

جامعة قاصدي مرباح ورقلة



رقم الترتيب :

رقم التسلسل :

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء

اطروحة محضرة لنيل شهادة دكتوراه علوم

تخصص: كيمياء

من طرف : قواميد مسعود

تحت عنوان

المساهمة في دراسة تشخيص و تسمين مخلفات
نخيل الغرس

نوقشت يوم: 15 / 11 / 2015

بام لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أ.د سقني العجال
مناقشا	جامعة العربي بن مهدي ام البواقي	أ.د غراف نورالدين
مناقشا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ.د مغزي أحمد
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أ.د دندوقي حسين
مشرفا و مقررا	جامعة الوادي	أ.د وهراني محمد رضا

السنة الجامعية: 2015/2014

ملخص: هذا العمل يتمحور حول دراسة تشخيص و تهمين مخلفات النخيل (Date Palm By-Products)، وذلك من خلال استعمالها كإحدى المواد المازة للملوثات العضوية في المياه، (حالة ازالة الملوث ازرق الميثيلين)، فيكون ذلك بعد دراسة حركية و ترموديناميك هذا الامتزاز بغية تحديد الشروط المثلى وبلوغ افضل النتائج، إضافة الى تشخيص مخلفات نخلة الغرس تشخيصا مستقيضا بعدة تقنيات، كالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمعرفة البنية المورفولوجية لأليافها، و باستعمال تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) لتحديد نسبة الألياف المتبلورة، و تقنية التحليل الكيميائي الطيفي (EDS) وغيرها، و في المرحلة الثانية باستعمال مكوناتها (الهيميسيليلوز – السيليلوز و النانوسيليلوز) كل على حدى، بعد استخراجها و تحويلها بالمعالجة الكيميائية الى مواد مختلفة، حيث اتمنا عملية استخلاص مكونات مخلفات النخيل لعدة اجزاء من النخلة وهي (الكرناف – السعف – الغمد – ساق العرجون – الشماريخ)، ثم بعد ذلك قمنا بتحويل السيليلوز المتبلور و الغير متبلور في الشق الاول الى كربوكسي مثيل السيليلوز CMC، و هي مادة ترفع اللزوجة (Viscosifier)، و ذلك بعد نمذجة التفاعل باستعمال هندسة التجارب (Design of Experiments)، وفق طريقة منهجية استجابة السطح (Response Surface methodology) على منوال (Box–Behnken designs)، للحصول على افضل منتج بدرجة استبدال عالية (Degree of substitution - DS)، و ذلك بعد تحديد الشروط المثلى لكل من درجة حرارة التفاعل – زمن التفاعل – نسبة كلور حمض الاسيتيك – نسبة وسط التفاعل (ايزوبروبانول/ إيثانول) و كذا تركيز (NaOH). في الشق الثاني قمنا باشتقاق الميكرو و النانوسيليلوز من السيليلوز المتبلور فقط، و ذلك بحلمة السيليلوز المستخلص، ثم اتبعنا تلك العملية بمعالجته كيميائيا، و الناتج تم دمج مع البولي بيرول في تفاعل (in situ)، لتحضير مواد مركبة (Composites)، منها اعدنا المكثفات الفائقة (Supercapacitor)، وهي وسيلة لتخزين الكهرباء، و التي اعطت نتائج واعدة. إضافة الى ذلك تم تهمين المستخلص الاخر، و هو الهيميسيليلوز، باستعماله كمثبط لتفاعل تآكل الحديد الكربوني في الوسط الحامضي، و تقدير فعاليته و ذلك باستعمال: (Potentiodynamic polarization)، و تمثيلها في منحنيات (Tafel) و مطيافية الممانعة الكهروكيميائية (EIS).

Summary: This work consists of six chapters, and devoted to study and valorize of some Date Palm By-Products, (named locally by: kernaf – saaf – lif – sagh elarjon – chemarikh), in the first step we have used them completely as cheap biosorbents of organic pollutants, (like the case of methylene blue removal from water), we have also paid attention to the Kinetic and thermodynamic studies of this adsorption, in order to determine the optimum conditions and achieve the best results. In addition, we have performed an extensive characterization of Date palm by-Products by several techniques like: (SEM) to check their morphological forms, (XRD) to determine crystallinity percentage and (EDS) to measure their chemical compositions, and others. Lately we have used their components separately, of course after the extraction, (Hemicellulose - cellulose and Nanocellulose), with and without the chemical modification to convert them to several materials. The extracted cellulose, on the first hand, is converted to Carboxymethylcellulose, by applying Experimental Design, using Response surface methodology (Box-Behnken design) to optimize the product and reaching highest degree of substitution (DS), after determining the optimal conditions of : the reaction temperature - reaction time - the proportion of SMCA - the proportion of the reaction medium (isopropanol / ethanol) and

as well as the concentration of (NaOH). On the other hand, to derive the micro and Nanocellulose by the hydrolysis of extracted cellulose , and then chemically processed and combined with Polypyrrole by polymerization reaction (in situ) for the preparation of composite materials, which were used into the supercapacitors fabrication, they are electrical energy storage means, our results were very promising in the way of energy storage. Finally, the extracted Hemicellulose has been used as green inhibitor of carbon steel corrosion in acidic medium, the investigation of its effectiveness has been studied by the Potentiodynamic polarization (represented in the Tafel curves) and the electrochemical impedance spectroscopy.

كلمة شكر و عرفان

- ❖ اتقدم بجزيل الشكر الى البروفسور وهراي محمد رضا على اشرافه و تصويباته و توجيهاته لإنجاز هذا العمل .
- ❖ كما اتوجه بالشكر الى البروفسور Terry Doyle من iThemba Labs – SA على مساعدته الجلية في القياسات الكهربائية للكثافة الفائقة
- ❖ و لا يفوتني توجيه الشكر و العرفان الى كل من الدكتور Brand من Stellenbosch و الى الدكتور Adrian من University of Western Cape – SA على تعاونهما و مساعدتهما في اتمام التحاليل.
- ❖ كما ارفع عبارات الشكر و الامتنان الى السادة اعضاء لجنة التقييم : البروفسور سقني لعجال – البروفسور خرافة نورالدين – البروفسور مغزي احمد – البروفسور دندوقي حسين على تكرمهم بقبول مناقشة و بتقييم هذا العمل.
- ❖ و مني لكم جميعا اسمى عبارات العرفان و التقدير انتم الذين قدمتم لي يد المساعدة من قريب او بعيد.

الفهرس

○ مقدمة عامة

1. مقدمة عامة 1

○ الفصل الاول (بحث توثيقي)

1- أصل النخيل 6

2- ذكر النخيل في الديانات السماوية 8

2 - 1 - أجزاءها في الآيات القرآنية 8

3- توصيف علم النبات لشجر النخيل (Botanical Description) 9

3- 1- التوصيف المنهجي (Systematic description) 9

3- 1- 1- توصيف أعضاء النمو (Vegetative organs) 11

3- 1- 1- 1- البنية الجذرية (Roots System) 11

3- 1- 1- 2- الجذع (Trunk) 12

3- 1- 1- 3- السعف (Leaves) 12

3- 1- 2- توصيف أعضاء الإنتاج (Reproductive organs) 13

3- 1- 2- 1- الطلع (Inflorescences) 13

3- 2- 1- 3- العذق او العرجون (Date Bunch) 13

3- 2- 1- 3- الثمرة و قمعها (Fruit and Fruit cap) 13

3- 2- 1- 3- البذرة او النواة (Stone) 13

4- تقدير كمية مخلفات النخيل (Quantity of Date Palm By-Products) 13

4- 1- تقدير كمية السعف النخيل 14

4- 2- تقدير كمية عراجين النخيل 14

5- مكونات مخلفات النخيل 16

○ الفصل الثاني (التشخيص الفيزيائي و الكيميائي لمخلفات النخيل)

I. مقدمة 22

II. الخصائص الفيزيائية لمخلفات النخيل 22

1. اللون 22

2. قابلية التبلل (Wettability) 22

3. الخصائص البنيوية (المورفولوجية) 23

4. نسبة الالياف المتبلورة (Pourcentage Crystallinity %Cr) 23

27 الخصائص الكيميائية لمخلفات النخيل	III
27 1. التركيبة الكيميائية بطريقة (EDS)	
29 2. طريقة استخلاص المكونات (البوليسكاريد و اللجنين)	
 الفصل الثالث : تثمين مخلفات النخيل (حالة امتزاز الملوثات المائية)	o
33 ا. تمهيد	
33 II. الملوثات العضوية	
33 III. دراسة الامتزاز	
33 1. المادة المازة (<i>Biosorbent</i>)	
34 2. الملوث العضوي (<i>Biosorbate</i>)	
35 3. دراسة العوامل المؤثرة في الامتزاز	
36 a. مفعول الزمن	
36 b. مفعول الحبيبية	
36 c. مفعول الـ <i>pH</i>	
37 4. منحنيات الامتزاز	
38 5. الدراسة الترموديناميكية	
39 6. الدراسة الحركية	
 الفصل الرابع : تثمين مخلفات النخيل (حالة تحضير المكثفة الفائقة لتخزين الكهرباء)	o
43 ا. تمهيد	
43 II. تحضير النانوسيليلوز	
43 1. تفاعل هيدروليز السيليلوز بحمض الكبريت (Hydrolysis reaction)	
44 2. تفاعل اكسدة النانوسيليلوز	
44 (a) الاكسدة الشديدة (High Oxidation)	
45 (b) الاكسدة المعتدلة (Low Oxidation)	
46 III. تحضير المواد المركبة (Polypyrrole / Fibers Composites)	
46 1. تفاعل بلمرة البيرول (Polymerization of Pyrrole)	
47 2. تحضير اقراص المادة المركبة (Polypyrrole/ fibers disc)	
48 3. اختبار الناقلية الكهربائية لاقراص المادة المركبة (Polypyrrole/ fibers disc)	
51 4. اختبار السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من (Polypyrrole/ fibers disc)	
58 5. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لألياف السيليلوز المستعملة	

○ الفصل الخامس : تثمين مخلفات النخيل (نمذجة تحضير كربوكسي مثيل سيليلوز)

- 64 1. مقدمة
- 64 2. تفاعل تحضير كربوكسي مثيل سيليلوز
- 64 1. مجال العوامل المؤثرة في التفاعل
- 65 2. هندسة التجارب (Design of Experiments)
- 68 3. دراسة و تحليل النتائج

○ الفصل السادس : تثبيط تفاعل تآكل الحديد في الوسط الحامضي بالهميسيليلوز

- 82 1. تمهيد
- 82 2. مقدمة حول التآكل
- 83 3. الحماية من التآكل
- 83 4. أنواع التآكل
- 85 5. الكمون الناشئ على المعدن
- 86 6. الاستقطابية
- 86 7. منحنيات الاستقطابية
- 89 8. الشرط الاساسي لحدوث التآكل
- 89 9. الحركية الكهروكيميائية
- 89 1. حركية التنشيط
- 90 2. حركية الانتشار
- 90 3. الحركية المركبة (تنشيط - انتشار)
- 92 X. الدراسة النظرية لتفاعل التآكل
- 95 XI. الطبقة المزوجة الكهربية
- 95 XII. عنصر الطور الثابت (The constant phase element CPE)
- 98 XIII. الدراسة النظرية لدارة راندل المكافئة للخلية الكهروكيميائية
- 100 XIV. الدراسة الكهروكيميائية المخبرية
- 116 ❖ الخطأ النسبي بين الطريقتين في تقدير فعالية تثبيط الهميسيليلوز في الوسط الحامضي
- 118 الخلاصة العامة (Conclusion)
- 122 الافاق المأمولة

فهرس الاشكال و الجداول

- الشكل -1 : التوزيع الجغرافي لأشجار النخيل بالعالم 8
- الشكل - 2 : رسم توضيحي لنخلة التمر (*Phoenix dactylifera L*) 15
- الشكل - 3 : رسم توضيحي للبنية العيانية للسيليلوز (Supramolecular structure) 16
- الشكل - 4 : رسم توضيحي للبنية الكيميائية للسيليلوز 17
- الشكل - 5 : رسم توضيحي للبنية البلورية (وحدة الخلية) للسيليلوز ($I\beta$) 17
- الشكل - 6 : مثال للبنية الكيميائية للهميسيليلوز 19
- الشكل - 7 : بعض الوحدات البنائية للهميسيليلوز 19
- الشكل - 8 : مثال للبنية الكيميائية للجنين 20
- الشكل - 9 : الوحدات البنائية للجنين 21
- الشكل (II-1) : صورة للعينات في شكلها الحبيبي 22
- الجدول (II-1) : نسبة التبلور للعينات (A-B-C-D-E) 23
- الشكل (II-2) : صورة توضح قابلية التبلل لكل مسحوق من مخلفات النخيل 23
- الشكل (II-3) : صور العينات (A-B-C-D-E) تحت المجهر الالكتروني الماسح (SEM) 23
- الشكل (II-4) : مخطط يبين قمم حيود الاشعة السينية في السيليلوز المتبلور 26
- الشكل (II-5) : طيف الاشعة السينية للعينات (A-B-C-D-E) 27
- الشكل (II-6) : طيف (EDS)، صور (SEM) مع التركيبة الكيميائية للعينات (A-B-C-D-E) 27
- الشكل (II-7) : صورة للسيليلوز المستخلص من مخلفات النخيل بطريقة (A-B-A) 30
- الشكل (II-8) : صورة للسيليلوز المستخلص و محلول اللجنين 30
- الجدول (II-2) : نسبة المكونات الكيميائية العضوية و المعدنية للعينات (A-B-C-D-E) 30
- الشكل (II-9) : مخطط عملية استخلاص البوليسكاريد و اللجنين من مخلفات النخيل 31
- الشكل (II-10) : طيف الاشعة تحت الحمراء للسيليلوز المستخلص 32
- الشكل (III-1) : صورة محاليل ازرق الميثيلين بتركيز مختلفة 34
- الشكل (III-2) : منحى التعيير (Calibration curve) لمحلول ازرق الميثيلين 34
- الشكل (III-3) : منحنيات امتزاز ازرق الميثيلين عند درجات حرارة مختلفة 35
- الشكل (III-4) : منحى تطور امتزاز ازرق الميثيلين مع الزمن 36
- الجدول (III-1) : ثوابت كل ايزوثرم عند مختلف درجات الحرارة 38
- الجدول (III-2) : المقادير الترموديناميكية لعملية امتزاز ازرق الميثيلين على مسحوق السعف 39

