



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح - ورقلة -

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم: الكيمياء



مذكرة مقدمة لاستكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء

التخصص: كيمياء تحليلية

مقدمة من طرف: بن صغير مريم

تحت عنوان:

إزالة صبغة أزرق الميثيلين من محلولها المائي بواسطة

الكربون النشط المحضر من نوى التمر

نوقشت يوم: 30/09/2020

أمام لجنة المناقشة مكونة من السادة:

رئيسا	(أستاذ محاضر "ب")	زروقي حياة
مناقشا	(أستاذ محاضر "ب")	بن علي مصطفى
مشرفا ومقررا	(أستاذ محاضر "ب")	بن عمر لبنى
مساعد مشرف	(أستاذ محاضر "أ")	بن منين عبد القادر

السنة الجامعية: 2019-2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



صدق الله العظيم

سورة المجادلة الآية (11)

الإهداء

الحمد لله الذي أعاننا بالعلم وزيننا بالحلم وأكرمنا بالتقوى وأجملنا بالعافية

أتقدم بإهداء ثمرة جهدي المتواضع هذا:

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة...إلى نبي الرحمة ونور العالمين
"سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم"

إلى من قال الله فيها (وقل ربي ارحمها كما ربياني صغيراً) ...إلى من قرن الله طاعته بالإحسان إليهما
إلى من تعجز الكلمات عن وصفها...إلى من اتخذتها قدوة في حياتي...إلى من كانت دعواتهم
ورضاهم عني سر نجاحي...إلى أجمل هدية وهبها الله لي
"أمي وأبي" حفظهما الله وأطال في عمرهما

إلى من تطيب نفسي لذكراهم "أجدادي" رحمهم الله وأسكنهم فسيح جناته

إلى من غمرتني بالمحبة صاحبة القلب الطيب "جدي الثانية" أطال الله في عمرها

إلى من هم انطلاقة الماضي وعون الحاضر وسند المستقبل...إلى من حبهم يجري في عروقي
"إخوتي وأخواتي" رعاهم الله

إلى من مد الله بيني وبينهم صلة الرحم "عائتي وأقاربي الأعمام"

إلى من سرنا سوياً ونحن نشق معاً طريق النجاح والابداع...إلى كل من ارتشفت معهم كأس المحبة
والأخوة والصداقة وكان لي معهم أغلى الذكريات وأجمل اللحظات "صديقاتي، زميلاتي وزميلاتي" وفقهم الله

إلى كل من علمني حرفاً وأتقن درسي وأعانني في اقتناء العلم والمعرفة طيلة مشواري الدراسي
"أساتذتي ومعلمي الأفاضل"

إلى كل من أحمل لهم في قلبي المحبة والتقدير

وفي الأخير... يا رب لا تدعني أصاب بالغرور إذا نجحت ولا أصاب باليأس

إذا فشلت بل ذكرني دائماً بأن الفشل هو التجربة

الذي تسبق النجاح أمين يا رب العالمين

شكر وتقدير

عملا بقوله تعالى " فاذكروني اذكركم واشكروني ولا تكفرون " سورة البقرة.
أشكر الله عز وجل الذي رزقني من العلم ما لم أكن أعلم، وأعطاني من القوة والمقدرة ما يكفي لإتمام هذا العمل المتواضع.
ومن تمام شكره عز وجل أشكر أهل الفضل لفضلهم وجهدهم وأعترف لهم بحققهم لقوله صلى الله عليه وسلم " لا يشكر الله من لا يشكر الناس"،
أتقدم بجزيل الشكر والعرفان للأستاذة المشرفة "بن عمر لبنى" على إشرافها على مذكري مع توجهه بشكري الخاص لمساعد المشرف الأستاذ "بن منين عبد القادر" على إشرافه كذلك على عملي هذا، وعلى كل ما قدمه لي من وقته وجهوداته المبذولة فله مني فائق التقدير والاحترام وجزاه الله عني خير الجزاء.
كما أتوجه بالشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة الموقرة نظير قبولهم وجهدهم لإثراء هذه المذكرة.

كما يسعدني أن أتقدم بالشكر والعرفان إلى الأخ "بوطالبي عبد الحكيم" على وقته الذي خصصه لي وعلى مساعدته وتوجيهاته وملاحظاته القيمة، أسأل الله العلي القدير أن يجازيه خير الجزاء ويجعل هذا في ميزان حسنته. دون أن أنسى أيضا شكر "أختي أمال" و"أخي محمد" اللذان ساهم معي في إتمام هذا العمل.
في الأخير أشكر كل من ساهم في هذا العمل سواء من قريب أو بعيد حتى ولو بكلمة طيبة أو ابتسامة عطرة.

قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
7	أهم مجموعات الكروموفور و الاوكسوكروم	1.I
8	مجموعة من بعض الأصباغ المصنف كيميائيا	2.I
9	مجموعة من بعض الأصباغ المصنفة حسب طريقة التطبيق	3.I
13	الفرق بين الامتزاز الفيزيائي و الكيميائي	1.II
23	الخصائص الرئيسية لمختلف أنواع المواد المازة	2.II
26	العناصر الغذائية الموجودة في 100 غ من نوى التمر	1.III
32	تصنيف أبعاد المسام للكربون النشط	3.III
34	يلخص بعض الدراسات لامتزاز الملوثات على الكربون النشط المحضر من مواد أولية	1.IV
39	تصنيف الكربونات النشطة المحضرة من نوى التمر	1.V
41	الخصائص الفيزيائية-الكيميائية الرئيسية لصبغة أزرق الميثيلين	2.V
45	قيمة λ_{max} لصبغة BM	3.V
45	نتائج تحليل مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) لمحاليل الصبغة (BM)	4.V
49	قيم ثوابت Langmuir و Freundlich و معاملات الارتباط لامتزاز BM على CAND	5.V

قائمة الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
12	مخطط مبسط يمثل ظاهرة الامتزاز	1.II
14	يمثل مناطق تواجد المذاب عند امتزازه على السطح الصلب	2.II
17	أنواع متساوي الحرارة الامتزاز حسب تصنيف Giles	3.II
19	(a) ايزوثرام لانجمير (a) نمذجة ايزوثرام لانجمير	4.II
20	(a) ايزوثرام فراندليش (b) نمذجة ايزوثرام فراندليش	5.II
30	البنية المجهرية للكربون النشط	1.III
30	البنية البلورية: (a) الجرافيت؛ (b) الكربون النشط	2.III
31	رسم تخطيطي يمثل السطح الداخلي والخارجي لحبة الكربون النشط وبنيتها المسامية	3.III
40	مخطط يلخص مراحل تحضير الكربون النشط من نوى التمر	1.V
46	منحنى المعايير صبغة BM	2.V
47	الشكل العام لتأثير زمن التلامس على عملية الامتزاز	3.V
48	ايزوثرام امتزاز BM على CAND	4.V

قائمة الصور

الصفحة	عنوان الصورة	رقم الصورة
29	(a) الكربون النشط المسحوق (b) الكربون النشط الحبيبي	1.III
38	صورة لتمر الطنطبوشت ونواته	1.V

قائمة المختصرات

الترجمة إلى العربية	المصطلح باللغة الأصلية	الرمز
هيئة الصحة العالمية	World Health Organization	WHO
جمعية الصباغين والملونين	The Society of Dyers and Colourists	SDC
الاتحاد الأمريكي لكيميائي النسيج وملونه	The American Association of Textile Chemists and Colorists	AATCC
الطلب البيوكيميائي للأكسجين	Demande Biologique en Oxygène	DBO5
الطلب الكيميائي للأكسجين	Demande Chimique en Oxygène	DOC
نظرية برونور-إيميت-تيلر	Brunauer-Emmett-Teller	BET
الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية	International Union of Pure and Applied Chemistry	IUPAC
أزرق الميثيلين	Bleu de Méthylène	BM
الكربون النشط	Carbon Actif	CA
الكربون النشط المحضر من نوى التمر	Carbon Actif préparé a partir Noyaux des Dattes	CAND

الفهرس

III.....	قائمة الجداول
IV.....	قائمة الأشكال
V.....	قائمة الصور
VI.....	قائمة المختصرات
1.....	مقدمة عامة

الفصل الأول: عموميات حول تلوث الماء والأصباغ

3.....	I. 1. تلوث الماء
3.....	I. 1.1. مفاهيم عامة
4.....	I. 2.1. مصادر تلوث الماء
5.....	I. 3.1. ملوثات الماء
5.....	I. 2. الأصباغ
5.....	I. 1.2. تعريف الأصباغ
6.....	I. 2.2. أنواع الأصباغ
6.....	I. 1.2.2. الأصباغ الطبيعية
6.....	I. 2.2.2. الأصباغ الصناعية
6.....	I. 1.2.2.2. خصائص الأصباغ
7.....	I. 2.2.2.2. تصنيف الأصباغ
9.....	I. 3.2.سمية الأصباغ
10.....	I. 3. تقنيات المعالجة
10.....	I. 1.3. الطرق الكيميائية

10..... I 2.3. الطرق الفيزيائية

11..... I 3.3. الطرق البيولوجية

الفصل الثاني: ظاهرة الامتزاز

12..... II 1. تعريف الامتزاز

13..... II 2. أنواع الامتزاز

13..... II 1.2. الامتزاز الفيزيائي

13..... II 2.2. الامتزاز الكيميائي

14..... II 3. آلية الامتزاز

15..... II 4. العوامل المؤثرة على الامتزاز

15..... II 1.4. العوامل المتعلقة بالمازات

15..... II 2.4. العوامل المتعلقة بالممتزات

15..... II 3.4. العوامل المتعلقة بظروف العمل

16..... II 5. متساوي حرارة الامتزاز

17..... II 1.5. تصنيف ايزوثرام الامتزاز

18..... II 2.5. نماذج ايزوثرام الامتزاز

18..... II 1.2.5. نموذج لانجمير

20..... II 2.2.5. نموذج فراندليش

21..... II 6. حركية الامتزاز

21..... II 1.6. نموذج الرتبة الأولى الوهمية

21..... II 2.6. نموذج الرتبة الثانية الوهمية

23..... II 7. أنواع المازات

الفصل الثالث: الكربون النشط

24.....	1. تعريف الكربون النشط..... III
24.....	2. أصل الكربون النشط..... III
25.....	1.2. تعريف التمر..... III
25.....	2.2. نوى التمر..... III
25.....	1.2.2. أجزاء نواة التمر..... III
26.....	2.2.2. التركيب الكيميائي لنواة التمر..... III
27.....	3.2.2. فوائد نواة التمر..... III
28.....	3. إنتاج الكربون النشط..... III
28.....	1.3. الكربنة..... III
28.....	2.3. التنشيط..... III
28.....	1.2.3. التنشيط الفيزيائي..... III
28.....	2.2.3. التنشيط الكيميائي..... III
29.....	4. أنواع الكربون النشط..... III
30.....	5. بنية الكربون النشط..... III
31.....	6. نسيج الكربون النشط..... III
32.....	7. تجديد الكربون النشط..... III
33.....	8. مجالات تطبيق الكربون النشط..... III

الفصل الخامس: وصف الدراسة التجريبية نظريا

37.....	1. البروتوكول التجريبي..... V
---------	-------------------------------

37	1.1.1. V الأجهزة والمواد اللازمة.....
38	2.1. V أخذ العينات و كيفية تحضيرها للتحليل.....
38	1.2.1. V أخذ أنوية التمر.....
38	2.2.1. V تحضير الكربون النشط من نوى التمر.....
41	3.1. V الصبغة المدروسة.....
41	1.3.1. V صبغة أزرق الميثيلين Bleu de Méthylène.....
41	2.3.1. V تحضير المحاليل.....
42	3.3.1. V تحليل صبغة BM بواسطة الطيف المرئي.....
42	4.1. V اختبارات الامتزاز.....
43	1.4.1. V تأثير زمن التلامس.....
44	2.4.1. V ايزوثرام الامتزاز.....
44	3.4.1. V نمذجة الامتزاز.....
45	2. V النتائج والمناقشة.....
45	1.2. V نتائج تحليل صبغة BM.....
46	2.2. V نتائج اختبارات الامتزاز.....
46	1.2.2. V تأثير زمن التلامس.....
48	2.2.2. V ايزوثرام الامتزاز.....
49	3.2.2. V نمذجة ايزوثرام الامتزاز.....
53	خاتمة.....
51	قائمة المراجع.....
59	الملحقات.....

مقدمة عامة

مقدمة عامة

الماء من أهم العناصر الموجودة في الطبيعة والتي تحافظ على بقاء الكائن الحي، ويعد من أهم نعم الخالق سبحانه وتعالى على الكائنات الحية، فهو أساس الحياة وعصبها، فقد قال تعالى في سورة الأنبياء ﴿وَجَعَلْنَا مِنَ الْمَاءِ كُلَّ شَيْءٍ حَيٍّ﴾. [1]

يشهد العالم اليوم، نتيجة الثورة الصناعية مشكلة تلوث المياه بسبب تصريف النفايات السائلة الصناعية المحملة بالمواد الكيميائية التي صنعها الانسان، إذ تستخدم المواد الكيميائية في المصانع بغية إنتاج المنظفات، الأدوية، مستحضرات التجميل...، وتستخدم كذلك في الزراعة وغيرها من الاستخدامات المتعددة. ولا يستغرب أن بعض هذه المواد الكيميائية سينتشر لمسافات بعيدة وعلى نطاق واسع لتلوث المسطحات المائية، ويعود ذلك إلى وجود تراكيز عالية للعديد من الملوثات الكيميائية في هذه المياه مثل الأصباغ التي تستخدم في صناعة النسيج وغيرها، فهي مصدر للتلوث البيئي. [2، 3]

الأصباغ أحد أهم المخلفات الصناعية الكيميائية للماء، ومن بين المواد العضوية المتعددة الملوثة للأنظمة المائية وذلك بسبب اهميتها واستخدامها الواسع في العديد من القطاعات الصناعية مثل صناعة الورق، المنسوجات، الجلود وفي الصناعات الغذائية. [4، 5] وجد ان الكثير من المواد الاولية المستخدمة في تحضير الاصباغ تعد من المواد السامة [5]، حيث تكون لها تأثيرات على حياة الإنسان والحيوان والنبات. وبالتالي، يعتبر التخلص من مثل هكذا مركبات من المحاليل المائية من العمليات الصعبة. [6]

العديد من الدراسات أجريت في السنوات الماضية تم من خلالها تطوير مجموعة متنوعة من الطرق والتقنيات الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية للحد من تلوث المياه وللتخلص من هذه الأصباغ، تشمل هذه التقنيات: عمليات الترسيب، الامتزاز، الفصل الغشائي، الأكسدة الكيميائية، التبادل الأيوني، المعالجة الهوائية واللاهوائية وغيرها.

إن الامتزاز هو التقنية المستخدمة على نطاق واسع والموصي بها لمعالجة النفايات السائلة كالأصباغ. يعد الامتزاز على المادة المازة أكثر الوسائل الواعدة والفعالة من الناحية التقنية. ومع ذلك، فإن غالبا ما تكون التكلفة عالية لبعض المازات عائقا أمام تطبيق هذه العملية. إلا أن ظاهرة الامتزاز على الكربون النشط تملك قدرة عالية لإزالة المركبات العضوية واللاعضوية بالإضافة إلى

إمكانية تجديد هذه المادة المازة المسامية، فهي ملائمة ومناسبة تماما لمحاربة تلوث الماء، ذلك من خلال ترقية المخلفات الطبيعية لإنتاجها. [3، 4]

في السنوات الأخيرة، اهتم العديد من الباحثين بدراسة تصنيع الكربون النشط من المخلفات الطبيعية، ولا سيما من النفايات الزراعية والغذائية الزراعية المتاحة محليا ومنخفضة التكلفة، مثل: قشور الجوز واللوز، قشر الأرز، قفل قصب السكر، نوى الفواكه (المشمش، الخوخ، الكرز، الزيتون ونواة التمر...). نجد في الجزائر إنتاج كبيرة للتمور حيث يعد نوى التمر أحد أهم النفايات الزراعية والتي للأسف ترمى بشكل كبير كل عام من دون استغلال. ومع ذلك، من المرجح أن يكون لهذه المنتجات الثانوية مصلحة اقتصادية كبيرة، وتبين أن من المهم تبني هذه النفايات. [7]

ضمن هذا الإطار تقع هذه الدراسة التي تهدف إلى تقييم كفاءة امتزاز صبغة أزرق الميثيلين على سطح الكربون النشط المحضر من نواة التمر.

من أجل تحقيق هذا الهدف، قسمت هذه المذكرة بعد مقدمة عامة إلى 5 فصول.

الفصل الأول: نقدم عموميات حول تلوث الماء والأصباغ؛

الفصل الثاني: نتعرف على ظاهرة الامتزاز؛

الفصل الثالث: نتحدث على الكربون النشط والمواد الأولية لتحضيره تحديدا نفايات النخيل (نوى التمر)؛

الفصل الرابع: نتطرق إلى مراجعة بعض الدراسات السابقة؛

الفصل الخامس: وصف الدراسة التجريبية نظريا، ونقدم تحليل نظري للنتائج ومناقشتها.

الفصل الأول:

عموميات حول تلوث الماء والأصباغ

الفصل الأول: عموميات حول تلوث الماء والأصباغ

يعتبر الماء أساس الحياة ويدخل في العديد من العمليات منها البيولوجية والصناعية، لذا يعد تلوث المياه من الموضوعات المهمة لدراستها من قبل العلماء والمختصون بمجال التلوث [8]، في الوقت الحالي يرجع تلوث المياه في المناطق الحضرية والريفية إلى الفضلات والنفايات المنزلية، والنفايات الصناعية التي يتم التخلص منها بإلقائها في الأنهار والبحار والبحيرات. تتضمن هذه الأخيرة مواد عضوية وغير عضوية ذائبة مثل الكربوهيدرات والاحماض العضوية والمعدنية والمنظفات الصناعية والأصباغ، أو أي مواد عالقة صلبة أو كائنات حية دقيقة مثل البكتيريا والطحالب والطفيليات، إلخ [9]، إن وجود إحدى هذه المواد في الماء، حتى بكميات منخفضة تسبب مشاكل في البيئة والغذاء وتضر الإنسان والكائنات الحية. لذلك، فإن من الضروري إزالة تلوث المياه الملوثة بهذه المركبات الكيميائية لحماية البيئة. [10]

لذا سنتعرف أكثر من خلال هذا الفصل عن تلوث المياه وأهم مصادره وملوثاته، في حين نسلط الضوء على إحدى ملوثاته العضوية ألا وهي الأصباغ، ومعرفة تقنيات المعالجة والتخلص منها.

