدة 72 ساعة. بعد الطرد المركزي للتعليق. يتم قياس كمية المحلول الزائد بطريقة المعايرة الخلفية باستخدام هيدروكسيد الصوديوم (0.025 M) وللمواقع الأساسية (0.025 M) HCl للمواقع الحمضية.

الجدول (IV - 15): يمثل المجموعات الوظيفية والسطحية pHpzc و $\text{AC-H}_3\text{PO}_4$

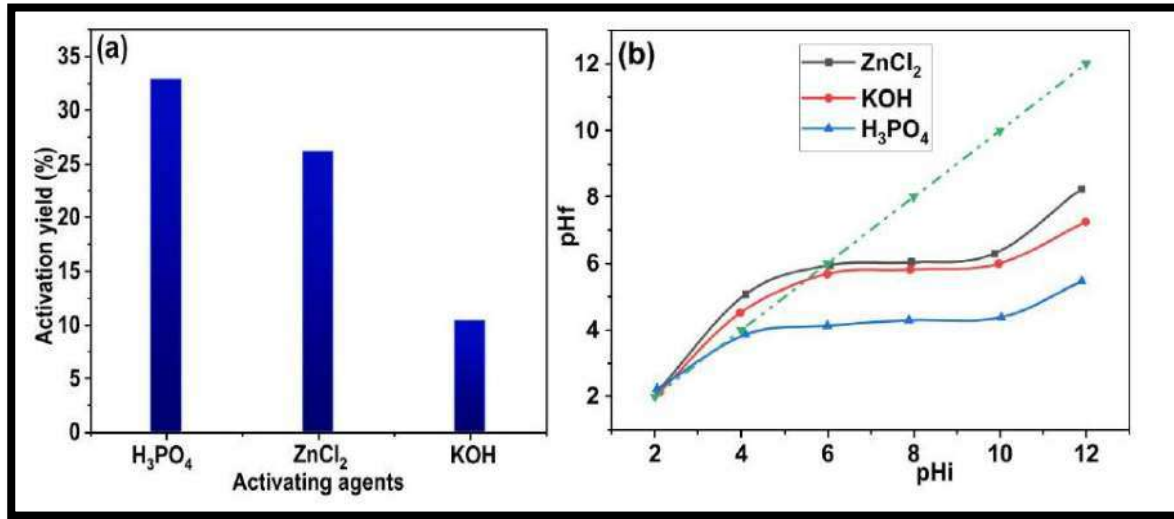
pHpzc	الوظائف الأساسية (mmol/g)	المجموع (mmol/g)	الفينول (mmol/g)	لاكتونيل (mmol/g)	كربوكسيل (mmol/g)	السمات
3.25	3.56	10.22	0.58	5.22	4.42	AC- H_3PO_4 -200

2.85	2.86	13.88	3.04	3.44	7.40	AC- H ₃ PO ₄ -300
2.63	2.44	17.20	5.40	2.92	8.88	AC- H ₃ PO ₄ -400
2.50	1.62	20.00	7.28	0.72	12.00	AC- H ₃ PO ₄ -500

يوضح الجدول جميع نتائج التجريبية لمجموعات وظائف الأس الهيدروجيني والأسطح التي تحددها طريقة Boehm لمواد AC-H₃PO₄. تظهر نتائج معايرة Boehm حموضة عالية نسبياً وقاعدة منخفضة لجميع المواد. تعمل زيادة درجة حرارة التنشيط من 200°C إلى 500°C على تعزيز إنشاء وظائف كربوكسيلية وزيادتها من (4.42 إلى 12.00) mmol/g.

تؤدي زيادة درجة حرارة التنشيط إلى جعل المادة أقل أساسية. على سبيل المثال: تؤدي زيادة درجة الحرارة من 200°C إلى 500°C إلى تقليل محتوى الوظيفة الأساسية من (3.56 إلى 1.62) mmol/g بسبب تدهور وظيفة الكربونيل (RR'CO) عن طريق تفاعل الأوكسجين مع الكربون مما يعطي ثاني أكسيد الكربون أو الهيدروجين الذي يشكل وظيفة الفينول. أدت هذه التفاعلات إلى زيادة في وظيفة محتوى الفينول (AR-OH) من (0.58 إلى 7.28) mmol/g وانخفاض في وظيفة محتوى اللاكتون (ROC-O) من (5.22 إلى 0.72) mmol/g في هذه الحالة ينخفض الرقم الهيدروجيني pH_{pzc} من 3.25 إلى 2.50 بالإضافة إلى ذلك فإن المادة التي يتم تنشيطها عند درجات حرارة أعلى لها السطح الأكثر حمضية. وهو ما تؤكدته نتيجة pH_{pzc} في الجدول.

6. الرقم الهيدروجيني pHPzc :



الشكل (IV - 17): (a) محصول الكربون النشط، (b) الأس الهيدروجيني للمواد

جدول (IV - 16): يمثل الخصائص التركيبية لمواد H₃PO₄.

AC-H ₃ PO ₄ - 500C°	AC- H ₃ PO ₄ - 400C°	AC- H ₃ PO ₄ - 300C°	AC- H ₃ PO ₄ - 200C°	المميزات
820	583	35	0.25	S _{BET} (m ² /g)
664	606	28		S _{NLDFT} (m ² /g)
1177	825	50	0.31	مساحة سطح لانجمير (m ² /g)
155	64	18		cumulative surface area :BJH (m ² /g) of pores
0.40	0.28	0.02		V _{tot} (cm ³ /g)
0.32	0.25	0.01		V _{mie} (cm ³ /g)
0.08	0.03	0.01		V _{mes} (cm ³ /g)
0.11	0.05	0.01	-	BJH : cumulative volume of pores (cm ³ /g) الحجم التراكمي للمسام
2.90	3.17	3.90	-	BJH : average pore diameter (nm) متوسط قطر المسام

7.3	10.3	174.0	23.870.3	Average partical size (nm) متوسط حجم المسام
-----	------	-------	----------	--

النتائج:

أظهرت النتائج أن التنشيط بحمض الفوسفوريك يوفر مادة ماصة بمساحة سطح محددة أكبر (S_{BET}) وحجم مسام كبير. تمت دراسة الخصائص التركيبية والفيزيائية والكيميائية لل ACS المنشطة مع H_3PO_4 في درجات حرارة تنشيط مختلفة تسمح بزيادة هذه الأخيرة من (200 C° إلى 500 C°) بتطوير العديد من وظائف السطح وتطوير المسامية المتوسطة والصغيرة.

كما أن الوسط عالي الحموضة (H_3PO_4) أكثر كفاءة من الوسط الأقل حمضية من حيث التحويل بحيث يمكنه بسهولة تحلل السليلوز بالماء عن طريق كسر قوى الربط التي تخلق سلسلة السليلوز الطويلة التي تنتج السكريات السليلوزية، يفسر ذلك من خلال القوة الحمضية الأقوى لحمض الفوسفوريك ($pK_a=2.16$) مقارنة ب: $KOH(pK_a=13.5)$ أدى استخدامه إلى أقل إنتاجية.

تم إنتاج كربون نشط بنسبة تشريب 26.2% ، قدم التنشيط باستخدام H_3PO_4 أعلى إنتاجية بنسبة 32.9%

متوسط قطر المسام (10.2) نانومتر، متوسط حجم الجسيمات (3.05) نانومتر.

تظهر نتائج المعايرة حموضة عالية نسبيا وقاعدة منخفضة لجميع المواد وتعمل زيادة درجة حرارة التنشيط من (200 إلى 500 C°) على تعزيز إنشاء وظائف كربوكسيلية وزيادتها من (4.42 إلى 12) $mmol/g$

الخلاصة:

تمت عملية تحويل ألياف الذرة بنجاح إلى كربون مسامي عن طريق التنشيط الكيميائي باستخدام H_3PO_4 و $ZnCl_2$ و KOH كعامل تنشيط لتكوين مادة ماصة متجددة واعدة لإزالة صبغة النسيج من الماء. جعلت الخصائص الكيميائية والتركيبية للمواد الممتزة عند هذا المستوى. كما تم تحديد أن مساحة الأسطح المحددة للكربون المنشط باستخدام H_3PO_4 كانت أعلى من تلك الموجودة في أجهزة التكييف التي تم تحضيرها عن طريق التشغيل باستخدام $ZnCl_2$ و KOH ، كذلك أيضا تقهيم مادة H_3PO_4 عند درجة حرارة 200 C° , 300 C°

، $C^{\circ}500, C^{\circ}400$ ، وتحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية ل مواد $T-AC-H_3PO_4$ بواسطة FTIR و pH_{pzc} و Boehm و امتصاص النتروجين N_2 و امتصاص SEM و MB أظهرت النتائج ما يلي:

- يكشف تحليل معايرة FTIR و pH_{pzc} و Boehm عن توفر مجموعات وظيفية مختلفة للسطح الحمضي.
- كانت المساحات السطحية المحددة التي تم الحصول عليها بين (0.25 و $820 m^2/g$) ل S_{BET} وبين 0.31 و $1177 m^2/g$ للمناطق السطحية المحددة لانجمير (المسامات الكبيرة والمسام الكبيرة). تطور هذه المواد مزيجاً من الميزو ودرجة المسامية الدقيقة مع العديد من المجموعات الوظيفية السطحية بما في ذلك الوظائف الكربوكسيلية واللاكتونية.
- توضح PSD_s أن أسطح الكربون المنشط باستخدام H_3PO_4 عند $C^{\circ}500$ تكون في الغالب مسامية ويمكن أن تكون مواد ماصة ممتازة للجزيئات العضوية الكبيرة مثل صبغة MB.
- أظهر تحليل SEM أن سطح $AC-H_3PO_4-T$ يعرض تجاويف غير منتظمة ومسام موزعة جيداً مما يشير إلى عدم تجانس وجهها.
- كان النموذج الأكثر ملائمة لوصف حركية الامتزاز MB التي تشير إلى الطابع الكسري لهذا النوع من الامتزاز بسبب عدم تجانس السطح (الكيميائي : (وظيفة السطح) والمنطقي العلوي (توزيع المسام ونوعه)) والواجهة (توزيع MB الجزيئات في المحلول)

IV-11 نتائج المقالة 10:

كربون المنشط قشور البلوط الكستنائي: التحضير والتوصيف والتطبيق لإزالة من المحاليل المائية

المخفضة Cr(VI)

لتحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكربون النشط استخدمت عدة طرق وهي: pH_{pzc} ، FTIR، BET، Boehm، SEM

1. طريقة تحديد pH_{pzc} :

الرقم الهيدروجيني pH_p (نقطة الشحنة الصفرية) للكربون المنشط:

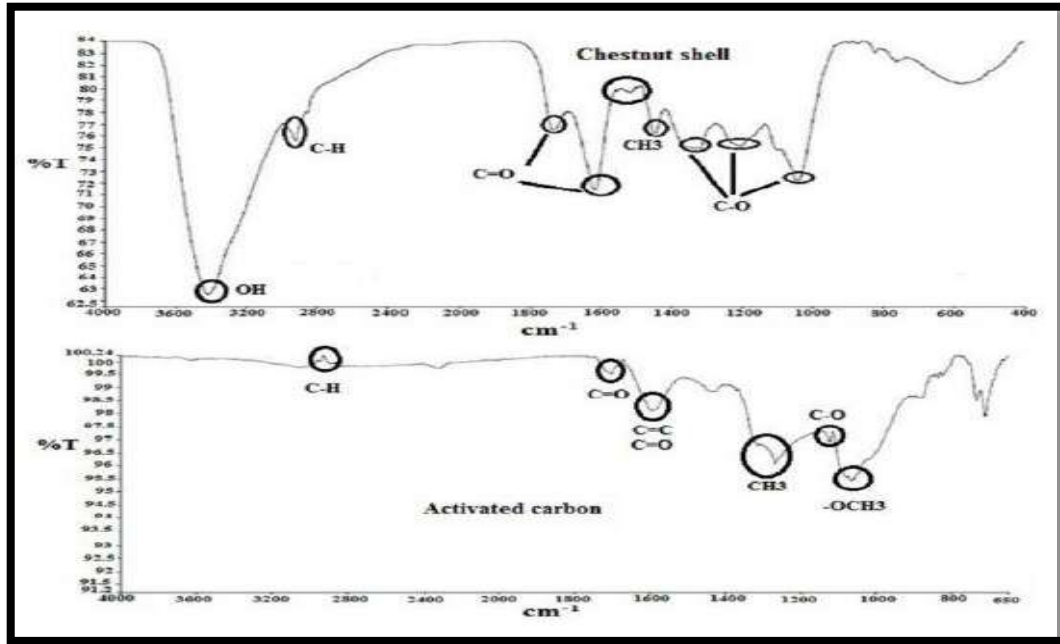
تم تحديده على النحو التالي:

تم سكب العينة المجففة (g0.1) في 30 قارورة مخروطية زجاجية Erlenmeyer (ml100) تحتوي على (ml50) من محلول كلوريد الصوديوم (N0.1) NaCl مع الرقم الهيدروجيني الأولي المحدد (12-1)pH.

تم تحريك القوارير Erlenmeyer عند 25°C لمدة يومين.

بعد ذلك تم إجراء الترشيح وتقييم الرقم الهيدروجيني للمحلول المرشح. يتم تعريف النقطة التي أن الرقم الهيدروجيني للمحلول المرشح يساوي الرقم الهيدروجيني الأولي لمحلول كلوريد الصوديوم على أنه pH_{pzc}.

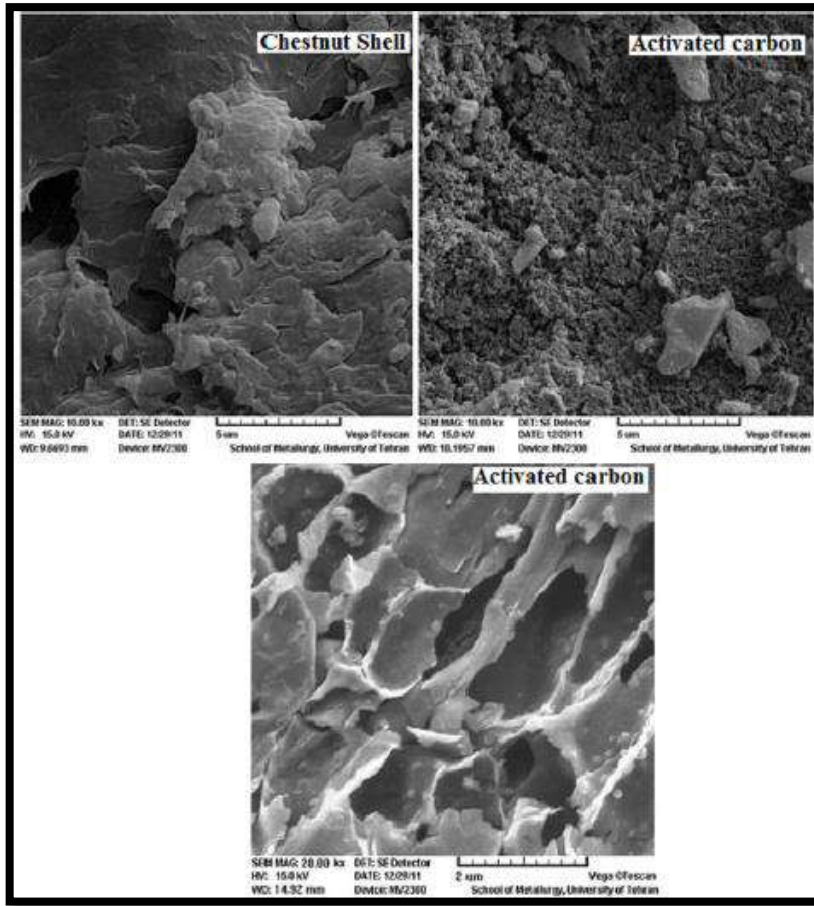
2. تحليل: FTIR



الشكل (IV - 18): أطياف FTIR للقشرة الكستناء والكربون المنشط المحضر.

3. طريقة SEM:

تحليل مورفولوجيا أو الشكل السطحي لبلوط الكستناء والكربون المنشط باستخدام الفحص المجهر الإلكتروني مع محلل التحليل الطيفي المشتت للطاقة، (Tescan SEM-EDS).



الشكل (IV-19): صور SEM لقشرة الكستناء والكربون المحضر.

الشكل (IV-19) يوضح الشكل المورفولوجي لسطح المواد الخام وسطح الكربون النشط المحضر ويشير إلى أن عملية التنشيط تؤدي إلى زيادة مسامية المواد. يتم التحقيق من هذه النتيجة من خلال نتائج BET تبلغ مساحة السطح BET لقشرة الكستناء 44.9 متراً مربعاً زادت إلى 989.4 متراً مربعاً عن طريق التنشيط وعملية الكربنة

الجدول (IV-17): الخواص الفيزيائية والكيميائية للكربون النشط المحضر وقشرة الكستناء.

الوحدات	قشرة الكستناء	الكربون المنشط	المعامل
m^2g^{-1}	44.90	989.4	مساحة سطح BET
cm^3g^{-1}	0.026	0.71	الحجم الكلي للمسام
(Å)	23.51	28.50	متوسط عرض المسام
cm^3g^{-1}	0.002	0.45	حجم المسامات الكبيرة
cm^3g^{-1}	0.025	0.25	حجم المسامات الصغيرة

(Å)	18.20	10.87	متوسط عرض المسام الصغيرة.
(Å)	34.60	24.88	متوسط عرض المسام الصغيرة جداً.
Mequiv.G ⁻¹	—	—	المجموعات الوظيفية الحمضية للسطح
	—	1.01	مجموعات الكربوكسيل
	—	0.39	مجموعات اللاكتونية.
	—	0.72	مجموعات الفينول.
	—	0.15	المجموعات الوظيفية الأساسية للسطح.
	—	35	الرقم الهيدروجيني pH _{pzc}

النتائج:

يتم تحديد عائد الإنتاج على أنه كتلة الكربون لكل وحدة كتلة الكتلة الحيوية الخام 54% لتحضير المادة المنشطة من قشرة بلوط الكستناء. يتم تقديم الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمواد الخام والكربون المنشط المحضر في الجدول (IV-17)

من خلال النتائج تبين أن الكربون المنتج له خاصية الحمضية، بالإضافة إلى تقدير مسامية الكربون على أساس متساوي درجة الحرارة حيث بلغت مساحة سطح الكربون المحضر 989.4 متراً مربعاً، عند (pH<3.5) تكون شحنة الكربون موجبة ويمكن أن يمتص أنواع الكروم (IV).

حركية الامتزاز:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

الجدول (IV - 18): يمثل معاملات حركية لامتصاص الكروم (Cr(VI)).

المعامل	النموذج الحركي
17.50	qe . exp (mg/g) الرتبة الأولى الزائفة
K ₁	
0.07	
q _{e. cal}	
2.20	
R ²	الرتبة الثانية الزائفة
0.82	
K ₂	
0.08	
q _{e.cal}	
17.69	نموذج موريس
R ²	
1.00	
K _{id}	
0.34	
θ	
15.14	
R ²	
0.80	

الجدول (IV-19): معاملات لانجمير وفرانديش ودور متساوي الحرارة.

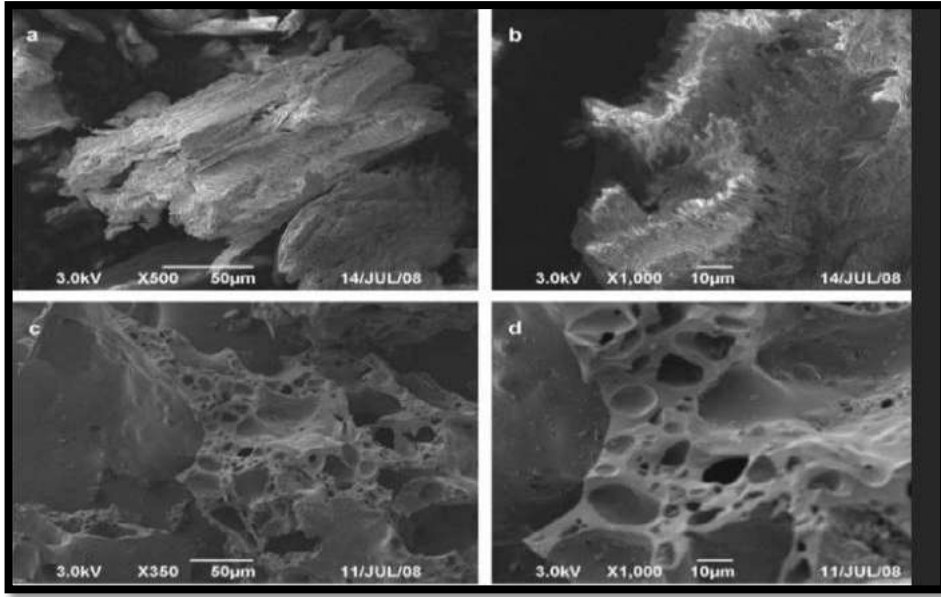
45C°	30C°	C°20	المعاملات	إيزوتارم
10.27	26.04	85.47	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	لانجمير
0.02	0.03	0.05	$k_L(L\ mg^{-1})$	
0.96	0.96	0.99	R^2	
0.23	0.86	3.09	K_f	فرانديش
0.97	1.00	1.13	n	
0.94	0.95	0.99	R^2	
7.07	7.45	9.12	$E\ (kJ\ mol^{-1})$	D-R
0.027	0.013	0.008	$Q_{max}(mol\ g^{-1})$	
0.95	0.96	0.95	R^2	

IV-12 نتائج المقالة 11 :

تحضير وتوصيف الكربون المنشط من ساق القطن بواسطة التنشيط الكيميائي بمساعدة الميكروويف

تم استخدام تحليل SEM لتقنية المجهر الإلكتروني لمسح الكربون المنشط (SEM) لمراقبة الشكل السطحي لساق القطن:

أظهر الشكل التالي صور SEM لساق القطن قبل الكربنة وبعدها في حالة التشغيل المثلى. يمكن أن نرى من الصور المجهرية أن السطح الخارجي للكربون المنشط مليء بالتجاويف مقارنة بقبل الكربنة كانت المسام بأحجام مختلفة وأشكال مختلفة.