- الشكل (III-5) The pseudo first order model: لامتزاز ازرق الميثيلين 40
- الشكل (III-6) The pseudo second order model: لامتزاز ازرق الميثيلين 40
- الجدول (III-3) : ثوابت النماذج الركيية لعملية امتزاز ازرق الميثيلين على مسحوق السعف 41
- الشكل (III-7) The Intra particle diffusion model: لامتزاز ازرق الميثيلين 41
- الشكل (III-8) : صور العينة المازة بالمجهر (SEM) قبل (A) و بعد (B) الامتزاز 42
- الشكل (IV-1) : مخطط هيدروليز السليلوز بحمض الكبريت 44
- الشكل (IV-2) : مراحل تطور تفاعل بلمرة البيروول 47
- الشكل (IV-3) : المادة المركبة بعد الترشيح (Composite) 47
- الشكل (IV-4) : اقراص المواد المركبة (Composites) 48
- الشكل (IV-5) : رسم تخطيطي لعينة قياس الناقلية الكهربائية 48
- الشكل (IV-6) : جهاز قياس الناقلية الكهربائية 49
- الشكل (IV-7) : المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة للمادة (PPY/NC) 49
- الشكل (IV-8) : الناقلية الكهربائية بدلالة درجة الحرارة للمادة (PPY/NC) 49
- الشكل (IV-9) : المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة للمادة (PPY/LO-NC) 50
- الشكل (IV-10) : الناقلية الكهربائية بدلالة درجة الحرارة للمادة (PPY/LO-NC) 50
- الشكل (IV-11) : المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة للمادة (PPY/HO-NC) 51
- الشكل (IV-12) : الناقلية الكهربائية بدلالة درجة الحرارة للمادة (PPY/HO-NC) 51
- الشكل (IV-13) : صورة جهاز قياس السعة الكهربائية بدلالة التواتر 52
- الشكل (IV-14) : الناقلية و السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من (PPY/NC) بدلالة التواتر 52
- الشكل (IV-15) : الفرق في الطور و السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من (PPY/NC) بدلالة التواتر 53
- الشكل (IV-16) : الجزء التخيلي للممانعة و السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من (PPY/NC) بدلالة التواتر 53
- الشكل (IV-17) : الجزء الحقيقي للممانعة و السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من (PPY/NC) بدلالة التواتر 54
- الشكل (IV-18) : الناقلية و السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من (PPY/HO-NC) بدلالة التواتر 54
- الشكل (IV-19) : فرق الطور و السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من (PPY/HO-NC) بدلالة التواتر 55
- الشكل (IV-20) : الجزء التخيلي للممانعة و السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من (PPY/HO-NC) بدلالة التواتر 55
- الشكل (IV-21) : الناقلية و السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من (PPY/LO-NC) بدلالة التواتر 56
- الشكل (IV-22) : الناقلية و السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من (PPY/HO-NC) بدلالة التواتر 56
- الشكل (IV-23) : الجزء التخيلي للممانعة و السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من (PPY/HO-NC) بدلالة التواتر 57
- الشكل (IV-24) : صور مجهر القوة الذرية للمادة المركبة (PPY/NC) 57

- الشكل (IV-25) : صور مجهر القوة الذرية للمادة المركبة (PPY/LO-NC) 57.....
- الشكل (IV-26) : صور مجهر القوة الذرية للمادة المركبة (PPY/HO-NC) 58.....
- الشكل (IV-27) : صور المجهر الالكتروني الماسح للنانوسيليلوز (SEM-NC) 58.....
- الشكل (IV-28) : طيف (EDS) للنانوسيليلوز (EDS-NC) 59.....
- الشكل (IV-29) : صور المجهر الالكتروني الماسح لثنائي الذهب نانوسيليلوز (SEM/HO-NC) 60.....
- الشكل (IV-30) : طيف (EDS) لثنائي الذهب نانوسيليلوز (EDS/HO-NC) 60.....
- الشكل (IV-31) : صور المجهر الالكتروني الماسح لثنائي الذهب نانوسيليلوز (SEM/LO-NC) 61.....
- الشكل (IV-32) : طيف (EDS) لثنائي الذهب نانوسيليلوز (EDS/LO-NC) 61.....
- الشكل (IV-33) : طيف الاشعة تحت الحمراء (ATR -FTIR) لكل من (NC ; HO-NC ; LO-NC) . 61.....
- الشكل (IV-34) : البولي بيروكسي في حالتيه العازلة و الناقلة (غياب/وجود عامل الاشائبة Dopant) 62.....
- الشكل (IV-35) : رسم تخطيطي للمكثفة الفائقة 63
- الشكل (V-1) : بنية كربوكسي مثل السيليلوز (CMC) 65.....
- الجدول (V-1) : مجال العوامل المؤثرة في تفاعل تحضر (CMC) 64.....
- الشكل (V-2) : امكانات منهجية استجابة السطح (Response surface methodology - RSM) 65.....
- الجدول (V-2) : التجارب المهندسة وفق (RSM) لتحضير (CMC) 67.....
- الجدول (V-3) : الشروط المثلى لتفاعل تحضر (CMC) 79.....
- الشكل (V-3) : طيف الاشعة تحت الحمراء لكربوكسي مثل السيليلوز المحضر 80.....
- الشكل (VI-1) : منحني الاستقطابية الاجمالي في غياب الوقائية 88.....
- الشكل (VI-2) : منحني الاستقطابية الاجمالي في وجود الوقائية 88.....
- الشكل (VI-3) : مخطط حركتي الانتشار و التنشيط لتفاعل التآكل 90.....
- الشكل (VI-4) : منحني الحركية المركبة و حركية التنشيط لتفاعل التآكل 91.....
- الشكل (VI-5) : الشكل البياني للطبقة المزدوجة الكهربائية (معدن - الكتروليت) 95.....
- الشكل (VI-6) : الشكل البياني لدارة Randles المكافئة لما بين (WE – CE) 95.....
- الشكل (VI-7) : بيان Nyquist للدارة الكهربائية المكافئة لما بين (WE – CE) 95.....
- الشكل (VI-8) : بيان Nyquist لممانعة عنصر الطور الثابت 98.....
- الشكل (VI-9) : مخطط يوضح ممانعة الخلية الكهروكيميائية 98.....
- الشكل (VI-10) : منحنيات Tafel للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH =2) بوجود و غياب المثبط عند $20^\circ C$ 101.....
- الشكل (VI-11) : منحني Tafel للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH =2) في غياب المثبط عند $20^\circ C$ 101.....
- الشكل (VI-12) :منحني Tafel للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) تركيزالمثبط (50 ppm) عند $20^\circ C$ 102.....

- الشكل (VI-13): منحنى Tafel للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) تركيز المثبط (100 ppm) عند 20 °م 102....
- الشكل (VI-14): منحنى Tafel للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) تركيز المثبط (150 ppm) عند 20 °م 103....
- الشكل (VI-15): منحنى Tafel للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) تركيز المثبط (200 ppm) عند 20 °م 103....
- الشكل (VI-16): منحنى Tafel للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) تركيز المثبط (300 ppm) عند 20 °م 104...
- الشكل (VI-17): منحنى Tafel للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) تركيز المثبط (400 ppm) عند 20 °م 104...
- الشكل (VI-18): منحنى Tafel للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) تركيز المثبط (500 ppm) عند 20 °م 105...
- الجدول (VI-1): مقادير تفاعل تآكل الفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH =2) بوجود وغياب المثبط عند 20 °م 105..
- الشكل (VI-19): ايزوثرم Langmuir لامتناز الهيميسيليلوز على الالكترود في محلول H_2SO_4 (pH=2) عند 20 °م 106...
- الشكل (VI-20): ايزوثرم Freundlich لامتناز الهيميسيليلوز على الالكترود في محلول H_2SO_4 (pH=2) عند 20 °م 106..
- الشكل (VI-21): ايزوثرم (D-R) لامتناز الهيميسيليلوز على الالكترود في محلول H_2SO_4 (pH=2) عند 20 °م 107.....
- الشكل (VI-22): ايزوثرم Temkin لامتناز الهيميسيليلوز على الالكترود في محلول H_2SO_4 (pH=2) عند 20 °م 107.....
- الشكل (VI-23): ايزوثرم Redlich-Peterson لامتناز الهيميسيليلوز على الالكترود في محلول H_2SO_4 (pH=2) عند 20 °م 108....
- الشكل (VI-24): ايزوثرم Redlich-Peterson لامتناز الهيميسيليلوز على الالكترود في محلول H_2SO_4 (pH=2) عند 40 °م 108....
- الجدول (VI-2): ثابت الاتزان والطاقة الحرة لامتناز الهيميسيليلوز على الفولاذ الكربوني في H_2SO_4 (pH =2) 109.....
- الجدول (VI-3): أنتالبي و أنتروبي امتناز الهيميسيليلوز على الفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH =2) 109.....
- الجدول (VI-4): مقادير (EIS) لتآكل الفولاذ في محلول H_2SO_4 (pH =2) بوجود وغياب المثبط عند 20 °م 110.....
- الشكل (VI-25): منحنيات الممانعة (EIS) للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) +/- المثبط عند 20 °م 110.....
- الشكل (VI-26): منحنى الممانعة (EIS) للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) بدون المثبط عند 20 °م 111.....
- الشكل (VI-27): منحنى الممانعة (EIS) للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) مع (50 ppm) عند 20 °م 111.....
- الشكل (VI-28): منحنى الممانعة (EIS) للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) مع (100 ppm) عند 20 °م 112...
- الشكل (VI-29): منحنى الممانعة (EIS) للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) مع (150 ppm) عند 20 °م 112....
- الشكل (VI-30): منحنى الممانعة (EIS) للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) مع (200 ppm) عند 20 °م 113....
- الشكل (VI-31): منحنى الممانعة (EIS) للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) مع (250 ppm) عند 20 °م 113....
- الشكل (VI-32): منحنى الممانعة (EIS) للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) مع (300 ppm) عند 20 °م 114...
- الشكل (VI-33): منحنى الممانعة (EIS) للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) مع (400 ppm) عند 20 °م 114...
- الشكل (VI-34): منحنى الممانعة (EIS) للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) مع (500 ppm) عند 20 °م 115...

الرموز و الاختصارات

% Cr	النسبة المئوية للألياف متبلور - Pourcentage Crystallinity
XRD	حيود الأشعة السينية
SEM	المجهر الإلكتروني الماسح
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
Wt %	النسبة الوزنية المئوية
TE	Total extractive - المستخلص الإجمالي
C(mg/l)	التركيز
C ₀ (mg/l)	التركيز الابتدائي
C _e (mg/l)	التركيز عند الاتزان
q _e	كمية المادة الممتزة على كل غرام
ABS	امتصاصية الأشعة فوق بنفسجية - Absorbance
q _{max}	كمية المادة الممتزة القصوى على كل غرام
K _L	ثابت الاتزان في ايزوثرم لنغمير
K _F	ثابت الاتزان في ايزوثرم فرنديش
q _t	كمية المادة الممتزة على كل غرام في اللحظة الزمنية المعطاة
K ₁	ثابت the pseudo-first-order kinetic model
K ₂	ثابت the pseudo-second-order kinetic model
K _p	ثابت the intra-particle diffusion model
NC	Nanocellulose
HO- NC	High Oxidation Nanocellulose
LO- NC	Low Oxidation Nanocellulose
PPY	Polypyrrole
Cu #	Copper Number
AFM	بمطيافية القوة الذرية Atomic force microscopy
ATR-FTIR	attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy
C _{Sp}	السعة النوعية للمكتفة الفائقة
m _{el}	كتلة قطبي المكتفة الفائقة
DS	درجة استبدال السيليلوز - Degree of substitution
RSM	Response surface methodology
CMC	كربوكسي مثل السيليلوز
SMCA	Sodium Monochloro Acetate
(R ²) R-Sq	The coefficient of determination

ρ	The confidence interval
E_{th}	الكمون الترموديناميكي
BSR	Sulfate-reducing <i>bacteria</i>
$E^{\circ}_{OX/Red}$	كمون الاكسدة الارجاعية القياسي
R	ثابت الغازات المثالية
T	درجة الحرارة
n	عدد الشحنات على الشاردة المعدنية
F	ثابت فارداي
E_{Corr}	كمون التآكل
ζ	Polarizability – الاستقطابية
η	Overpotential – فوق الجهد
I	شدة التيار
i	كثافة التيار
V	سرعة تفاعل التآكل
i_a	كثافة التيار الأنودي
i_c	كثافة التيار الكاثودي
i_{Corr}	كثافة التيار التآكل
C_{OX}	تركيز المؤكسد
C_{Red}	تركيز المرجع
i^0_{Corr}	كثافة التيار التآكل في غياب المثبط
$IE(\%)$	النسبة المئوية للتثبيط
R_p	مقاومة الاستقطابية وفق معادلة (Stern-Geary)
θ	نسبة تغطية سطح الالكترود
R_{ct}	مقاومة انتقال الشحنة – <i>Charge Transfer Resistance</i>
R_s	مقاومة الالكتروليت
WE	الكتروود العمل
CE	الالكترود المقابل
C_{dl}	سعة الطبقة المزدوجة الكهربائية
Z_{Cell}	ممانعة الخلية الكهروكيميائية
R^0_{ct}	مقاومة انتقال الشحنة في غياب المثبط

مقدمة عامة

مقدمة عامة:

مما لا شك فيه اليوم هو ان الحياة المعاصرة و مقتضياتها أصبحت تفرض تحديات جدية، فمنها ما يتصل بالمسائل البيئية ، و منها ما يتصل بالطاقة بعد تزايد الحاجة لاستعمالها ، و منها ما يتصل بالصناعة و غيرها... الخ، فالكائنات الحية لا تستطيع العيش الا في محيط سليم خالي من التلوث الناجم عن تلك المقتضيات، و هذا بدوره طرح على العلم و اهله وبإلحاح ضرورة البحث عن حلول لمشكلة التلوث، فكان من بين الحلول تحضير مواد مازة للملوثات، كما ان الحاجة الى الاستعمال المتزايد للطاقة الكهربائية طرح تحدي اخر، الا وهو كيفية و سبل تخزينها ببسر و بشكل آمن و كذا بكميات معتبرة ، فكان ان قاد الباحثين لسد هذا الفراغ بتحضير ما يسمى المكثفات الفائقة من مواد مختلفة، و من جهة أخرى كان نهم الصناعة يكبر و يتسع لمواد متعددة بتعدد أوجه الصناعات، فمثلا الاعمال المتعلقة بالتنقيب عن النفط تتطلب مواد بخصائص محددة ، كمواد رفع اللزوجة في سوائل التنقيب، مثل مادة كربوكسي مثل السيليلوز و غيرها... الخ .

لكون منطقتنا تزخر بأعداد هائلة من النخيل، و تخلف سنويا كميات معتبرة من المواد الليجنوسيليلوزية (ندعوها مخلفات النخيل : و هي عبارة عن سعف و كرناف و عراجين و جذوع و ليف) ، فحرقها مضر بالبيئة ، و تكدها بالمزارع يشغل الأماكن المخصصة للزراعة ، كما انها تعد نفايات صلبة. انطلاقا من ذلك ومجاراة للأبحاث المتنوعة هنا و هناك على المواد الليجنوسيليلوزية ، ارتأينا ان نخوض بحثنا هذا في غمار تشخيص و تثمين مخلفات النخل فكان على المنوال التالي :

- **الشق الأول:** تشخيص مخلفات نخلة الغرس التالية : الكرناف - السعف - الغمد - ساق العرجون - الشماريخ ، و كان تشخيصا مستفيضا بعدة تقنيات، كالمجهر الالكتروني الماسح (SEM) لمعرفة البنية المورفولوجية لأليافها، و باستعمال تقنية حيود الاشعة السينية (XRD) لتحديد نسبة الالياف المتبلورة، و تقنية التحليل الكيميائي الطيفي (EDS) وغيرها ناهيك عن التشخيص الفيزيائي لها.

- **الشق الثاني:** كان لتثمين مخلفات النخلة المذكورة أعلاه، حيث استعملنا في المرحلة الأولى مساحيقها كمادة للملوثات العضوية في المياه، (حالة ازالة ازرق الميثيلين)، وهي مواد زهيدة الثمن و بوفرة معتبرة مما يعني انها لا تكلف كثيرا عند معالجة الملوثات العضوية الموجودة بالمياه. في المرحلة الثانية، قمنا بتحويل السيليلوز المتبلور و الغير متبلور الى كربوكسي مثل السيليلوز CMC، و هي مادة ترفع اللزوجة (Viscosifier)، و ذلك بعد نمذجة التفاعل باستعمال هندسة التجارب (Design of Experiments) وفق طريقة منهجية استجابة السطح (Response Surface methodology) على منوال (Box-Behnken designs)، للحصول على افضل منتج بدرجة استبدال عالية (Degree of substitution - DS)، اما في المرحلة الثالثة ، قمنا باشتقاق الميكرو و النانوسيليلوز من السيليلوز المتبلور فقط و ذلك بلمهة السيليلوز المستخلص، ثم اتبعنا تلك العملية بمعالجته كيميائيا لتحويله الى ثنائي الذهبيد نانوسيليلوز و الناتج تم دمجها مع البولي بيرول في تفاعل (in situ) لتحضير مواد مركبة (Composites) منها اعدنا المكثفات الفائقة (Supercapacitor) وهي وسيلة لتخزين الكهرباء، اما المرحلة الأخيرة فخصت لتثمين الهميسيليلوز المستخلص

باستعماله كمنشط لتفاعل تآكل الحديد الكربوني في الوسط الحامضي و تقدير فعاليته و ذلك باستعمال:
(Potentiodynamic polarization) و تمثيلها في منحنيات (Tafel) و مطيافية الممانعة الكهروكيميائية (EIS).