1. I. تلوث الماء

1.1. I. مفاهيم عامة

✓ **مادة مسببة للتلوث pollutant**: هي مادة موجودة في الطبيعة بنسبة أعلى من الحد الطبيعي نتيجة الأنشطة البشرية ذات التأثير القوي على البيئة، مما يجعل هذا التأثير يظهر بالتالي على الكائنات الحية وعلى الإنسان ومن أمثلة هذه المواد: الرصاص، الزرنيخ، الزئبق، ثاني أكسيد الكبريت، أول أكسيد الكربون.... وغيرها من المركبات. [9]

✓ **مادة ملوثة contaminant**: وهي مادة لا توجد في الطبيعة، لكن توجد في البيئة بسبب نشاط الإنسان، مما يؤثر في التركيب البيئي، ويمكن تصنيف المادة الملوثة كمادة مسببة للتلوث عند زيادة تأثيرها إلى درجة كبيرة وواضحة. [9]

✓ **تعريف تلوث الماء**: يمكن تعريف تلوث المياه من عدة زوايا، فبالنسبة لهيئة الصحة العالمية WHO عرفت الماء الملوث عام 1961 م على أنه: " أي تغيير يطرأ على الخصائص الطبيعية والكيميائية والبيولوجية للمياه مما يؤدي إلى تغيير في حالتها بطريقة مباشرة أو غير مباشرة، بحيث تصبح المياه أقل صلاحية للاستعمالات الطبيعية المخصصة لها، سواء للشرب أو الاستهلاك المنزلي أو الزراعي أو غيره ". [11]

كما يعرف بأنه تدنيس مجاري الماء من انهار وبحار ومحيطات، اضافة إلى مياه الامطار والآبار والمياه الجوفية، مما يجعل هذه المياه غير صالحة للإنسان او الحيوان او النبات او الكائنات التي تعيش

في المسطحات المائية. وقد يقصد البعض بتلوث المياه التأثيرات السلبية على البيئة المائية من حيث الكائنات الحية، والمحتوى الأوكسجيني ووجود المواد السامة أو غير ذلك. [12]

يصنف التلوث المائي إلى نوعين رئيسيين:

■ **التلوث الطبيعي:** ويقصد به التلوث الذي يغير من الخصائص الطبيعية للماء حيث يصبح غير صالح للاستعمال الآدمي، وذلك عن طريق تغير درجة حرارته أو زيادة ملوحته، أو ازدياد المواد العالقة به، سواء كانت من أصل عضوي أو غير عضوي. [13]

■ **التلوث الكيميائي:** يعتبر من أهم وأخطر المشاكل الذي تواجه الإنسان. وذلك لأن تأثيره يصبح سام نتيجة وجود مواد كيميائية خطيرة فيها، وتتعدد أشكاله كالتلوث بمياه الصرف والتسرب النفطي والتلوث بالمخلفات الزراعية كمبيدات الحشرات والمخصبات الزراعية. [13]

I. 2.1. مصادر تلوث الماء

المياه يتم تلويثها من عديد من المصادر، والتي يمكن تحديد أهمها كالتالي: [1، 14]

✓ **مصادر الصرف الصحي:** تشمل مخلفات الأنشطة المنزلية والصناعية، مخلفات الحيوانات، المواد العضوية الميتة، مواد كيماوية (كالصابون والمنظفات الصناعية)، وبعض أنواع البكتيريا والميكروبات الضارة...إلخ.

✓ **مصادر من النفط ومشتقاته:** ويتضمن التلوث النفطي للمياه تسرب المواد النفطية إلى المسطحات المائية، الحوادث، الأخطاء في عمليات الاستكشاف والاستخراج والنقل بمختلف صورته...إلخ.

✓ **مصادر صناعية:** وتشمل جل المواد المتخلفة عن الأنشطة الصناعية بما فيها: الصناعات الكيميائية، التعدين، التحويلية، التصنيعية والغذائية...إلخ.

✓ **مصادر زراعية:** وتتمثل في الأسمدة الكيميائية، المبيدات الحشرية، المخصبات الزراعية (مركبات الفسفور والنترات).

✓ **مصادر طبيعية:** وتتمثل في الغلاف الجوي عن طريق مياه الأمطار، مخلفات الحيوانات والنباتات، فضلات عضوية ورواسب مواد معدنية ...

✓ إضافة إلى هذا توجد مصادر أخرى تتمثل في مخلفات النفايات من المصانع، ومحطات معالجة النفايات، والمصافي...إلخ.

I. 3.1. ملوثات الماء

يمكن تصنيف الملوثات على نطاق واسع إلى عدة فئات، الأمثلة من كل فئة ومصادرها المحتملة كثيرة جداً بحيث لا يمكن مناقشتها هنا. لكن سنختصر بذكر البعض منها فيما يلي:

- الكائنات الدقيقة المسببة للأمراض: مثل البكتيريا، الفيروسات والأميبا... إلخ.
- مواد الكيمائية السامة: منها المعادن الثقيلة مثل البريليوم، الرصاص، الزئبق، الزرنيخ والنيكل... إلخ، والأحماض الهالوجينية مثل فلوريد الهيدروجين، كلوريد الهيدروجين وغيرها.
- المغذيات الزائدة مثل الفوسفات والنترات (مواد غير عضوية).
- المواد المشعة والحرارة والرسوبيات
- السموم العضوية كرباعي الكربون والبنزين، بالإضافة إلى المركبات العضوية المستنزفة للأوكسجين، والمواد العضوية الذائبة كالأصباغ وغيرها. [15]

I. 2. الأصباغ

ظهرت الأصباغ قبل أكثر من 4000 عام لصبغ القطع الفنية المصنوعة في ذلك الوقت. حتى عام 1850، تم الحصول على الأصباغ من العناصر الطبيعية مثل مستخلصات النباتات، من الفواكه، من الزهور، من الجذور أو من الحيوانات. [16]

تستخدم الأصباغ على نطاق واسع في العديد من المجالات الصناعية مثل صناعة البلاستيك، المنسوجات، الورق، الجلود، الدباغة، مستحضرات التجميل، الأدوية... إلخ. تستخدم أيضاً في صناعة المواد الغذائية [4، 17]. بالإضافة إلى ذلك، يمكن استخدامها في مجال البحث، من أجل الكشف عن البنى الشفافة الدقيقة عن طريق الفحص المجهرى. [16]

I. 1.2. تعريف الأصباغ

الأصباغ هي مركبات كيميائية عضوية ذات بنية معقدة، تملك القدرة على امتصاص وعكس الضوء بأطوال موجية ضمن المجال المرئي للطيف الكهرومغناطيسي، كما تعرف بأنها عبارة عن مادة ملونة، طبيعية أو صناعية [10، 18، 19، 20]، قادرة على الارتباط بطريقة ما مع الألياف المراد صباغتها مانحة لها اللون. الأصباغ لديها اثنين من الخصائص المحددة: اللون والقدرة على أن تكون ثابتة على دعامات صلبة مثل المنسوجات، عن طريق الصباغة أو تقنيات الطباعة. [16]

I. 2.2. أنواع الأصباغ

I. 1.2.2. الأصباغ الطبيعية

من 1500 قبل الميلاد، أدرك المصريون صبغات مع الزعفران (الأصفر)، الوسمة (الأزرق)، الفوة (الأحمر)، النيلة والأرجوان. منذ ذلك الحين، أغلبية الأصباغ المستخدمة هي من أصل نباتي، المستخرجة من النباتات والأشجار أو الأزهار، أو من أصل حيواني، مستخلص من الحشرات مثل القرمزي أو الرخويات مثل الأرجواني، أو حتى في الكائنات الحية الدقيقة. [16]

I. 2.2.2. الأصباغ الصناعية

ولدت صناعة الأصباغ الاصطناعية في عام 1856 م من قبل الكيميائي الإنجليزي "وليام هنري بيركين" William Perkin"، عندما كان يحاول إنتاج دواء الكينين لعلاج الملاريا، حصل بدل من ذلك على مادة مزرقة بخصائص صبغ ممتازة أصبحت تعرف فيما بعد باسم البنفسجي أو الأنيلين الأرجواني (صبغ أساسي)، ثم توالى بعد ذلك العديد من الاكتشافات في مجال الاصباغ الصناعية، وبدأت الأصباغ الاصطناعية الجديدة تظهر في السوق. ونتيجة لذلك، في بداية القرن العشرين حلت الصبغات الصناعية محل الصبغات الطبيعية بشكل كامل [21، 22].

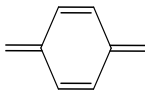
I. 1.2.2.2. خصائص الأصباغ

قام أوتو ويت (otto witt) في عام 1876 بصياغة نظريته لأول مرة والتي أرست العلاقة بين اللون وبنية جزيء الصبغة واقترح أن كروموجين الصبغة يتألف من Chromophores وauxochrome [23].

1. مجموعة الكروموفور chromophore : تشير إلى تجميع الذرات داخل الجزيء المسؤول عن قدرتها على الامتصاص في الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية. هي مجموعة تحمل اللون تحتوي على نظام مترافق غير مشبع، يعطي وجوده اللون للجزيء [23، 24].

2. مجموعة الأوكسوكروم auxochrome : هو الجزء الذي لديه القدرة على إثراء أو استنفاد (استنزاف) الكروموفور في الإلكترونات. ونتيجة لذلك، يمكنه تعديل الطول الموجي (وبالتالي اللون) للإشعاع الذي تمتصه مجموعة الكروموفور و / أو تعديل شدة الامتصاص. بالإضافة إلى ذلك، الأوكسوكروم هو المسؤول على تعزيز، تعميق وتكثيف اللون [19، 24].

الجدول (1.I): أهم مجموعات الكروموفور و الاوكسوكروم [25، 26]

مجموعة chromophore	مجموعة auxochrome
$-N=N-$ Azo	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{---N} \\ \\ \text{R} \end{array}$ Amino
$-N=O$ Nitroso	$\text{---}\overset{\ominus}{\text{O}}\text{---H}$ Hydroxy
$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{O} \end{array}$ Nitro	$\text{---}\overset{\ominus}{\text{O}}\text{---R}$ Alkoxy
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ Carbonyl	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{---C} \\ \\ \text{O}^-\text{H} \end{array}$ Acide carboxyle
 Quinoid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{---S} \\ // \\ \text{O} \end{array} \text{---}\overset{\ominus}{\text{O}}\text{---H}$ Acide sulfonique

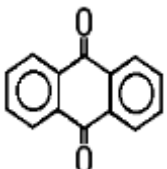
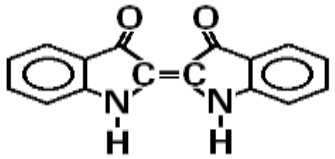
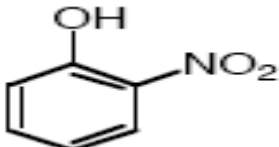
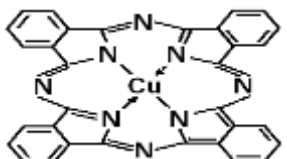
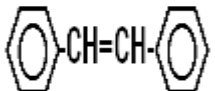
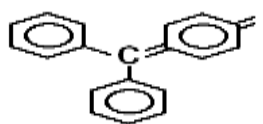
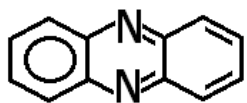
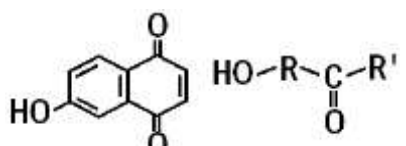
2.2.2.2. I. تصنيف الأصباغ

تم فهرسة الأصباغ لأول مرة من قبل جمعية الصباغين والملونين (SDC)، ونشرت المؤسسة بالتعاون مع الاتحاد الأمريكي الكيميائي النسيج وملونيه (AATCC) مجلد فهرس الألوان الذي طبع عام 1924 لأول مرة، الذي يعرف بالمرجع الرسمي للأصبغة [27، 28]. تعتمد الطرق الرئيسية لتصنيف الأصباغ إما على تركيبها الكيميائي أو على طرق تطبيقها [24]. ومن هذا المنطلق أصبح لكل صبغة نظام تصنيف رقمي (CICN) ويختصر بـ (number CI) يمثل الطبيعة الكيميائية للصبغة، ونظام الإسمي (CI Name) يمثل استخدامات الصبغة [28، 29].

• التصنيف الكيميائي:

يعتمد تصنيف الأصباغ وفقا للبنية الكيميائية أساسا على طبيعة مجموعة الكروموفور، هذا التصنيف هو موضع اهتمام الشركة المصنعة لمواد التلوين والأصباغ. هناك العديد من الفئات وأهمها تتمثل في الأصبغة الأزوية التي تحتوي على زمرة واحدة أو أكثر من زمر الآزو ($-N=N-$) وأصبغة الأنتراكينون التي تتميز بحلقتين عطريتين متصلتين مع بعضهما عن طريق زمرة كربونيل ($>C=O$) كل جزيء صباغي ضمن هذه التصنيفات الكيميائية له اسم نظامي [10، 30]، و يمثل الجدول (1.2) مجموعة من الأصباغ ذات التصنيف الكيميائي.

الجدول (2.I): مجموعة من بعض الأصباغ المصنفة كيميائياً [19]

الصيغة الكيميائية	الأصباغ
$Ar-N=N-Ar'$	أصباغ الأزو (AZO)
	أصباغ أنثراكينون (Anthraquinone)
	أصباغ انديكويد indigoïdes
	أصباغ نetro و نetroso nitro et nitroso
	أصباغ فتالو سيانين Phthalocyanine
	أصباغ ستلبين Stilbene
	أصباغ ثلاثي فينيل ميثان (Triphenylmethanes)
	أصباغ أزين Azine
	أصباغ هيدروكسي كيتون Hydroxyketone

• **التصنيف التطبيقي:**

يتم تعريف هذا النوع من التصنيف من خلال مجموعات auxochrome. إن أهمية هذا التصنيف مهمة جداً للصبغين الذين يفضل التصنيف حسب مجالات التطبيق. تتنوع طرق تطبيق الصبغة، ولكن في جميع الأحوال يجب أن تكون الصبغة قابلة للذوبان في الماء في مرحلة ما من دورة الصباغة. الماء هو الوسيط العالمي للصبغة وبعض الأصباغ قابلة للذوبان بسهولة بينما البعض الآخر قابل للذوبان من خلال التعديل الكيميائي. هناك فئات مختلفة من الأصباغ مصنفة حسب طريقة التطبيق مناسب للصبغة [16، 24].

الجدول (3.I) : مجموعة من بعض الأصباغ المصنفة حسب طريقة التطبيق

غير قابل للذوبان في الماء	قابل للذوبان في الماء
<i>Les colorants de cuve</i> أصباغ الأحواض	<i>Les colorants acides</i> الأصباغ الحمضية
<i>Les colorants au soufre</i> الأصباغ الكبريتية	<i>Les colorants basiques</i> الأصباغ القاعدية
<i>Les colorants dispersés</i> الأصباغ المشتتة	<i>Les colorants réactifs</i> الأصباغ التفاعلية
<i>Les colorants à mordants</i> الأصباغ المرسخة	<i>Les colorants directs</i> الأصباغ المباشرة

I 3.2.3. سمية الأصباغ

الأصباغ هي مركبات يصعب تحللها بواسطة الكائنات الحية الدقيقة، فهي سامة وضارة وتسبب تلوثاً بيئياً كبيراً وتمثل عامل خطر خطيراً للغاية على الصحة العامة.

✓ **سمية لصحة الإنسان:**

- الأصباغ الأمينية تسبب في تهيج الجلد والتهابه.
- تصنيع الأصباغ من سلسلة ثلاثي فينيل ميثان تؤدي لإنتاج الأكرزيم والتقرح.
- تشكل الأصباغ الاصطناعية القائمة على الأمينات مخاطر المواد المسرطنة وأورام المسالك البولية وخاصة الأورام الحميدة والخبيثة في المثانة.
- قد ذكرت البحوث الأخرى أن الترتازين تطور عدداً من ردود الفعل السلبية مثل الحكة، الربو والتهاب الأنف...إلخ.
- أصباغ أزو هي أيضا المسؤولة عن ظهور الأورام في البشر.

- استخدام الأصباغ القائمة على الزرنيخ مثل (الزرنيخ النحاسي) يسبب مشاكل في الجهاز الهضمي: الغثيان والإسهال ويمكن أن يكون سبب تهيج الجلد والأغشية المخاطية العين والسرطان الرئوي وخاصة السرطان الورم الحبيبي الرئوي. [31]

✓ السمية على البيئة المائية:

تمثل العديد من الصبغات طابعا ساما على البيئة المائية مما تسبب في التدمير المباشر للتجمعات المائية. حيث تعتبر تصريف النفايات السائلة من مصانع الصباغة والنسيج، المحملة للأصباغ في الأنهار مصدرا يضر بشكل كبير بالأنواع الحيوانية والنباتية التي تعيش في هذه المياه. يمكن أن ترتبط هذه السمية بارتفاع أو انخفاض DBO_5 و DOC ، والحد من قدرة إعادة التهوية للمجاري المائية وتأخير نشاط التمثيل الضوئي. كذلك لها تأثير بطيء على النشاط الحيوي للطحالب عند الحد الأدنى من التركيز $1mg/l$. [31]

I. 3. تقنيات المعالجة

معالجة النفايات الصناعية السائلة، نظراً لعدم تجانس تركيبها، ستؤدي دائماً إلى تصميم سلسلة معالجة تضمن القضاء على الملوثات المختلفة في مراحل متتالية. تتمثل الخطوة الأولى في القضاء على الملوثات غير القابلة للذوبان عن طريق المعالجة المسبقة (الغريلة، إزالة الحصى، إزالة الزيت، وما إلى ذلك) أو المعالجة الفيزيائية أو الفيزيائية الكيميائية التي تضمن الفصل بين السائل والصلب. تنقسم تقنيات مكافحة التلوث الأكثر استخداماً في المرحلة الثانية في صناعات النسيج إلى ثلاث فئات [10]، تصنف كالتالي:

I. 1.3. الطرق الكيميائية

وتشمل استخدام:

- الأكسدة الكيميائية (بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 والكلورين Cl_2 والأوزون O_3)
- راتنج التبادل الأيوني
- طريقة التعقيد

I. 2.3. الطرق الفيزيائية

تشمل هذه الطرق عدة أنواع وهي:

- ✓ الامتزاز **Adsorption** : فقد اكتسب أهمية كبيرة وهذا يعزى إلى فعاليته العالية في إزالة الملوثات وكلفته الاقتصادية الواطئة، ويتأثر الامتزاز بالكثير من الخواص الفيزيائية والكيميائية.

- ✓ **الترسيب Sedimentation** : تستعمل لفصل المواد الصلبة عن محاليلها السائلة، وفي هذه الحالة غالبا ما يتم المزج بين الطرق الكيميائية والبيولوجية لمعالجة محاليل الأصباغ، لإنتاج جزيئات حاوية على الصبغة، ومن عيوب هذه الطريقة هو إنتاج الطين بكميات عالية.
- ✓ **التعويم Flotation** : التقنية المستعملة لفصل الرغوة، ويتم ذلك عن طريق إضافة سطح أيوني فعال شحنته معاكسة لشحنة الأيون المراد فصله من المحلول عن طريق مجرى سلس من فقاعات الغاز.
- ✓ **التخثر Coagulation**: يحدث بسبب تأثير كهربائي على سطح القطب أو عن طريق تغير الدالة الحامضية أو إضافة مخثر.
- ✓ **الفصل الغشائي Filtration Membrane**: فعال في إزالة الملوثات من المياه الملوثة وتنتج سوائل عالية الجودة عند استعمالها للمعالجة.