الشكل (IV - 20): تحليل (SEM) قبل الكربنة (a_b) بعد الكربنة (c_d)

نتائج تحليل BET:

الجدول (IV - 20): يمثل الخصائص التركيبية

الخصائص النموذجية	النتائج
المساحة المحددة (cm^3/g)	0.63
حجم المسام الدقيقة (cm^3/g)	0.083
متوسط حجم المسام (nm)	3.20
اجمالي حجم المسام (m^2/g)	794.84

IV- 13 نتائج المقالة 12 :

تحضير وتوصيف الكربون المنشط لجذع الموز تنشيط كيميائي H_3PO_4 : نهج تصميم مركب مركزي قابل للتدوير

استخدمت عدة تقنيات مختلفة لفحص التوصيف السطحي والكتلي ل BTACG المحضر مثل تقنية التحليل الطيفي (نموذج FTIR ، Nicolet AVATAR)، التحليل الطيفي الإلكتروني (FESEM، 200، FEL Sirion) ، التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتت للطاقة (EDX، Shimadzu EDX-720)، مقياس قياس فرق الأشعة السينية للمسحوق (PXR، Bruker، D8 Advance Da Vinci)، مساحة سطح Brunauer Emmett and Teller (BET).

ولتحسين إنتاج الكربون المنشط لجذع الموز (BTAC) ، تم إجراء تحسين متغيرات التشغيل مقابل ثلاثة استجابات باستخدام تصميم المركب المركزي القابل للدوران (RCCD) وهي طريقة مناسبة لتلائم تصميم السطح التريبيي وتحسين المتغيرات المهمة والتي تم اختيارها للتحسين هي: وقت التنشيط (A) ودرجة حرارة التنشيط (B) وتركيز H_3PO_4 (C)، وتقييم نتيجة كل تجربة من خلال ثلاثة استجابات وهي: (1) مساحة السطح، (2) مساحة سطح صغيرة المسام، (3) مساحة سطح خارجية.

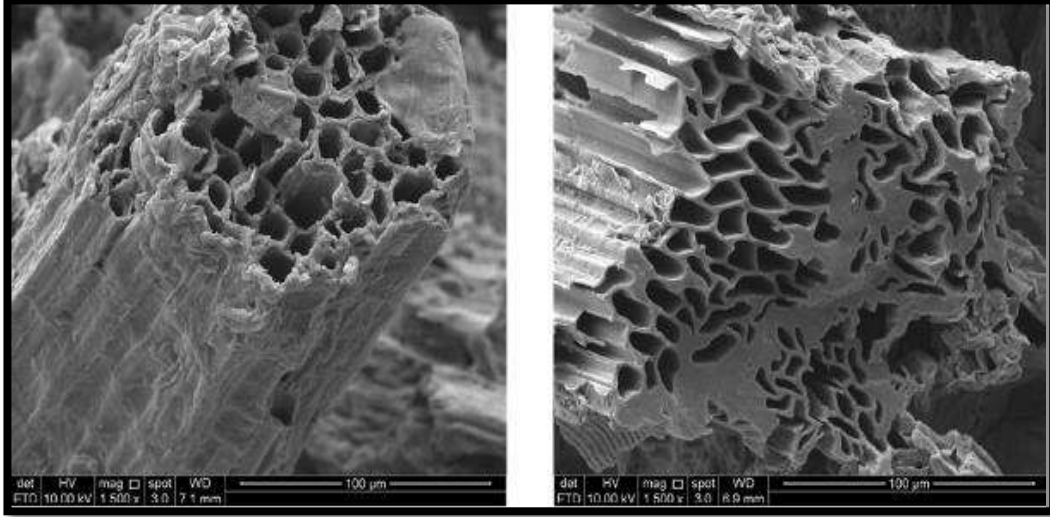
• تحليل نيتروجين الهيدروجين والكبريت (CHNS):

الجدول (IV - 21): تحليل التركيب الأولي ل BTAC من خلال تحليل CHNS.

O(%)	S(%)	N(%)	H(%)	C(%)	H_3PO_4 conc (mol/L)	درجة الحرارة (درجة مئوية)	الزمن (دقيقة)
42.95	0.005	0.59	2.01	59.65	4.25	650	85
44.01	0.00	1.02	2.73	59.74	4.25	650	134
54.95	0.00	0.59	2.41	48.05	1.50	450	50
31.55	0.00	0.87	3.85	73.17	4.25	933	85
41.56	0.00	0.96	2.53	61.93	6.60	583	50

- الفحص المجهر الإلكتروني لمسح الانبعاث الميداني (FESEM):

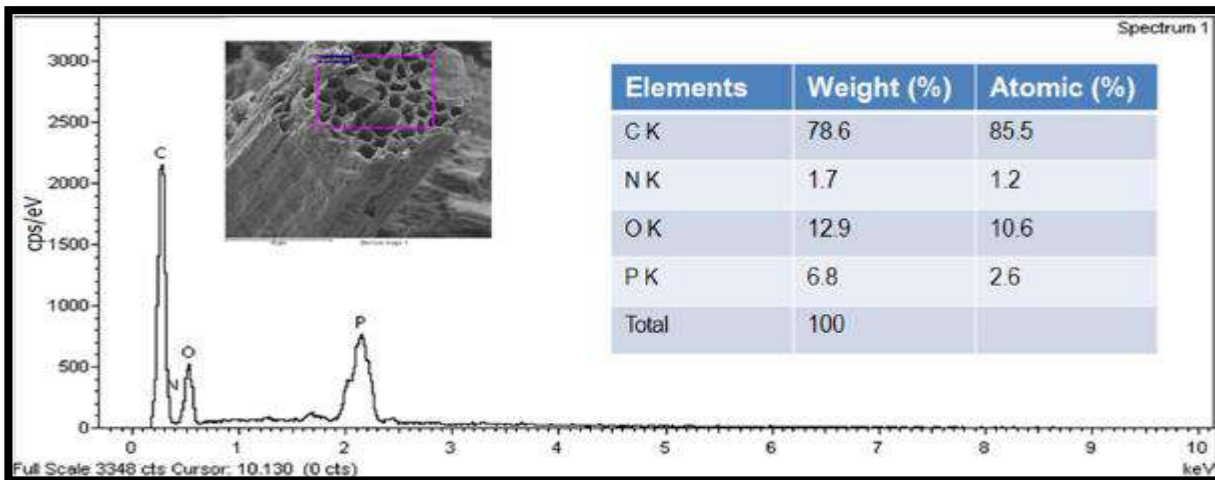
تم فحص الشكل المورفولوجي السطحي لـ BTAC صور FESEM عالية الجودة عند التكبير 1500x.



الشكل (IV - 21): المجهر الإلكتروني للانبعاثات الميدانية لـ (BTAC) من زوايا مختلفة.

- مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX):

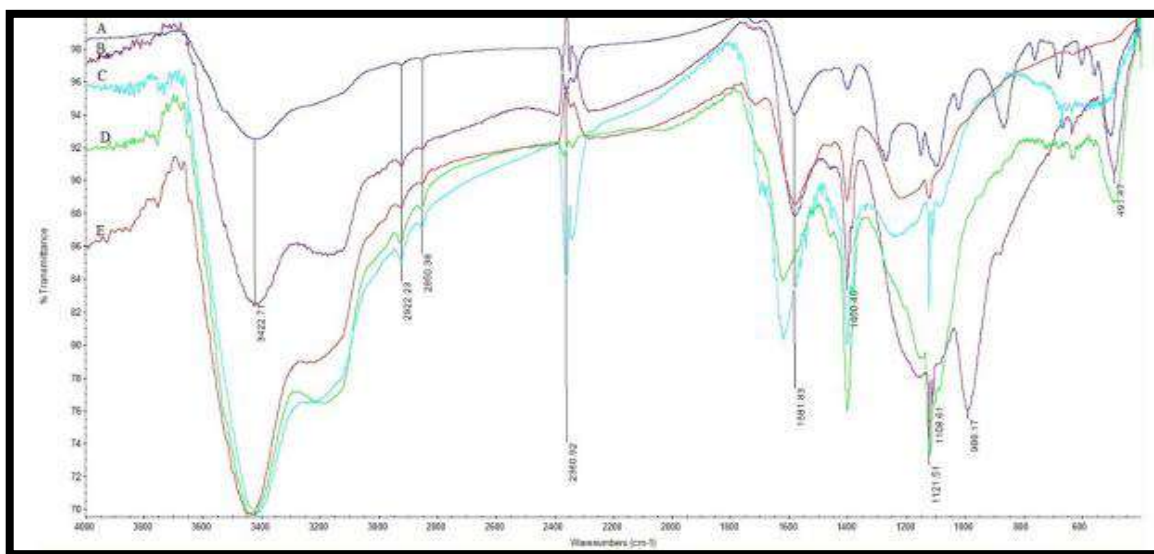
تمت عملية تحليل تركيبية عناصر السطح لـ (BTAC) بواسطة EDX. يتضح من مخطط بيانات تم العثور على نسبة المئوية لوزن الكربون على سطح (BTAC) أعلى مقارنة بتحليل CHNS، ونسبة الأكسجين في تحليل CHNS أعلى، ومع ذلك يجب أن تكون نسبة الأكسجين في العينات الفعلية أقل أثناء التنشيط وعند تحليل العينات في درجة حرارة عالية جداً أدت إلى خفض ذرة الأكسجين من سطح الكربون. لذلك فإن نتائج EDX لنسبة الأكسجين قريبة من القيمة الفعلية.



الشكل (IV - 22): ملف طاقة EDX للكربون المنشط من جذع الموز (BTAC).

• تحليل FTIR:

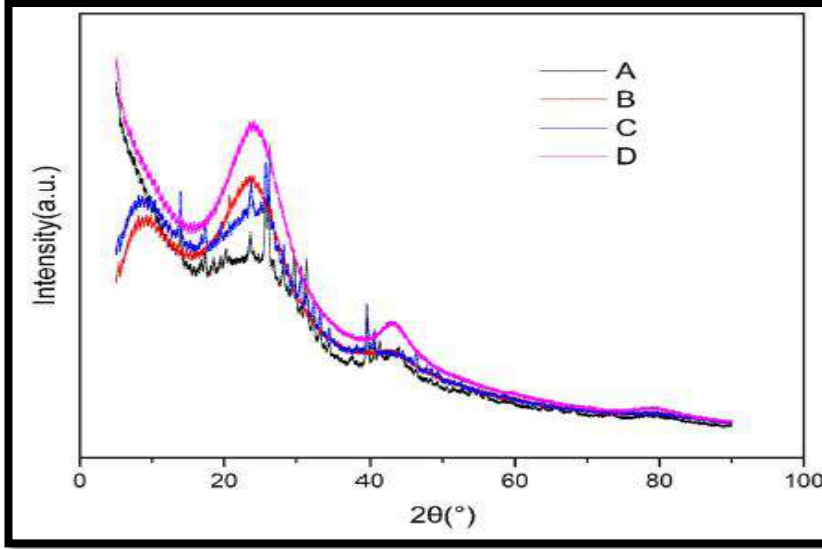
لتحديد المجموعات الوظيفية للكربون المنشط من جذع الموز تم اختيار خمس عينات لدراسة التغيير في المجموعات الوظيفية في ظل ظروف التنشيط المختلفة كما هو موضح في الشكل. في معظم العينات كان نطاق الذروة الواسع من 3500 cm^{-1} إلى 3200 cm^{-1} يرجع إلى OH^- و NH (أكد تحليل CNH و EDX وجود النيتروجين في BTAC). توجد قمم الذروة الضعيفة عند 2950 cm^{-1} ، و 2845 cm^{-1} ، و 1400 cm^{-1} ، و 762 cm^{-1} نتيجة مجموعات $(\text{CH}-)$ في المركبات الأليفاتية والعطرية، كذلك تم تحديد الفوسفات العضوي P=O (من خلال القمم عند 1288 cm^{-1} و 1268 cm^{-1}).