فكان هذا البحث مؤلف من ستة فصول هي:

الفصل الاول:

خصص للبحث التوثيقي (ببليوغرافي) و فيه تم الحديث عن نخيل التمر (*Phoenix dactylifera L.*) : اصلها ، تواجدها الجغرافي ، ذكرها في الكتب السماوية ، ثم توصيفها (*Botanical Description Of The Date Palm*) ، كما تم تقدير مخلفات النخيل في الجزائر و كانت : 238 ألف طن/سنة .

الفصل الثاني :

هذا الجزء خصص لدراسة لمخلفات النخلة التالية : (الكرناف - A) ، (السعف - B) ، (الغمد او الليف - C) ، (ساق العرجون - D) (الشماريخ - E) لنخلة (الغرس) و ذلك بعد تحضيرها : قطعها و غسلها ثم تجفيفها فطحنها الى مساحيق حبيبية تلتها الدراسة الفيزيائية، كقابلية التبلل (**Wettability**) و الخصائص المورفولوجية او البنيوية باستعمال جهاز المجهر الالكتروني الماسح (SEM) و كذا تحديد نسبة التبلور في الالياف ((**Pourcentage Crystallinity**)) من طيف حيود الاشعة السينية عبر العينات (XRD)، ثم الدراسة الكيميائية (التحليل العنصري) باستعمال طريقة (**Energy-dispersive X-ray spectroscopy EDS**)، ثم قمنا باستخلاص مكونات مخلفات النخيل (الهيميسيليلوز - السيليلوز - اللجنين) لكل جزء منها . فكانت النتائج على النحو التالي : مسحوق ساق العرجون له قابلية تبلل عالية مقارنة بباقي المساحيق ، اما البنية المورفولوجية فتباينت في كل جزء عن بقية اجزاء مخلفات النخيل المذكورة ، بعضها به ثقب و مسارات بينما البعض الاخر على شكل لفائف او قضبان متراسة و ما شابه، حيث يمكننا معاينة ذلك من خلال صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) . كما اظهر طيف حيود الاشعة السينية (XRD) عبر العينات المشار اليها آنفا، الى انها تتألف من نسب متفاوتة من السيليلوز البلوري (**Crystalline form**) ، كما بها ايضا سيليلوز في حالة اللاتبلور (**Amorphous form**) و كانت اعلى نسبة تبلور في الشماريخ و اقلها في الكرناف. اما التحليل الكيميائي بـ (EDS) اظهر ان كل العينات تحوي كل من الكلور و البوتاسيوم و انفرد الكرناف بوجود المغنيزيوم و الليف بوجود الكبريت. اما عند استخلاص السيليلوز فلقد اظهرت التجربة ان طريقة حمض-اساس-حمض (**A-B-A**) لا تعطي نتائج جيدة حين استخلاص هذا الأخير من العينات المذكورة ، ايضا الاستخلاص باستعمال حمض الفورميك لم يعطي نتائج مقبولة ، و تجدر الإشارة الى انه تم استخلاص السيليلوز بشكل نقي بعد المعالجة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ثم التبييض بمزيج حمض الخل- الماء الأوكسجيني ، و كانت اعلى نسبة بالشماريخ و السعف.

الفصل الثالث:

هذا الفصل خصص لدراسة امتزاز ازرق المثيلين، و الذي يعتبر ملوث بالمياه المصروفة من مصانع الصباغة، على مخلفات النخيل (السعف) ، حيث تمت فيه دراسة حركية و ترموديناميك هذا الامتزاز، و افضت التجارب الى أن امتزاز ازرق المثيلين على مسحوق سعف النخيل عند درجات حرارة مختلفة و حمضية المحاليل كانت متفاوتة ، الى ان اكبر كمية

ممتزة لكل واحد غرام من المادة المازة كانت لما بلغ الاس الهيدروجيني (pH = 6.5) . القيم التجريبية تمت نمذجتها باستعمال كل من لنغمير ايزوثرم، فراندلش ايزوثرم ، تمكين ايزوثرم و دوبنين ايزوثرم ، و بناء على ذلك تم حساب الثوابت المميزة لكل ايزوثرم و كذا معامل المطابقة (Correlation Constant)، فكان ايزوثرم تمكين (Temkin) هو الانسب استنادا الى معامل المطابقة. اما نموذج الانتشار ما بين الجيوب او التجاويف افاد بان الطبقة السطحية ينتهي عليها الامتزاز في حدود (60 min) ليبدأ في التوغل في الجيوب او التجاويف داخل الحبيبات (المرحلة الثالثة) كما افاد بان توغل ازرق المثلين داخل هاته التجاويف بطيء نسبيا فقد استغرق (100 min)، اما حركية الامتزاز فكانت متطابقة مع النموذج الحركي شبه الرتبة الثانية (The pseudo second order model) ، و على ضوء ذلك يمكن ان نخلص الى ان مسحوق سعف النخيل الذي هو مادة زهيدة الثمن ذات وفرة معتبرة ، قادرة على امتزاز ازرق المثلين ، فهي منتج طبيعي لإزالة التلوث بهاته الصبغة.

الفصل الرابع:

هذا الفصل يهتم بتحضير مواد مركبة (Composites) عبارة عن صفائح من النانوسيليلوز - بولي بيرول و ثنائي الدهيد نانوسيليلوز - بولي بيرول (بعد اكسدة النانوسيليلوز اكسدة شديدة و اخرى معتدلة ثم دمج الياف النانوسيليلوز مع البولي بيرول من خلال تفاعل بلمرة in situ) ، اظهرت القياسات بجهاز (in house equipement with Keithley 617 programmer electrometer and Eurotherm 2416 temperature controlleur. ان الناقلية الكهربائية لثنائي الدهيد نانوسيليلوز - بولي بيرول الناتج عن الاكسدة الشديدة كانت جيدة و هي الاعلى مقارنة بالنقية ، الصفائح المحضرة من هاته المواد المركبة بالضغط الهيدروليكي على حبيباتها، كما تجدر الإشارة الى انه تم تصوير اسطحها بمجهر القوة الذرية (AFM) فكانت اعماق التجاويف في حدود 1 ميكرو متر، من ورق ترشيع مشبع بمحلول كلور الصوديوم و هاته الصفائح تم اعداد المكثفة الفائقة (supercapacitor) لتخزين الكهرباء ، ثم بعد ذلك تمت دراسة سعة المكثفة الفائقة بدلالة التواتر باستعمال جهاز (Novocontrol broadband dielectric converter in combination with SI 1260 analyser) و التي افضت الى ان الترددات العالية لا تغير من سعتها الا لما تقترب من (1-10 Hz). و في ختام هذا الفصل قمنا بالتحليل الكيميائي العنصري لكل من النانوسيليلوز و ثنائي الدهيد نانو سيليلوز باستعمال (EDS) ثم التصوير بـ (SEM) و (FTIR) .

الفصل الخامس:

يهتم هذا الفصل بتحضير كربوكسي مثيل السيليلوز (CMC) من السيليلوز المستخلص من مخلفات النخيل، و تحديد الشروط المثلى للتفاعل، من اجل ذلك قمنا بنمذجة هذا التفاعل و دراسته دراسة مستفيضة باستعمال طريقة هندسة التجارب (Design of Experiments) للحصول على افضل منتج بدرجة استبدال عالية (Degree of substitution - DS) و كذا تحديد القيم المثلى لكل من درجة حرارة التفاعل - زمن التفاعل - نسبة كلور حمض الاسيتيك - نسبة وسط التفاعل (ايزوبروبانول/ ايتانول) و كذا تركيز (NaOH).

الفصل السادس:

في هذا الفصل قمنا بدراسة تثبيط تفاعل تآكل الحديد في الوسط الحامضي باستخدام الهميسيليلوز المستخلص من مخلفات النخيل و تقدير فعاليته و ذلك باستعمال الطرق الكهروكيميائية : الاستقطابية الفولتوديناميكية (polarization

Potentiodynamic) و تمثيلها في منحنيات (Tafel) و مطيافية الممانعة الكهروكيميائية (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) ، فكانت النتائج تشير الى ان : ايزوثرم (Redlich-Peterson) يلائم النتائج المحصل عليها من امتزاز الهميسيليلوز على سطح الفولاذ الكربوني في محلول H₂SO₄ (pH = 2) ، من اجل قيمة (g=0.98) مما يعني ان السطح صقيل او مستوي بلا جيوب. كما ان ايزوثرم (Temkin) يتوافق مع النتائج المحصل عليها فقط من اجل التراكيز الدنيا (50-200 ppm) مما يعني ان انتالبية الامتزاز (ΔH_{ad}) تتناقص تدريجيا بازياد نسبة تغطية السطح ، تفاعل امتزاز الهميسيليلوز على الفولاذ الكربوني في الوسط الحامضي ، هو تفاعل كيميائي نظرا لقيمة (ΔG°_{ad}) الكبيرة ، كما ان التفاعل تلقائي لان طاقته الحرة سالبة . التركيز (400 ppm) اعطى اكلر فعالية في تثبيط تفاعل تآكل الحديد في الوسط المشار اليه و تقدر بحوالي (91%) ، و عليه نخلص الى ان الهميسيليلوز المستخلص من مخلفات النخيل له كفاءة تثبيط معتبرة ضد تآكل الحديد في الوسط الحامضي.

الفصل الأول

بحث توثيقي (ببليوغرافي)

تمهيد:

تعود معرفة الإنسان بالنخلة إلى سنوات موعلة في القدم، فلقد تم العثور على حبوب الطلع في كهف شانيدار في شمال العراق، حيث يبلغ عمر هذا الكهف حوالي 60000 عام كما عثر في تنقيبات سومر على ختم أسطواني، يعود للفترة ما بين القرن الثاني والثلاثين والقرن الثاني والعشرين قبل الميلاد، قد حفر الفنان السومري من عليه أول قصة يُقال حكاها العقل البشري عن آدم وحواء والنخلة في هذا الختم [1].

منذ القدم اهتم الإنسان بالنخلة لما جناه من منافع من منتجها، فكان التمر غذاءه و مصدر قوته، كما انتفع من أجزاءها المختلفة، فمنها صنع سقف بيته و منها صنع المراوح اليدوية (المهفة) و الحبال و الحصير و غيرها من الوسائل ، و في العصر الحديث و لتزايد الاهتمام بمسائل البيئة، وبعدها أدرك الإنسان الحاجة إلى محيط نظيف من خلال ناقوس الخطر الذي دقه الباحثون جراء ما جمعه من معطيات و بيانات تفيد بضرورة حماية البيئة و تدوير المخلفات الصناعية و الزراعية على حد سواء ، فكان ان ظهرت فرق بحث و مؤسسات تعنى بذلك، لبلوغ الغاية المنشودة ، وعلى ضوء ذلك حظيت دراسة المخلفات الزراعية باهتمام بالغ، و اخذ الباحثون على عاتقهم دور تثمين هاته المخلفات و تحويلها إلى مواد ينتفع بها الإنسان و الحيوان و حتى النبات نفسه ، فكان ان ظهر منها الوقود العضوي كبديل للوقود الاحفوري، و تحويلها إلى سوائل عضوية بالغة الفائدة في العمليات الصناعية و في صناعة الورق و حتى المنكهات كالفانيليا و الأعلاف و سماد التربة و غيرها.

إضافة لما سلف و انطلاقا من سنة (1940) حينما ظهر أول راتنج (resin) مدعم بألياف الزجاج كمواد مركبة (Composites) وجه الباحثون اهتمامهم الى هاته المواد مما فقادهم البحث المتواصل الى استخدام الألياف النباتية او المنتجة منها كألياف الكربون في المواد المركبة، و غزت جل القطاعات فعلى سبيل المثال لا الحصر دخل استعمال الالياف النباتية او المنتجة في صناعة الطائرات و السيارات و المباني و غيرها، و بهذا تخطت تحديين مهمين هما التحدي البيئي و التحدي الاقتصادي و وجد أن المخلفات الزراعية هي الأكثر ملائمة لإنتاج تلك المواد المركبة لكونها تمتاز بخصائص مهمة منها المتانة و الخفة و التكلفة الزهيدة و هذا ما جعل وزارة الدفاع الأمريكية سنة (2013) تخصص مليارات الدولارات لأبحاث ألياف النانوسيليلوز كما أن السلطات الفيدرالية فتحت في جويلية 2012 في ولاية Wisconsin و حدة لتصنيع النانوسيليلوز و قدرت سوقه إلى غاية 2020 بحوالي 600 مليار دولار ما يعادل (465 مليار اورو) [2].

و حسب العديد من الأبحاث المنشورة و التي أجريت على المخلفات الزراعية، نجد منها ما كان يندرج ضمن تثمين استخدام ألياف القنب (Hemp) [3] و ألياف نبات الكتان (Flax) [4] و ألياف شجر الكالبتوس و الياف الطحالب و حتى ألياف الأرز و الموز و البطاطا و غيرها .

1- أصل النخيل :

يعد النخيل (*Phoenix dactylifera L.*) إذا ما دققنا في أصله غابر في التاريخ و بشكل يصعب تحديد بدايته ، و مع ذلك و من المؤكد أن النخيل كان يغرس في زمن مبكر فحوالي 4000 سنة قبل الميلاد تم استخدامه لبناء معبد إله القمر قرب أور في جنوب العراق - بلاد ما بين النهرين [5].

و كمزيد من الإثبات عن قدم أصل النخيل فلقد كان المصريون القدماء على ضفاف نهر النيل يجعلون من النخلة رمزا إلى السنة في اللغة الهيروغليفية و بسعفه رمزا للشهر [6]، و مع ذلك لم تكن زراعة النخيل مهمة في مصر إلا في زمن متأخر حوالي 2000 إلى 3000 سنة قبل الميلاد ، مقارنة عما كانت في العراق [7].

ما سلف ذكره يؤكد التاريخ و تدعمه الأبحاث الأثرية على البقايا التاريخية القديمة للسومريين و البابليين ، فلقد كانت أسقف بيوت هاته التجمعات السكانية من جذوع النخل و سعفه ، كما كان التمر يستعمل عندهم للأغراض الطبية ناهيك عن استخدامه كغذاء .

كخلاصة يعتقد أن شجرة النخل هي على الأرجح أقدم شجرة زرعت في العالم ، كما يمكن فرض و بشكل مرجح أن الإشارة إلى النخلة في الديانة اليهودية و المسيحية و الإسلامية يرجع إلى تأثير النبي إبراهيم الذي ولد و نشأ في مدينة أور القديمة حيث كانت تزرع أشجار النخيل و بسبب حبه لها ظهرت كما أسلفنا في الديانات السالفة الذكر .