I. 3.3. الطرق البيولوجية

المعالجة البيولوجية هي تحطيم المواد العضوية بواسطة الكائنات الدقيقة تحت الظروف الهوائية أو اللاهوائية ويمكن دمجها معاً. وقد ثبت أنّ البكتيريا والخمائر قادرة على إزالة الألوان من محاليل الأصباغ النسيجية، وكذلك وجد أيضا أنواعا قليلة من الطحالب تستطيع تحطيم أصباغ الأزو والاستفادة منها كمصدر وحيد للكربون، وبالنسبة إلى الفطريات وخصوصا فطر الأبيض، وجد أنه قادر على إزالة أصباغ الأزو، لذلك أصبحت معالجة الأصباغ بالفطريات بديلا اقتصاديا ومن تقنيات المعالجة الحالية. [10،32]

ومع ذلك، فإن العديد من هذه التقنيات غالية عند تطبيقها على النفايات السائلة عالية التدفق. لذلك، فإن يبدو أن تقنية الامتزاز مناسبة لهذه الصناعة نظرا لفعاليتها ثبت في القضاء على الملوثات العضوية وأيضا لبساطته [10].

الفصل الثاني:

ظاهرة الامتزاز

الفصل الثاني: ظاهرة الامتزاز

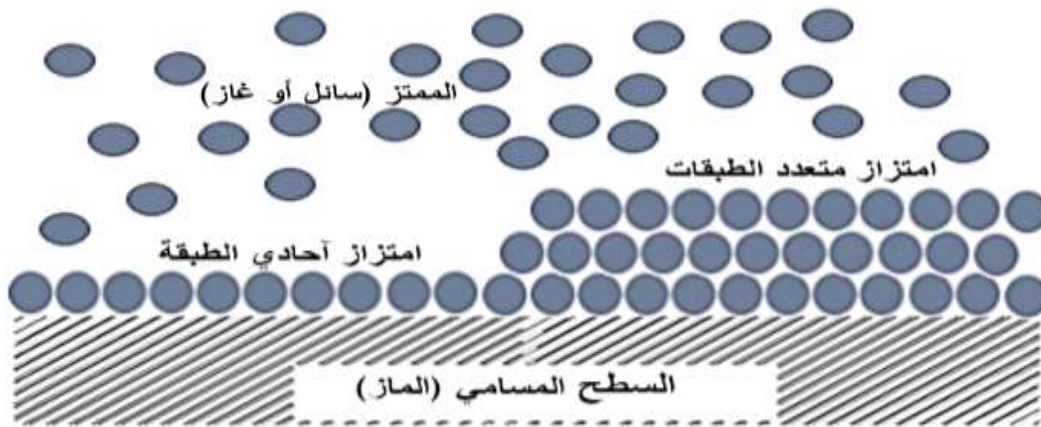
الامتزاز هو تقنية فصل مستخدمة بشكل متكرر، تم تبنيتها لمعالجة مياه الفضلات الصناعية السائلة، وقد اقترحها "كايسر" لأول مرة في عام 1881 [33]، تعتبر هذه تقنية واحدة من أهم تقنيات الفصل وأكثر شيوعا اليوم. تستخدم ظاهرة الامتزاز على نطاق واسع لإزالة الروائح والملوثات ولتنقية الغازات والسوائل، وفي مجموعة واسعة من المجالات، مثل الصناعات البتروكيمياوية، الكيمائية، التطبيقات البيئية والصيدلانية وغيرها. [34، 35]

في هذا الفصل سنقدم بعض المعلومات العامة عن الامتزاز مع تحديد أهمية هذه الظاهرة، وشرح الحركية لها، وخصائصها والعناصر التي تؤثر عليها.

1. II تعريف الامتزاز Adsorption

الامتزاز هو ظاهرة فيزيوكيميائية تتمثل في تجمع مادة غازية أو سائلة أو مواد صلبة ذائبة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات على سطح صلب مسامي [36، 37]، حيث تتكون طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز، وتسمى الظاهرة في هذه الحالة بامتزاز أحادي الجزيئة. ويشتمل الامتزاز أحيانا على تكوين طبقة بسبك عدة جزيئات، وتسمى العملية عندئذ بالامتزاز متعدد الجزيئات.

وفي ضوء تعريف عملية الامتزاز، فإن المادة التي يحدث لها امتزاز تسمى بالامتزة adsorbate، بينما يسمى السطح الذي يتم عليه الامتزاز بالماز adsorbent. [38، 39]



الشكل (1.II): مخطط مبسط يمثل ظاهرة الامتزاز

II. 2. أنواع الامتزاز

اعتمادا على أنواع وطبيعة تفاعلات 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 [40، 41].

II. 1.2. الامتزاز الفيزيائي

يحدث هذا النوع على سطوح المواد الخاملة نتيجة تشبع ذراتها إلكترونيا، وذلك نتيجة للروابط التي ترتبط بها تلك الذرات مع الذرات المجاورة للمادة نفسها، ويتم الامتزاز على هذه السطوح من خلال قوى التجاذب الطبيعي أو ما يسمى بقوى فاندر فال. ويغلب هذا النوع من الامتزاز في حالة الأنظمة غير قطبية [42].

II. 2.2. الامتزاز الكيميائي

يحدث هذا النوع على سطوح النشطة غير مشبعة إلكترونيا، إذ تميل هذه السطوح إلى تكوين روابط تساهمية مع المواد الممتزة، وتحدث هذه العملية بصورة كبيرة مع المواد الصلبة، ويعد هذا النوع من الامتزاز الخطوة الأولى في التفاعل الكيميائي [42].

الجدول (II.1): الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي [43]

الامتزاز الكيميائي	الامتزاز الفيزيائي	الخصائص
روابط كيميائية	روابط فاندر فالس	أنواع الروابط
مرتفعة جدا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة	ضعيفة نسبيا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة	درجة الحرارة العملية
تدمير انفرادية الجزيئات	انفرادية الجزيئات محفوظة	انفرادية الجزيئات
صعب	سهل	الانتزاز
بطيء جدا	سريع، مستقل عن درجة الحرارة	الحركية
أكبر من 10 Kcal/mol	أقل من 10 Kcal/mol	حرارة الامتزاز
مرتفعة جدا	ضعيفة	الطاقة المطبقة
تكوين أحادي الطبقة	تكوين متعدد و أحادي الطبقة	نوع التكوين

II. 3. آلية الامتزاز

قبل عملية الامتزاز، يمر المذاب (المادة الممتزة) عبر عدة مراحل، ويوضح (الشكل 2.II) المادة المازة مع المناطق المختلفة التي من المحتمل أن ترتبط فيها الجزيئات العضوية أو غير العضوية مع المادة الصلبة [43].

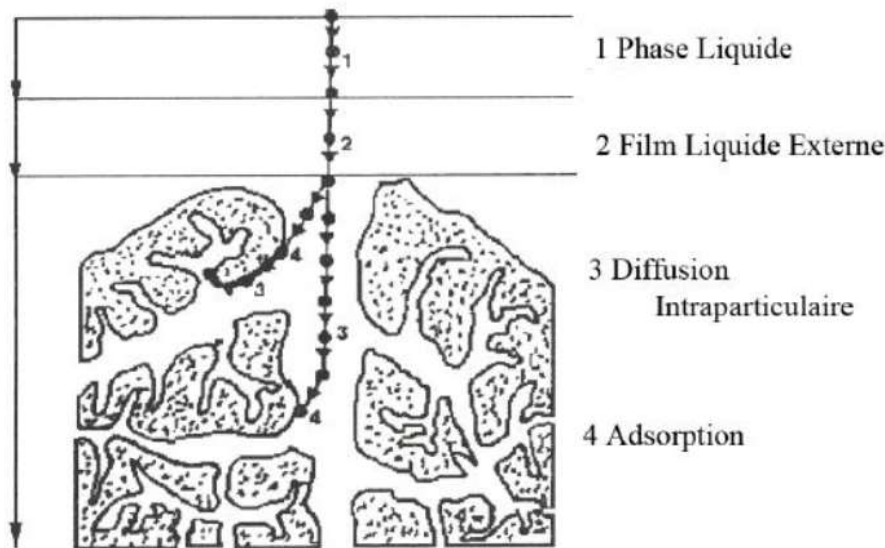
يمكن تلخيص آلية الامتزاز في الخطوات الأربعة التالية [43، 44]:

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 من خلال غشاء سائل نحو سطح المادة المازة (مرحلة سريعة).

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

الخطوة الرابعة: ظاهرة الامتزاز في اتصال مع المواقع النشطة (مرحلة سريعة جدا).



(الشكل 2.II): يمثل مناطق تواجد المذاب عند امتزازه على السطح الصلب [43]

II. 4. العوامل المؤثرة على الامتزاز

تتأثر عملية الامتزاز بعدة عوامل، وتتعلق إما بالميزات، المازات أو ظروف العمل، من أهمها [8، 42، 45]:

II. 1.4. العوامل المتعلقة بالمازات

- **المساحة النوعية:** 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 الممتز 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.

II. 2.4. العوامل المتعلقة بالميزات

- **الذوبانية:** تتناسب قيمة الامتزاز عكسيا مع ذوبانية المادة الممتزة في المذيب، وفقا لقاعدة لوندنيوس (Lundenius): "كلما كانت المادة أقل قابلية للذوبان في المذيب، كلما كان امتزازها أفضل".
- **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.

II. 3.4. العوامل المتعلقة بظروف العمل

- **الرقم الهيدروجيني:** تؤثر درجة الحموضة عند تغير قيمتها على أداء وكفاءة عملية الامتزاز، وذلك لتأثيرها في كل من المادة الممتزة والسطح الماز، يتم الحصول على أفضل النتائج عند pH الحمضي للمميزات الموجبة وعند pH الأساسي للمميزات الأنيونية. مع الأخذ بعين الاعتبار نقطة تساوي الكهربية للماز.
- **درجة حرارة:** يعتبر الامتزاز بشكل عام ظاهرة طاردة للحرارة، بالتالي يكون معدل الامتزاز أفضل عند درجة الحرارة المنخفضة. أما إذا كانت عملية الامتزاز ماصة للحرارة فإن معدل الامتزاز يزداد مع ارتفاع درجة الحرارة.
- **زمن التلامس بين الممتز والماز:** يعرف بزمن الاتزان وهو الزمن الذي يحصل خلاله التوازن بين المادة الممتزة والمادة المازة.

II. 5. متساوي حرارة الامتزاز (Isotherme d'adsorption)

يعرف بأنه منحنى يمثل العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح المادة المازة بدلالة تركيز الاتزان للمادة في المحلول (المادة الممتزة) إذا كانت في الحالة السائلة، أو بدلالة الضغط إذا كان الممتز في الحالة الغازية. [46، 5]

يتم الحصول على مثل هذا المنحنى من نتائج الاختبارات المخبرية التي أجريت في درجة حرارة ثابتة. للقيام بذلك، يتم إدخال كميات معروفة من الممتزات في كميات المياه المراد معالجتها، وبعد وقت اتصال معين، يتم قياس التركيز المذاب المتبقي في المحلول. يمكن تحديد الكمية الممتزة عند التوازن بالعلاقة (1.II) [47]:

$$(1.II) \dots \dots \dots Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} = \frac{X}{m}$$

حيث :

C_0 : تركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L)

C_e : تركيز المادة الممتزة عن التوازن (mg/L)

Q_e : كمية المادة الممتزة في حالة توازن على سطح المادة المازة (سعة الامتزاز عند الاتزان) (mg/g)

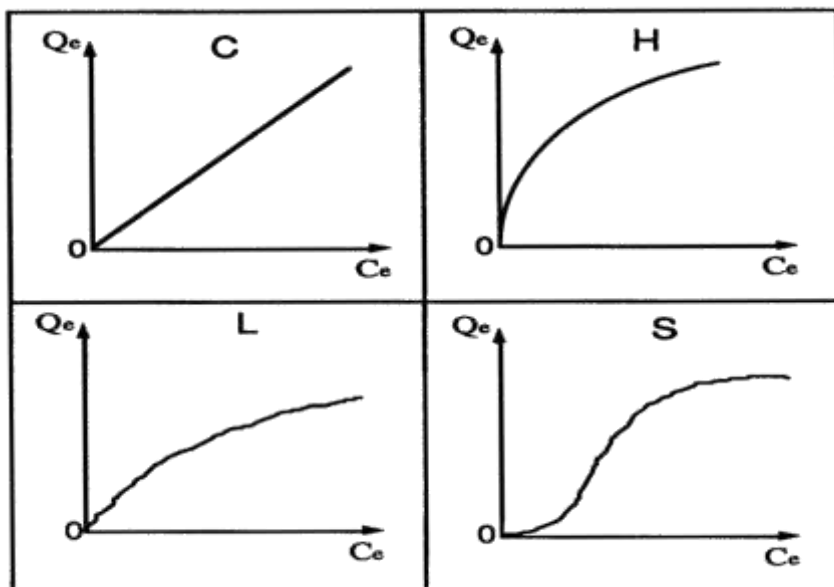
X : كمية المذاب الممتز عند الاتزان (mg) ؛ $X = (C_0 - C_e) V$

m : كتلة المادة المازة (g)

V : حجم المحلول (L)

II. 1.5. تصنيف ايزوثرام الامتزاز

لا تتصرف جميع الأنظمة (الممتز-الماز) بنفس الطريقة، حيث تم تصنيف متساوي درجة الحرارة بواسطة Giles و آخرون (1974) إلى أربع فئات رئيسية التي تمت ملاحظتها بشكل عام [48] هذه الفئات موضحة في (الشكل II.3) :



الشكل (II.3): أنواع متساوي الحرارة الامتزاز حسب تصنيف Giles [49]

✓ **إيزوثرام النوع "C"** : يسمى التقسيم الثابت، هو عبارة عن خط مستقيم يمر بالمبدأ، يعني أن النسبة بين التركيز المتبقي والكمية الممتزة هي نفسها مهما كان التركيز (ثابتة)، تسمى هذه النسبة معامل التوزيع K_H ، وهي تتعلق بالجزيئات المرنة التي يمكنها اختراق المسام لإزاحة المذيب. في هذه الحالة الامتزاز يتناسب مع التركيز. [49، 50]

✓ **إيزوثرام النوع "L"** : يتواجد هذا النوع بتركيز منخفضة من المحلول. يشير إلى امتزاز المسطح للجزيئات ثنائية الوظيفة، تنخفض النسبة بين التركيز المتبقي والكمية الممتزة عند زيادة تركيز المذاب. تحدث هذه الظاهرة عندما تكون قوى الجذب بين الجزيئات الممتزة ضعيفة. وبالتالي يوصف منحنى مقعر، يشير إلى تشبع المادة المازة تدريجياً. ايزوثرام النوع L هو الأكثر شيوعاً يتم تحديده من خلال تكوين طبقة أحادية من المادة الممتزة على سطح المادة المازة. [49، 50]

✓ **إيزوثرام النوع "H"** : هو حالة خاصة من النوع L، حيث يكون المنحدر الأول عمودياً تقريباً وعالياً جداً، تحدث هذه الظاهرة عندما تكون التفاعلات بين الجزيئات الممتزة و سطح المادة الصلبة قوية جداً. هذا النوع من الامتزاز هو سمة من سمات الامتزاز الكيميائي. الأشكال L و H هي الأكثر ملاحظة، خاصة في حالة امتزاز المركبات العضوية في محلول مائي على الكربون النشط. [49، 50]

✓ إيزوتارم النوع " S " : يتواجد عند تراكيز منخفضة. منحني هذا النوع يوجه تقعر للأعلى، له نقطة انعطاف تكشف عن آليتي امتزاز على الأقل، حيث تعزز الجزيئات الممتزة الامتزاز اللاحق للجزيئات الأخرى (امتزاز تعاوني) ويرجع ذلك إلى الجزيئات التي تجذب بواسطة قوى فاندار فال. يشير النوع S إلى زيادة في الامتزاز عند زيادة تركيز الممتز. [49، 50]

II. 2.5. نماذج ايزوتارم 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). [40، 51]

هناك العديد من النماذج استشهد بها تم تأسيسها نظريا أو تجريبيا من قبل الكثير من الباحثين [47]، وأكثرهم استخداما هما نموذج Freundlich وLangmuir . [5]

II. 1.2.5. نموذج لانجمير (Modèle de LANGMUIR)

تاريخيا، كان أول اقتراح لنموذج لانجمير في عام 1916، وقد اعتمد هذا النموذج على الفرضيات التالية: [40، 52]

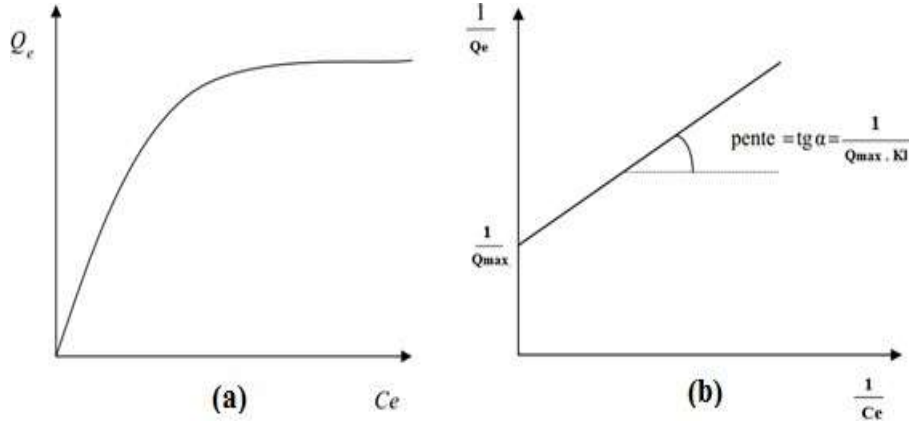
- وجود مواقع محددة للامتزاز على سطح الماز.
- كل موقع يمكن أن يمتز جزيء واحد فقط.
- يتم تغطية السطح إلى أقصى حد بطبقة واحدة.
- الطاقة الامتزاز ثابتة.
- لا يؤثر النشاط في موقع معين على النشاط في المواقع المجاورة، لذلك لا توجد تفاعلات بين الجزيئات الممتزة.