الشكل (IV - 23): أطياف FTIR للكربون المنشط من جذع الموز في ظروف مختلفة زمن التنشيط

- دراسة حيود المسحوق بالأشعة السينية :

يعرض الشكل دراسة حيود الأشعة السينية للمسحوق لـ BTAC المحضرة في ظل ظروف مختلفة , وعند التحضير لدرجات حرارة عالية للكربون المنشط .

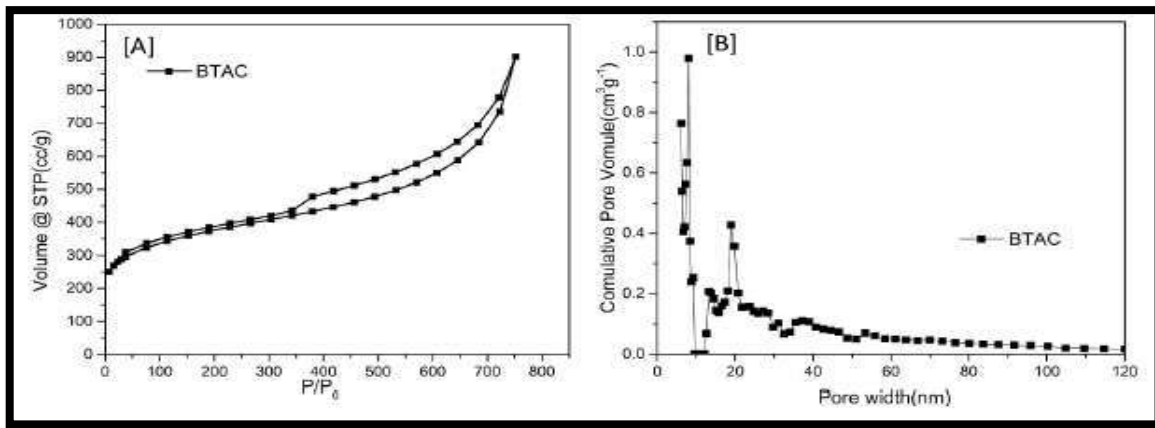


الشكل (IV - 24): يمثل دراسة حيود المسحوق بالأشعة السينية لـ BTAC المحضرة في ظروف مختلفة :

- (A) زمن التنشيط 85 دقيقة , درجة الحرارة 650 درجة مئوية , وتركيز H_3PO_4 (4.25 mol/L) .
- (B) زمن التنشيط 50دقيقة , درجة الحرارة 583 درجة مئوية , تركيز H_3PO_4 (6.60 mol/L).
- (C) زمن التنشيط 50 دقيقة , درجة الحرارة 450 درجة مئوية , تركيز H_3PO_4 (1.25 mol/L).
- (D) زمن التنشيط 50 دقيقة , درجة الحرارة 850 درجة مئوية , تركيز H_3PO_4 (7.00 mol/L).

- BET تحليل مساحة السطح لـ BTAC :

شكل المنحنى متساوي الحرارة مشابه للتباطؤ من النوع الثالث في تصنيفات IUPAC (الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية) لامتصاص النيتروجين -الامتصاص متساوي الحرارة من النوع الثالث , تم قياس مساحة سطح BET الخاصة لـ BTAC كانت مساهمة مساحة المسام الصغيرة في إجمالي مساحة BET 60.48% , وكان متوسط قطر المسام الدقيقة 18 نانومتر .



الشكل (IV- 25): (A) مخطط امتصاص النيتروجين، (B) مخطط توزيع حجم المسام من (BTAC).

الخلاصة

الخلاصة

الكربون المنشط مادة مسامية كانت موجودة في العديد من العصور المهمة من تاريخ البشرية لذلك من أجل تحقيق الاستخدام المستدام للكربون المنشط المحضر من النفايات الزراعية فإنه من خلال الإحصاءات المستندة إلى مراجعة الأوراق البحثية تم تحديد أن البحث في الكربون المنشط سيستمر في النمو على مر السنين سيكون البحث عن مصادر جديدة لإنتاج كربون منشط صديق للبيئة منخفض التكلفة بخصائص محددة مثل مساحة السطح العالية خاصة الامتزاز التي تعتبر العامل الأكثر أهمية للأداء المناسب للكربون المنشط، حيث أثبتت عملية الامتصاص الحيوي في السنوات الأخيرة أنها عملية بديلة واقتصادية وفعالة لمعالجة مياه الصرف الصحي الملوثة بالمعادن.

يهدف هذا العمل إلى دراسة إحصائية حول تثمين المخلفات الزراعية واستعمالها في إزالة المعادن الثقيلة وهذا من خلال الاستعانة بجملة من الدراسات السابقة المدروسة حول تنشيط الكيمياء للكربون المحضر من النفايات الزراعية حيث استخدمت عدة مواد خام لتحضير الكربون المنشط من بينها: قش القمح، نوى الزيتون، قشور الكستناء، نفايات جذع الموز، نوى التمر، لحم الزيتون،... إلخ ثم القيام بمقارنة حول طرق التنشيط بالعوامل المنشطة المتمثلة في الأحماض - القواعد - الأملاح.

ومن أهم عوامل التنشيط الكيميائي المستخدمة هي: $ZnCl_2 - KOH - H_3PO_4$ ولمعرفة أي من هذه العوامل هي الأمثل استوجب التطرق لمختلف طرق التحليل ومن بينها: BET، FTIR، معايرة Boehm، تحليل pHpzc، تحليل SEM، EDX.

ولقد بينت المقارنة بين الدراسات السابقة كفاءة الكربون المنشط المحضر من خلال المقالة 1 باستخدام مساحة السطح متعدد الاستجابة لتحسين عملية الامتصاص الحيوي باستخدام الكربون المنشط من نفايات نوى الزيتون لإزالة أيونات الحديد الثلاثي من المحاليل المائية فتبين انه مناسب للاستخدام فهو ماص حيوي فعال وغير مكلف.

حققت عملية الامتزاز المقترحة أقصى إزالة للحديد (III) بنسبة تفوق 99% لأغلب العينات. يشير الاتفاق بين النتائج التجريبية والمتوقعة إلى أن الكربون المنشط المشتق من نفايات نوى الزيتون يمكن استخدامه كمتص حيوي.

ومن خلال دراسة **المقالة 7** فتم اعتبار قش المحاصيل كهدف بحث رئيسي لإجراء البحث حول تحضير AC وتطبيقه لمعالجة مياه الصرف الصحي. سجل محتوى عنصر الكربون في القش حوالي 40٪، ومحتوى FC من القش أكثر من 14٪. تحتوي ACs المحضرة من قش القطن وقش القنب على مساحة سطح عالية على التوالي $1735.94 \text{ m}^2/\text{g}$ و $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ ، مقارنة بالكربون المحضر من لحم ثمار الزيتون المنشط بالملح ZnCl_2 فقد أعطى مساحة سطح $(2021 \text{ m}^2/\text{g})$ ، أما الكربون المنشط المحضر من نفايات جذع الموز المنشط بالحمض H_3PO_4 قدم مساحة سطح $(1295 \text{ m}^2/\text{g})$.

إن كفاءة إزالة المعادن الثقيلة (Cu) و (Cr (VI) و Fe (II) لا تقل عن 90٪ من الواضح أن الفوائد الاقتصادية والبيئية لتحضير كربون نشط من القش أفضل من الكربونات النشطة الأخرى.

مما يثبت أن الكربون المنشط بالقاعدة يملك مساحة امتزاز كبيرة يمكنه استخدامه كمادة مازة اتجاه المعادن الثقيلة إن إنتاج الكربون المنشط من النفايات الزراعية سيكون بديلاً لتقليل المشاكل البيئية المتعلقة بالتخلص من النفايات الصناعية الزراعية وانبعاث المواد الخطرة على البيئة.

أخيراً، حتى عندما يكون استخدام الكربون المنشط، المنتج من النفايات الزراعية، موجوداً على مدار تاريخ البشرية، فإن بعض التطبيقات تكون جديدة عملياً لذلك، لا ينبغي أن يكون اكتشاف تطبيقات جديدة لهذه المواد الكربونية أمراً غريباً في المستقبل القريب.

الملاحق

المقالات العلمية المدروسة:

Journal of Cleaner Production 294 (2021) 126332



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Cleaner Production

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jclepro

Effective use of activated carbon from olive stone waste in the biosorption removal of Fe(III) ions from aqueous solutions

Marina Corral-Bobadilla ^{a,*}, Rubén Lostado-Lorza ^a, Fátima Somovilla-Gómez ^a, Rubén Escribano-García ^b^a Department of Mechanical Engineering, University of La Rioja, Logroño, 26004, La Rioja, Spain^b LORTEK Technological Center, Basque Research and Technology Alliance (BRTA), Ordizia, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 December 2020

Received in revised form

2 February 2021

Accepted 6 February 2021

Available online 10 February 2021

Handling editor: Dr Sandra Caeiro

Keywords:

Heavy metals

Fe(III) ions

Olive stone waste

Bio-waste

Biosorption

Optimization

ABSTRACT

The pollution of industrial wastewater by heavy metals introduces a large number of iron ions, which constitute a hazard to human life even at trace concentrations. Most processes for the treatment of wastewater with Fe(III) ions and others heavy metals today are based on chemical physical methods. They have the disadvantage of generating a secondary sludge, which always requires additional treatment. This makes the heavy metal removal process more expensive. In contrast, the biosorption process has proven in recent years to be an alternative, economical and efficient process for the treatment of wastewater that is contaminated by metals. This paper proposes the use of Multi-Response Surface with desirability functions (MRS) to optimize the process of biosorption using activated carbon from olive stone waste to remove Fe(III) ions from aqueous solutions. The study has been validated on a laboratory scale, is not technically demanding, is environmentally friendly and involves a cost that will be acceptable to the industrial wastewater for economic reasons. Several parameters or inputs of the biosorption process were considered. They included the initial iron concentration, biosorbent dosage, process temperature, agitation time and mixing speed. However, the concentration of Fe(III) ions that are present in the treated wastewater is the variable to optimize in three optimization scenarios when the minimum, mean and maximum values of initial iron concentration appear in their study range (lower, intermediate and higher value). These scenarios were based on a desire to obtain the maximum elimination of Fe(III) for any value of parameters or inputs of the biosorption process, maximum elimination of Fe(III) when the energy consumption of the adsorption process was minimized, and maximum elimination of Fe(III) when the biosorbent dosage was minimized. The proposed adsorption process achieved a maximum Fe(III) elimination of 99.51%, 99.24% and 99.49% for the first, second and third optimization scenarios respectively when, in all cases, the initial iron concentration was 55 mg/L. Agreement between the experimental and predicted results indicates that activated carbon that is derived from olive stone waste can be used as a biosorbent.

© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Heavy metals are the pollutants in industrial wastewater that produce the greatest impact on the environment (Valentín-Reyes et al., 2019). The toxicity of heavy metals depends on their mobility in the environment. This, in turn, depends on their chemical species, persistence and tendency to accumulate or bioaccumulate (Caviedes Rubio et al., 2015). The absence of natural

pathways that eliminate these pollutants causes them to accumulate and spread throughout the natural environment, and finally enter the food chain (Fawzy and Gormaa, 2020). Heavy metals are very toxic if ingested or enter the body in other ways. High concentrations of them can result in a weakening of the immune system or cause kidney and liver damage, cancer, neurological disorders, hypertension, ulcers, respiratory problems, alteration of the genetic material and, in extreme cases, death (Tejada-Tovar et al., 2015). Consequently, heavy metals have become subject to the environmental regulations that have become increasingly strict. Today, most processes for the treatment of wastewater that contains heavy metals are based on physical-chemical methods.

* Corresponding author.;

E-mail address: marina.corral@unirioja.es (M. Corral-Bobadilla).



Full Length Article

Characteristics and comparison of activated carbons prepared from oleaster (*Elaeagnus angustifolia* L.) fruit using KOH and ZnCl₂

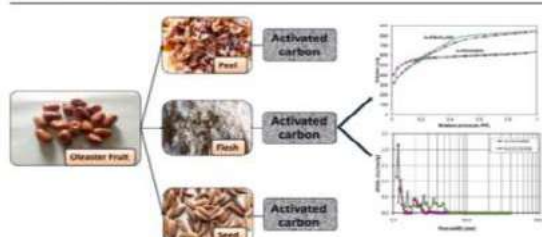


Emine Yagmur^a, Yavuz Gokce^a, Suheyla Tekin^a, N. Isik Semerci^b, Zeki Aktas^{a,*}

^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ankara University, Tandogan 06100, Turkey

^b Department of Energy Engineering, Faculty of Engineering, Ankara University, Golbasi 06830, Turkey

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
 Characterisation
 Activated carbon
 Chemical activation
 Oleaster fruit

ABSTRACT

Precursor type and activation agent are the main factors that influence the production of activated carbon (AC) with desirable properties. Biomass based materials are generally used to prepare AC using appropriate activating agents. The oleaster fruit and fruit fractions (peel, flesh and seed) were used as precursors for the preparation of ACs using ZnCl₂ and KOH as activation agents. The ACs were characterised using different methods (including pore size, BET, FTIR, Raman, XPS). The BET surface areas of the ACs produced from the flesh fraction using ZnCl₂ and KOH were 2021 and 1816 m²/g, respectively. The micropore volumes (and fractions) of the same samples were 0.735 (75.15%) and 0.393 (30.39%) cc/g. The effects of ZnCl₂ and KOH were substantially different with respect to the properties of the ACs. To prove the effects of the reagent type on the properties on the ACs, the two produced from the flesh fraction with KOH and ZnCl₂ were compared. FTIR and Raman analyses show that the aromatic structure deteriorated in the sample produced in the presence of KOH compared to ZnCl₂.

1. Introduction

It is crucial to clarify the relationship between the raw material structure and the nature of the activated carbon produced in order to overcome the problems in practice. Therefore, many studies have been performed to explain this relationship scientifically. However, a general conclusion has not been achieved in these studies. Properties of the

activated carbon strongly depend on process parameters, including the type of activating agent and precursor, the method (chemical, physical), temperature, impregnation ratio [1–3]. As reported in existing literature, biomasses are widely used to prepare activated carbons [4–6].

Although almost all biomasses are used to produce activated carbon; coconut shell [7,8], sugar cane bagasse [9,10], waste tea [11–13], saw dust [14], cotton stalk [15–17], corncob [18,19] are widely used as

* Corresponding author.

E-mail address: zaktas@eng.ankara.edu.tr (Z. Aktas).

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117232>

Received 23 September 2019; Received in revised form 12 December 2019; Accepted 27 January 2020

Available online 07 February 2020

0016-2361/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods

Alexandro M.M. Vargas^a, André L. Cazetta^a, Clarice A. Garcia^b, Juliana C.G. Moraes^a, Eurica M. Nogami^a, Ervim Lenzi^a, Willian F. Costa^a, Vitor C. Almeida^{a,*}

^a Department of Chemistry, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, CEP 87020-900 – Maringá, Paraná, Brazil

^b Department of Chemical Engineering, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, CEP 87020-900 – Maringá, Paraná, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 September 2009

Received in revised form

9 August 2010

Accepted 5 September 2010

Available online 24 September 2010

Keywords:

Activated carbon

Flamboyant pods

Microporosity

Chemical activation

NaOH

ABSTRACT

Activated carbons were prepared from flamboyant pods by NaOH activation at three different NaOH:char ratios: 1:1 (AC-1), 2:1 (AC-2), and 3:1 (AC-3). The properties of these carbons, including BET surface area, pore volume, pore size distribution, and pore diameter, were characterized from N₂ adsorption isotherms. The activated carbons obtained were essentially microporous and had BET surface area ranging from 303 to 2463 m² g⁻¹. ¹³C (CP/MAS and MAS) solid-state NMR shows that the lignocellulosic structures were completely transformed into a polycyclic material after activation process, thermogravimetry shows a high thermal resistance, Boehm titration and Fourier-transform infrared spectroscopy allowed characterizing the presence of functional groups on the surface of activated carbons. Scanning electron microscopy images showed a high pore development. The experimental results indicated the potential use of flamboyant pods as a precursor material in the preparation of activated carbon.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Treatment methods and processes as coagulation, flocculation, biodegradation, membrane separations, ion-exchange, oxidation, advanced oxidation process, and adsorption are used to remove various types of pollutants. These methods have some disadvantages, such as high sludge production (coagulation and flocculation), slow process, limited capacity (membrane separation), high-energy consumption, by-product formation (oxidation), and may require optimal favorable environment (biodegradation) (Crini, 2006). Adsorption, mainly using activated carbons (ACs), is a simple and economically viable method of pollutants removal. Some of its advantages over other conventional treatments include, the need for a smaller land area (from half to a quarter of that required for a biological system), lower sensitivity to diurnal variation, and better design or operational flexibility (Amin, 2008).

The preparation of ACs consists of two main steps: carbonization of a carbonaceous raw material and char activation (Ioannidou and Zabaniotou, 2006). Activation can be done using gases such as carbon dioxide, steam, and others (physical activation) or dehydrating agents and oxidants, such as H₃PO₄, H₂SO₄, HNO₃, NaOH,

KOH, and ZnCl₂ (chemical activation). Chemical activation is largely employed in the preparation of ACs. Among its advantages over physical activation processes are: (i) lower activation temperatures, between 600 and 800 °C, as compared to the activation temperature between 700 and 1100 °C used in physical activation (El-Hendawy et al., 2008), (ii) shorter activation times (Nowicki et al., 2008), (iii) single activation step (carbonization-activation simultaneously), (iv) higher yields, and (v) better surface area. Basta et al. (2009) have reported that two-step KOH activation was more efficient in producing ACs than one-step KOH activation, as it gave better carbon yields. In this process, KOH reacts with char, not with biomass, producing carbons with high surface areas. In contrast, some disadvantages are: (i) need for intense washing to remove process-generated impurities (Na₂CO₃ and others), and (ii) general process corrosiveness (Lozano-Castelló et al., 2007).

The most studied chemical activation parameters are time, temperature, and impregnation ratio (activating agent/precursor). The activation time has little influence on the process (1 and 2 h are common in most works). In contrast, activation temperature and impregnation ratio are very important. Generally, the increase in activation temperature leads to an increase in surface area and a decrease in yield. The impregnation ratio shows a similar behavior; however, the yield decrease is less pronounced and larger surface areas are obtained. ACs with high surface area and

* Corresponding author. Tel.: +55 44 3261 3678; fax: + 55 3261 4334.
E-mail address: vcalmeida@uem.br (V.C. Almeida).



Contents lists available at ScienceDirect

Bioresource Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/biortech

Study on the adsorption performance and competitive mechanism for heavy metal contaminants removal using novel multi-pore activated carbons derived from recyclable long-root *Eichhornia crassipes*

Fangjun Cao^{a,b,c,1}, Cheng Lian^{d,1}, Jianguo Yu^{b,c}, Hongjun Yang^e, Sen Lin^{a,c,f,*}^a National Engineering Research Center for Integrated Utilization of Salt Lake Resources, East China University of Science and Technology, Shanghai, China^b College of Animal Science and Technology, Northwest A&F University, Shaanxi, China^c State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Process, East China University of Science and Technology, Shanghai, China^d School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, China^e Yunnan Research Institute of Ecological Agriculture, Yunnan, China^f Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai, China

ARTICLE INFO

Keywords:

Long-root *Eichhornia crassipes*
 Activated carbon
 Gradient heating
 Heavy metal contaminants
 Competitive adsorption

ABSTRACT

Long-root *Eichhornia crassipes* has shown great remediation capacity for eutrophication while the dispose of massive plants reaped is a pressing challenge for its large-scale application. In this study the waste plants were reclaimed and employed to prepare multi-pore activated carbons (MPAC) with high specific surface area through a simple gradient heating method. Owing to the large specific surface area and abundant multiple functional groups, the MPAC exhibited great adsorption performances for heavy metals with great adsorption capacities and rapid rate. Careful adsorption investigation indicated that the adsorption was mainly controlled by a charge transfer complex pattern. In addition, the adsorption impetuses were heterozygous involving electrostatic interaction, electron sharing or electronic-donor-acceptor interaction, etc. Moreover, the competitive adsorption reflected adsorption preference existed in the heavy metal removal using the MPAC as adsorbents due to the imparities in the adsorption affinity, thus resulting in the differences of the adsorption tolerance to exogenous influence.

1. Introduction

Since modern times, heavy metal pollution has become an increasingly serious environmental problem due to the threat of living species and ecological security with the continuous growth of population and the rapid development of the global industry (Hu et al., 2016; Khallaf et al., 2018). It has been reported by the World Health Organization (WTO) that heavy metal contaminants have triggered a series of diseases to human being, such as arthritis, hypertension, attention deficit hyperactivity disorder (ADHD), renal failure, cirrhosis, etc. More seriously, most heavy metals are teratogenic, mutagenic and carcinogenic as the contents exceed the tolerance standards, thus leading to accumulative and nonbiodegradable in human bodies (Broos et al., 2005; Shahid et al., 2017; Yadav, 2010). According to statistics, an average of millions tons of heavy metals are discharged into our

aqueous environment every year due to human activities, such as metal smelting, mining, pesticide and fertilizer abuse, sewage irrigation, etc (Hu et al., 2016; Zhang et al., 2012). Hence, in view of the hypertoxicity and emissions of heavy metals, great efforts have been made to seek efficient heavy metal removal technologies. Among of them, adsorption has been regarded as one of the most promising treatments in consideration of its easy operation, low energy consumption and environmental friendliness (Soylak and Murat, 2014; Tuzen and Soylok, 2009). In adsorption processes, the physicochemical properties of adsorbents play an important role in their treatment efficiencies. Up to date, a variety of materials have been researched as heavy metal adsorbents including active metals and their oxides or hydroxides, metal alloys, rare-earth materials, pure substances with numerous functional groups, minerals, biodegradable waste, activated carbons, etc (Areco et al., 2012; Chao et al., 2010; Yao and Chen, 2012). It has been recognized by

* Corresponding author at: National Engineering Research Center for Integrated Utilization of Salt Lake Resources, East China University of Science and Technology, Shanghai, China.