يعتبر اليهود التمر واحدة من سبع فواكه مقدسة و يحتفلون بالنخلة في أحد الشعانين (عيد مقدس لديهم) و لكن لا دين أخر أكد على قداسة التمر و النخيل كما قدسته الديانة الإسلامية ، فالقرآن الكريم أشار إلى التمر و النخيل في 17 سورة من أصل 114 سورة و في عشرين آية من أصل 6263 آية ، و كان النبي محمد عليه الصلاة و السلام أن قال أن أفضل ملكية هي النخيل لان التمر يعالج العديد من الاضطرابات و حث المسلمين على تناول التمر و الاهتمام بالنخل .

في هذا النص نجد ذكر النخيل ((وجاءوا إلى إيليم، حيث كانوا اثني عشر بئرا للمياه وثلاث نقاط وعشر أشجار نخيل، فنزلوا هناك عند الماء)) ، كانت إيليم واحدة من الواحات حيث تقيم إسرائيل معسكرا خلال رحلتهم من مصر عبر سيناء إلى أرض الميعاد، كما أن السبعون شجرة المذكورة في سفر الخروج، 45:27، كانت أشجار النخيل. خلال عهد التوراة كانت النخيل معروفة في كل من مصر و بلاد الشام و في ما يسمى حاليا إسرائيل.

فينيقيا و هي الاسم الذي كان يطلق على جزء من بلاد الشام وتعرف الآن بصور و صيدا ، كان يطلق عليها من طرف الرومان و اليونانيين " ارض النخيل" كما أن بعضا من القطع النقدية في كل من صور و صيدا تحمل صورة النخل ، و كانت صورتها كذلك في العملة اليهودية الصادرة في وقت يهوذا المكابي (*Judas Maccabeus*) حوالي 175 قبل الميلاد. كما في ذكرى غزو اليهود وتدمير القدس من قبل تيتوس (*Titus*) في 70 ميلادية ، أصدر الإمبراطور الروماني فيسباسيان (*Vespasian*) عملة تظهر فيها امرأة تبكي جالسة تحت شجرة النخيل.

ذكر المؤرخ اليهودي فلافيوس جوزيفوس (*Flavius Josephus*) انه خلال الفترة التي عاشها (القرن الأول ميلادي) كانت لا تزال بساتين نخل بالقرب من أريحا و حول بحيرة الخليل على جبل الزيتون و داخل و حول القدس ، كما تجدر الإشارة و بشكل عابر أن الكلمة العبرية التي تعني النخيل هي " تامار " و أصبحت هاته المفردة تعني عند اليهود النعمة و الأنافة، و عادة تطلق كاسم على النساء عندهم ، فعلى سبيل المثال سميت بذلك أخت أبسالوم (*Absalom*) في إشارة إلى رشاقتها و حسن قدها ، و إلى غاية اليوم نجد في إسرائيل مصطلحات " تمار *Tamar* " و " تمارا *Tamara* " و " تماره *Tamarah* " كأسماء للبنات عندهم .

كان انتشار زراعة النخيل في ربوع المعمورة في القرون الماضية وفق اتجاهين اثنين :

الأول : بدءا من (Mesopotamia) و هي كلمة إغريقية تعني بلاد ما بين النهرين إلى إيران.

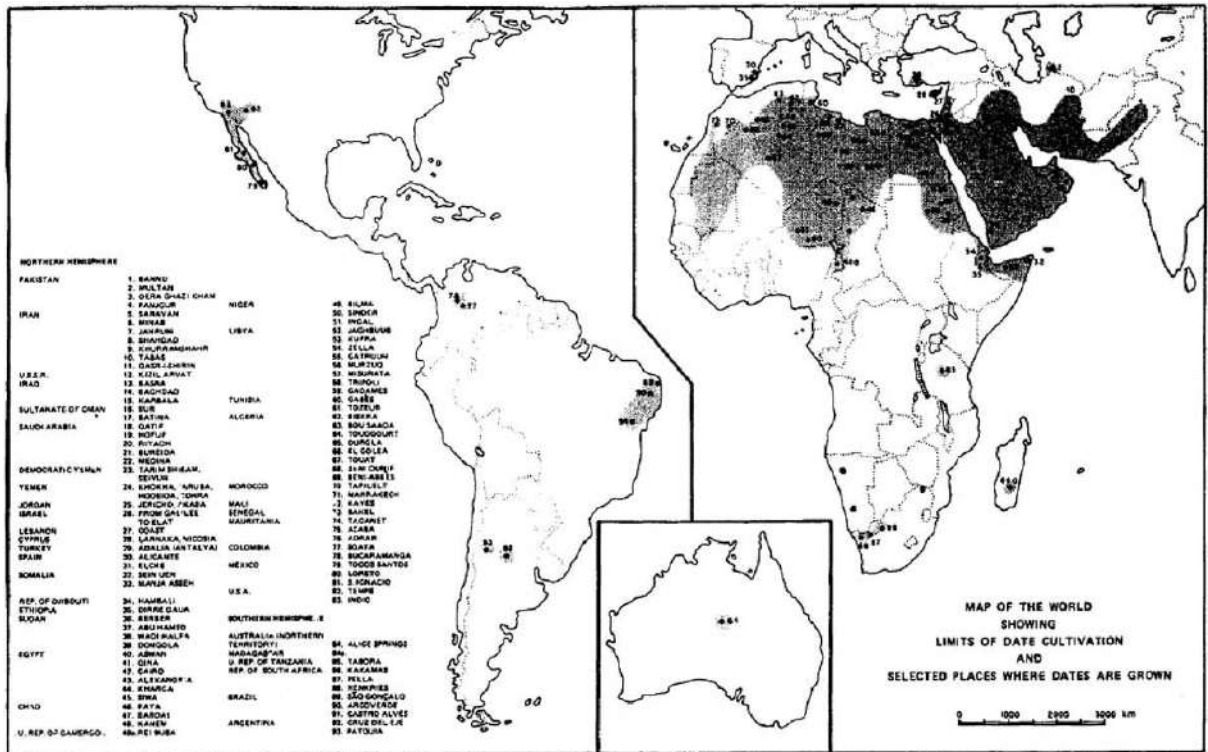
الثاني : بدءا من مصر في اتجاه ليبيا و المغرب العربي و دول الساحل.

فكان موطن شجر النخيل في المغرب العربي في المناطق التالية بسبب مناخها : تونس (منطقة الجريد Djerid) و في الجزائر (مناطق سوف Souf و واد ريغ Oued Rhir و ورقلة Ouagla و الساورة Saoura) و في المغرب (تافيلالت Tafilalet و درعة الوديان Draa Valleys) و في موريتانيا (ادرار Adrar). و في الجنوب أدخل إلى مالي (تسيلي Tessili) و النيجر (جادو كوار Djado-Kaouar) و تشاد (بوركو تيبستي Borkou-Tibesti). و كان هذا الانتشار متأخر قليلا عما حصل بالسودان حيث تزامنت زراعة النخيل فيه مع العصر الحجري الحديث لوجود هاته الزراعة قرب مواقعه.

و أصبح ممكنا إقامة غابات النخيل و الواحات بفضل تطور تقنيات الري، و بدأ هذا في الصحراء خلال القرون الأخيرة قبل عصرنا مباشرة، و تم التوصل إلى تطوير الطرق المثلى فقط خلال القرن الخامس و السادس حينما أصبحت قوافل الجمال التجارية تعبر الصحراء.

و حسب (Dowson) [8] فإن العالم القديم لأشجار النخيل يمتد من الشرق إلى الغرب على مسافة تقارب 8000 كلم و من الشمال إلى الجنوب على مسافة تناهز 2000 كلم ، كما أن أشجار النخيل تحتل نسبة قدرها 3 بالمائة من المساحة المزروعة بالعالم. و في السنوات الأولى من القرن التاسع عشر (1912) تم ادخل أشجار النخيل إلى الجزء الغربي من أمريكا الشمالية مثل صحراء كولورادو و صحراء اتاكاما و غيرها .

الشكل 1- : التوزيع الجغرافي لأشجار النخيل بالعالم.



2 - ذكر النخيل في الديانات السماوية :

لأهمية النخلة ورد ذكرها في العهد القديم و من بعض نصوصه التي تتحدث عنها نجد :

• في التوراة نجد اسم أريحا على انه مدينة النخل وورد ذكرها بهذا الاسم في سفر القضاء مرتين أولاها (وغادر أبناء القيني حمى موسى مدينة النخل (أريحا) وذهبوا مع سبط يهوذا إلى برية يهوذا) (القضاة 1الى16).

• يقول المزمور الثاني والتسعون من بين مايقول (الصادق يزهو كالنخلة وينمو كالأرز في لبنان لان المغروسين في بيت الرب يزدهرون في ديار بيت إلهنا يثمرون أيضا في الشيخوخة ويظلون موفري العافية والنضرة (المزامير 92الى 12) .

• ((وجاءوا إلى إيليم، حيث كانوا اثني عشر بئرا للمياه وثلاث نقاط وعشر أشجار نخيل، فنزلوا هناك عند (الماء)) سفر الخروج.

• و في التلمود أفتى (راب) و زعيم علماء التلمود بعدم جواز قطع نخلة تزيد غلتها على المن من التمر (بابا بئرا 26 أ) .

• و ينصح احد كبار التلمود (رابا بن هناء) الأوصياء على أموال القاصرين أن يستثمروها في بساتين النخيل لان أرباحها مضمونة (بابا بئرا 26 أ) .

كما ورد ذكر النخلة في القرآن الكريم في سور عديدة بلغت 17 سورة تارة مشيرا لثمرها و تارة أخرى لأجزائها على المنوال الآتي :

يُنْبِتُ لَكُمْ بِهِ الزَّرْعَ وَالزَّيْتُونَ وَالنَّخِيلَ وَالْأَعْنَابَ وَمِنْ كُلِّ الثَّمَرَاتِ ۚ إِنَّ فِي ذَلِكَ لَآيَةً لِّقَوْمٍ يَتَفَكَّرُونَ (النحل -11)
وَفِي الْأَرْضِ قِطْعٌ مُتَجَاوِرَاتٌ وَجَنَّاتٌ مِنْ أَعْنَابٍ وَزُرْعٌ وَنَخِيلٌ صِنَوَانٌ وَعَيْرٌ صِنَوَانٍ يُسْقَى بِمَاءٍ وَاحِدٍ وَنُقْضِلُ بَعْضُهَا عَلَى بَعْضٍ فِي الْأُكْلِ ۚ إِنَّ فِي ذَلِكَ لَآيَاتٍ لِّقَوْمٍ يَعْقِلُونَ (الرعد-4).

2 - 1 - أجزاءها في الآيات القرآنية :

- وَالْقَمَرَ قَدَرْنَا هَمْ مَنَازِلَ حَتَّىٰ عَادَ كَالْعُرْجُونِ الْقَدِيمِ (يس -39)
- قَالَ آمَنْتُمْ لَهُ قَبْلَ أَنْ آدَنَ لَكُمْ إِنَّهُ لَكَبِيرِكُمْ الَّذِي عَلَّمَكُمُ السِّحْرَ فَلَأَقْطِئَنَّ أَيْدِيَكُمْ وَأَرْجُلَكُمْ مِنْ خِلَافٍ وَلَأُصَلِّبَنَّكُمْ فِي جُذُوعِ النَّخْلِ وَلَتَعْلَمُنَّ أَيُّنَا أَشَدُّ عَذَابًا وَأَبْقَى (طه - 71)
- تَنْزِعُ النَّاسَ كَأَنَّهُمْ أُعْجَازُ نَخْلٍ مُنْقَعِرٍ (القمر - 20)

ناهيك عن الأحاديث الشريفة الكثيرة التي ذكرت النخل و منها :

حدثنا عمر بن حفص بن غياث حدثنا أبي حدثنا الأعمش قال حدثني مجاهد عن عبد الله بن عمر رضى الله عنهما قال :بينما نحن عند النبي صلى الله عليه وسلم جلوس إذ أتى بجمار نخلة ، فقال النبي صلى الله عليه وسلم : (إن من الشجر لما بركته كبركة المسلم) . فظننت أنه يعني النخلة ، فأردت أن أقول : هي النخلة يا رسول الله ، ثم التفت فإذا أنا عاشر عشرة أنا أحدثهم فسكت ، فقال النبي صلى الله عليه وسلم : (هي النخلة) الراوي: عبدالله بن عمر المحدث: البخاري - المصدر: الجامع الصحيح.

3 - توصيف علم النبات لشجر النخيل (Botanical Description Of The Date Palm):

يطلق في علم النبات (botany) على شجر نخيل التمر (*Phoenix dactylifera L.*) و بالانكليزية (*Date Palm*) و قد اشتق من الكلمة الفينيقية (*phoenix*) و التي تعني نخلة و (*dactylifera*) اشتقت من الكلمة اليونانية (*daktulos*) و التي تعني أصبع إشارة إلى شكل الفاكهة (التمر) [9].

3-1- التوصيف المنهجي (Systematic description) : حسب تصنيف عالم النبات السويدي الأصل (*Lenneus*) تأخذ نخلة التمر التوصيف التالي [10]:

- القسم (*Division*) : الوعائيات (*Tracheophyta*).
 - تحت القسم (*Sub Division*) : مغطاة البذور (*Anchiospermeae*).
 - الصف (*Class*) : ذوات الفلقة الواحدة (*Monocotylendoneae*).
 - الرتبة (*Order*) : النخيلية (*Palmae*).
 - العائلة (*Family*) : النخيليات (*Palmaceae*).
 - الجنس (*Genus*) : فينكس (*Phoenix*).
 - النوع (*Species*) : داكليليفيرا (*Dactylifera*).
- و هذا التصنيف لا يختلف كثيرا عن مثيله الذي قدمه (*Dransfield and Uhl*) سنة (1986) [11]:

- Group:	Spadiciflora
- Order:	Palmea
- Family:	Palmaceae
- Sub-family:	Coryphoideae
- Tribe:	Phoeniceae
- Genus:	Phoenix
- Species:	<i>Dactylifera L.</i>

يضم جنس فينكس (*Phoenix*) أربعة عشرة نوع (*Species*) من النخيل منتشرة في آسيا و إفريقيا و قريبة الشبه من نخل التمر و هي :

- نخلة السكر (*Sugar palm (Phoenix sylvestris. Roxb)*)
- نخلة الكناري (*Canary (Ornamental) palm. (Phoenix canariensis Chabaud)*)
- نخلة هيوملس (*Phoenix humilis Royle*)
- نخلة أكاولس (*Phoenix Acaulis Roxb*)
- نخلة روبيليني (*Phoenix roebelinii O'Brien*)
- نخلة بالودوسا (*Phoenix paluodosa Roxb*)
- نخلة بوسلا (*Phoenix pusilla Goerin*)
- نخلة روبستا (*Phoenix robusta Hook*)
- نخبة روبيكولا (*Phoenix rupicola T. Anders*)
- نخلة زيلانكا (*Phoenix zeylanica Trimen*)

- نخلة ركلييناتا (*Phoenix reclinata Jacq*)
- نخلة فارينفرا (*Phoenix farinifera Roxb*)
- نخلة سنغال (*Phoenix senegalensis*)
- نخلة التمر (*Phoenix dactylifera L*) .

يتميز نوع نخيل التمر (*Phoenix dactylifera L*) عن بقية الأنواع من جنس فينكس في كون لها قابلية على إنتاج الفسائل (الصرور *Shoots*) او الخلفات (*Off sets*) و يطلق عليها أحيانا مصطلح السرطانات (*Suckers*) و هي عبارة عن زوائد خضرية تنشأ من البراعم الجانبية الابضية (*Auxiliary buds*) في إبط سعف النخيل عند اتصالها بالقاعدة جذع النخلة الرئيسي ، و عادة تظهر برعمة واحدة في إبط كل سعفة عند بداية تكوينها. هذه البراعم قد تنمو إلى فسائل او إلى أنواع من التراكيب الوسيطة التي قد تحوي أجزاء زهرية غير كاملة أو إلى نورة زهرية (طلع) أو قد تموت . هناك نوعان من الفسائل (الصرور) إحداهما ينمو و يخرج من قاعدة جذع النخلة و يسمى بالفسائل الأرضية (*Ground offShouts*) و الأخر قد ينمو على ارتفاع معين من جذع النخلة و يسمى الراكوب او الطاعون (*offShouts High*).