تكتب معادلة LANGMUIR كما يلي: [50]

$$Q_e = \frac{Q_{max} \times K_l \times C_e}{1 + K_l \times C_e} \dots \dots \dots (2.II)$$

Q_e : الكمية الممتزة عند توازن (mg/g) ؛ Q_{max} : الكمية العظمى الممتز عند تشبع الطبقة الأحادية أو السعة العظمى للامتزاز (mg/g)

K_l : ثابت لانجمير C_e : تركيز المذاب في المحلول عند التوازن (mg/l)



الشكل (4.II): a) ايزوثرام لانجمير b) نمذجة ايزوثرام لانجمير [53]

وتكون العلاقة السابقة خطية في شكلين: [47]

الشكل (I) :

$$(3.II) \dots \dots \dots \frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} \times K_I \times C_e}$$

الشكل (II) :

$$(4.II) \dots \dots \dots \frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} \times K_I} + \frac{1}{Q_{max}} C_e$$

يمكن لمعامل الفصل R_l تحديد الأفضلية لعملية الامتزاز، والذي يعرف بالعلاقة التالية [52]:

$$(5.II) \dots \dots \dots R_l = \frac{1}{1 + K_I \times C_0}$$

K_I : ثابت لانجمير ($1/mg$)؛ C_0 : تركيز الإبتدائي للمذاب في المحلول (mg/L)؛

R_l : بدون وحدة و يشير إلى طبيعة شكل الإيزوثرام

إذا كان:

○ $0 < R_l < 1$ امتزاز مناسب ترموديناميكيا

○ $R_l > 1$ امتزاز غير مناسب ترموديناميكيا

○ $R_l = 0$ امتزاز غير عكوس

○ $R_l = 1$ امتزاز خطي

II. 2.2.5. نموذج فوندليش (Modèle de FREUNDLICH)

تم تمثيل هذا النموذج في عام 1906، يستند على الفرضيات التالية: [34، 54]

- المواقع النشطة لديها مستويات مختلفة من الطاقة،
- كل موقع نشط يمكنه تثبيت عدة جزيئات،
- عدد المواقع النشطة غير محدد.

بشكل عام يتم إعطاء متساوي الحرارة Freundlich بالمعادلة التالية:

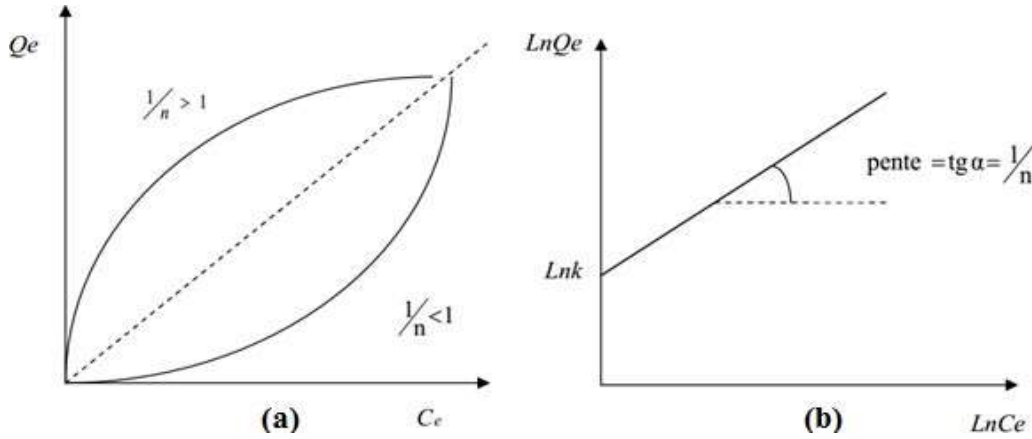
$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad \dots \dots \dots (6.II)$$

الشكل الخطي لهذه المعادلة هو:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \dots \dots \dots (7.II)$$

Q_e : قدرة الامتزاز؛ C_e : تركيز التوازن للممتز في المحلول؛ K_f, n : ثابت فراندليش، يميز قدرة

الامتزاز.



الشكل (5.II): a) ايزوثرام فراندليش b) نمذجة ايزوثرام فراندليش [53]

II. 6. حركية الامتزاز

تتم دراسة حركية الامتزاز بهدف معرفة ميكانيكية عملية الامتزاز، التي لها أهمية كبرى في معرفة كفاءة المادة الماز، وهناك العديد من النماذج المستخدمة في هذه الدراسة [6]، من بينها:
 نموذج الرتبة الأولى الوهمية: (Modèle du pseudo premier ordre)
 نموذج الرتبة الثانية الوهمية: (Modèle du pseudo premier ordre)

II. 1.6. نموذج الرتبة الأولى الوهمية

في عام 1898، اقترح العالم Lagergren نموذج حركي من الدرجة الأولى عبر عنه بالعلاقة التالية: [3]

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

حيث:

K_1 : ثابت سرعة الامتزاز الرتبة الأولى الوهمية (min^{-1})

t : زمن الامتزاز (min)

q_t : كمية المادة الممتزة عند اللحظة t (mg/g)

q_e : كمية مادة ممتزة مرجعية عند الإتزان (mg/g)

يمكن أن تأخذ المعادلة (8.II) الشكل:

$$(9.II) \dots \dots \dots \frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = k_1 dt$$

تكامل المعادلة (9.II) يعطي:

$$(10.II) \dots \dots \dots \text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln} q_e - k_1 t$$

إذا كان هذا النموذج يصف بشكل صحيح حركية الامتزاز، فإن التمثيل البياني للمعادلة

(10.II) سيكون خطا مستقيم مع k_1 ميل هذا الخط و التقاطع عند $\text{Ln} q_e$.

II. 2.6. نموذج الرتبة الثانية الوهمية

يشير إلى وجود امتزاز كيميائي، تبادل أيوني على سبيل المثال بين الجزيء الممتز والماز الصلب.

يتم تمثيله بالعلاقة التالية: [3]

$$(11.II) \dots \dots \dots \frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

حيث:

K_2 : ثابت سرعة الامتزاز الرتبة الثانية الوهمية (min-1).

t : زمن الامتزاز (min).

q_t : كمية المادة الممتزة عند اللحظة t (mg/g).

q_e : كمية مادة ممتزة مرجعية عند الإتزان (mg/g).

يمكن أن تأخذ المعادلة (11.II) الشكل:

$$(12.II) \dots \dots \dots \frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt$$

تكامل المعادلة (12.II) يعطي:

$$(13.II) \dots \dots \dots \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

إن رسم t / q_t بدالة للزمن t يجعل من الممكن تحديد ثابت السرعة الظاهري وقدرة الامتزاز للمادة عند التشبع q_e .

II. 7. أنواع المازات

يتم استخدام العديد من المواد في معالجة المياه لتقنيات الامتزاز. بعض المواد المازة لها أصل معدني: الطين والألومينا وهلام السيليكا. والبعض الآخر من أصل عضوي (أسود حيواني، وفحم نباتي، وراتنج صناعي) بالإضافة إلى ذلك، هناك خمسة أنواع رئيسية من المازات "الفيزيائية": الكربون المنشط، الزيوليت، الألومينا، جل السيليكا والطين المنشط. [55]

الجدول (2.II): الخصائص الرئيسية لمختلف أنواع المواد المازة [55]

خصائص		أنواع المازات
الخصائص الرئيسية	أصل المادة	
<ul style="list-style-type: none"> ✓ أكثر من 100 نوع يختلفون في قيمة n والبنية البلورية. ✓ السطح النوعي بين 500 و 800 (m²/g) 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ ألومينات سيليكات بلورية دقيقة ذات الصيغة العامة (AlO₂M, nSiO₂) 	<p>الزيوليت</p> <p><i>Les zéolithes</i></p>
<ul style="list-style-type: none"> ✓ سطح مغطى بمجموعات Si OH. ✓ يفضل أن يتم الامتزاز عن طريق الترابط الهيدروجين. ✓ السطح النوعي بين 350 و 800 (m²/g) 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ (SiO₂)_n (H₂O)_x 	<p>جل السيليكا</p> <p><i>Les gels de silica</i></p>
<ul style="list-style-type: none"> ✓ المنتجات الطبيعية، وتستخدم أساسا للتجفيف ✓ التركيب البلوري مختلفة عن الزيوليت 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ سيليكات ألومينوم من الخام الصيغة قريبة من الزيوليت 	<p>الطين المنشط</p> <p><i>Les argils actives</i></p>
<ul style="list-style-type: none"> ✓ سطح مغطى بمجموعات Al-OH. ✓ يفضل أن يتم الامتزاز عن طريق الترابط الهيدروجين. ✓ لا تملك بنية بلورية. ✓ معتدلة القطبية ومحبة للماء. ✓ السطح النوعي بين 150 و 300 (m²/g) 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Al₂O₃, 0.5H₂O 	<p>ألومينات النشطة</p> <p><i>Les aluminés actives</i></p>
<ul style="list-style-type: none"> ✓ أعد بواسطة الإتحلال الحراري. ✓ عدة مئات من الصفات حسب المادة الأولية و ظروف المعالجة. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ الفحم أو المواد النباتية 	<p>الكربون النشط</p> <p><i>Les charbons actifs</i></p>

الفصل الثالث:

الكربون النشط

الفصل الثالث: الكربون النشط

يعتبر الكربون المنشط من أكثر المازات المستخدمة في معالجة المياه الملوثة. كما أنه يعد تاريخياً أول مادة مازة مستخدمة، خاصة في مصر القديمة منذ 2000 سنة قبل الميلاد، حيث تم استخدامه لخصائصه الطبية [56، 57]، ظهرت أهمية الكربون النشط خلال الحرب العالمية الأولى حيث استعمل في صناعة الأقنعة الواقية من الغازات السامة في عام 1914 [41، 57]، وقد أدت الثورة الصناعية إلى زيادة المواد الكيميائية التي تصب في الماء، زاد هذا من الاهتمام بتطبيق الكربون المنشط لامتناز العديد من الملوثات من المحاليل المائية، هناك نفايات مختلفة وفيرة يمكن أن تنتج منها هذه المواد مازة منخفضة التكلفة وعالية القدرة [58]. من بين هذه النفايات نوى التمر.

III. 1. تعريف الكربون النشط

يعرف المجلس الأوروبي لاتحاديات الصناعة الكيميائية (CEFIC) الكربون المنشط: "إنه منتج كربوني أسود، غير قابل للذوبان، عديم الرائحة ولا طعم له، يتمتع بهيكل مسامي له سطح اتصال داخلي كبير جداً [59] هذا المنتج قادر على امتزاز مجموعة واسعة من المواد على سطحه الداخلي، وتسمى هذه المواد بالمتنر." [33]

الكربون المنشط بمعناه الواسع هو عبارة عن مادة كربونية ذات بنية مسامية غير متبلورة [60] وتملك مساحة سطحية داخلية وخارجية كبيرة، مما تجعله مادة فعالة تجاه امتزاز المواد الكيميائية من أوساطها [61].

III. 2. أصل الكربون النشط

تتأثر جودة الكربون النشط بالمادة الأولية وطريقة المعالجة المطبقة [33]، بالتالي، يمكن تحويل العديد من النفايات الناتجة عن الأنشطة الزراعية والصناعية إلى كربون نشط مع قدرة امتزاز عالية وبتكلفة منخفضة [58]، هذا الأخير يتم إنتاجه من مصادر مختلفة بما في ذلك: المخلفات النفطية الثقيلة، نفايات السيارات (الإطارات التالفة...)، فحم الكوك، نشارة الخشب، قصب السكر، قشور جوز الهند، قشور اللوز، قشور الفول السوداني، بقايا القهوة، نوى الفواكه (المشمش، الخوخ، الكرز...)، بقايا الزيتون... إلخ [58]، 62، 63، 64، إضافة إلى نوى التمر [65، 7] و الذي اخترنا استخدامه في هذه الدراسة.

III. 1.2. تعريف التمر

هو ثمار النخيل من الفصيلة النخيلية من النباتات ذات الفلقة الواحدة، يرجع تاريخ التمر إلى أكثر من 7000 سنة إذ إنه من أقدم الثمار التي عرفها الإنسان [66]، يحظى التمر بشعبية واسعة بين سكان الشرق الأوسط وشمال إفريقيا، ويُعدّ غذاءً أساسياً لملايين الأشخاص في المناطق القاحلة وشبه القاحلة حول العالم، وتجدر الإشارة إلى أنّ هناك أكثر من ألفي صنف من التمور المختلفة في الحجم والشكل والوزن [67، 68]، في الحين يوجد في الجزائر أكثر من 940 من أصناف التمور [69] من بينها : الدقلة نور، الغرس، دقلة بيضاء، التنيسين، الطنبوشت...إلخ.

يعد إنتاج التمور، الهدف الأول من زراعة النخيل، حيث تحمل تلك الثمار الطيبة قيمة غذائية عالية ومهمة لجسم الإنسان، إلا أن نسبة لا بأس بها من الثمار تقدر بحوالي 20 % من مجمل الإنتاج، غير صالحة للاستهلاك البشري، كذلك فإن نوى التمر، يعد من أحد أهم المخلفات الناجمة عن التمور، والذي يمثل قيمة اقتصادية مهمة وفي نفس الوقت قد يمثل معضلة بيئية في حال تراكمه بكميات كبيرة في الطبيعة. [70]

III. 2.2. نوى التمر

تعرف بأنها الجسم الصلب الذي يحتل وسط الثمرة، لنواة التمر العديد من المسميات تختلف من منطقة إلى أخرى، منها: العجمة، الفصمة، النواية، العلفة، العظم، والشرى. وتجدر الإشارة إلى أنّ خصائص نوى التمر تختلف اختلافاً كبيراً فيما بينها؛ اعتماداً على النوع والظروف البيئية، إلا أنها تتميز بشكلها المستطيل، ولونها البنيّ الداكن، مدببة عند الطرفين، وهي تمثل 10-20% من وزن الثمرة الكاملة، يتراوح وزنها ما بين 0.5-4 غ، طولها ما بين 12-20 مم وعرضها بين 6-15 مم. [68]

III. 1.2.2. أجزاء نواة التمر

تتكوّن نواة التمر من جانبيين؛ ظهريّ وبطني، ويكون الجانب الظهريّ محدّب الشكل، ويحتوي على نقرة صغيرة مستديرة الشكل تُسمّى النقيير، وقد ذُكرت في القرآن الكريم بهذا الاسم أيضاً، حيث قال الله تعالى: (وَمَنْ يَعْمَلْ مِنَ الصَّالِحَاتِ مِنْ ذَكَرٍ أَوْ أُنْثَىٰ وَهُوَ مُؤْمِنٌ فَأُولَٰئِكَ يَدْخُلُونَ الْجَنَّةَ وَلَا يُظْلَمُونَ نَقِيرًا)، ويوجد أسفل ذلك النقيير جسم صغير أبيض رقيق، مستطيل الشكل يُسمّى الجنين، تحيطه السويداء التي تمثل الجزء الأكبر من النواة، مكونة من مادة صلبة نصف شفافة هيميسليلوزية تعد الغذاء المخزون للجنين، فإذا توفرت الظروف من رطوبة و حرارة يتحول الهيميسليلوز إلى دكستروز، وهو الغذاء الذي يستمد منه الجنين بادئ نموه ويظهر من النقيير.

أما الجانب البطني فيحتوي على شقّ أو أخدود يمتدّ على طول النواة، الشق البطني قد يكون واسعا أو ضيقا أو قد ينفرج عند إحدى النهايتين ويضيق في الوسط أو يكون غائرا. غالباً ما يحتل الأخدود نسيجاً لحمياً أبيض وقد ذُكِرَ في القرآن باسم الفتيل، في قوله تعالى: (قُلْ مَتَاعُ الدُّنْيَا قَلِيلٌ وَالْآخِرَةُ خَيْرٌ لِمَنِ اتَّقَى وَلَا تُظْلَمُونَ فَتِيلًا)، وقاله أيضاً: (يَوْمَ نَدْعُو كُلَّ أُنَاسٍ بِإِمَامِهِمْ * فَمَنْ أُوتِيَ كِتَابَهُ بِيَمِينِهِ فَأُولَئِكَ يَقْرَءُونَ كِتَابَهُمْ وَلَا يُظْلَمُونَ فَتِيلًا).

كما يوجد غشاء رقيق جداً يغلف نواة التمر ذُكِرَ في القرآن مرّةً واحدةً باسم القطمير، حيث قال الله تعالى: (يُولِجُ اللَّيْلَ فِي النَّهَارِ وَيُؤَلِّجُ النَّهَارَ فِي اللَّيْلِ وَسَخَّرَ الشَّمْسَ وَالْقَمَرَ كُلٌّ يَجْرِي لِأَجَلٍ مُّسَمًّى * ذَلِكَمُ اللَّهُ رُبُّكُمْ لَهُ الْمُلْكُ * وَالَّذِينَ تَدْعُونَ مِنْ دُونِهِ مَا يَمْلِكُونَ مِنْ قِطْمِيرٍ). [68، 71]

III. 2.2.2. التركيب الكيميائي لنواة التمر

نظراً لأهمية نوى التمر باختلاف أنواعه، أشارت العديد من الدراسات إلى احتوائه لبعض المكونات الغذائية المهمة كالكربوهيدرات، الدهون، البروتينات والألياف، إضافة إلى ذلك العناصر المعدنية [70]، والجدول (1.III): يبين المعدل العام للعناصر الغذائية الموجودة في 100 غ من نوى التمر [67].

الجدول (1.III): العناصر الغذائية الموجودة في 100 غ من نوى التمر [67]

العنصر الغذائي	الكمية
الماء	3.1-10.3%
البروتين	2.3-6.4%
الدهون	5.0-13.2%
الألياف	64.5 - 80.15%
البوتاسيوم	459.8-542.2 ملغ
الصوديوم	21.7-26.1 ملغ
الكالسيوم	6.5-11.3 ملغ
المغنيسيوم	61.3-69.5 ملغ
الحديد	2.8-6.0 ملغ
المنغنيز	1.3-1.7 ملغ
الزنك	1.0-1.4 ملغ
النحاس	0.4-0.6 ملغ

و قد عكف الباحثون على دراسة التركيب الكيميائي الدقيق لهذه المادة الأولية المهمة، ففي عام 1962 أجرى كل من Dowson و Aten تحليلاً كيميائياً دقيقاً لنوى التمر، ليتبين مدى غناه ببعض

الأحماض الدهنية المهمة جداً، وقد أيدهم في ذلك، التحاليل التي أجريت لاحقاً في عام 1986 من قبل Sawaya والتي بينت أن من مجموع الأحماض الدهنية الموجودة في نوى التمر، شكل حامض الأوليك وحامض اللينولييك نسبة ما بين 52.2% - 44.3%، وحامض اللوريك 24.2%-17.4%، وحامض الميرستيك 11.5% - 9.3%، وحامض البالمتيك 10.3% - 9.9% . [70]

III. 3.2.2. فوائد نواة التمر

يملك نوى التمر فوائد جمة، حيث تعددت مجالات استخدامه منذ القدم ويمكن تقسيمها إلى [70، 71]:
أ. المجال الطبي:

- تقلل خطر الإصابة بالعديد من الأمراض، كما تمتلك آثاراً مضادة للالتهابات، والميكروبات. تستخدم أيضاً لعلاج آلام المفاصل والروماتيزم، تساعد على تحسين مستوى الأداء الوظيفي وسلامة الجهاز المناعي للجسم. تستخدم لعلاج السكر وتفتيت الحصى، كما يمكن أن تقي من ارتفاع ضغط الدم.
- تساعد في تسكين آلام الأسنان، كما يعتبر نوى التمر مقو عام، مطهر، ملين، كما أنها قابضة لأوعية الرحم بعد الولادة وملينة للأغشية المخاطية.