E-mail address: linsen@ecust.edu.cn (S. Lin).

¹ Fangjun Cao and Cheng Lian contributed equally.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.007>

Received 21 November 2018; Received in revised form 31 December 2018; Accepted 3 January 2019

Available online 04 January 2019

0960-8524/© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Bioresource Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/biortech

Preparation, characterization and Cr(VI) adsorption evaluation of NaOH-activated carbon produced from Date Press Cake; an agro-industrial waste



Samira Norouzi^a, Mohsen Heidari^{a,*}, Vali Alipour^a, Omid Rahmanian^a, Mehdi Fazlzadeh^{b,c}, Fazel Mohammadi-moghadam^d, Heshmatollah Nourmoradi^{e,f}, Babak Goudarzi^a, Kavoo Dindarloo^a

^a Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Hormazgan University of Medical Sciences, Bandar Abbas, Iran

^b Social Determinants of Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Ardebil University of Medical Sciences, Ardebil, Iran

^c Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

^d Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Shahrokor University of Medical Sciences, Shahrokor, Iran

^e Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran

^f Biotechnology and Medical Plants Research Center, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran

ARTICLE INFO

Keywords:

Adsorption
Activated carbon
Date Press Cake
Chromium

ABSTRACT

Date Press Cake (DPC) is an inevitable by-product of date processing industries and may pose environmental problems if not managed properly. In this study, DPC was converted into activated carbon using solid NaOH under various activation conditions. The prepared activated carbon showed high specific surface area ($2025.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and microporous texture (86.01%). It was successfully applied for the adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions with maximum monolayer adsorption capacities as high as 282.8 mg g^{-1} (pH = 2) and 198.0 mg g^{-1} (pH = 5). The kinetic and isotherm experimental data of Cr(VI) adsorption onto the activated carbon were best described by Elovich and Redlich-Peterson models, respectively. It was found that the Cr(VI) adsorption onto the DPC-derived activated carbon was predominantly a chemisorption process with limited desorption rates (below 50%). Overall, Date Press Cake could be considered as an abundant and renewable agro-industrial precursor for the production of high quality activated carbon.

1. Introduction

Chromium is a top-priority heavy metal and its occurrence in water bodies is a paradigm of industrial pollution (Fazlzadeh et al., 2017). Chromium is introduced into the aquatic environments from a variety of industrial processes such as petroleum refining, metallurgy, tanning, electroplating, battery, textile and dye manufacturing (Yang et al., 2015). This compound exists in aquatic ecosystems as hexavalent, Cr(VI), and trivalent, Cr(III), forms. Cr(III) is basically immobile in aqueous environment due to its very low water solubility, especially at neutral and basic conditions. In the other hand, Cr(VI) is highly water soluble, $\sim 10^5 \text{ mg L}^{-1}$, and can be transported great distances before being reduced to Cr(III) (Pawlisz et al., 1997). Cr(III) is a human micronutrient, while Cr(VI) is toxic and can cause severe diseases such as kidney circulation, dermatitis and lung cancer (Owlad et al., 2009). Therefore, removing this pollutant from aquatic environments is essential for the protection of environment and public health.

The commonly used methods for the removal of Cr(VI) from

aqueous environments are reduction, membrane filtration, precipitation, and ion exchange (Pehlivan et al., 2008; Fazlzadeh et al., 2017). These methods have many disadvantages including high energy consumption, large quantities of input chemicals, high capital and operational cost, production of large amounts of sludge and possible generation of secondary pollution (Owlad et al., 2009; Gupta et al., 2011; Al-Othman et al., 2012). In the other hand, adsorption process has gained increasing attention due to its simplicity of design and operation, high efficiency, low treatment cost and possible recovery of the pollutant (Wang et al., 2010; Gupta and Saleh, 2013; Kumar and Jena, 2017b). For these reasons, more focus has been directed toward the research on the development and optimization of novel and effective adsorbents in recent years. In this regard, various natural and synthetic materials, whether organic or inorganic, have been applied for Cr(VI) adsorption from aqueous solutions.

Activated carbon is a well-known adsorbent due to its extended surface area, high adsorption capacity, fast kinetics and relatively easy regeneration (Sathishkumar et al., 2012). However, large-scale usage of

* Corresponding author.

E-mail address: Moheidari84@gmail.com (M. Heidari).

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.106>

Received 10 January 2018; Received in revised form 19 February 2018; Accepted 22 February 2018

Available online 23 February 2018

0960-8524/© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Renewable and Sustainable Energy Reviews

journal homepage: www.elsevier.com/locate/rser

Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications



P. González-García

CONACYT-Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial, 76130 Querétaro, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Activated carbon
Biomass precursors
Characterization techniques
Applications

ABSTRACT

Activated carbon is a porous material that has been in many important ages of the human history. Lignocellulosic precursors and biomass sources have become important materials to produce it because their use produces many benefits, mainly environmental. Nowadays, it is possible to find numerous research papers devoted to the synthesis characterization and applications of novel precursors to produce activated carbon. Hence, special attention must be given to the relationship among the selected precursor characteristics, the final microstructure and properties of carbon. The present work provides a summary of research works outlining the use of lignocellulosic-based precursors to obtain activated carbons. A brief description of the characterization techniques for both, the precursors and activated carbons, comprising: physicochemical, micro/nanostructural, surface chemistry, textural and adsorption capacity features is presented. Finally, the application of these materials in adsorption of heavy metals, dyes, volatile organic compounds, gas storage and electrochemical capacitors is also included.

1. Introduction

Presence of activated carbon into the human history extends so far back in time that its origin is impossible to be accurately determined. Prior to the use of what today is called activated carbon (which has a highly developed porous structure), either wood char, or coal char or simply a partially devolatilized carbonaceous material, was employed as an adsorbent. The first recorded case dates back to 3750 BCE, when both the Egyptians and Sumerians used wood char for the reduction of copper, zinc and tin ores in the manufacturing of bronze, and also as a smokeless fuel [1]. The first proof of the medicinal use of carbon was found in Thebes (Greece), in a papyrus document from 1550 BCE. Later on, Hippocrates (around 400 BCE), recommended that water should be filtered with wood char prior to consumption to eliminate bad taste and odor and to prevent several diseases, including epilepsy, chlorosis and anthrax [2].

The first reported application of activated carbons, as a gas phase

adsorbent, took place until 1793, when Dr. D.M. Kehl applied wood char in order to mitigate the odors emanating from gangrene. The first application of activated carbon in the industrial sector was in England in 1794, when it was used as a decolorizing agent in the sugar production industry. The first large scale gas-phase application of activated carbon took place in the mid-19th century. In 1854, the Mayor of London ordered the installation of wood char filters in all the sewer ventilation systems to remove nasty odors. In 1872, gas masks with carbon filters were used in chemical industries to prevent inhalation of mercury vapors [2].

The rapid development of modern society over the 20th century promoted a fast growing production and utilization of activated carbon, especially in the second half of the last century due to the stricter environmental regulations regarding water resources, clean gas application, air quality control, energy storage/conversion and economic recovery of valued chemicals. In addition, the search of an alternative use for several agro industrial waste, besides the replacement of

Abbreviations: (2D)-NLDFT, two dimensional non-local density functional theory; ASTM, American Society for Testing of Materials; BC, before Christ; BET, Brunauer, Emmett and Teller; BJH, Barrett–Joyner–Halenda; BWF, Breit–Wigner–Fano; DFT, density functional theory; DOE, Department of Energy; DTA, differential thermal analysis; EDLC, electrochemical double layer capacitors; EDS, energy dispersive spectroscopy; EELS, electron energy–loss spectroscopy; F–R, Ferrari and Robertson equation; HRTEM, high resolution transmission electron microscopy; IR, infrared spectroscopy; IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry; MBI, methylene blue index; MOF, metal-organic framework; NLDFT, non-local density functional theory; NREL, National Renewable Energy Laboratory; PSD, pore size distribution; PZC, point of zero charge; SAED, select area electron diffraction; SANS, small angle neutron scattering; SAXS, small angle X-ray scattering; S_{BET} , surface area calculated according to BET method; S_e , external or non-microporous surface; SEM, scanning electron microscopy; S_{tot} , total surface area; STP, standard temperature and pressure; TAPPI, Technical Association of the Pulp and Paper Industry; TEM, transmission electron microscopy; TGA, thermogravimetric analysis; T–K, Tuinstra–Koenig model; V_{mi} , micropore volume; VOCs, volatile organic compounds; XPS, X-ray photoelectron spectroscopy; XRD, X-ray diffraction.

E-mail address: pedro.gonzalez@cidеси.edu.mx.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>

Available online 09 August 2017
1364-0321 / © 2017 Published by Elsevier Ltd.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Cleaner Production

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jclepro

Review

Preparation of straw activated carbon and its application in wastewater treatment: A review

Hanxi Wang^a, Jianling Xu^{a,*}, Xuejun Liu^b, Lianxi Sheng^a^a State Environmental Protection Key Laboratory of Wetland Ecology and Vegetation Restoration / School of Environment, Northeast Normal University, Jinyue Street 2555, Changchun, 130117, China^b Jilin Province Academy of Education and Science, Changchun, 130022, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 May 2020
 Received in revised form
 24 August 2020
 Accepted 11 October 2020
 Available online 14 October 2020

Handling Editor: Prof. Jiri Jaromir Klemes

Keywords:

Regeneration
 Specific surface area (SSA)
 Adsorption
 Activator
 Wastewater

ABSTRACT

Plant straw resources are rich, and the annual yield of crop straw is large. To reduce environmental pollution caused by the burning of plant straw and realize maximum resource utilization of straw, the published literature data are analyzed in depth. It was found that the carbon element content in the straw was about 40% and the ash content was low. The straw activated carbon can meet the adsorption standard requirements of wooden activated carbon, which was a good material for the sustainable utilization of activated carbon. The activated carbons prepared from cotton straw and hemp straw have large specific surface area, and the total pore volumes of activated carbon from sunflower straw and hemp straw are obviously higher than that of other straw activated carbon. In order to improve the quality of activated carbon, the effects of various activators are better than that of single activator in the preparation of straw activated carbon. The study found that when the ratio of the initial concentration of pollutants to the adsorbent concentration is 30, the removal efficiencies of heavy metals (Cu(II), Cr(VI) and Fe(III)) aren't less than 90%. This review will be of great significance to optimize the preparation conditions of straw activated carbon, improve the quality of straw activated carbon and expand the application range of straw activated carbon.

© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Contents

1. Introduction	2
2. Methods	3
3. Characteristics of raw materials and AC preparation	3
3.1. Characteristics of straw materials	3
3.2. Preparation method of AC	4
4. Characterization of straw AC	6
4.1. Characterization methods	6
4.2. SSA and pore structure	6
4.3. Adsorption characteristics	8
5. Activation treatment of straw AC	8
5.1. Types of activators	9
5.2. Activation mechanism	9
6. Application of AC in wastewater treatment	10
7. Sustainable utilization of straw AC	13
7.1. Straw yield	13

* Corresponding author. State Environmental Protection Key Laboratory of Wetland Ecology and Vegetation Restoration/ School of Environment, Northeast Normal University, Jinyue Street 2555, Changchun, 130017, China.