شجرة نخيل التمر من النباتات ذوات الفلقة الواحدة (*Monocotyledons*) تتكون من جذع منفرد في قمته برعمة طرفية ضخمة (*Giant Terminal Bud*) مسؤولة عن استطالة الجذع وتغلظه إلى قطر معين كما تعد مسؤولة عن نمو السعف وبآباطها البراعم. وهذا النمو يكون متاخلا (*Inter calary Growth*). و لكون نخلة التمر من نباتات ذوات الفلقة الواحدة فالشجرة لاتحوي على ما يسمى بالنسيج المولد (*Cambium*) او من حلقة ثابتة من الحزم الوعائية و عليه لا يوجد بها نمو ثانوي كسائر الأشجار ذوات الفلقتين كالتفاح او البرتقال، لهذا يقدر عمر النخلة بواسطة طول الجذع وترتيب السعف وليس من قطره [10].

3-1-1-1- توصيف أعضاء النمو (Vegetative organs):

3-1-1-1- البنية الجذرية (Roots System) : لكون شجرة النخيل من ذوات الفلقة الواحدة فإنها لا تملك جذر صنبوري (*tap root*) و تتألف البنية الجذرية لها من جذور ليفية او خيطية متشعبة عريضة (*Adventitious Fibrous*) تشبه لحد كبير جذور نبات الذرة ، والجذور الثانوية (*Secondary roots*) تنشأ مباشرة من على الجذر الأولي (*primary root*) و الذي بدوره يبرز مباشرة من البذرة، و الجذور الثانوية يتولد منها جذور جانبية تدعى (*tertiary roots*) و هكذا دواليك ... و التي تكون متشابهة إلى حد ما في شكلها و قطرها ، و تشكل كل جذور النخل نظام نيوماتيكي (*pneumatics*) ساحب للماء بضغط هائل ، و يمكن لجذور النخل ان تتواجد على مدى قدره 25 متر من مركز جذعها و على عمق 6 أمتار ، لكن تجدر الإشارة إلى أن 85 بالمائة من جذورها تتواجد و تتوزع في منطقة قطرها 4 متر و بعمق 2 متر من جذعها [12].

قسم الباحث (Oihabi) [13] البنية الجذرية لنخل التمر إلى أربع مناطق كما في الشكل-2 هي:

- المنطقة I- (Zone I): و تتموقع حويل قاعدة النخلة على عمق لا يتعدى 25 سم و مدى لا يتجاوز نصف المتر على الجوانب انطلاقا من الجذع ، و يوجد في هاته المنطقة بشكل رئيسي الجذر الأولي و الجذور الثانوية ، و لهاته الجذور انتحاء ارضي سلبي (*negative geotropism*) و دور تنفسي (*respiratory role*).
- المنطقة II- (Zone II): و تدعى منطقة التغذية و هي منطقة واسعة و تحوي اكبر قدر من الجذر الأولي و الجذور الثانوية حيث في هاته المنطقة يمكن أن يحوي المتر مربع على أزيد من 1000 جذر و أكثر من 1.60 غ لكل 100 غ من التربة [13]. و جذور هاته المنطقة تمتد على عمق يتراوح ما بين 90 سم و متر و نصف و على جانب تمتد على أكثر من طول المسقط الأرضي للسعف ، و في حالة دقلة نور نجد جذور هاته المنطقة تمتد إلى حوالي 10.5 متر من الجذع) [14].
- المنطقة III- (Zone III): و تدعى منطقة الامتصاص ، أهمية هاته المنطقة تعتمد على صنف النخلة و كذا عمق المياه تحت أرضية (*underground water*) ، و عموما تتواجد على عمق يناهز 1.5 إلى 1.8 متر ، كثافة هاته المنطقة هي اقل مقارنة بالمنطقة الثانية حيث تصل الكثافة إلى 200 جذر في كل متر مربع.
- المنطقة IV- (Zone IV): الجزء الاكبر من هاته المنطقة يعتمد على المياه تحت أرضية و على عمق منخفض يصعب التفريق بين هاته المنطقة و المنطقة الثالثة ، و حينما تكون المياه تحت أرضية بعيدة يزداد عمق هاته المنطقة .

3-1-1-2 الجذع (Trunk): وهو عبارة عن ساق طويل قائم غليظ اسطواني الشكل غير متفرع خشن السطح مكسي بما يسمى بالاعقاب او الكرب او الكرناف (قواعد السعف) ينتهي بتاج كثيف. يبلغ متوسط ارتفاع الجذع في النخلة المثمرة البالغة حوالي 15 متر وقد يصل إلى ارتفاع 25 متر أحيانا في بعض المناطق. تختلف جذوع النخيل باختلاف الاصناف حيث يتراوح محيطه من 90 إلى 110 سم، و في قمة الجذع نجد البرعم و الذي يعرف بالجمارة و هو المسؤول عن نمو الجذع طوليا و نمو السعف .

3-1-1-3 السعف (Leaves): السعف مفردا سعفة (*Leaf*) عبارة عن ورقة مركبة ريشية (*Pinnately Compound leaf*) كبيرة يبلغ متوسط طولها في الشجرة البالغة حوالي 4 متر ، من الملاحظ أن نمو السعف في البرعمة الطرفية (قلب النخلة) يكون على شكل دفعات تتراوح ما بين 5-10 بالسنة. ويتوقف ذلك على الظروف البيئية ومدى نشاط وحيوية النخلة ، و تتكون السعفة من الأجزاء التالية :

- ❖ نصل السعفة (*Leaf blade*) : ويمثل الجزء العلوي منها و هو بدوره يتكون من :
 - منطقة الخوص (*Pinnae Area*) تتألف من وريقات.
 - منطقة الاشواك (*Spines Area*).
 - العرق الوسطى أو الجريدة (*Rachis*).
- ❖ السويق او عنق السعفة (*Petiole*) : وينتهي بـ
 - قاعدة السعفة او الكرنافة (*Rachis base*).
 - الغمد او الليف (*Fiber Sheath*) : و هو النسيج الذي يحيط بقاعدة السعفة

3-1-2 - توصيف أعضاء الإنتاج (Reproductive organs): أشجار النخيل هي من الأنواع ثنائية الجنس لها أزهار ذكورية و أخرى أنثوية و كل منها ينتج في شجرة منفصلة عن الأخرى.

3-1-2-1 الطلع (Inflorescences): النورة او الطلعة في نخيل التمر إما تكون من الازهار الذكورية وتنمو على شجرة يطلق عليها بالفحل او الذكر (Male) او تتكون من الازهار الانثوية وتنمو على شجرة منفصلة تسمى بالانثى (Female) ، و يختلف لون و شكل و حجم الطلعة سواء كانت الذكورية او الأنثوية على حسب صنف النخلة و عموما تتكون من :

❖ الجف او الغلاف (Protective sheath)

❖ الأغريض او الوليع (Spadix).

3-1-2-2 العذق او العرجون (Date Bunch): العذق او العرجون هو عبارة عن ساق غليظ يتراوح سمكه من 4-7 سم، يتفرع في نهايته عدد كبير من الشماريخ (Spikelets)، يختلف حجم و طول العذق باختلاف صنف النخل و عموما يتراوح في المتوسط ما بين 25-200 سم و يحمل العذق الواحد ما بين 3000-9000 ثمرة [10].

3-1-2-3 الثمرة و قمعها (Fruit and Fruit cap): الثمرة الناضجة في نخيل التمر عبارة عن ثمرة لبية (Berry Fruit) أحادية البذرة (النواة) وهي من الثمار البسيطة الطرية غير متفتحة الجدران، و يختلف شكلها باختلاف الاصناف، يتفاوت طولها من 20-60 مم وقطرها من 8-30 مم ، و قمع الثمرة عبارة عن بقايا الكأس او التويج .

3-1-2-4 البذرة او النواة (Stone): بذرة ثمار نخيل التمر عبارة عن جسم صلب شبه اسطواني او مجنح او مضلع في بعض الاصناف مدبب نوعاً ما عند طرفيها تحتل عادة وسط الثمرة تقريبا .

4 - تقدير كمية مخلفات النخيل (Estimation of Quantity of Date Palm By-Products):

يمكن التنويه إلى انه لا توجد إحصائية حديثة و دقيقة عن عدد النخيل و إنتاجه من التمر في الجزائر ، و مع ذلك يمكننا تقديم بعض الأرقام الواردة في جملة من الأعمال العلمية ، فعلى سبيل المثل ورد ما عدده 17 مليون نخلة في سنة (2011) [15] ، بينما أورد الباحث شحمة [16] ان العدد الاجمالي لشجر النخيل بالجزائر يناهز 10 مليون نخلة في سنة (1996).

4-1-1 تقدير كمية السعف النخيل : استنادا إلى عمل شحمة و زملاءه [16] و الذي يقدر وزن السعفة اعتمادا على وزن الوريقة و على النحو التالي :

- الوريقة تزن في المتوسط 5 غرام
- السعفة تحوي في المتوسط حوالي 180 وريقة.
- النخلة تخلف ما عدده 15 سعفة كل عام في المتوسط.
- عدد النخيل بالجزائر يقدر ب 10 مليون.

و عليه يمكن تقدير كمية مخلفات النخيل من السعف على المنوال التالي :

$$180 * 05 = 900 \text{ غرام او } 0.9 \text{ كلغ لكل سعفة}$$

$$13.5 = 15 * 0.9 \text{ كلغ لك/ نخلة /سنة}$$

$$13.5 * 10000000 = 135000000 \text{ كلغ او } 135 \text{ ألف طن .}$$

مع العلم انه أهمل وزن السويق و الجريدة و هو وزن معتبر .

أما إذا استندنا إلى المرجع [15] فإن وزن مخلفات السعف يقدر بـ 229 ألف طن.

4-2- تقدير كمية عراجين النخيل : دوما بالاستناد إلى طريقة الحساب المقدمة من شحمة و زملاءه:

- الشمرخ يحوي في المتوسط 35 ثمرة

- التمرة تزن في المتوسط 7 غرام

- الشمرخ يزن تقريبا 4.5 غرام

- متوسط إنتاج الجزائر من التمر يقدر بـ 270 ألف طن سنويا

و عليه يكون وزن التمر في الشمرخ الواحد

$$35 * 7 = 245 \text{ غرام}$$

نسبة وزن الشمرخ إلى وزن التمر هي :

$$\frac{4.5}{245} * 100 = 1.84\%$$

و منه يقدر وزن العراجين لكل سنة ب :

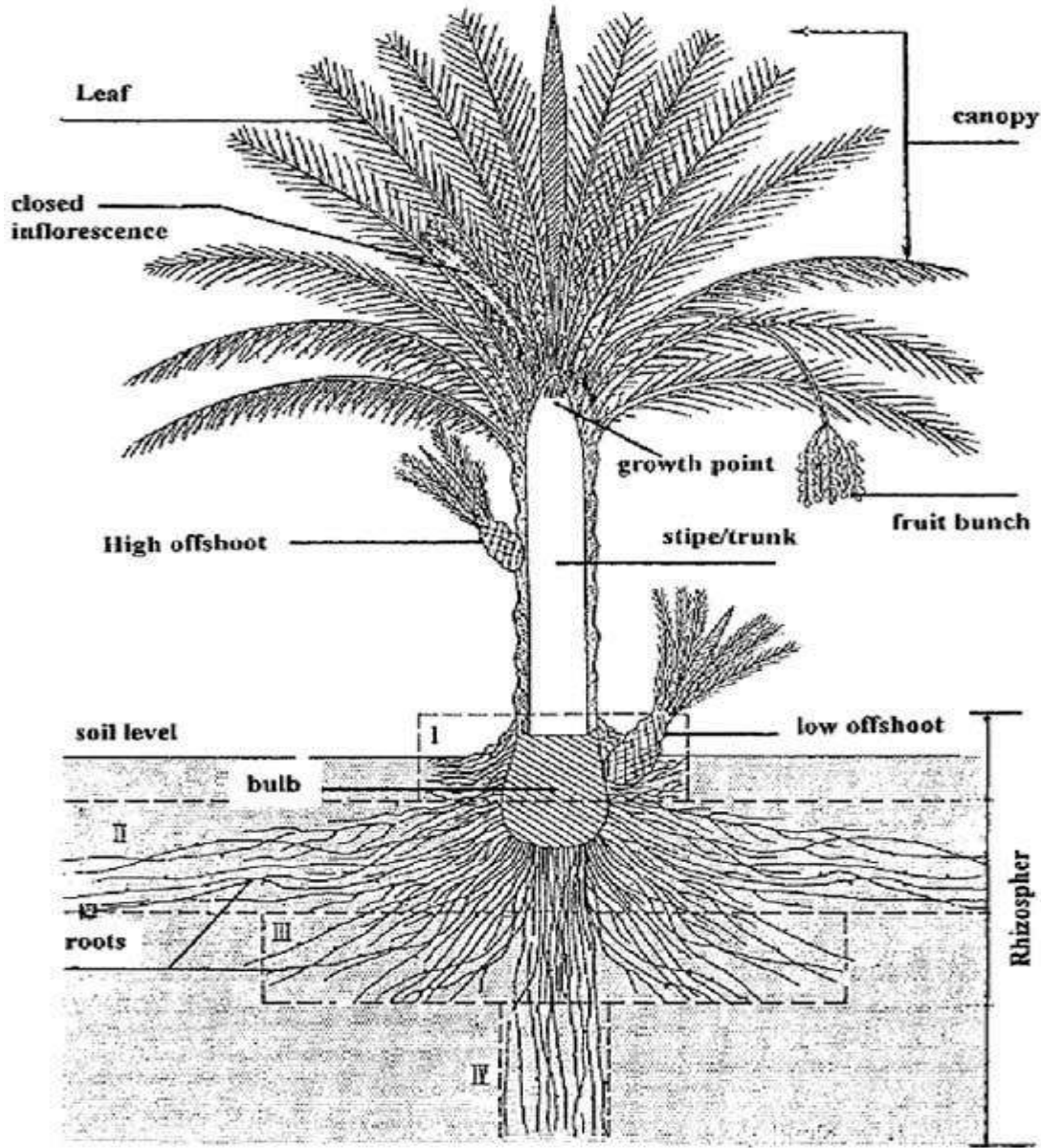
$$270000 * 0.0184 = 4968 \text{ طن}$$

اعتمادا على المرجع [15] و الحساب السالف تكون الكمية التقديرية لمخلفات النخيل في الجزائر:

238 ألف طن/سنة.

و هي كمية معتبرة جدا تسبب بلا شك مشاكل في المزارع كتضييق المساحة الحرة كما أنها تعد نفايات صلبة و إذا ما أحرقت فإنها تضيف إلى مسألة البيت الزجاجي أثرا تراكميا يحبذ تجنبه لهاته الأسباب ارتأينا في بحثنا هذا محاولة الاستفادة منها باستعمالها في معالجة مشاكل التلوث المائي و كذا في تحضير بعض المواد المركبة بغية تخزين الطاقة الكهربائية و كذا في تثبيط تآكل الحديد في الوسط الحامضي و في تحضير مواد رفع اللزوجة لسوائل الحفر.