ب. الصناعات الغذائية:

- يستخدم كبديل للبن لاستخدامه كقهوة بدون كافيين، ويمكن الاستفادة من نوى التمر في إنتاج ما يعرف ببديل الكاكاو.
- تُساعد إضافة نواة التمر إلى علائق الحيوانات على زيادة وزنها، وتحسين كفاءة تغذيتها، وبهذا يمكن استخدام نوى التمر بدلاً من بعض أنواع البروتينات النباتية باهظة الثمن المستخدمة في أعلاف الماشية والدواجن.

ج. الصناعات الأخرى:

- يستخدم كبديل عن كحل العينين التقليدي، و يمكن استعماله في صناعة مستحضرات العناية الشخصية بالبشرة، كما أجريت عليه تجارب لاستخراج بعض المركبات الصيدلانية؛ وذلك بسبب احتوائها على نسبة عالية من مضادات الأكسدة التي تحمي الخلايا من الضرر الناتج عن الأشعة فوق البنفسجية.
- نظراً لاحتواء النوى على مواد دهنية فقد وجد أنه يمكن استخدامها في العديد من الصناعات ومنها صناعة الصابون. يستعمل أيضاً كوقود في الأفران، ولإنتاج الكربون النشط والذي يمتلك كفاءة عالية على امتزاز المواد السامة والمعادن الثقيلة والملوثات العضوية الموجودة في الماء (كالأصباغ...).

III. 3. إنتاج الكربون النشط

مبدأ إنتاج الكربون المنشط يكمن في الحصول على مصفوفة كربون مسامية من المواد العضوية التي تحتوي في البداية على الكربون [72]، حيث يحضر من مواد أولية ذات محتوى كربوني عالي [60] ونسبة منخفضة من المركبات غير العضوية [73]، باستخدام طرق ومعالجات كيميائية والتي تتمثل أساساً في المعالجة الحرارية (الكربنة) لإزالة الهيدروجين المرتبط بذرات الكربون في المادة الأولية، وتجرى بعد ذلك عملية التنشيط للكربون الناتج. [41]

III. 1.3. الكربنة

هي الانحلال الحراري للمادة الأولية تحت جو محكم (غياب الأكسجين) أو تيار من غاز النيتروجين عند درجات حرارة أقل من 800 درجة مئوية. يتم إجراء الكربنة بشكل عام بسرعة عالية بما يكفي لتقليل الاتصال بين المنتجات الكربونية والمتطايرة. [73، 74]

لا تؤدي الكربنة البسيطة إلى منتجات ذات قدرة امتزاز عالية لأنها تعطي منتجات ذات بنية مسامية محدودة (سطح محدد يبلغ حوالي $10 \text{ m}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$)، حيث يمتد الهيكل المسامي أثناء عملية التنشيط. [73]

III. 2.3. التنشيط

إن الهدف من عملية التنشيط هو تعزيز حجم المسام وتوسيع أقطارها التي تنشأ أثناء عملية الكربنة بالإضافة إلى تشكيل مسام جديدة، وينقسم بدوره إلى طريقتين رئيسيتين هما [74]:

III. 1.2.3. التنشيط الفيزيائي

يعتمد على تفحيم المادة الأولية عند درجات حرارة قريبة من 800 درجة مئوية في جو خامل ومن ثم تغويز ناتج التفحيم بغاز مؤكسد مثل بخار الماء أو ثاني أكسيد الكربون أو الأكسجين أو خليط من هذه الغازات. [74]

III. 2.2.3. التنشيط الكيميائي

يتم بنقع المادة الأولية في محلول لكاشف التنشيط نازع للماء مثل حامض الفسفوريك المركز أو كلوريد الزنك أو البوتاسيوم وأملاح المغنسيوم والصوديوم وكربونات البوتاسيوم وغيرها، ثم معالجة المادة المنقوعة حرارياً في معزل عن الهواء في مجال دراجة حرارة 400-600 درجة مئوية تبعاً لكاشف التنشيط المستخدم. [74]

يفضل استخدام هذا النوع من التنشيط عندما تكون المادة الأولية من أصل نباتي، لاقى التنشيط الكيميائي حديثاً اهتماماً كبيراً وذلك لأنه يتميز عن التنشيط الفيزيائي بعدة مميزات من بينها [74]:

- ✓ مرحلة المعالجة الحرارية تتطلب زمناً أقل ودراجات حرارة منخفضة.
- ✓ المرود الكربوني يكون أعلى من التنشيط الفيزيائي وبتحود 30%.

✓ يؤدي إلى تطوير جيد للبنية المسامية.

بعد التنشيط، يكتسب الكربون المنشط بنية متعددة المسام (مسامية) المسام لها أشكال وأبعاد مختلفة. يعتمد التوزيع المسامي على طبيعة المادة الأولية وطبيعة المنشط وظروف التفاعل ودرجة الحرارة خلال هذه المرحلة. [73]

III. 4. أنواع الكربون النشط

يتواجد الكربون النشط بعدة أشكال وذلك حسب مجالات تطبيقاته، يعتمد التصنيف بشكل عام على حجم وشكل جزيئات الفحم. في الحالة الأكثر شيوعاً، يمكن أن يكون على شكل مسحوق أو حبيبي. [56، 73]

• **الكربون النشط المسحوق:** يكون على شكل جسيمات دقيقة ذات حجم أقل من 100 ميكرومتر مع متوسط قطر يتراوح بين 15 و 25 ميكرومتر. يملك سطح خارجي كبير وعمق انتشار ضحل، وسرعة الامتزاز سريعة جداً. يستخدم بشكل أفضل لمعالجة السوائل من الملوثات العضوية المسؤولة عن اللون، الذوق والرائحة. من السلبيات، من الصعب التعامل معه واستعادته مما يطرح مشاكل عند التجديد. [56، 73]

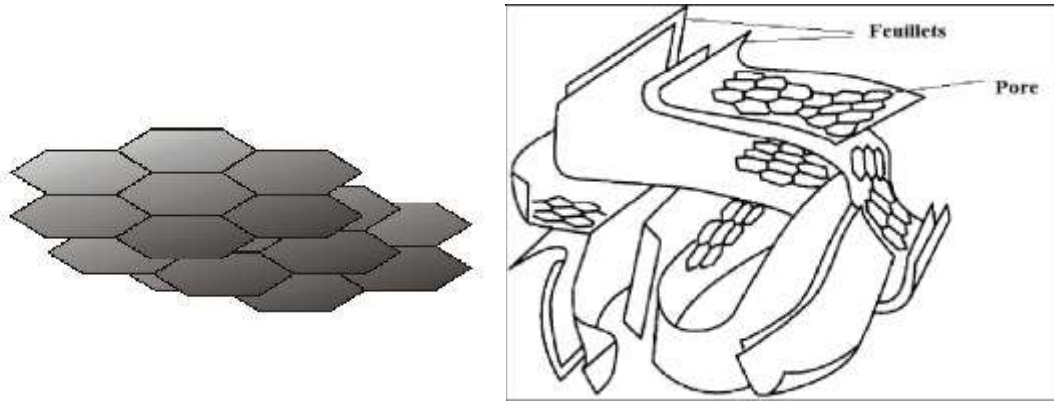
• **الكربون النشط الحبيبي:** هو عبارة عن جزيئات ذات أشكال غير منتظمة من مجموعة أحجام تتراوح من 0.2 مم إلى 5 مم. يتميز بسطح داخلي كبير وسطح خارجي صغير نسبياً. نتيجة لذلك، تكتسب ظاهرة الانتشار داخل المسام أهمية كبيرة في عمليات الامتزاز. يفضل استخدامه لامتزاز الغازات والأبخرة السامة، كما يستخدم عادة لمعالجة المياه. [56، 75]



الصورة (1.III): (a) الكربون النشط المسحوق (b) الكربون النشط الحبيبي

III. 5. بنية الكربون النشط

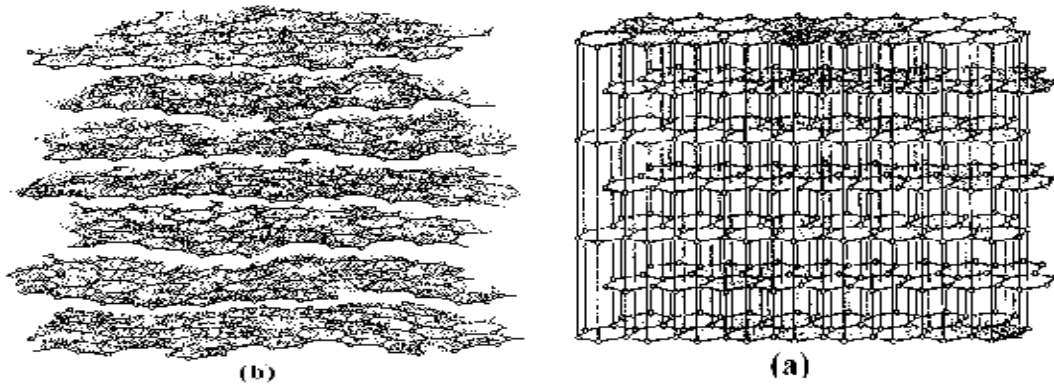
إن الكربون المنشط يقدم بنية غير متبلورة مع بنية مجهرية مسامية، تحتوي على وحدات هيكلية أساسية قريبة من وحدات الجرافيت النقي [76]. في الواقع، يتكون التركيب البلوري لهذه الأخيرة من مجموعة من طبقات مستوية من ذرات الكربون، مماثلة لحفقات العطرية.



الشكل (1.III): البنية المجهرية للكربون النشط [59]

تحليل الحيود بالأشعة السينية يكشف أن هيكلها هو الجرافيت، ولكن مع بعض الاختلافات، لا سيما من خلال ترتيب هذه الطبقات المسطحة من ذرات الكربون في ترتيب مضطرب (غير منظم) وتشكيل مجموعات وظيفية الشكل (1.III). علاوة على ذلك، يمكن أن يكون سطح الكربون المنشط حامضاً أو قاعداً أو معتدلاً اعتماداً على نوع وكمية مجموعاته الوظيفية التي تحتوي في الغالب على ذرات الأوكسجين (O)، لكنها قد تحتوي على ذرات الهيدروجين (H)، الأزوت (N) والكبريت (S) في الشبكة البلورية. [59]

[53]



الشكل (2.III): البنية البلورية: (a) الجرافيت؛ (b) الكربون النشط [57]

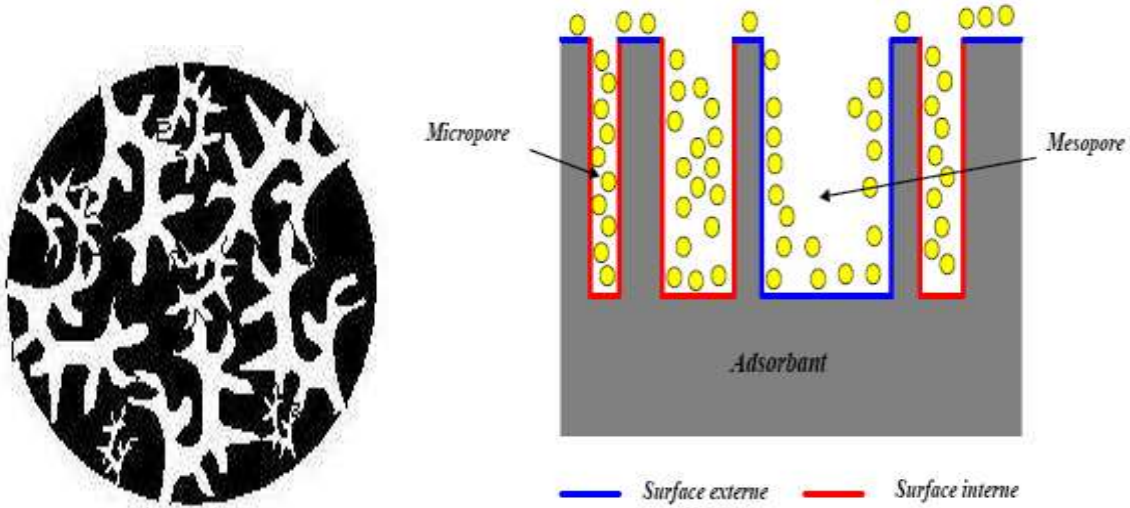
III. 6. نسيج الكربون النشط

النسيج البلوري للكربون النشط يعرف بأنه الشكل الهندسي الذي يتكون من ترتيب الدقائق المجهرية والمسامات في حبة الكربون النشط [77]، ويتميز هذا عموماً بمعلمتين رئيسيتين: المسامية والسطح المحدد الذي يعتمد بشكل مباشر على حجم المسام. [33]

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

يتم تحديد السطح النوعي بتطبيق نظرية Brunauer و Emmett و Teller، والمعروفة باسم طريقة BET، من القياسات التي تم إجراؤها بواسطة امتزاز الامتزاز للنيتروجين عند $(K) 77$. [56]

- **المسامية:** تمثل جزء الفراغ الموجود في الكربون النشط والذي يمكن أن يصل إلى 80%، وتعتمد على أبعاد المسامات وتوزيعها [77].



الشكل (3.III): رسم تخطيطي يمثل السطح الداخلي و الخارجي لحبة الكربون النشط و بنيتها المسامية [59]

وفقاً لتعريف IUPAC، يتم تقسيم المسامية إلى ثلاثة مجالات (2.III):

الجدول (2.III): تصنيف أبعاد المسام للكربون النشط [57]

السطح النوعي (m^2/g)	الحجم (mg/l)	القطر الأعظمي \AA	متوسط القطر \AA	
2 . 0.5	2 . 0.5	20000	> 500 – 1000	ماكرو مسام Macropores
75 . 25 (5 %)	0.1 . 0.02	1000	18-20 . 500-1000	ميزو مسام Mésopores
1425 . 475 (95%)	0.5 . 0.15	20	< 18 – 20	ميكرو مسام Micropores

7. III تجديد الكربون النشط

الكربون المنشط مادة غير مكلفة إذا حضرت من مواد محلية غير مستغلة في ميادين أخرى ونظراً لإمكانية معالجته بعد استخدامه (تجديده) وجدت بعض الطرق ومن تلك الطرق المستعملة نجد أربعة طرق هي [77]:

- **معالجة بالتبخير:** تستعمل هذه الطريقة في حالة كون المواد الممتزة قابلة للتبخير، وتستعمل لفتح الانسدادات وإزالة الجراثيم على سطح الكربون المنشط.
- **معالجة حرارية:** وتتم بمعالجة الكربون المنشط حرارياً عند $T=600c^\circ$ هذه العملية تستعمل كفحم أو محرق للمواد العضوية الممتزة على الكربون المنشط، وهي المستعملة بكثرة نتيجة لفعاليتها الجيدة في تجديد الكربون المنشط.
- **معالجة كيميائية:** في هذه الطريقة يستعمل محلول (HCl مخفف ب 22 %) في درجة حرارة $T=100c^\circ$ وهذا للتخلص من بقايا الاحتراق الناتجة عن حرق المواد العضوية الممتزة على الكربون المنشط.
- **معالجة بيولوجية:** تستعمل هذه الطريقة للتخلص من البكتيريا الممتزة على سطح الكربون المنشط، وهي قليلة الاستعمال.

III. 8. مجالات تطبيق الكربون النشط

الكربون المنشط مادة مازة عالية الجودة وفعالة تم استخدامها على نطاق واسع في العديد من المجالات [41، 60] نستعرض منها ما يلي:

- ✓ امتزاز الغازات والأبخرة مثل امتزاز غاز الأمونيا وامتزاز غاز ثاني أكسيد النتروجين وامتزاز غاز ثاني أكسيد الكربون والميثان وامتزاز الغازات الهيدروكربونية.
- ✓ معالجة فضلات المياه الصناعية حيث يعمل على إزالة المواد الكيميائية العضوية والملاعضوية (H_2S , Cl_2 , I_2 , Cu , Pb , Zn , Co) وغيرها.
- ✓ يستخدم في إزالة الألوان وتنقية السوائل.
- ✓ يستخدم في تحضير مبادلات أيونية كربونية ويستخدم في الأغراض الطبية أيضا حيث يستخدم في امتزاز الروائح من الجروح والتقرحات وكذلك يستخدم كعلاج داخلي لامتنزاز الغازات والسموم.

الفصل الرابع:

الدراسات السابقة

الفصل الرابع: الدراسات السابقة

في السنوات الأخيرة، أجريت بحوث كثيرة لوضع بدائل جديدة لتصنيع واستخدام المواد الامتزازية غير المكلفة مثل المواد الطبيعية الوفيرة، المنتجات الثانوية الصناعية والنفايات التي تتطلب معالجة قليلة. في بعض الدراسات السابقة نجد من بين هذه المواد الكربون النشط حيث تم استخدامه في معالجة المياه وإزالة العديد من الملوثات والأصباغ من محاليلها المائية. يوضح الجدول أمثلة لامتنزاز بعض الملوثات والأصباغ (المادة الممتزة) على الكربون النشط المحضر من مواد أولية (المادة المازة)، وذلك باستخدام نفس المادة الأولية تختلف باختلاف طريقة المتابعة لتحضير الكربون النشط والمادة الممتزة، كما نلاحظ أيضا نفس المادة الممتزة تختلف باختلاف المادة المازة. مع التركيز أكثر على صبغة أزرق الميثيلين (BM) (المادة الممتزة) وكربون النشط المحضر من المادة الأولية نوى التمر (CAND) (المادة المازة).