E-mail addresses: wanghanxizs1982@126.com (H. Wang), xujl449@nenu.edu.cn (J. Xu), 18686611885@163.com (X. Liu), shenglx@nenu.edu.cn (L. Sheng).

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124671>

0959-6526/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Water Process Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jwpe

Preparation of activated carbon using fruit, paper and clothing wastes for wastewater treatment

Rakib Mustafa, Eylem Asmatulu^{*}

Department of Mechanical Engineering, Wichita State University, Wichita, KS 67260, United States

ARTICLE INFO

Keywords:

Waste materials
Briquetting
Carbonization
Activation
Wastewater treatment

ABSTRACT

The scarcity of clean drinking water is one of the biggest issues in the world and will be the most studied subject along with food and energy in the near future. Some freshwater sources are contaminated with sulfur, nitrogen, phosphorous, and other organic and inorganic contaminants. Desalination is a solution to this water problem, but it is costly and time-consuming. Thus, there is a growing need for developing an inexpensive water treatment process for various contaminated freshwater sources. The objective of this study was to develop an inexpensive and sustainable processes for cleaning lake water and other drinking water sources using waste materials. Here, old clothes, wastepaper, and fruit waste, such as date and olive seeds, were pelletized, carbonized, and activated to produce activated carbons. Chemical activation was performed using zinc chloride ($ZnCl_2$) and calcium chloride ($CaCl_2$). Additionally, Brunauer-Emmett-Teller (BET) and scanning electron microscopy (SEM) tests were performed to determine the surface area, morphology, and porosity of the produced activated carbon. From BET surface area analysis, it can be seen that activated carbon produced from wastepaper and cotton with $ZnCl_2$ activation provided better values (1496.97 m^2/g and 1293.02 m^2/g). According to the pore volume analysis, activated carbon produced from cotton with $ZnCl_2$ activation provided higher values (0.68654 cm^3/g). This system is a promising approach for wastewater treatment and future commercialization.

1. Introduction

1.1. General background

The demand for clean drinking water has been escalating for the past few decades all over the world, whether it is an overpopulated city or a rural area with limited resources. According to the World Wildlife Organization, around 1.1 billion people worldwide do not have access to water [1,2]. In addition, the other half of the population has access but lacks the quality resource. Air, water, or soil pollution that is connected to water resources can be a major cause of lack of pure or usable water. The industrial revolution along with improper waste disposal have contaminated natural resources, thereby resulting in poor water quality. Many aquatic species have become endangered as the result of water degradation [2].

Water scarcity and quality treatments have been the research areas most in demand. The lack of safe drinking water will be one of the world's leading problem in future decades. The lack of quality water is not only due to climate change or a regional variance but is also the result of physical shortage and economic issues. Economic issues are most common in African countries. The amount of money being

invested in water resources and the relevant human capacity in a certain region are not quite enough to meet water demands in the area. Also, individuals do not have the money to create an acceptable water source on their own [3]. In 2006, the United Nations Economic Commission for Africa estimated that 300 million out of 800 million people on the African continent live in a water-scarce environment. The Middle East has been suffering from the spilling or leaking of oil from factories and boats into water. Tons of sea creatures have died in polluted water. Therefore, the purification of water is a major issue in the world today. However, there are few water purifying processes that are actually effective. Desalination, sedimentation, filtration, coagulation-flocculation, chlorination, and aeration are a few. Among these, desalination is the most effective for removing salt and minerals from a liquid. This multi-stage process uses sedimentation, separation, filtration, and reverse osmosis to obtain clean drinkable water, but it is very expensive [4].

Recently activated carbon has been used in many purification and adsorption procedures. Water is no exception. Activated carbon is a carbonaceous, highly porous substance that can attract and retain organic chemicals. It is meant to have small and low-volume pores that would increase the surface area existing for adsorption or chemical

^{*} Corresponding author.

E-mail address: e.asmatulu@wichita.edu (E. Asmatulu).

<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101239>

Received 7 June 2019; Received in revised form 12 March 2020; Accepted 14 March 2020

Available online 21 March 2020

2214-7144/ Published by Elsevier Ltd.



Contents lists available at ScienceDirect

Industrial Crops & Products

journal homepage: www.elsevier.com/locate/indcrop

Low-cost activated carbon preparation from Corn stigmata fibers chemically activated using H₃PO₄, ZnCl₂ and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic

Fatma Mbarki^{a,b}, Taher Selmi^{c,d,*}, Aida Kesraoui^a, Mongi Seffen^a

^a Laboratory of Energy and Materials (LabEM), High School of Sciences and Technology of Hammam Sousse, Sousse University, BP 4011, Hammam Sousse, Tunisia

^b Faculty of Sciences of Monastir, Monastir University, 5019 Monastir, Tunisia

^c Institut Jean Lamour, UMR Université de Lorraine-CNRS 7198, 27 rue Philippe Séguin, BP 21042, 88051 Epinal Cedex 9, France

^d Critt Bois, 27 rue Philippe Séguin, BP 91067, 88051 Epinal Cedex 9, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Corn stigmata
Activated carbon
Chemical activation
Stochastic and fractal adsorption
Heterogeneity of surface

ABSTRACT

The aim of this study was to produce a low-cost activated carbon (AC) from an inexpensive precursor material, corn stigmata (CS), by chemical activation at low temperatures using H₃PO₄, ZnCl₂ and KOH. The results were showed that activation with phosphoric acid provides an adsorbent with a larger specific surface area (S_{BET}) and high pore size. Textural and physicochemical properties of ACs activated with H₃PO₄ were then studied in different activation temperature. The increase of activation temperature from 200° to 500° C allows the development of many surface functions and the development of a mixture of meso and microporosity, so the S_{BET} increase from 0.25 to 820 m²/g. The physicochemical and textural properties of ACs were analyzed by N₂ adsorption-desorption, FTIR, Boehm's titration, point of zero charge (pH_{PZC}), SEM and EDX.

The kinetics and isotherm of methylene blue (MB) adsorption were well described by BSf and GBS models indicating the stochastic and fractal adsorption process and a highly heterogeneous AC surface. The maximum adsorption capacity toward MB, 330.5 mg/g, was high compared to many other results found in literature.

1. Introduction

Nowadays, pollution problems are becoming more and more alarming due to the dramatic industrial activities, it damages the environment mainly water and air. For example, carbon dioxide, CO₂, emissions from fossil fuel combustion and industrial processes contribute to the total increase in greenhouse gas emissions that cause global warming. In addition, the rapid growth of industrial and agricultural activities in the world has resulted in the discharge of huge amounts of wastewater contaminated with several pollutants. To solve this problem, several research works have been devoted to the identification of the main pollutants to reduce the rate of pollution of water resources and to decrease the atmospheric concentration of CO₂. Adsorption on activated carbon is considered to be an efficient method of CO₂ capture (Gunathilake et al., 2018) and adsorption of pollutants in the aqueous phase (Zhang et al., 2019).

Water and air pollution led to an increase in the demand for activated carbon (AC) material. AC, with their high porosity and the multiplicity

of their surface functional groups, is the most commonly used adsorbent on a laboratory and industrial scale. As an adsorbent, AC is implemented in various applications such as wastewater treatment and drinking water (Mailler et al., 2016; Zietzschmann et al., 2016), gas storage (Schaeffer et al., 2016) and air purification (Choi et al., 2016).

The production of activated carbon involves two main steps; the carbonization step followed by the chemical or/and physical activation step (Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006). The production method of activated carbon has a huge influence on their qualities. A physical activation, carried out in two steps (carbonization then activation), produces microporous ACs. Chemical activation, carried out in a single step, produces mesoporous activated carbons rich in surface functional groups using chemical reagents such as phosphoric acid (H₃PO₄) (Selmi et al., 2021a), potassium hydroxide (KOH), sodium hydroxide (NaOH) (Ounas et al., 2009), and zinc chloride (ZnCl₂) (Mahmoudi et al., 2012). ACs produced by chemical activation are more recommended for dye removal due to their large macromolecule size and large pore volume (Selmi et al., 2021a).

* Corresponding author at: Institut Jean Lamour, UMR Université de Lorraine-CNRS 7198, 27 rue Philippe Séguin, BP 21042, 88051 Epinal Cedex 9, France.
E-mail address: taher.selmi@univ-lorraine.fr (T. Selmi).

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114546>

Received 6 October 2021; Received in revised form 25 December 2021; Accepted 9 January 2022

Available online 20 January 2022

0926-6690/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Cleaner Production

Journal homepage: www.elsevier.com/locate/jclepro

Chestnut oak shells activated carbon: Preparation, characterization and application for Cr (VI) removal from dilute aqueous solutions

Leila Niazi, Asghar Lashanizadegan*, Hakimeh Sharififard

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Yasouj University, Yasouj 75918-74831, Iran

ARTICLE INFO

Article history:
Received 2 June 2017
Received in revised form
29 January 2018
Accepted 3 March 2018
Available online 6 March 2018

Keywords:
Adsorption
Activated carbon
Chestnut
Chromium (VI)

ABSTRACT

In this research, chestnut shells were used for activated carbon preparation by way of chemical activation with H_3PO_4 in a nitrogen atmosphere. The chemical and physical characteristics of activated carbon were determined using FTIR, BET, SEM, pH_{zpc} measurement, and Boehm titration methods and the results were compared with those of the chestnut shell used as raw material. The prepared carbon was applied as an adsorbent for Cr(VI) removal via a batch adsorption process. The effects of process parameters including initial pH of solution, agitation speed and adsorbent dosage on Cr(VI) removal efficiency were investigated. Kinetics analysis showed that the chemical reaction is the rate-controlling step. Equilibrium experiments revealed that the maximum adsorption abilities of the chestnut shell and prepared carbon were 4.44 mg g^{-1} and 33 mg g^{-1} , respectively.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Heavy metals, particularly toxic metals found in the industrial wastewater, are considered as the main source for water contamination. So, for the standard treatment of wastewater before releasing into the environment, the removal of heavy metals from wastewaters is very necessary (Bailey et al., 1999). Metal ions are stable species and do not degrade naturally. When the heavy metals concentration in the environment exceeds the permitted value, they have unfavorable effects on the human body and other biological systems (Demirbas, 2008). One of the toxic heavy metals is chromium. There are two states for oxidized chromium: Cr(III) and Cr(VI). Cr(VI) is highly toxic and carcinogenic, while Cr(III) has less toxicity and it is essential for mammals (Losi et al., 1994). Chromium is usually found in the wastewater of tanning, electroplating, fertilizer, and mining industries. The maximum permitted chromium concentration in drinking water are 5 mg L^{-1} for Cr(III) and 0.05 mg L^{-1} for Cr(VI) (Levankumar et al., 2009).