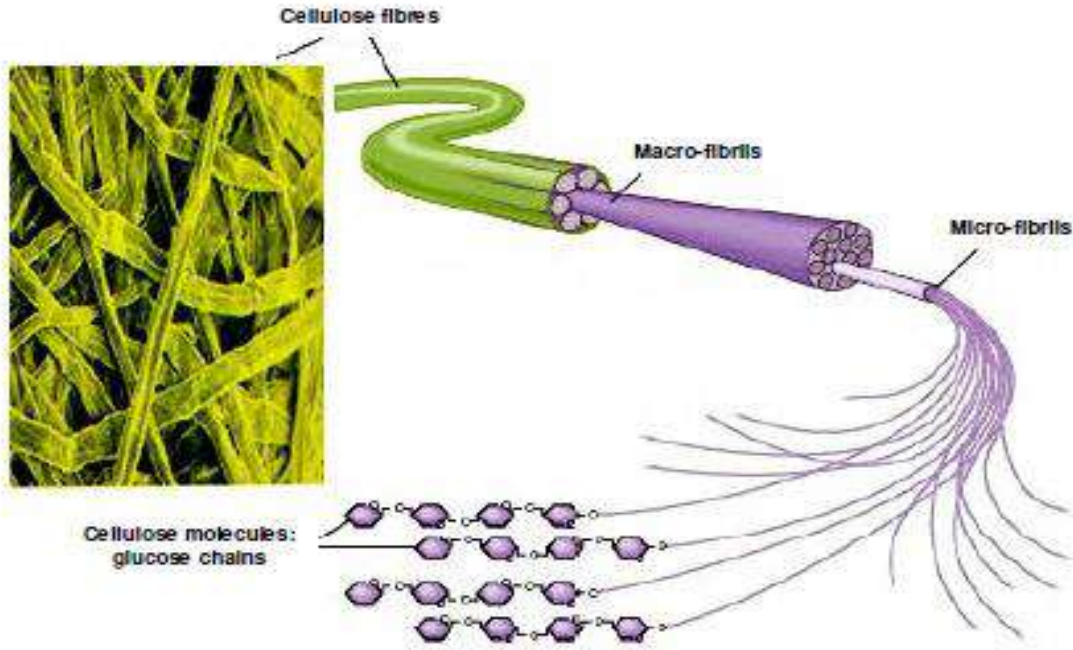
الشكل - 2 : رسم توضيحي لنخلة التمر (*Phoenix dactylifera L*)



5 - مكونات مخلفات النخيل: يعتبر كل من السيليلوز و الهيميسيليلوز (Hemicellulose) و اللجنين (Lignin) مكونات أساسية في المخلفات الزراعية عموما او ما يسمى المخلفات اللجنوسيليلوزية (lignocellulosic materials) [17] و هو نفس الحال بالنسبة لمخلفات النخيل كما سيتبين في الفصول اللاحقة ، تجدر الإشارة ايضا الى ان الياف مخلفات النخيل تشابه الياف الاشجار الصلبة (hardwoods) [18].

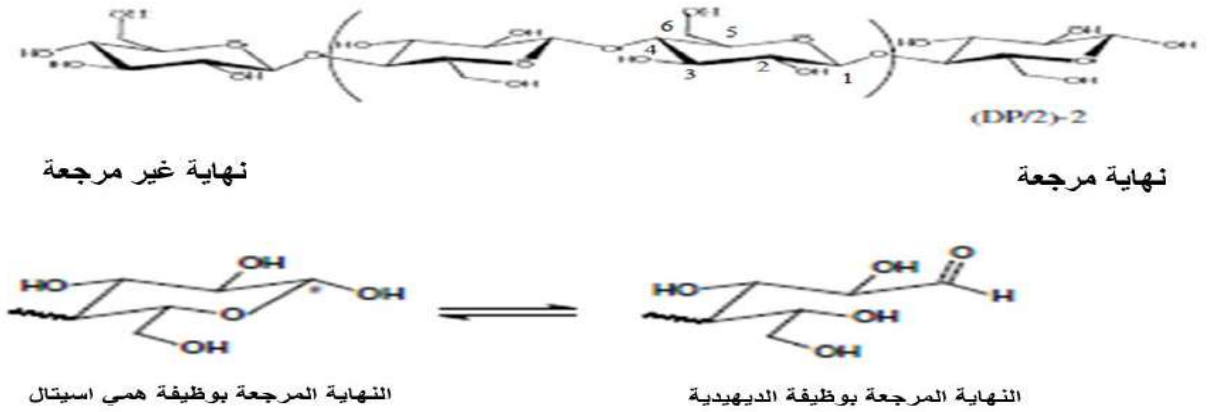
5-1- السيليلوز : هو احدى اوجه متعدد السكاكر (Polysaccharides) و مكون اساسي للجدار الخلوي للنبات ، كما انه مركب بنيوي مما يجعله حامي للخلية و تختلف نسبة السيليلوز في النبات حسب طبيعته ، و تقدر عموما ما بين 30-50 بالمائة [19]. غير انه يمكن ان تكون اكثر من ذلك كما في القطن.

الشكل - 3 : رسم توضيحي للبنية العنانية للسيليلوز (Supramolecular Structure)



5-1-1- البنية الكيميائية للسيليلوز: هو عبارة عن بوليمير خطي مكون من وحدة (مونومير احادي) و بشكل متناوب لتكوينتين متقابلتين (opposite conformations) ومن خلال رابطة كيميائية (بيتا) بين الموضعين (1) في التكوينة الاولى و (4) في التكوينة الثانية β -(1→4)-D-glucofuranose و يطلق عليه بالانكليزية (linear syndiotactic homopolymer). يتضح جليا ان السيليلوز يعتمد اساسا على وحدة الغليكوز و التي هي عبارة عن حلقة سداسية تدعى البيرانوز (pyranose) او الغليكوبيرانوز (glucofuranose) تتحد فيما بينها بواسطة ذرة اوكسجين واحدة (في رابطة اسيتالية acetal linkages) ، اثناء التفاعل الكيميائي لتشكل هاته الرابطة يفقد جزيء ماء ، لذلك يطلق على وحدة الغليكوز في بوليمير السيليلوز (anhydroglucose).

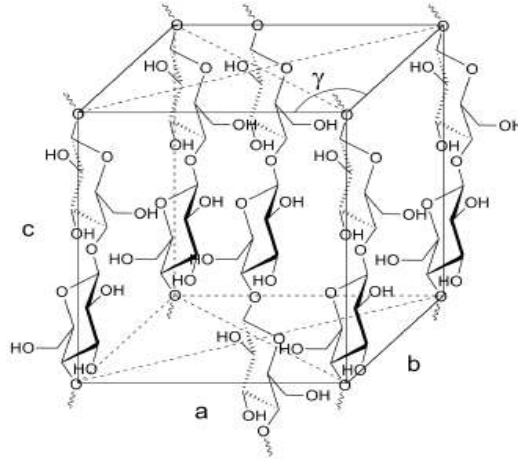
الشكل - 4 : رسم توضيحي للبنية الكيميائية للسيليلوز



التموضع الفراغي لهاته الروابط الالسيتالية مهم للغاية و حينما تكون مجموعة الهيدروكسيل لذرة الكربون (1) في نفس وجه الحلقة تماما مثل ذرة الكربون (6) تدعى التكوينة بيتا (β) حيث تكون باقي المجموعات الوظيفية في وضع موازي (Equatorial) و هذا الذي يعطي للسلسلة الجزيئية للسيليلوز بنية شبه صلبة و يمكنه بشكل جيد من تكوين الياف

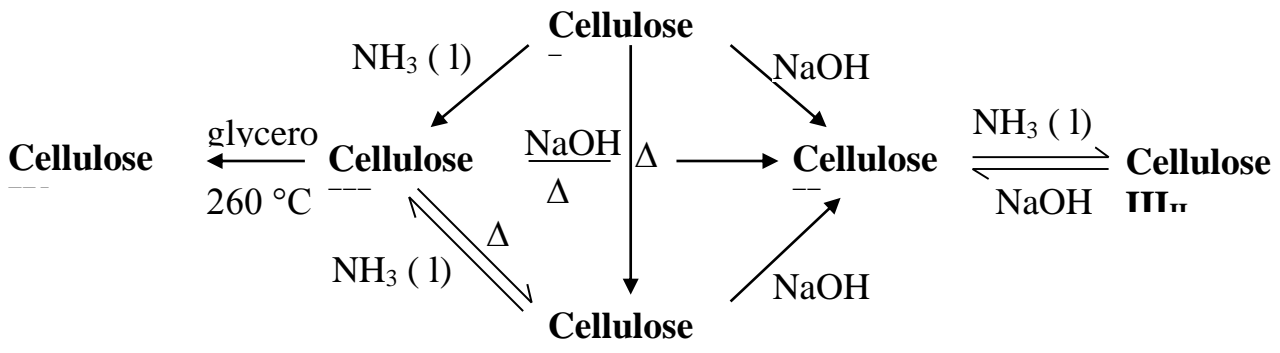
بوليميرية . كل وحدة انهيدروغليكوزية (anhydroglucose unit) لها مجموعات هيدروكسيل ترتبط بالكربون (2) و الكربون (3) و الكربون (6) بإمكانها الدخول في تفاعلات كيميائية ضمن ما يعرف بتفاعلات الكحول الاولي و الثانوي لتشكيل مشتقات السليلوز على سبيل المثال : ميثيل سليلوز و الذي ينجم عن استبدال مجموعة الهيدروكسيل بمجموعة ميثيل . تكون نهايتي السلسلة السليلوزية مختلفتين كيميائيا ، حيث تكون احدهما نهاية مرجعة و أخرى غير مرجعة . كما تجدر الاشارة الى ان البنية البلورية لسليلوز النباتات هي (I β) و تكون وحدة الخلية فيها كما في الشكل-5 :

الشكل - 5 : رسم توضيحي للبنية البلورية (وحدة الخلية) للسليلوز (I β)



يمكن ان يتحول أي نوع من السليلوز الى نوع اخر وفق المخطط (1-5) [49]:

الشكل -1-5: مخطط توضيحي لتحويلات السليلوز



حيث تتسم البنى البلورية لكل نوع من السليلوز بمواصفات محددة لوحدة الخلية كما في الجدول-I:

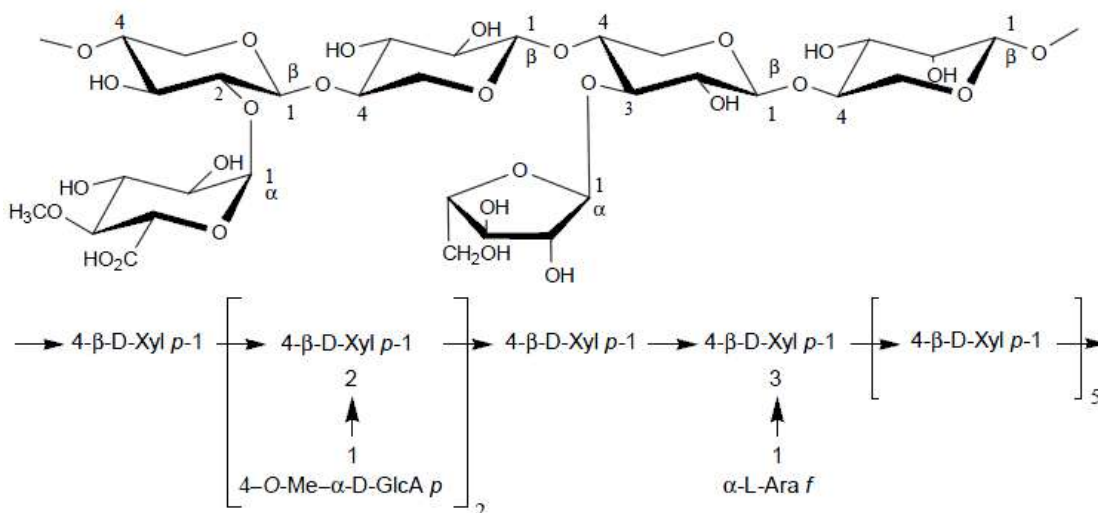
الجدول -I: مواصفات وحدة الخلية لأنواع السليلوز.

Type	Chains number in a unit cell	Unit cell (A, °)					
		a	b	c	α	β	γ
I α	1	6,74	5,93	10,36	117	113	81
I β	2	7,85	8,27	10,38	90	90	96,3
II	2	8,10	9,05	10,31	90	90	117,1
III $_1$	2	10,25	7,78	10,34	90	90	122,4
IV $_1$	2	8,03	8,13	10,34	90	90	90
IV $_2$	2	7,99	8,10	10,34	90	90	90

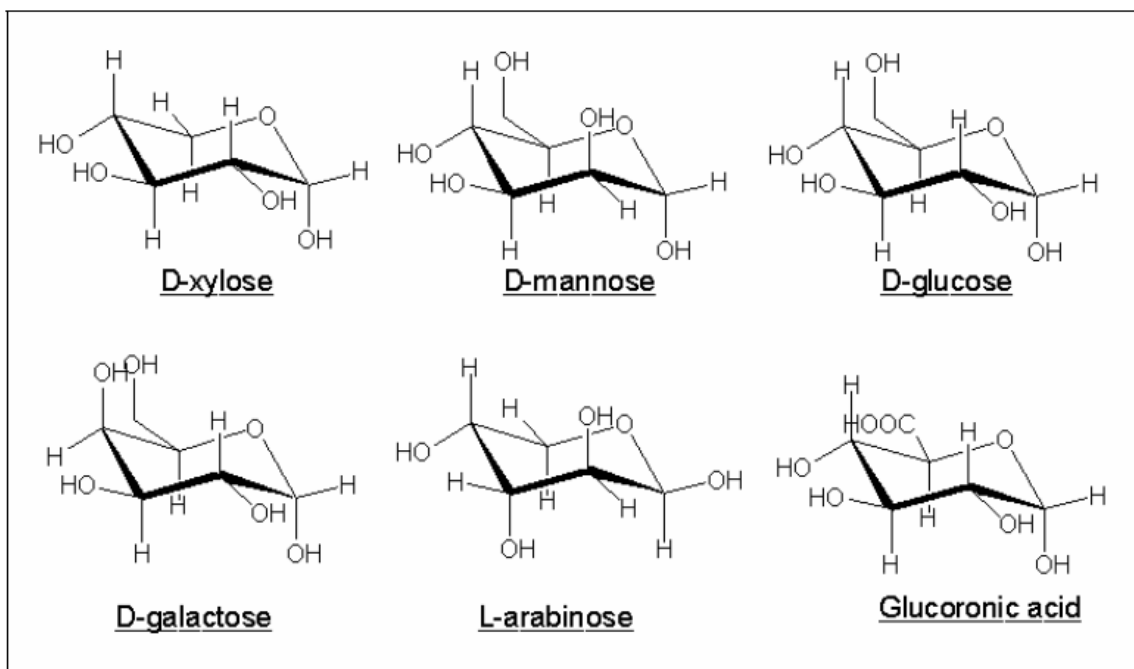
5-2- الهيميسليلوز: هو عبارة عن بوليسكاريد يشكل من 20 الى 40 بالمائة من الكتلة الحيوية (biomasse) ، و هو عبارة عن بوليمر متفرع هيكله مشكل من مونومير سداسي الحلقة (C $_6$: Hexosanes) مثل (mannan , galactan...)