الجدول (1.IV): يلخص بعض الدراسات لامتنزاز الملوثات على الكربون النشط المحضر من مواد أولية

المادة المازة / المادة الممتزة	النتائج والنقاط الملاحظة	المرجع
نوى التمر / الزرنينخ	حضر الكربون النشط بطريقتين مختلفتين: الأولى معالجة حرارية بإحراقها عند 900°C والثانية معالجة كيميائية لنواة التمر بأكسيد الحديد متبوع بإحراقها عند 600°C من خلال دراسة خصائص الكربون المتحصل عليه تبين أن لديه ميزات مشابهة مقارنة بالكربون المتحصل عليه صناعيا. أعطت التجارب قدرة امتزاز قصوى (عند 20°C)، تركيز الابتدائي لأيونات الزرنينخ 1150 mg/g في مدة 24 ساعة) تقدر بـ: 25 mg/g بالنسبة للكربون المنشط كيميائيا و 21 mg/g للكربون المنشط حراريا. دراسة تأثير pH ودرجة الحرارة، بينت قدرة الامتنزاز مثلي مطابقة لنموذجي Langmuir و Freundlich عند $\text{pH}=7$ و $(T=20^{\circ}\text{C})$.	[59]
نوى التمر / ملوثات العضوية	تم تحضير الكربون النشط من نواة التمر وذلك بمعالجته كيميائيا بحمض الفسفوريك المركز تليه الكرينة عند 300°C لمدة ساعة ثم 350°C و 450°C لمدة ربع ساعة أخرى. بينت نتائج دراسة خصائص الكربون المحضر: سطح النوعي قدر بـ: $125.86\text{ m}^2/\text{g}$ وقدرة امتزاز أزرق الميثيلين بلغت 13.6 mg/g . أظهرت دراسة أحسن الظروف من الأس الهيدروجيني، سرعة التحريك، التركيز الابتدائي وزمن التلامس نتائج إيجابية في نزع الملوثات العضوية $\text{COD} = 87.55\%$ و $\text{BOD}_5 = 86.9\%$ (عند $5 < \text{pH} < 8$)، زمن التلامس 5-60د وسرعة التحريك بين 200-300 دورة في الدقيقة).	[77]

[6]	<p>استعملت بذور الزيتون في هذه الدراسة لإنتاج الكربون النشط بتنشيطه عن طريق معاملته بحمض الفوسفوريك 22% ثم حرقه عند 400C° لمدة 2h، وجد أن هذا الكربون يملك مساحة سطح مرتفعة تصل إلى 628m²/mg، وقد أظهرت نتائج دراسة حركية امتزاز BM على الكربون المنتج من بذور الزيتون أن كمية الصبغة الممتازة على سطح الكربون تزداد مع زيادة درجة الحرارة، وبينت أن هذه العملية تتبع معادلة الرتبة الثانية الوهمية.</p>	<p>بذور الزيتون / صبغة أزرق الميثيلين</p>
[78]	<p>الكربون النشط الناتج من هذه الدراسة تم معالجته كيميائياً بحمض السلفوريك وتمت الكربنة عند 450C° لمدة ساعتين. أعطت نتائج المساحة النوعية لسطح الكربون المحضر قدرت بـ: 125.863 m²/g ورقم أزرق الميثيلين بلغ 40 mg/g. دراسة تأثير العوامل من الأس الهيدروجيني، زمن التلامس وسرعة الرج في عملية امتزاز الفسفور أظهرت أفضل نتائج عند (pH=4 أو pH>5، زمن التلامس 90 دقيقة، سرعة الرج 900 دورة في الدقيقة).</p>	<p>نوى التمر/ الفسفور</p>
[46]	<p>تم في هذه الدراسة تحضير الكربون النشط من نوى التمر العراقي بطريقة التنشيط الكيميائي باستخدام كلوريد الزنك (ZnCl₂) بتركيز (20%) لمدة 72 ساعة، ثم الكربنة لمدة 4 ساعات بدرجة حرارة 450 C° وكان مردود الفحم 54.1% وتم قياس المساحة السطحية للفحم المحضر وكانت 560.35 m²/mg تمت دراسة امتزاز الكاديوم بتركيز مختلفة على الكربون النشط، فأظهرت النتائج تطابق الامتزاز مع معادلتى لانجمير وفراندلش وهنا تبين أن عملية إزالة الكاديوم من المحاليل المائية بواسطة الامتزاز عملية ناجحة حيث أعطت نتائج إيجابية وكفاءة الامتزاز عالية.</p>	<p>نوى التمر/ الكاديوم</p>
[47]	<p>هدفت هذه الدراسة إلى إزالة أيونات الرصاص الموجودة في محلولها المائي بواسطة CAND و ذلك بالتنشيط الكيميائي بحمض النتريك (10N) متبوع بالكربنة عند 800 C° لمدة ساعة ومقارنته مع الكربون النشط التجاري CAC، بينت نتائج الامتزاز فعالية جيدة ومردود عالي لـCAND قدر بـ96% و تحت الظروف، C=300ppm، Pb²⁺؛ V=75ml؛ m(CAND)=0.7g؛ T=30 C°؛ pH=6؛ سرعة الرج 500tr/min؛ زمن الاتصال (3h)، كما أن نتائج نمذجة الامتزاز أظهرت توافق مع إيزوثرام من النوع L.</p>	<p>نوى التمر / المعادن الثقيلة (أيونات الرصاص)</p>
[79]	<p>تمت هذه الدراسة لاختبار أداء الامتزاز وقدرة CAND المحضر عن طريق التنشيط الكيميائي بحمض الفسفوريك (60%) وبنسب مختلفة (1، 1.5، 2) لمدة 2h، تليه الكربنة لمدة 2h عند 450 C° وذلك لإزالة BM. تم قياس المساحة السطحية المحددة وكانت أكبر مساحة تقدر بـ: 766 m²/mg عند نسبة التنشيط 2. ووفقاً للظروف التجريبية لعملية الامتزاز وجد أن أعلى قدرة لامتزاز BM بلغت 21mg/g، وأعطت النتائج التجريبية توافقاً مع نموذج فراندلش.</p>	<p>نوى التمر / أزرق الميثيلين</p>

[80]	دراسة تأثير التنشيط الكيميائي للكربون المحضر من نواة التمر بواسطة هيدروكسيد البوتاسيوم متنوع بالكربنة عند 600°C لمدة 2h. أظهرت قدرة امتزاز CAND تجاه BM أكبر من نوى التمر الخام، حيث زادت من 80.3mg/g إلى 123.1mg/g عن التنشيط. بينت نتائج اختبار الحركة وايزوثرام الامتزاز توافق مع نموذج التفاعل الكيميائي من الرتبة الأولى الوهمية والحصول على تطابق لإيزوثرام لانجمير.	نوى التمر / صبغة أزرق الميثيلين
[81]	تم دراسة إزالة BM على سطح CAND المحضر بواسطة التنشيط الكيميائي بهيدروكسيد الصوديوم (0.5M) لمدة 4h ثم معالجته حرارياً عند 600°C مدة ساعة واحدة وذلك تحت دراسة تأثير pH وكتلة الكربون المحضر، أظهرت النتائج أن قدرة الامتزاز تزداد مع زيادة قيمة pH الأولية للمحلول المائي و زيادة كفاءة الامتزاز مع زيادة كتلة الكربون المحضر، كما بينت الحد الأقصى لإزالة BM حيث $q_{\text{exp}} (\text{mg/g}) = 163.67$. في حين أظهرت الدراسة توافق مع النموذج الحركي من الرتبة الثانية الوهمية وكذلك مع نموذج فراندليش.	نوى التمر / أزرق الميثيلين
[82]	هدفت هذه الدراسة لاختبار قدرة الكربون النشط التجاري مع الكربون النشط المحضر من نوى التمر على إزالة BM. وقد حضر CAND من خلال معالجة كيميائية بحمض الفسفوريك (85%) لمدة 12سا و24سا تليها الكربنة عند 400°C مدة 3سا. بينت النتائج كفاءة CAND على إزالة الملوثات كما أظهرت علاقة التوازن لامتزاز BM تطابق جيد مع نموذج لانجمير.	نوى التمر / أزرق الميثيلين
[83]	تمت هذه الدراسة لتحقق من قدرة إزالة BM من محلولها المائي باستخدام CAND عن طريق التنشيط الكيميائي بحمض الفسفوريك (60%)، ثم الكربنة لمدة 4سا عند 500°C . وتمت مقارنة CAND مع CAC. من خلال عمليات الامتزاز تم الحصول على نتائج ايجابية لإزالة BM؛ حيث وجد أن CAND حصل على نسبة من الازالة ويملك إمكانية جيدة لامتزاز الملوثات.	نوى التمر / أزرق الميثيلين

الفصل الخامس:

وصف الدراسة التجريبية نظريا

الفصل الخامس: وصف الدراسة التجريبية نظريا

1. V البروتوكول التجريبي

في هذا الجزء، سنقوم بعرض جميع المنهجيات التحليلية مع الأجهزة والمواد اللازمة لتطبيقاتها. المنهجيات تتعلق بالمادة المدروسة (نوى التمر)، والصبغة المختارة لدراسة (صبغة أزرق الميثيلين BM)، وكذلك اختبارات الامتزاز لهذه الصبغة على كربون النشط المحضر من نوى التمر. بالنسبة للمادة، سيتم تحديد عيناتها، وكذلك إعدادها للتحليل. أما بالنسبة لصبغة، سيتم وصف خصائصها الفيزيائية الكيميائية بالإضافة إلى منهجية تحليل الطيف المرئي. وأخيراً، يتم تفصيل البروتوكول التحليلي المتبع بهدف دراسة امتزاز صبغة BM على كربون النشط المحضر من نوى التمر (CAND).

1.1. V الأجهزة والمواد اللازمة

❖ الأجهزة:

- زجاجيات (بيشر، إيرلينة، ماصة، قمع... إلخ)
- ميزان إلكتروني حساس (الشكل 1 في الملحق)
- هاون
- جهاز الرج (الشكل 2 في الملحق)
- فرن التجفيف (الشكل 3 في الملحق)
- فرن الحرق
- جهاز التصنيف الحبيبي Granulomètre (الشكل 4 في الملحق)
- جهاز مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية Spectrophotomètre UV/Visible (الشكل 5 في الملحق)

❖ المواد:

- ماء المقطر
- هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH)، النقاوة 85 %، الكتلة المولية 56.11g/mol، الشركة المصنعة (SIGMA-ALDRICH).
- أزرق الميثيلين (C₁₆H₁₈ClN₃S.xH₂O)، النقاوة 95 %، الكتلة المولية 319.859g/mol، الشركة المصنعة (BIOCHEM Chemopharma).

2.1. V. أخذ العينات و كيفية تحضيرها للتحليل

1.2.1. V. أخذ أنوية التمر

في هذه الدراسة تم جمع عينات من التمر من نوع الطنطبوشت لمدينة جامعة (ولاية الوادي)، حيث أخذنا الأنوية وقمنا بعملية التحضير للكربون النشط انطلاقا من هذه المادة الاولية.



الصورة (1.V): صورة لتمر الطنطبوشت ونواته

2.2.1. V. تحضير الكربون النشط من نوى التمر

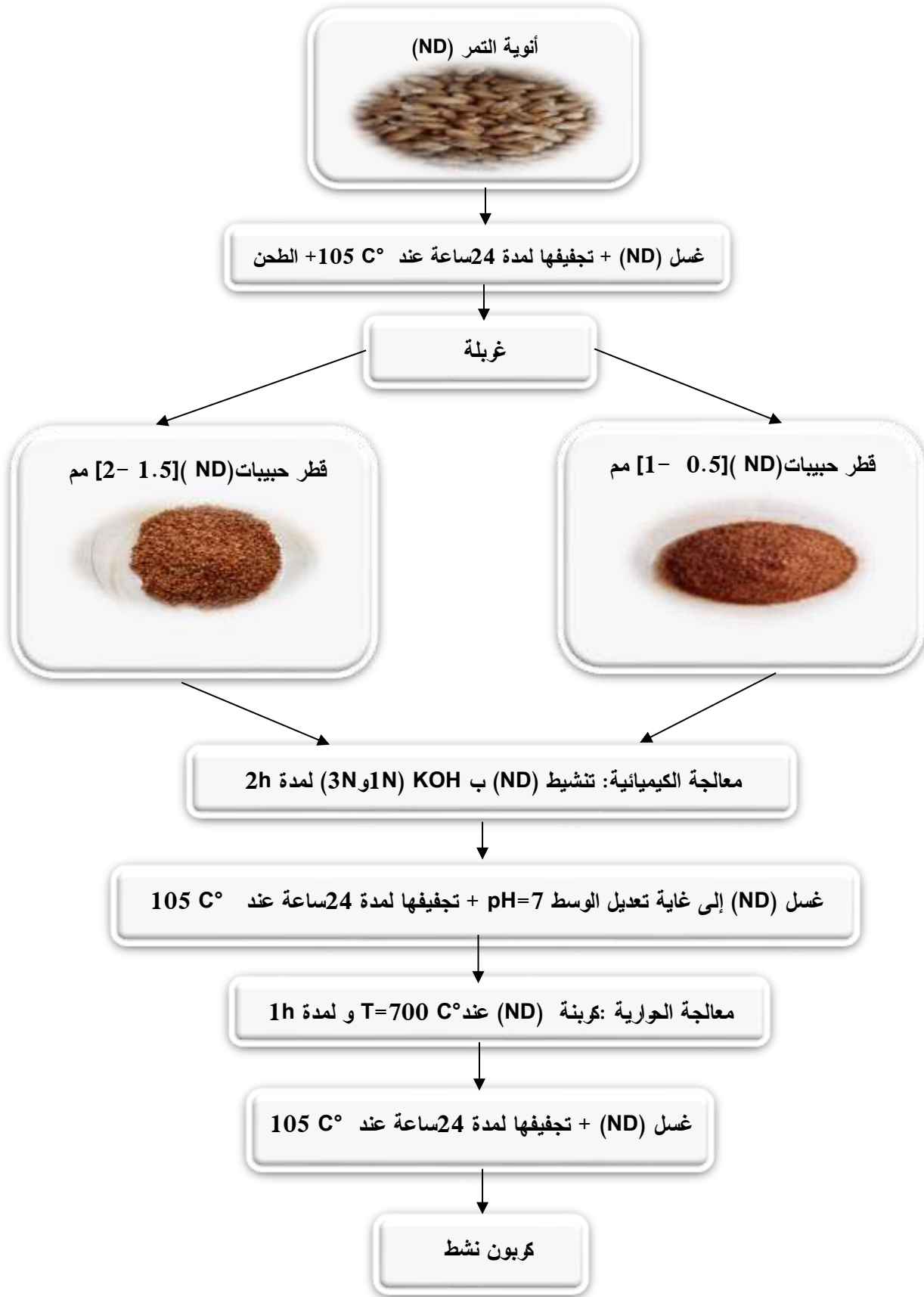
نأخذ عينة من أنوية التمر وقبل استخدامها، نغسلها جيدا بماء الحنفية ثم بالماء المقطر لتخلص من كل الشوائب، ثم تجفيفها في فرن التجفيف عند 105 درجة مئوية لمدة 24 ساعة. بعد ذلك نطحن العينة ونقوم بغربلتها حيث الحبات المختارة تكون ذات أقطار ضمن المجالين [0.5-1]؛ [1.5-2] مم. بعد عملية الغريلة نقوم بغسل العينات للمرة الثانية غسلا جيدا بالماء المقطر لتفادي ونزع أي شوائب ناجمة عن عمليتي السحق والغريلة، ثم نقوم بتجفيفها في المجفف لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة 105م°.

بعد عملية التجفيف مباشرة نأخذ العينات ونخضعها لمعالجة كيميائية وذلك بنقعها في محلول KOH بتركيزين مختلفين 1N و 3N لمدة ساعتين، بعد ذلك نقوم بغسل العينات بالماء المقطر حتى يصبح الوسط متعادلاً (نظراً لكون العملية تستهلك كمية كبيرة من الماء، فنغسل بداية بماء الحنفية)، ثم نقوم بتجفيفها مرة أخرى لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة 105م°.

بعدها مباشرة نأخذ العينات ونقوم بحرقها في فرن تحت درجة الحرارة المختارة (700م°) ولمدة ساعة واحدة. وفي الاخير نغسل العينات بماء المقطر ثم تجفيفها وهكذا نكون قد تحصلنا على أربع عينات من الكربون النشط مصنفة في الجدول (1.V)، والتي سيتم استخدامها لاحقا كمادة مازة لإزالة صبغة BM من محاليتها المائية. الشكل (1.V) يوضح مخطط يلخص مراحل تحضير الكربون النشط.

الجدول (1.V): تصنيف الكربونات النشطة المحضرة من نوى التمر

700م°				
[2- 1.5] مم		[1- 0.5] مم		مجال قطر الحبيبات
العينة 4 (CA4)	العينة 3 (CA3)	العينة 2 (CA2)	العينة 1 (CA1)	العينة
3 N	1 N	3 N	1 N	تركيز KOH (N)



الشكل (1.V): مخطط يلخص مراحل تحضير الكربون النشط من نوى التمر

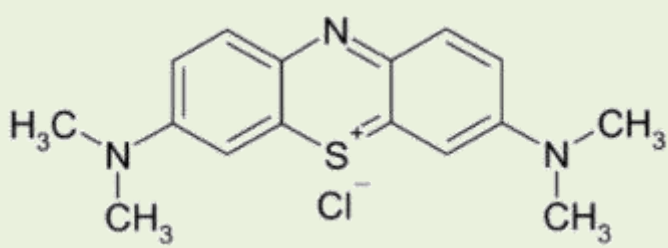
3.1. V. الصبغة المدروسة

1.3.1. V. صبغة أزرق الميثيلين Bleu de Méthylène

تم اختيار صبغة الميثيلين الزرقاء BM في هذه الدراسة بسبب الامتزاز القوي المعروف على المواد الصلبة، ومدى فائدتها المعترف بها في وصف المواد الامتزازية، وغالبا ما تكون بمثابة نموذجي لإزالة الملوثات العضوية والأجسام الملونة من المحاليل المائية. [82]

BM هو مركب كيميائي عطري حلقي غير متجانس ينتمي حسب التصنيف الكيميائي إلى عائلة ثيازين Thiazine ، و الجدول (2.V) يوضح الخصائص الفيزيائية الكيميائية الرئيسية لصبغة BM. [84]

الجدول (2.V): الخصائص الفيزيائية-الكيميائية الرئيسية لصبغة أزرق الميثيلين

أزرق الميثيلين	الاسم
الأصباغ القاعدية	العائلة
$C_{16}H_{18}N_3SCl$	الصيغة الاجمالية
3,7-bis-(dimethylamino) phenazathionium	الاسم حسب IUPAC
319.85 g/mol	الكتلة المولية
52011	مؤشر اللون (C.I)
665 nm	λ_{max}
	البنية الكيميائية

2.3.1. V. تحضير المحاليل

في هذا العمل تم تحضير محلول الصبغة القياسي بتركيز (100 ppm) وذلك بإذابة (0.1g) من BM في (1 L) من الماء المقطر، ومنه يتم الحصول على باقي المحاليل الثانوية المستخدمة للتحليل عن طريق التخفيفات المتتالية حتى تصل إلى التركيزات المطلوبة (5,10,20,30) mg/L.

3.3.1. V تحليل صبغة BM بواسطة الطيف المرئي

يتم إجراء قياس امتصاصية محاليل المخففة بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) عند الطول الموجي الأعظم $\lambda_{max} = 665 \text{ nm}$ من أجل إنشاء منحنى المعايرة للصبغة لتحديد التركيزات المتبقية في اختبارات امتزاز الصبغة على نوى التمر.