Therefore, to reduce the environmental impacts of the toxic heavy metals in industrial wastewaters, these metals should be removed from the industrial wastewater. Different separation technologies have been suggested to remove these toxic heavy metals from wastewaters including precipitation, membrane

process, ion exchange, adsorption, and extraction (Almeida and Boaventura, 1998; Gzara and Dhahbi, 2001; Kozłowski and Walkowiak, 2002; Pawlak et al., 2006; Schneider et al., 2007). Adsorption process in comparison with the other separation processes because of high efficiency, reduced operating costs, and easy controlled process has attracted great attention (Mehrabi et al., 2015; Sharififard and Soleimani, 2015; Sharififard et al., 2016).

An important issue in adsorption technology is adsorbent. The adsorbents should have a high affinity for the adsorbate, high specific surface area, high mechanical and chemical resistance, pore size distribution, low cost, and regenerability.

Among the different adsorbents, activated carbons due to their special spongy structure have high internal surface area. Also, these adsorbents have high mechanical and chemical stability (Chand Bansal and Goyal, 2005; Marsh and Rodriguez Reinoso, 2006). Activated carbons have been applied as a preferred adsorbent to separate of different pollutants from gases and liquids (Cecen and Aktas, 2011; Bandosz, 2006). Commercial activated carbons are available, but they are expensive. Therefore, researchers are looking for suitable natural raw materials in order to prepare low-cost activated carbons. It should be noted that these raw materials must also be inexpensive and readily available. Industrial and agricultural by-products or residues are those raw materials that can be economically converted to activated carbon (Soleimani and Kaghazchi, 2008; Nacu et al., 2016). Conversion of these raw materials into activated carbon can be carried out using a separate chemical or physical activation process or a combination of them.

* Corresponding author.
E-mail address: Lashani@yu.ac.ir (A. Lashanizadegan).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat

Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation—Application in methylene blue adsorption from aqueous solution

Hui Deng^{a,*}, Le Yang^b, Guanghui Tao^a, Jiulei Dai^a

^a Key Laboratory for Green Processing of Chemical Engineering of Xinjiang Bingtuan, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, Xinjiang, China

^b Agriculture college, Shihezi University, Shihezi 832003, Xinjiang, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 August 2008
Received in revised form 13 December 2008
Accepted 16 December 2008
Available online 25 December 2008

Keywords:

Activated carbon
Cotton stalk
Microwave radiation
ZnCl₂
Adsorption

ABSTRACT

The activated carbon prepared from cotton stalk with ZnCl₂ as activation was investigated under microwave radiation. Effects on the yield and adsorption capacities of activated carbon were evaluated then, such as, microwave power, microwave radiation time and the impregnation ratio of ZnCl₂. It indicated that the optimum conditions were as follows: microwave power of 560 W, microwave radiation time of 9 min and the impregnation ratio of ZnCl₂ was 1.6 g/g. Iodine number, amount of methylene blue adsorption and the yield of activated carbon prepared under optimum conditions were 972.92 mg/g, 193.50 mg/g and 37.92%, respectively. Laboratory prepared activated carbons were characterized by pH_{2C}, SEM, FT-IR, S_{BE}T and pore structural parameters. Then they were used as adsorbent for the removal of methylene blue from aqueous solutions under varying conditions of initial concentration, carbon dosage and pH. It indicated that Langmuir isotherm was fitter than Freundlich isotherm and Temkin isotherm.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Almost every industry uses dyes to color their products and the residual and unspent dyes are discharged into the environment [1]. But the dye structures generally embody aromatic with various functional groups. The complex molecular structure often renders them recalcitrant. Some dyes have been reported to cause allergy, irritation, cancer and even mutation in humans [2]. Methylene blue (MB) which was most commonly used substance for dyeing cotton, wood and silk can cause some harmful effects. Acute exposure to MB can cause increased heart rate, vomiting, shock, Heinz body formation, cyanosis, jaundice, quadriplegia, and tissue necrosis in humans [3]. Therefore, the removal of such dye from waste streams before discharge to public water sources is of primary concern.

Sorption is generally regarded as an effective technique for the treatment of dye-containing wastewater. In the late 1950s, the trickling filter and activated sludge processes were started to be used to remove the color in textile waste water [4]. Lately, activated carbon was widely used in removal dyes from textile effluent, which had relatively high sorption capacity for a wide variety of dyes. Commercially available activated carbons are usually derived from natural

materials such as wood or coal, and therefore, are still considered expensive [5]. Due to economical reasons, it was investigated for a long time that agricultural byproducts and waste materials used for the production of activated carbon. Examples of these attempts included rattan sawdust [5], plum kernels [6], euphorbia rigida [7], hevea brasiliensis seed coat [8], jute fibre [9], olive stones [10], rice husk [11], coconut husk [12] and oil palm fiber [13].

There are two processes for preparation of the active carbon: physical activation and chemical activation. Physical activation involves carbonization of a carbonaceous precursor followed by activation with carbon dioxide or steam. Chemical activation is a single step process and is held in presence of dehydrating reagents such as KOH, K₂CO₃, NaOH, ZnCl₂ and H₃PO₄ which influence pyrolytic decomposition and inhibit tar formation. The carbon yield obtained is higher and the temperature used in chemical activation is lower than that of physical activation. The development of porous structure is better in the case of chemical activation [14]. ZnCl₂ is the widely used as activation reagents, since it resulted in high surface areas and high yield [15–17].

For preparing activated carbon, conventional heating method is usually adopted, in which the energy is produced by electrical furnace. Recently, microwave heating technology has been applied to fabricate activated carbon due to its heating rapidly and uniformly. Li et al. have reported the preparation of high surface area activated carbon from tobacco stems using microwave radiation [18]. How-

* Corresponding author. Tel.: +86 993 2055015; fax: +86 993 2057270.
E-mail address: dengh@yahoo.com.cn (H. Deng).



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphysPreparation and characterization of banana trunk activated carbon using H_3PO_4 activation: A rotatable central composite design approachMohammed Danish^{a,*}, Zhou Pin^b, Lou Ziyang^c, Tanweer Ahmad^d, Shahnaz Majeed^e, Ahmad Naim Ahmad Yahya^f, Waheed Ahmad Khanday^g, H.P.S. Abdul Khalil^h^a Bioresource Technology Division, School of Industrial Technology, Universiti Sains Malaysia, 11800, Minden, Penang, Malaysia^b Research Center of Secondary Resources and Environment, 666 Liaohe Road, Changzhou Institute of Technology, Changzhou, 213032, China^c Shanghai Engineering Research Center of Solid Waste Treatment and Resource Recovery, School of Environmental Science & Engineering, Shanghai Jiao Tong University (SJTU), 800 Dongchuan Road, Shanghai, 200240, China^d Department of Chemistry, School of Mathematics and Natural Science, The Copperbelt University (TCU), Kitwe, Zambia^e Faculty of Pharmacy and Health Sciences, Universiti Kuala Lumpur, Royal College of Medicine, Ipoh Perak, 30450, Malaysia^f Malaysian Institute of Chemical and Bioengineering Technology, Universiti Kuala Lumpur, Lot 1988, Kawasan Perindustrian Bandar Vendor, Taboh Nanning, 78000, Alor Gajah, Melaka, Malaysia^g Department of Chemistry, Government Degree College, Anantnag, Jammu & Kashmir, 192102, India

HIGHLIGHTS

- Banana trunk waste was utilized to produce phosphorous dispersed activated carbon
- Optimization was performed for the maximum BET surface area
- Optimum dosage of H_3PO_4 activation significantly increased the BET surface area.
- Banana trunk AC surface consists of phosphorous as $-P=O-$, and $-P-O-C$ groups
- Banana trunk AC are thermally stable and semi-crystalline in nature

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Activated carbon
Biomass waste
Chemical activation
Characterization
Optimization design
Phosphoric acid
Surface area

ABSTRACT

Banana trunk waste was utilized to produce activated carbons with improved surface area and phosphorous atom dispersed surface through the chemical activation method using phosphoric acid. Banana trunk activated carbon (BTAC) production was optimized through the rotatable central composite design (RCCD) approach of the response surface methodology (RSM). The independent variables selected for optimization were activation time (35.5–134.5 min), activation temperature (367–932 °C), and H_3PO_4 concentrations (0.36–8.14 mol/L). The optimized conditions of the independent variables obtained through RCCD were 50 min (activation time), 583 °C (activation temperature), and 6.60 mol/L (H_3PO_4 concentration) for a maximum Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area of 1290 m²/g. Banana trunk activated carbon samples were characterized for bulk and surface elemental composition, surface morphology, thermal stability, functional groups, pH_{zpc}, and crystallinity behavior. The characterization results suggested that BTAC has a porous surface with carbon as the backbone element with the highest percentage of 76%. The oxygen atom occupies the surface with 12%, and the

* Corresponding author. Bioresource Technology Division, School of Industrial Technology, USM, Minden campus, Jalan Sungai Dua, Penang, 11800, Pulau Pinang, Malaysia.

E-mail addresses: mdanishchem@gmail.com, danish@usm.my (M. Danish).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125989>

Received 8 November 2021; Received in revised form 28 February 2022; Accepted 10 March 2022

Available online 11 March 2022

0254-0584/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

الملخص

البيئة هي محور الحياة إلا أنها تعاني من مشكلة التلوث الذي يعرض حياة الإنسان والكائنات الحية إلى الخطر وهذا ناتج عن التطور التكنولوجي الذي يعرضنا إلى التلوث بالمعادن الثقيلة ولهذا استوجب علينا حمايتها بشتى الطرق ، وفي بحثنا هذا قمنا بدراسة إحصائية حول تسمين المخلفات الزراعية واستعمالها في التخلص من المعادن الثقيلة ، وهذا باستغلال المخلفات الزراعية استغلال امثل من خلال تسمينها وتحويلها إلى كربون ثم تنشيطه للحصول على كربون منشط واستعماله في التخلص من المعادن الثقيلة وهذا لامتلاكه خاصية امتزاز عالية.

تهدف هذه الدراسة إلى المقارنة بين طرق التنشيط الكيميائي للكربون ومعرفة أي منها تعطى فاعلية أكثر في امتزاز المعادن.

ولقد بيت النتائج المتحصل عليها من خلال المقارنة بين الدراسات السابقة كفاءة عالية للكربون المنشط من نوى الزيتون، مما يثبت أن لديه قدرة امتزاز كبيرة تمكن من استخدامه كمادة مازة فعالة في إزالة المعادن الثقيلة.

الكلمات المفتاحية: الكربون النشط . المخلفات الزراعية . ظاهرة الامتزاز . المعادن الثقيلة.

Abstract

The environment is the axis of life, but it suffers from the problem of pollution that puts human life and living organisms at risk. This is the result of the development of technology that exposes us to pollution with heavy metals, and for this, we had to protect it in various ways. In this research, we conducted a statistical study on the valuation of agricultural waste and its use in disposal Heavy metals, and this is by optimizing the exploitation of agricultural waste by valuing it and converting it to carbon and then activating it to obtain activated carbon and using it to get rid of heavy metals and this because it has a high adsorption property.

This study aims to compare the methods of chemical activation of carbon and find out which of them are more effective in the adsorption of metals.

The results obtained by comparing the previous studies showed a high efficiency of activated carbon from olive kernels, which proves that it, has a great adsorption capacity that enables it to be used as an effective adsorbent in the removal of heavy metals.

Key words: Activated carbon, agricultural residues, adsorption phenomenon, heavy metals.