(و/او اخر متفرع عنه خماسي الحلقة (C5 : Pentosans) مثل (Xylan , Araban...) ، عند تحليله كيميائيا نجده مقارب للسيليلوز لكن وحدة بناءه السداسية تعد اقل استقرار مقارنة بمثلتها الغليكوز في هذا الاخير ، و يتسم الهميسيليلوز ببنية لا بلورية عموما و نسبيا ذو استقرار ترموديناميكي ضعيف و سهل التحلل وفق تفاعل الحلمهة ، كما ان درجة بلمرته (DP) اقل من مثلتها في السيليلوز و تتراوح عادة بين 50 الى 300 و تكون بنيته الكيميائية كما في الشكل - 6 [51]

الشكل - 6 : مثال للبنية الكيميائية للهميسيليلوز:

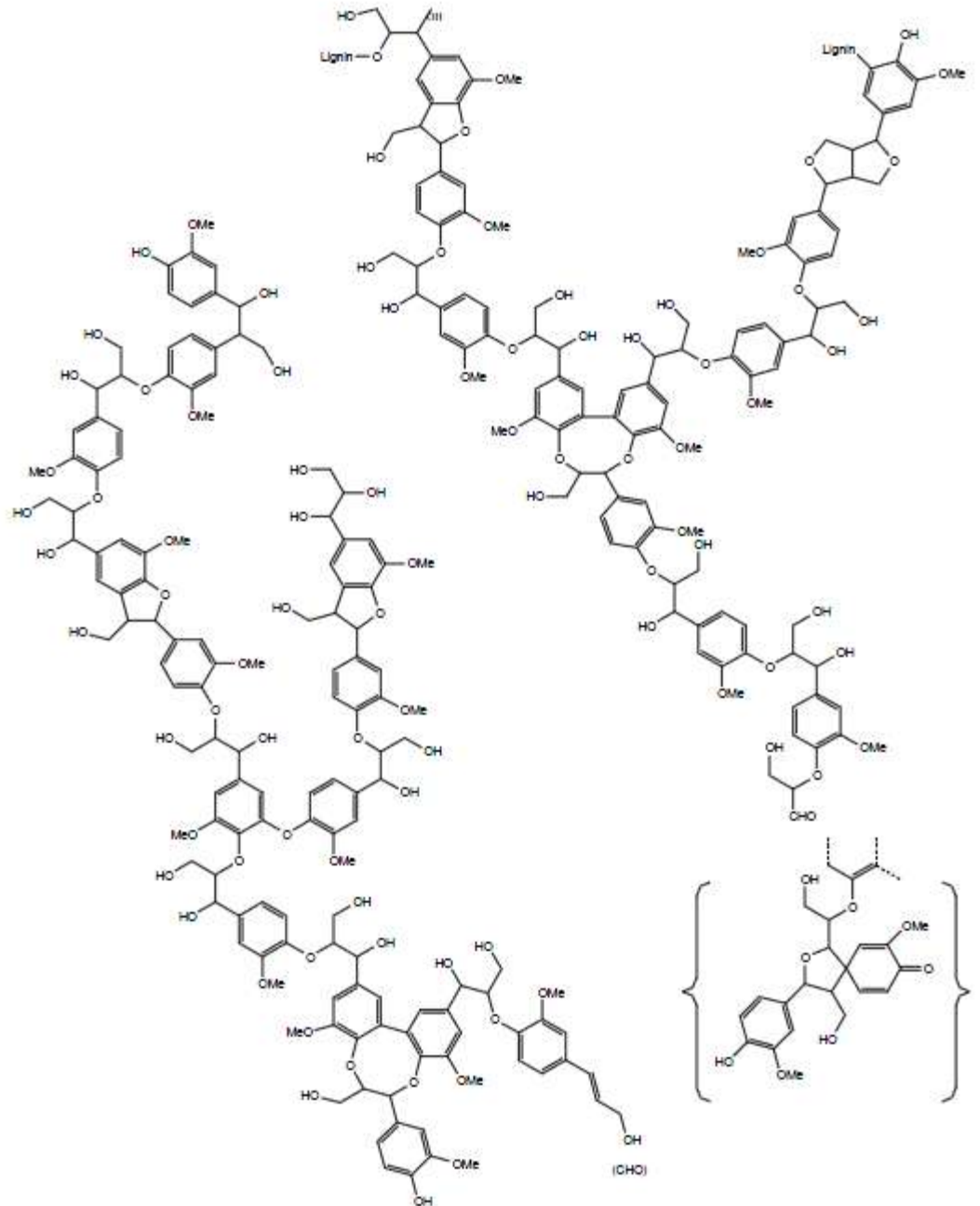


الشكل - 7 : بعض الوحدات البنائية للهميسيليلوز:

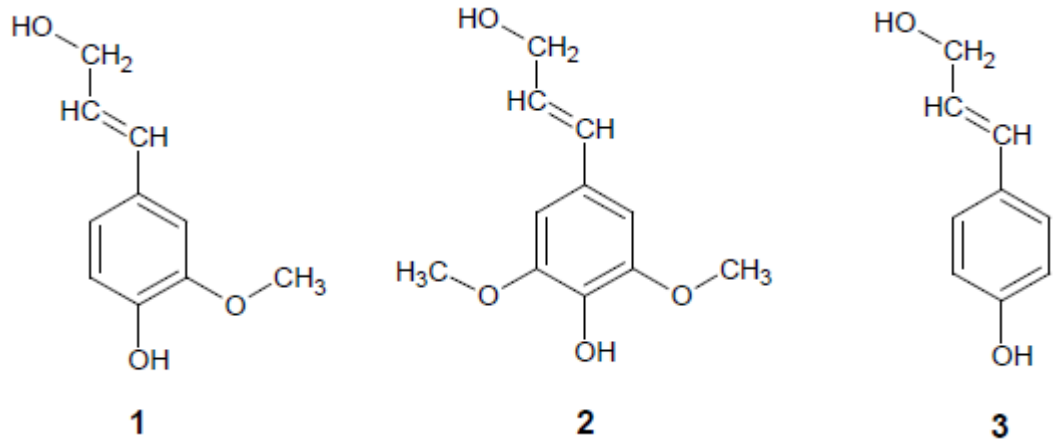


3-5 - اللجنين : هو ثالث المكونات الاساسية للمواد اللجنوسيليلوزية ، و التي ليست من الكربوهيدرات و هو ليفي يساعد النبات في الحماية الميكانيكية (متانة الشد) ، نجده دوما في شراكة مع الهيمسيليلوز ليس التحام فيزيائي فحسب بل حتى برابطة تكافئيه [13] ، يتشكل عموما من ثلاث وحدات بنائية (primary precursors) هي (trans-Coniferyl, trans-Sinapyl, trans-p-Coumaryl alcohols) موضحة في الشكل-9 ، و ينشأ عن البلمرة الانزيمية لهاته الوحدات بنية لا بلورية جد معقدة لمادة اللجنين يوضحها الشكل-8:

الشكل - 8 : مثال للبنية الكيميائية للجنين:



الشكل - 9 : الوحدات البنائية للجنين :

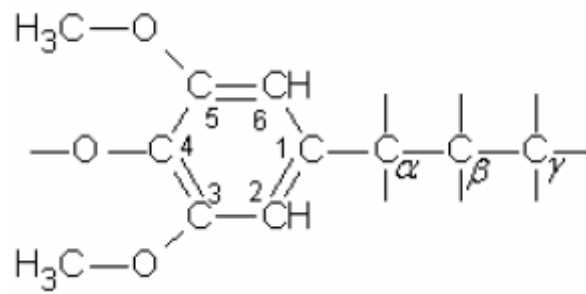


trans-Coniferyl alcohol

trans-Sinapyl alcohol

trans-p-Coumaryl alcohol

و الصيغة العامة لوحدة البناء هي (phenylpropane unit) حيث يرمز لذرات الكربون فيها كما يلي [52]



الفصل الثاني

التشخيص الفيزيائي و الكيميائي لمخلفات النخيل

I. **مقدمة** : بغية تحديد مكونات مخلفات النخيل و تقدير كمية كل مكون، كان لزاما علينا تحضير العينات فكانت من الاجزاء التالية : (A - الكرناف) ، (B - السعف - C) ، (الغمد او الليف - C) ، (ساق العرجون - D) (الشماريخ E -) ، وهي اجزاء من مخلفات النخلة (الغرس) على المنوال التالي : بعد قطع كل عينة و غسلها بالماء المقطر جيدا تركت لتجف في الهواء ، ثم بعد ذلك تم طحنها و غربلتها الى عدة مستويات حبيبية ، تجدر الاشارة الى اننا استعملنا في بحثنا هذا قطر حبيبي يتراوح ما بين (65 - 125 ميكرومتر) لكل العينات ، كما هو موضح في الشكل (II-1).

الشكل (II-1) : صورة للعينات في شكلها الحبيبي.



II. **الخصائص الفيزيائية لمخلفات النخيل :**

(1) **اللون** : يتميز مسحوق الكرناف باللون البني الفاتح، بينما مسحوق السعف قريب من البني الفاتح ، اما مسحوق الغمد فهو بني داكن ، و يظهر اللون الابيض قليل الصفرة على مسحوق ساق العرجون و اللون الاصفر الفاتح على مسحوق الشماريخ.

(2) **قابلية التبلل (Wettability)** : اظهر مسحوق ساق العرجون قابلية تبلل عالية مقارنة بباقي المساحيق، حيث في حدود 40 ثانية تبلل كليا 1 غرام منه في 20 مليلتر من الماء المقطر، بينما استغرق مسحوق الشماريخ ما يقارب 2.5 دقيقة ليتبلل، في حين ان مسحوق الكرناف بعد 2.5 دقيقة تبلل في حدود 50% ومسحوق السعف تبلل في حدود 30% وكان اقلهم قابلية للتبلل مسحوق الغمد والذي تبلل في حدود 10% فقط في 2.5 دقيقة كما في الشكل (II-2).

(3) **الخصائص البنيوية (المورفولوجية)** : تختلف بنية كل جزء عن مثيلاتها في بقية الاجزاء لمخلفات النخيل المذكورة ، بعضها به ثقوب و مسارات بينما البعض الاخر على شكل لفائف او قضبان مترابطة و ما شابه، حيث يمكننا معاينة ذلك من خلال صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) لكل جزء كما يتضح من الشكل (II-3).

(4) **نسبة الالياف المتبلورة (Pourcentage Crystallinity %Cr)** : تتألف بصورة عامة الالياف اللجنوسيليلوزية من السليلوز في حالتين مختلفين : احدهما في شكله البلوري (Crystalline form) و

الثانية في حالة اللاتبلور (Amorphous form) ، و يمكن تحديد ذلك من طيف حيود الاشعة السينية (XRD) و ذلك باستعمال العلاقة الموالية :

$$\%Cr = \frac{I_{002} - I_{amor}}{I_{002}} * 100$$

، وفق ما هو موضح في الشكلين (II-4) و (II-5) .

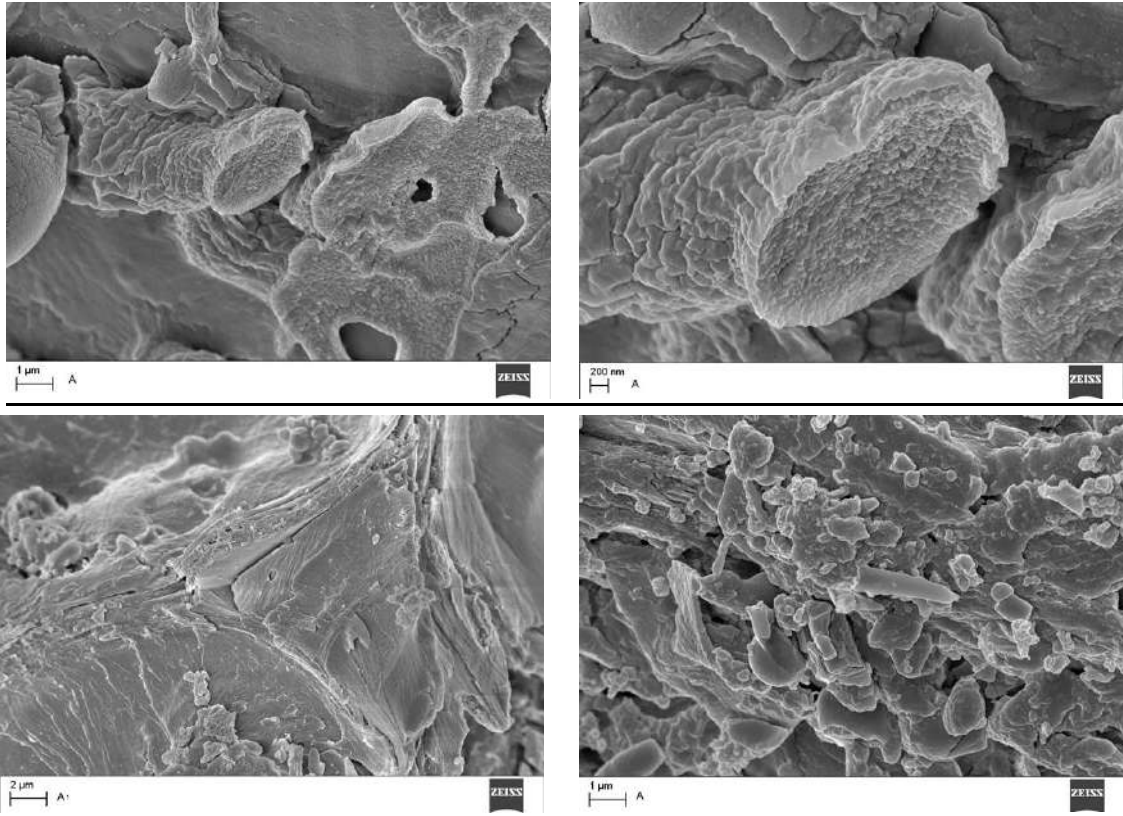
الجدول (II-1) : نسبة التبلور للعينات (A-B-C-D-E) : تم تحديد (%Cr) فكانت :