جهاز الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية: هو تتبع الامتصاص وفقا لطول موجة إشعاع الضوء الذي يمر عبر العينة القابلة للذوبان، للقيام بذلك نستخدم مقياس طيفي، مبدأه على النحو التالي: الضوء الأبيض هو مزيج من الاشعاعات بألوان مختلفة (أطوال موجية) يمكن فصلها بواسطة أحادي اللون، الحجاب الحاجز يجعل من الممكن إختيار الاشعاع ويتم قياس شدة هذا الاشعاع بعد مروره عبر العينة. [24]

يعرض الجهاز امتصاص العينة المحدد بالعلاقة التالية:

$$(1.V) \dots \dots \dots A_{\lambda} = \log_{10} \left[\frac{I_0}{I} \right]$$

حيث:

I_0 : شدة الاشعاع الساقط

I : شدة الاشعاع بعد مروره من خلال العينة

وفقا لقانون بيرلامبير، فإن امتصاص المحلول يتناسب مع تركيز المادة الملونة في المحلول:

$$(2.V) \dots \dots \dots A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C$$

حيث:

l : سمك الخلية cm

ϵ_{λ} : معامل الإمتصاصية ($l/\text{mol.cm}$ أو $l/\text{mg.cm}$)

C : تركيز المادة الملونة (mol/l أو mg/l)

4.1. V اختبارات الامتزاز

بالنسبة لاختبارات امتزاز صبغة BM على الكربون النشط الناتج من نوى التمر بواسطة التنشيط الكيميائية باستخدام KOH عند ظروف مختلفة منها حجم حبيبات الكربون النشط المحضر (0.5-1) و [1.5-2]م، نسبة المنشط (1N و 3N)، وذلك للمقارنة بين الكربونات النشطة الناتجة في قدرتها على إزالة BM من محلولها المائي.

تجرى سلسلة من تجارب الامتزاز لدراسة تأثير عوامل متعددة مثل الأس الهيدروجيني، تركيز الابتدائي للمادة الممتزة، كمية المادة المازة وطبيعتها، زمن التلامس، درجة الحرارة وغيرها، إلا أن من بين هذه العوامل سنعتمد في هذا العمل على دراسة تأثير زمن التلامس وتحديد ايزوثرام الامتزاز باستخدام نموذج لانجمير وفراندليش وذلك عند درجة حرارة المختبر 25 C° .

تحسب كمية المادة الممتزة (BM) على السطح الماز (CA) من خلال العلاقة التالية:

$$(3.V) \dots \dots \dots Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

حيث: C_0 : تركيز الابتدائي للمادة الممتزة؛ C_e : تركيز المادة الممتزة عن التوازن (mg/L)؛

Q_e : كمية المادة الممتزة في حالة توازن (سعة الامتزاز عند الاتزان) (mg/g)؛

m : كتلة المادة المازة (g)؛ V : حجم المحلول (L).

و حساب نسبة إزالة الصبغة بواسطة المعادلة التالية:

$$(4.V) \dots \dots \dots R(\%) = \frac{(c_i - c_f)}{c_i} \times 100$$

حيث: c_i : تركيز الإبتدائي للصبغة (mg/L)؛

c_f : تركيز النهائي للصبغة (mg/L).

1.4.1. تأثير زمن التلامس

لتعيين الزمن اللازم لحدوث الاتزان (زمن التلامس) بين المادة الممتزة (BM) والسطح الماز (CA) تأخذ من سلسلة من محاليل الصبغة ذو التركيز 30 mg/L حجم كل عينة 50 mL تضاف إليها 0.1g من الكربون النشط المحضر (CA1; CA2; CA3 وCA4)، تترك العينات فوق جهاز الرج لفترات زمنية مختلفة (20، 30، 60، 90، 120) دقيقة مع قياس تركيز الصبغة بعد كل فترة بواسطة جهاز مطياف الأشعة المرئية- فوق البنفسجية (UV-VIS) عند قيمة الامتصاص العظمى للصبغة $\lambda_{max} = 665\text{ nm}$ ، ومن خلال متابعة تغير الامتصاصية مقابل الزمن يحدد زمن الاتزان للمادة الممتزة (BM) مع السطح الماز (CA).

2.4.1. V. ايزوثرام الامتزاز

لإنجاز هذه الدراسة يتم أخذ تراكيز مختلفة من صبغة BM (30-100 mg/L) حجم كل عينة 50mL، تضاف لها 0.1g من الكربون النشط المحضر (CA1 ;CA2 ;CA3 ;CA4) وترج العينات بواسطة جهاز الرج لمدة تعادل زمن الاتزان و بعدها يتم قياس الامتصاصية للمحلول المتبقي من الصبغة عند λ_{max} ، و ترسم قيم Q_e مقابل تركيز الصبغة عند الاتزان C_e .

3.4.1. V. نمذجة الامتزاز

لوصف العلاقة بين الصبغة مع سطح الكربون النشط تستخدم معادلات الايزوثيرمات لتحديد ما إذا كان قد تم تحقيق الامتزاز واستنتاج القيم والدوال الهامة لشرح امتزاز BM على سطوح الكربونات النشطة المحضرة من نوى التمر. ومن بين هذه المعادلات يتم استخدام نموذجين هما: نموذج لانجمير (معادلة (2.II)) وفرانديش (معادلة (6.II)).

2. V. النتائج والمناقشة

نعرض في هذا الجزء نتائج تحليل الصبغة المدروسة، و كذلك نتائج اختبارات الامتزاز للصبغة على سطح الكربون النشط المحضر من نوى التمر (CAND)؛ حيث ركزنا في دراستنا على الدراسة النظرية وتقديم تحليل لأهم النتائج التي توصل إليه الباحثون في بعض من الأعمال السابقة التي سبق ذكرها في الفصل الرابع، وذلك ضمن نطاق موضوعنا.

1.2. V. نتائج تحليل صبغة BM

تم إجراء تحليل لصبغة أزرق الميثيلين بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis)، يوضح الجدول (3.V) الطول الموجي الأعظم لهذه الصبغة.

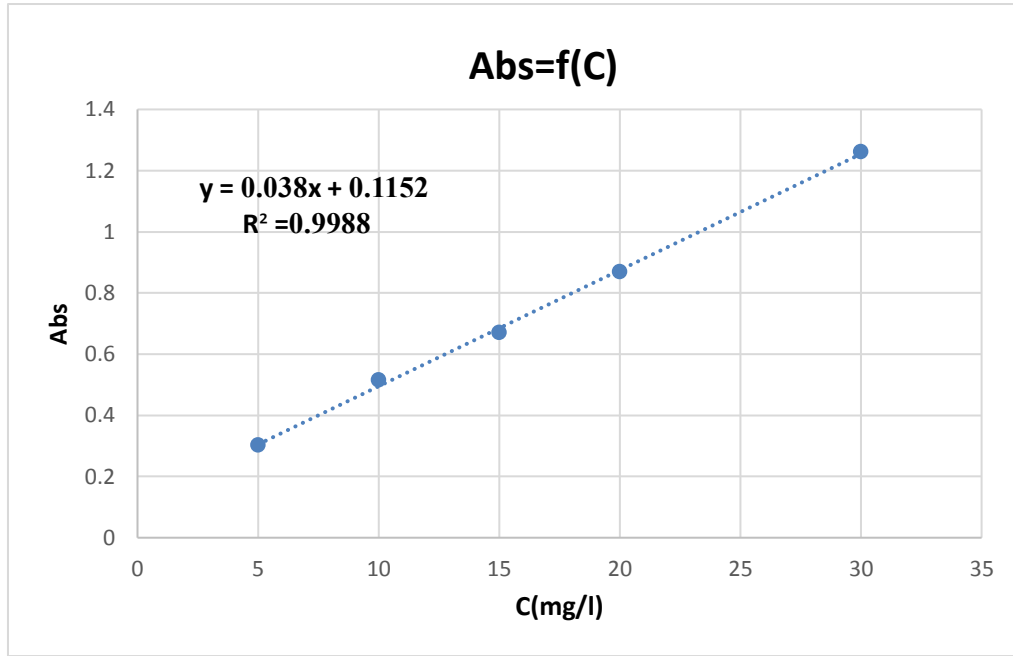
الجدول (3.V): قيمة λ_{max} لصبغة BM

الصبغة	أزرق الميثيلين BM
λ_{max} (nm)	665

منحنى المعايرة يتم إنشائه من خلال تحضير عدة محاليل مخففة بتركيزات مختلفة للصبغة BM وتقاس الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم المشار إليه في الجدول (3.V)، حيث تعطى النتائج المبينة في الجدول (4.V) و ترسم قيم الامتصاصية مقابل التركيز $Abs=f(C)$ ، كما موضح في الشكل (2.V). وقد أظهرت الصبغة المدروسة علاقة خطية جيدة موافقة لقانون بير- لا مبير. تستخدم المعادلة الخطية $Y=0.038X+0.1152$ المحصل عليها في ايجاد قيمة تركيز الصبغة الممتزة.

الجدول (4.V): نتائج تحليل مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) لمحاليل الصبغة (BM)

رقم المحلول	1	2	3	4	5
تركيز (mg/L)	5	10	15	20	30
الامتصاصية	0.301	0.514	0.67	0.869	1.26



الشكل (2.V): منحنى المعاير صبغة BM

2.2. V. نتائج اختبارات الامتزاز

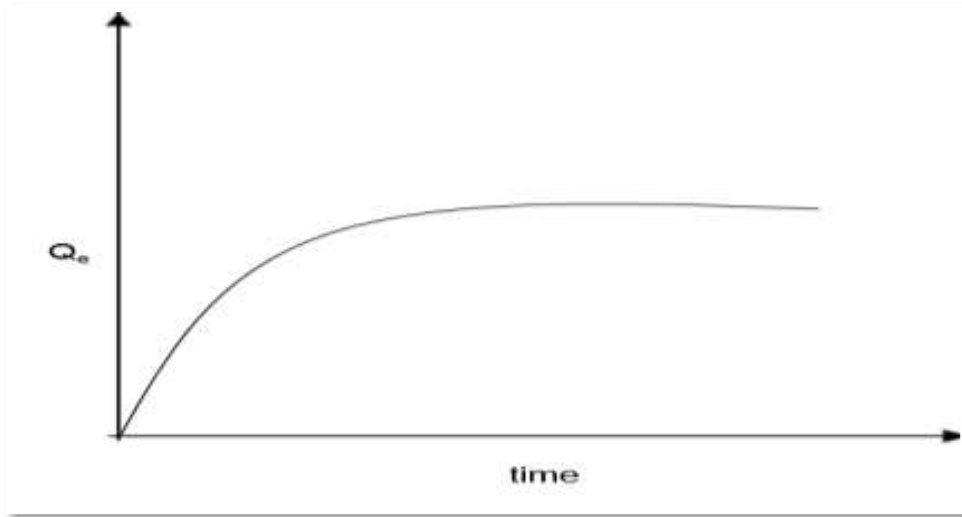
اختبارات الامتزاز لم تتجز بصورة علمية ما لم تخضع لخطوات تجريبية يتم من خلالها الحصول على الهدف المنشود. بالتالي، لابد من إيجاد طريقة تحليلية ملائمة لمعرفة فعالية امتزاز الصبغة الممتزة BM على الكربون النشط المحضر من نوى التمر من محلولها المائي.

لذلك، تعتمد هذه الدراسة على عرض نتائج بعض التجارب التي توصل إليها الباحثون في هذا المجال وتفسيرها بطريقة علمية.

1.2.2. V. تأثير زمن التلامس

دراسة تأثير زمن التلامس يعتبر من العوامل المهم في عملية الامتزاز لتحديد زمن اللازم لتوازن المادة الممتزة (صبغة BM) على سطح الكربون المحضر.

النتائج المتحصل عليها يتم من خلالها رسم قيم كمية الامتزاز (Q_t) بدلالة زمن التلامس (t) بين محلول الصبغة والمادة المازة، كما هو موضح في الشكل (3.V).



الشكل (3.V): الشكل العام لتأثير زمن التلامس على عملية الامتزاز

يلاحظ من خلال الشكل (3.V) أن كفاءة الامتزاز تزداد بزيادة الزمن إلى أن تصل عملية الامتزاز إلى زمن التماس المادة الممتزة بالمادة المازة وذلك يكون بنسبة عالية ثم تستمر بالثبات.

يفسر هذا الثبات بتشبع المراكز الفعالة على السطح الماز عند الوصول إلى حالة التوازن مما لا يسمح بامتزاز كميات إضافية من المادة الممتزة.

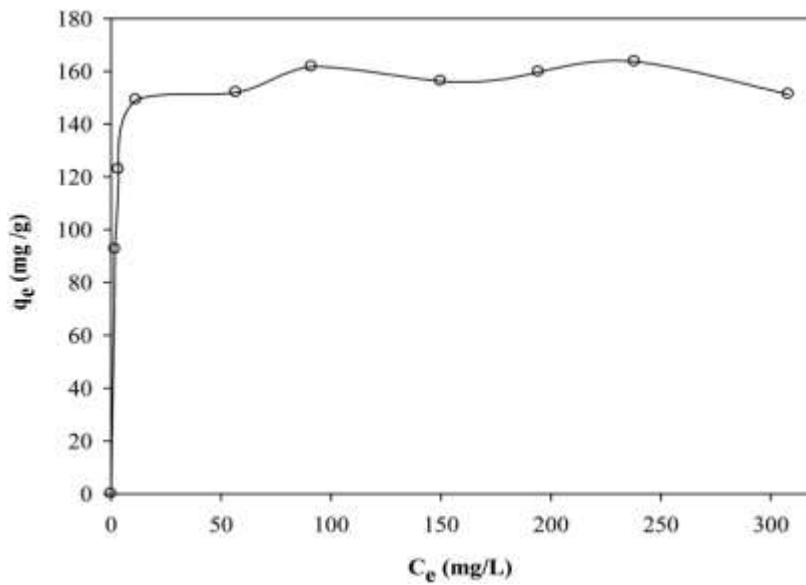
أظهرت الدراسة التي قامت بها (الباحثة إلهام وآخرون؛ 2017) وجد زمن الاتزان عند 40 min لامتزاز BM على سطح الكربون النشط المحضر من نوى التمر (المغرب) [79]. وجد في دراسة (الباحث فوزي وآخرون؛ 2003) أن زمن اللازم لتحقيق التوازن بين محلول الصبغة وسطح الكربون النشط المحضر من نوى التمر (الأردن) كان عند 60 min [80].

وفي دراسة أخرى (الباحثة كوثر وآخرون؛ 2017) أن زمن التلامس الأمثل للكربون النشط المحضر من نوى التمر (عمان) عند 3h لمختلف تراكيز محلول صبغة BM لأنه يحتوي على أعلى معدلات الامتزاز من خلال جميع التراكيز [83].

2.2.2. V. ايزوثرام الامتزاز

نتائج هذه الدراسة أعطت منحنى يمثل تغير في كمية المادة الممتزة (Q_e) بدلالة تركيز الاتزان (C_e) يتم من خلاله الحصول على الشكل العام لايزوثيرمات الامتزاز، وذلك لفهم آلية امتزاز لتراكيز ابتدائية مختلفة وتحديد متساوي الحرارة يمثل امتزاز صبغة BM على سطح الكربون النشط المحضر من نوى التمر.

نأخذ دراسة سابقة لامتزاز صبغة BM على CAND كمثال نموذجي نعتمد عليه في توضيح هذه النتائج.



الشكل (4.V): ايزوثرام امتزاز BM على CAND

الشكل (4.V) يبين أن عملية الامتزاز BM على سطح الكربون النشط المحضر من نوى التمر (دقلة بيضاء- بسكرة) [81] حسب تصنيف Giles يتبع نمط S ونفسر هذا بتوجه الجزيئات الممتزة على سطح الماز تكون بشكل مائل أو عمودي.

في دراسة أخرى وجد أن منحنى ايزوثرام الامتزاز لصبغة BM على الكربون النشط المحضر من نوى التمر العراقي [82] يتبع نمط L حسب تصنيف Giles إذ يكون توجه الجزيئات الممتزة على السطح الماز بصورة أفقية.

3.2.2. V نمذجة ايزوثرام الامتزاز

تم اختبار نموذجين نظريين على النتائج التجريبية المتحصل عليها في بعض الدراسات السابقة بواسطة تطبيق كل من نموذج لانجمير وفرانديش، والجدول (5.V) يلخص ذلك.

الجدول (5.V): قيم ثوابت Langmuir و Freundlich و معاملات الارتباط لامتزاز BM على CAND

المرجع	Freundlich			Langmuir			الدراسة
	R ²	1/n	K _f	R ²	Q _{max}	K _L	
[82]	0.965	0.46	1.6037	0.9877	14.881	0.037	امتزاز BM على CA المحضر من نوى التمر العراقي
[81]	0.794	0.056	0.1209	0.477	43.10	0.007	امتزاز BM على CA المحضر من نوى التمر دقلة بيضاء - بسكرة
[83]	0.9035	1.6773	-1.0873	0.8573	2500	0.0408	امتزاز BM على CA المحضر من نوى التمر (عمان)

يلاحظ من خلال الجدول (5.V) أن نموذج Langmuir أكثر ملائمة لوصف امتزاز BM على CAND العراقي بشكل جيد وذلك لأنه ذو معامل ارتباط ($R^2 = 0.9877$) قريب من الواحد وأعلى من معامل الارتباط لنموذج Freundlich ($R^2 = 0.965$). بينما النتائج التجريبية لايزوثرام امتزاز BM على CAND (بسكرة) و (عمان) بينت أنها تتوافق مع نموذج Freundlich.

إلا أن هناك بعض الدراسات وجدت توافق مع كلا النموذجين.

ملاحظة:

أوضحت مقارنة النتائج للدراسات التي ذكرت تباين فيما بينها، في الحقيقة هذا كان متوقع نظرا لاختلاف عدة الظروف مثل طريقة تحضير الكربون النشط ونوعية نوى التمر المستعملة والشروط التجريبية لكل دراسة.

خاتمة

خاتمة

على ضوء ما تطرق إليه يمكن القول بأن الطلب المتزايد في الآونة الأخيرة على طرق منخفضة التكلفة لتنقية المياه الملوثة الناتجة من مختلف الصناعات و خاصة تلك الملوثة بالأصبغة، دفع إلى الإهتمام الكبير بالكتلة الحيوية الناتجة من المخلفات النباتية أو غير النباتية التي تعد ملوثات صلبة و تشكل مشكلة بيئية. و عليه إتجه النظر في هذه الدراسة إلى إستغلال هذه المخلفات و لا سيما نوى التمر الذي تهدر كل عام كميات كبيرة منه دون جدوى بتحويلها إلى كربون نشط و الذي يعتبر من أهم المواد المازة و اكثر استخداما لتنقية المياه الملوثة و إزالة الملوثات العضوية و اللاعضوية من المحاليل المائية و ذلك لخواصها الامتزازية.

توضح من خلال هذه البحث فضلا عن الدراسة النظرية لنتائج الدراسات السابقة إمكانية إزالة صبغة أزرق الميثيلين بواسطة الكربون النشط المحضر من نوى التمر؛ و قد أظهرت النتائج أن كفاءة الامتزاز الصبغة تتأثر بعدة عوامل من بينها زمن التلامس و ذلك لمدة تتراوح من بين 30 دقيقة إلى 3 ساعات و هذا في ظل ما تطرق إليه الباحثون ضمن هذا المجال. علاوة على ذلك يمكن أن تتوافق النتائج التجريبية لايزوثارم امتزاز الصبغة على سطح الكربون النشط الناتج من نوى التمر مع نموذج لانجمير أو فرنديالش أو كلاهما حيث يرجح ذلك إلى الشروط التجريبية التي مرت بها الدراسة و نوعية التمر المستخدمة و مكان إقتناءها، إضافة إلى الظروف التي تم فيها تحضير الكربون النشط .

و في الأخير أثبتت النتائج فعالية جد عالية للكربون النشط المحضر من نوى التمر في إزالة صبغة أزرق الميثيلين إلا أنه يبقى مجال البحث و التطوير في طرق تفعيل نوى التمر واسع من أجل تحقيق نتائج أفضل.

كما نوصي بأن يأخذ هذا البحث دراسة عملية لتحقيق الظروف المثلى من حيث كمية المادة الممتزة المستخدمة (BM) وكمية المادة المازة (CAND) اللازمة لوصول الامتزاز إلى حالة التوازن .

و أيضا أن يتم دراسة قدراته على إزالة ملوثات عضوية أخرى أو معادن الثقيلة.

و كذلك أن يتم تطبيقه في مجالات اخرى من غير مجال معالجة المياه.

قائمة المراجع

قائمة المراجع

المراجع باللغة العربية:

- [1] وهدان أيمن غازي، الأمن المائي، دار أمجد للنشر والتوزيع، عمان، 2014.
- [2] محمد عبد الكريم قعدان، الحياة الخضراء، التلوث، الطبعة العربية الأولى، العبيكان للنشر، 2016.
- [5] لقاء حسين علوان السامرائي " دراسة تأثير موقع المعوضات على امتزاز 3، 2، 1-مثيل أزو بيتا- نفتول ".مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 14، العدد 2، 2009، ص 29-286
- [6] صابر السيد منصور المسماري وآخرون، دراسة حركية امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح الفحم المنتج من بذور زيت الزيتون والمنشط بحمض الفوسفوريك، المختار للعلوم، العدد الخامس والعشرون، جامعة عمر المختار، 2010.
- [9] م. محمد إسماعيل عمر، كيمياء البيئة، الطبعة الأولى، دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع، القاهرة، 2009، 540 صفحة.
- [11] العابد إبراهيم، معالجة مياه الصرف الصحي لمنطقة تقرت بواسطة نباتات منقية محلية، اطروحة محضرة لنيل شهادة دكتوراه علوم، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2015، ص3.
- [12] علي عدنان الفيل، شرح التلوث البيئي في قوانين حماية البيئة العربية (دراسة مقارنة)، الطبعة الأولى، دار المنهل، 2013، ص 466.
- [13] سيد عبد نبي محمد، التلوث البيئي وباء عصر العولمة، وكالة الصحافة العربية، 2019، ص354
- [14] حمدي أبو النجا، مخاطر التلوث البيئي، كتاب INC، 2012، ص183.
- [15] إدوارد أ. كيلر، الجيولوجيا البيئية، الطبعة التاسعة، سلسلة الكتب الجامعية المترجمة، العلوم الأساسية، العبيكان للنشر، 2014، ص 401.
- [19] بلال عبد الوهاب رفاعي، كيمياء وتقنيات الصباغة والطباعة النسيجية، الجزء الأول، جامعة دمشق، كيمياء العربي للنشر، دمشق، 1 جوان 2016، ص82.
- [32] هديل عبد الأمير خيون، الأكسدة الضوئية المحثة للمحاليل المائية لمركبات الثيازين، شهادة الماجستير في علوم الكيمياء، جامعة القادسية، 2014.
- [37] د.مروان بن أحمد الفهدا وآخرون، الأساسيات في الفيزياء الحيوية والطبية، العبيكان للنشر، 2005، ص59.
- [38] محمد وجدي واصل، أسس كيمياء السطوح، المنهل للنشر، 2007.

قائمة المراجع

- [39] د.حسن أحمد شحاتة، كيمياء السطوح والحفز، الطبعة الأولى، دار الفجر للنشر والتوزيع، القاهرة، 2004، ص51.
- [41] عمر موسى رمضان وآخرون، تحضير الكربون المنشط من مخلفات أشجار الكوكس (Cocus Spp) باستخدام الكربنة المحورة والتنشيط الحراري الكيمياوي، جامعة موصل، المجلة القطرية للكيمياء، المجلد الثامن عشر، 2005، ص 161،169.
- [42] قدوري زيدان خلف وآخرون، إزالة التلوث بالبنزالديهايد من المياه الصناعية باستخدام بعض المواد الطبيعية، الجامعة العراقية، 2017.
- [45] سراء محمد توفيق دراسة قابلية وحركة امتزاز بعض الصبغات العضوية على سطح مسحوق الصخور السيليسية العراقية، مجستير كيمياء دفعة 2019.
- [46] استبرق وفيق غياظ، دراسة ثرموديناميكية امتزاز الكاديوم على الكربون المنشط المحضر من نوى التمر العراقي، جامعة الأنبار، مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرفة، المجلد السادس، العدد الثالث لسنة 2012،
- [60] خالد عبد المجيد سويب وآخرون، تحضير و تنشيط فحم نبات القضااض ودراسة فاعليته في امتزاز اليود من محاليله المائية، جامعة مصراة، مجلة العلوم، العدد التاسع، ليبيا، أغسطس 2018،
- [61] محمد حجي علي البدراني. تحضير الكاربون المنشط من مصادر نباتية مختلفة باستخدام المعالجة التربيبية والعلم الكيمياءية. مجلة، المجلد 26، العدد 2، 2013، ص42-47.
- [62] عمار أحمد حمدون وآخرون، تحضير الكربون منشط بالمعالجة الكيمياءية وتأثير أشعة كاما عليه، جامعة موصل، مجلة التربية والعلم، المجلد 17، العدد 2، 2005.
- [66] تمر، موسوعة العلوم العربية تاريخ النشر: 12ديسمبر 2012، <http://new.arabsciencepedia.org> تاريخ الاطلاع 6 أغسطس 2020 على 19:45 .
- [68] أ.د. عبد الباسط عودة إبراهيم، نوى التمر تركيبها واستخدامها، الشبكة العراقية لنخلة التمر، مقال على الموقع: المرجع الالكتروني للمعلوماتية (2016/1/15)، تاريخ الاطلاع: 20 مارس 2020 على الساعة 12:50.
- [70] نهيان مبارك نهيان، مجلة الشجرة المباركة، المجلد الأول، العدد الثالث، سبتمبر 2009
- [71] أ. سعود بن عبد الكريم الفداء، أ.د. رمزي عبد الرحيم أبو عيانة، المنتجات الثانوية للنخيل .. أنواعها وأهميتها الاقتصادية، الطبعة الثانية، 2016_ 1437،
- [77] عباس كمرشو، استعمال كربون منشط محضر من مشتقات نخيل التمر (نواة تمر دقلة نور) في معالجة المياه المستعملة الحضرية (دراسة مقارنة)، أطروحة دكتوراه، تخصص كيمياء تحليلية ومراقبة المحيط، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017.

[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, p. 2701-2711.

[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, p. 375-388.

[7] REZMA.S, et al. Preparation and characterization of activated carbon monoliths from date stones by physical activation. *J. Tunisian Chem. Soc*, vol.18, 2016, p. 160-165.

[8] Abdal Kareem M.A Dawagreh, *Environmental Pollution, Al-Balqa' Applied University*, ResearchGate, 11 December 2017, p 36.

[10] Mr ABBAS M, VALORISATION DU NOYAU D'ABRICOT DANS LA DEPOLLUTION DES EAUX, Thèse de Doctorat, Université M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, 2015, p15-27.

[16] M^{me} BENAÏSSA A, Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, thèse Doctorat en Sciences En Génie des procédés, Université Mentouri Constantine, 2010/2011, p10.

[17] Rashmi S, Sanjay K.S , *Advances in Water Treatment and Pollution Prevrntion*, Springer Science & Business Media, 2012, p460 .

[18] Enenebeaku. K, et al, Adsorptive Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Agricultural Waste:Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, Federal University of Technology, Owerri Imo State, Nigeria, *Open Science*, *ajcms* 2(3), 2015, p 14-25.

[20] Arthur. D Broadbent, *Basic Principles of Textile Coloration*, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Canada, Society of Dyers and Colourists, 2001, p 13-18.

[21] Hammami.S, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, thèse de Docteur, l'Université Paris-Est Institut Francilien des Sciences Appliquées et Tunis El Manar, le 12 Décembre 2008,

- [22] Frank P. van der Zee, Anaerobic azo dye reduction, van Wageningen Universiteit,
- [23] Abbas Uddin M, Investigation of Alternative Colouration Processing Medium for Textiles and Novel Filtration Media for Recycling of Textile Effluent, the degree of Doctor of Philosophy, University of Manchester, 2014, p 55.
- [24] Reguardati S et William B, Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques, MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE, 2012.
- [25] Agarwal.O.P, Synthetic Organic Chemistry : (For Honours & Post-Graduate Students of Various Universities), First Edition : 1980, Krishna Prakashan Media, 2006, p 384 .
- [26] ATUL, Singhal. The Pearson Guide to Objective Chemistry for the AIEEE. Pearson Education India, 2010.p 392.
- [27] John Shore, Colorants and auxiliaries, Second Edition, Society of Dyers and Colourists, vol.1, Colorants, 2002.
- [28] BURKINSHAW, Stephen M. Physico-chemical aspects of textile coloration. John Wiley & Sons, 2016.
- [29] WARDMAN, Roger H. An introduction to textile coloration: principles and practice. John Wiley & Sons, 2017.
- [30] BOUKRAA DJELLAL S.F, Traitement des eaux de rejets par sorption de colorant organique sur des argiles anioniques type HDL et comparaison avec des matériaux mésoporeux et macro-mésoporeux hiérarchisés, thèse Doctorat, Université des sciences et de technologie-MOHAMED BOUDIAF, Oran, 2010.
- [31] M^{lle} BENAÏSSA A, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Master en Chimie, Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, 2012.
- [33] M^{me} BOUGHAITA I, Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants, thèse Doctorat, Université 20 Août 1955-Skikda, 1017/2018,

- [34] ZHAO, Lulu. Développement et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate, Thèse de doctorat. Limoges, 2016.
- [35] OLIVEIRA P, Tatianne.F, Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse, Thèse de doctorat, 2011.
- [36] Aladham R.A.F, Removal of Polyphenols from Olive Mill Wastewater using Activated Olive Stones, Thèse Master , An-Najah National University, 2012.
- [40] 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.
- [43] HAMOUCHE A, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. 2013.
- [44] ABBAS.M, et al, Removal of gentian violet in aqueous solution by activated carbon equilibrium, kinetics, and thermodynamic study. Adsorption Science & Technology, vol. 37, no 7-8, 2019, p. 566-589.
- [47] SEDIRA, Nora. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Diss. University of Souk Ahras, 2013.
- [48] Metidji, M, Valorisation d'un déchet de bois pyrolysé pour la production de charbon actif. Diss. 2011.
- [49] Bayard.R, Etude de l'adsorption/désorption de polluants organiques dans les sols: Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. Diss. Lyon, INSA, 1997.
- [50] CRINI.G, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses Univ. Franche-Comté, 2007.
- [51] M^{elle} Rasmal H.N, M^{elle} Kermane Zahia, MODIFICATION DE LA BENTONITE PAR L'HEXADECYLTRIMETHYLAMMONIUM APPLICATION A L'ADSORPTION DU L'INDIGO CARMINE , Diplôme de MASTER , UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR , SAÏDA, 2017.

[52] FRIEDLI.C, Chimie générale pour ingénieur. PPUR presses polytechniques, 2002

[53] Bouziane.N, "Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre", 2007.

[54] Nadjat.H. S, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Diss. Thèse de doctorat, Université de Grenoble et Université Mentouri Costantine, 2012.

[55] BELKEBIR, Zohra. Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives. 2007. Thèse de doctorat.

[56] Hanen Guedidi Ben Slama, Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques, Thèse Doctorat, Université de Grenoble et l'Université de Tunis El Manar, 2015.

[57] TRAITEMENT DE POTABILISATION DES EAUX DE SURFACE ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF, Société Anonyme de Gestion des Eaux de Paris, conf 62 , 2006.

[58] Aladham R.A.F, Removal of Polyphenols from Olive Mill Wastewater using Activated Olive Stones, Thèse Master , An-Najah National University, 2012.

[59] ZIATI.M, Adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes actives thermiquement et chimiquement, these doctorat, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, 2012.

[63] Ken K.C, Activated Carbon: Fundamentals and New Applications, Cover Story, CHEMICAL ENGINEERING, JULY 2017, P 32-40.

[64] REFFAS ABDELBAKI, ÉTUDE DE L'ADSORPTION DE COLORANTS ORGANIQUES (ROUGE NYLOSAN ET BLEU DE MÉTHYLENE) SUR DES CHARBONS ACTIFS PRÉPARÉS À PARTIR DU MARC DE CAFÉ, thèse doctorat, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, 2010.

[65] Bamufleh.H.S, Adsorption of Dibenzothiophene (DBT) on Activated Carbon from Dates' Stones Using Phosphoric Acid (H₃PO₄), Department of Chemical &

Materials Engineering, Faculty of Engineering, King Abdulaziz University, Eng : 22(2), p: 89-105.

[67] Al-Farsi M.A, Chang Young Lee, Usage of Date (*Phoenixdactylifera L*), Seeds in Human Health and Animal Feed, ResearchGat, January 2011, P 447-451.

[69]MEROUFEL.B, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de *Calotropis procera* et Noyaux de dates, thèse doctorat, Université de Lorraine École Doctorale RP2E, LERMAB, 2015.

[72] KANIA.N, Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau, thèse doctorat , L'UNIVERSITE D'ARTOIS, 22 avril 2010, p 15.

[73] M^{me}MANOLE CREANGĂ.C, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse doctorat , École doctorale: Transferts, Dynamique des Fluides, Energétique et Procédés, 14 mai 2007.

[74] 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

[75] Bernard.J, transfert de matière : Charbon actif, 2013, <http://www.Process's.free.fr> le 18/6/2020 à 00 :35.

[76] GUEYE.M, Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau, thèse doctorat , Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement, 30 janvier 2015.

[78] Kamarchou.A, Elimination Of Phosphorus By Activated Carbon Prepared From Algerian Dates Stones, Laboratory of Valorization and Promotion of Sahara Resources (VPRS), Kasdi Merbah University, B. P511 Ouargla, RJPBCS 6(2), March – April 2015.

[79] Aboudi.I, et al, Activated carbon synthesis using Moroccan dates stones as precursor and application for wastewater treatment, LCMN University of Guèliz

Av Abdelkarim Elkhatabi, 40000 Marrakech, Morocco, JMES8(4), 2017, Page : 1483-1481.

[80] Banat.F et al, Preparation and Examination of Activated Carbons from Date Pits Impregnated with Potassium Hydroxide for the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions, Jordan University of Science and Technolog : 21(6), Irbid, Jordan., 2003. p 597-606.

[81] Gherbia A. et al, Removal of methylene blue using activated carbon prepared from date stones activated with NaOH, LEDTEGE, Ecole Normale Supérieure, KOUBA, Université de Laghouat, Algeria, Global NEST Journal, Vol 21, No 3, pp 374-380.

[82] Dr. J.H. Al-Baidhany et al, Evaluation of Methylene Blue Removal From Water by Adsorption onto Different Types of Adsorbent Beds, p 1- 20.

[83] Al-Balushi1.K. et al , Preparation of Activated Carbon from Date Seeds and Evaluation of Its Applications, CDMES-17, Bali (Indonesia), 2017. p 113- 117.

[84] M^{elle} NAIT MERZOUG.N, APPLICATION DES TIGES DE DATTES DANS L'ADSORPTION DE POLLUANTS ORGANIQUES, these Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, 2013- 2014.

المحقات

الملحقات



الشكل 2: جهاز الرج



الشكل 1: ميزان إلكتروني حساس



الشكل 3: فرن التجفيف



الشكل 4: جهاز التصنيف الحبيبي



الشكل 5: Spectrophotomètre UV/Visible

المخلص

إن التوسع الكبير في استخدام الأصباغ زاد من تواجدها مع المخلفات الصناعية المائية المطروحة إلى البيئة و التي تسبب في مشكلة تلوث المياه، فقد أصبحت عملية إزالتها بأقل تكلفة محط إهتمام الكثير من الباحثين. مما دفع إلى محاولة استغلال البقايا العضوية وتحويلها إلى الكربون النشط لغرض معالجة المياه الملوثة .

تهدف هذه الدراسة إلى تحويل نوى التمر إلى كربون نشط و استخدامه في تنقية المياه الملوثة بالأصباغ الناتجة من مختلف الصناعات بواسطة عملية الامتزاز، حيث أعتمد في هذه الدراسة على صبغة أزرق الميثيلين. وقد بينت النتائج المتحصل عليها من الدراسات السابقة كفاءة عالية لقوة الكربون النشط المحضر من نوى التمر على إزالة صبغة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية، مما يثبت أن لديه مساحة امتزاز كبيرة تمكن من إستخدامه كمادة مؤزة فعالة و منخفضة التكلفة لإزالة الأصبغة من المحاليل المائية.

الكلمات المفتاحية: الكربون النشط، نوى التمر، امتزاز، صبغة أزرق الميثيلين.

Résumé

L'utilisation massive de colorants a augmenté sa présence dans les eaux usées industrielles qui ont provoqué la pollution de l'eau, à cette fin, de nombreux chercheurs sont intéressés à l'éliminer au moindre coût, Cela a conduit à l'exploitation des résidus agricoles et à les transformer en charbon actif pour traiter les eaux polluées.

Cette étude vise à transformer les noyaux de date en charbon actif et utiliser pour la purification de l'eau par l'opération d'adsorption. Où le colorant bleu de méthylène a été utilisé dans cette étude.

Les résultats des études précédentes ont montré une grande capacité de charbon actif préparé à partir de noyaux de date pour éliminer le colorant bleu de méthylène des solutions aqueuses, ce qui prouve sa grande surface d'adsorption lui permet d'être utilisé comme un composant adsorbent efficace et à faible coût pour enlever les colorants des solutions.

Mots clés : Charbon actif, Noyaux de date, Adsorption, Bleu de méthylène.

Abstract

The large use of dyes increased their presence with the introduction of industrial waste into the environment, causing the problem of water pollution. Removing them at the lowest cost has become the focus of attention of many researchers. This led to an attempt to exploit organic waste and convert it into activated carbon to treat polluted water.

This study aims to convert date seeds to active carbon and use it in purifying water contaminated with dyes resulting from various industries through the adsorption process. For this study, I rely on methylene blue.

The results obtained from previous studies showed high efficiency in the ability of the active carbon prepared from date seeds to remove methylene blue pigment from aqueous solutions, which proved that it has a large absorption area that enables it to be used as an effective and low-cost adsorbent component to remove dyes from aqueous solutions.

Key words: Active Carbon, Date Seed, Adsorption, Methylene Blue