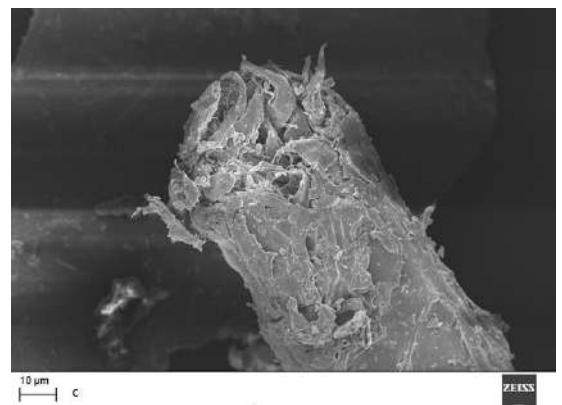
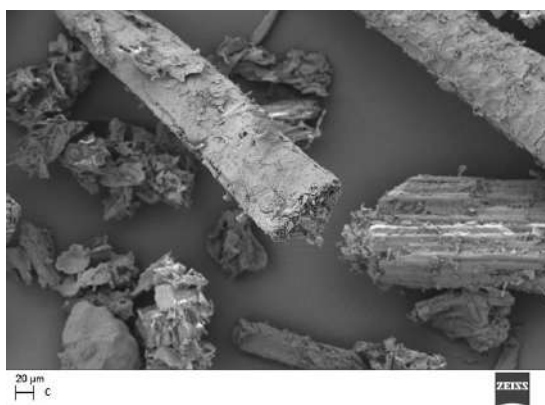
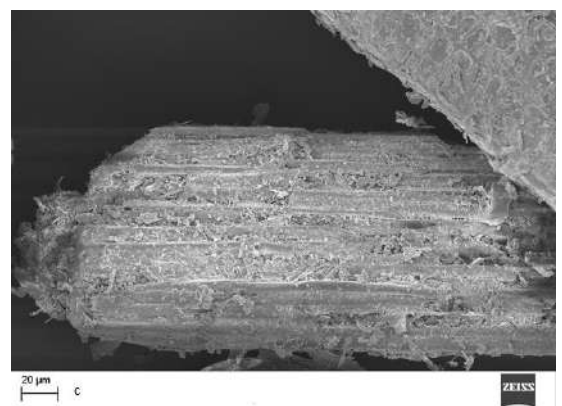
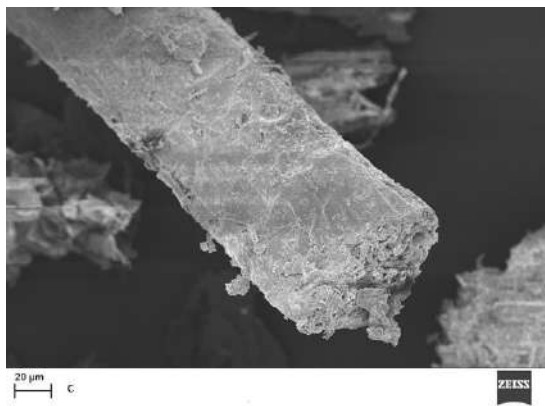
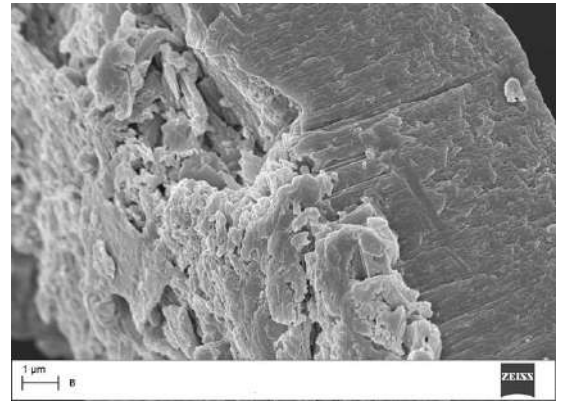
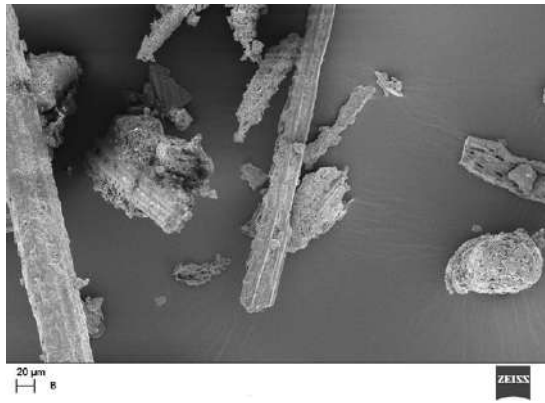
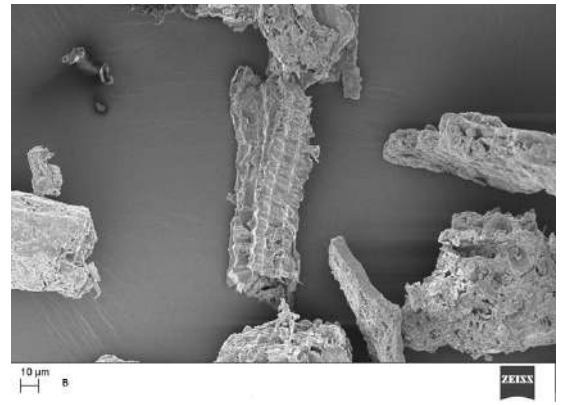
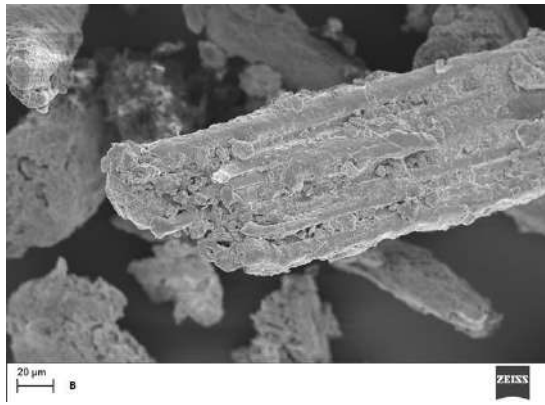
العينات	A	B	C	D	E
نسبة التبلور % Cr	27.27	41.71	39.47	43.11	43.28

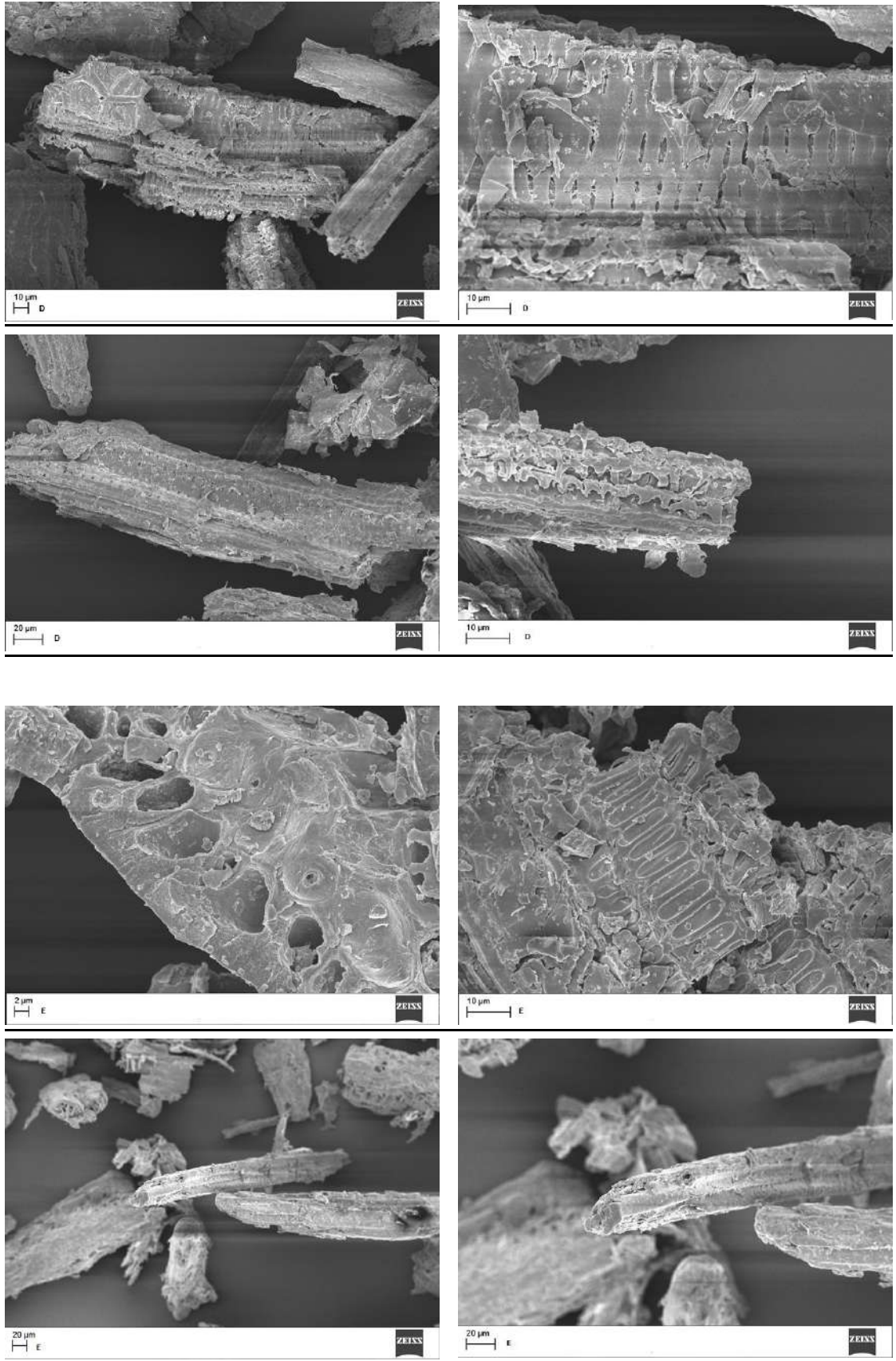
الشكل(II-2) : صورة توضح قابلية التبلل لكل مسحوق من مخلفات النخيل



الشكل(II-3) : صور العينات (A-B-C-D-E) تحت المجهر الالكتروني الماسح (SEM)

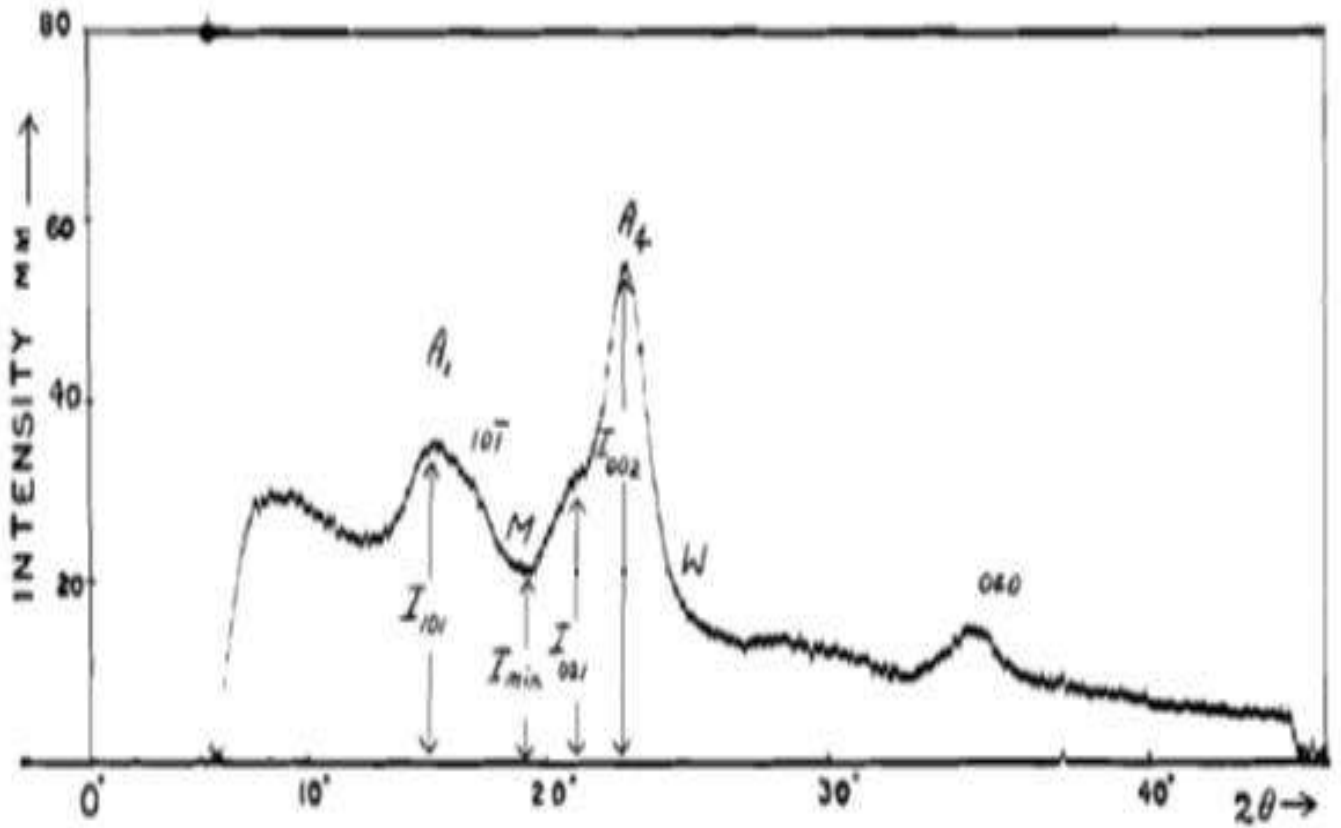






يتضح جليا من صور المجهر الالكتروني الماسح في الشكل (II-3) ان البنية المورفولوجية لألياف أجزاء النخيل تختلف بشكل واضح و تتمايز فيما بينها.

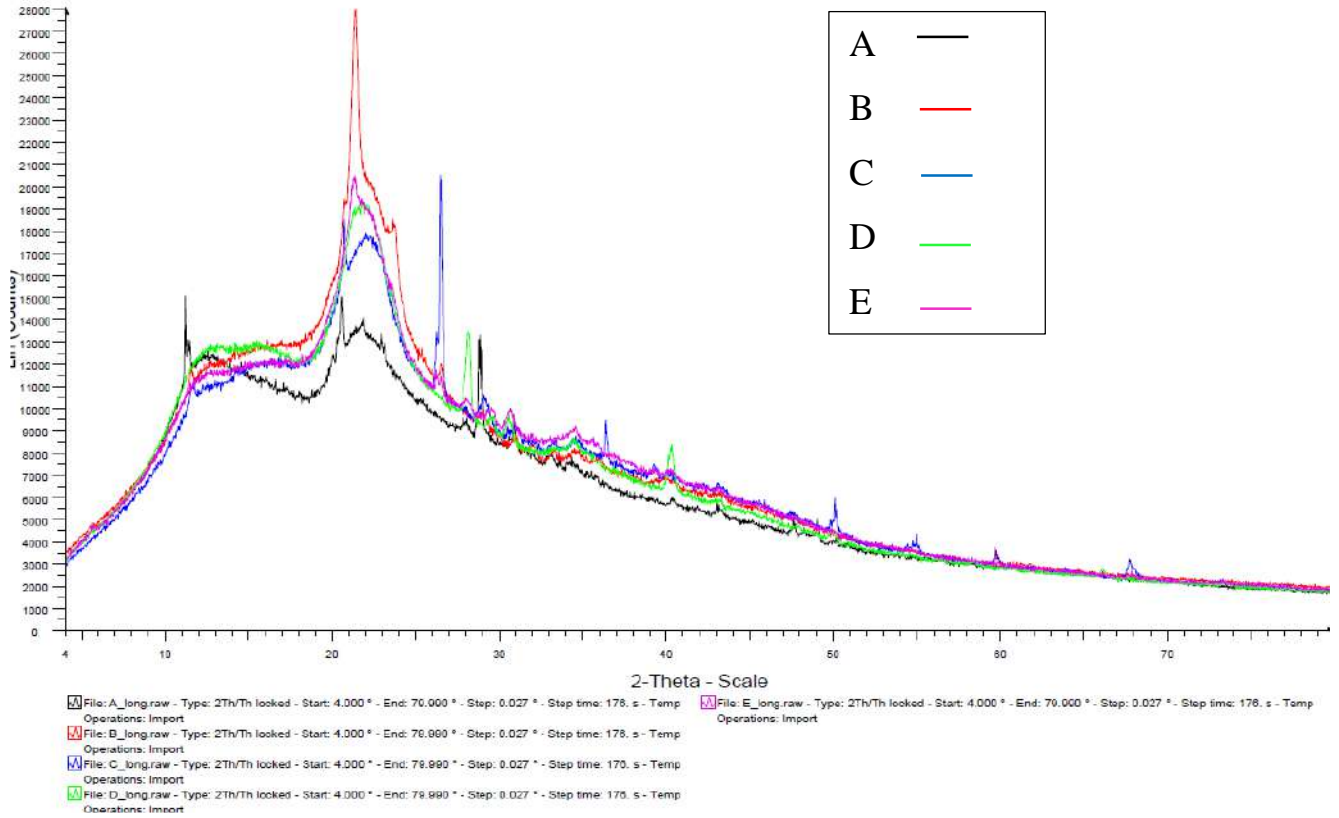
الشكل (II-4) : مخطط بين قمم حيود الاشعة السينية في السيليلوز المتبلور.



بعد تحديد شدة القمة عند (I_{002}) و شدة القمة عند (I_{amor}) و الذي يرمز له أحيانا (I_{min}) كما في الشكل-II) (4 ، من طيف حيود الاشعة السينية عبر العينات و المقدم في الشكل-II-5) ، يمكن حساب نسبة الالياف المتبلورة وفق العبارة التالية :

$$\%Cr = \frac{I_{002} - I_{amor}}{I_{002}} * 100$$

الشكل (II-5) : طيف الاشعة السينية للعينات (A-B-C-D-E)



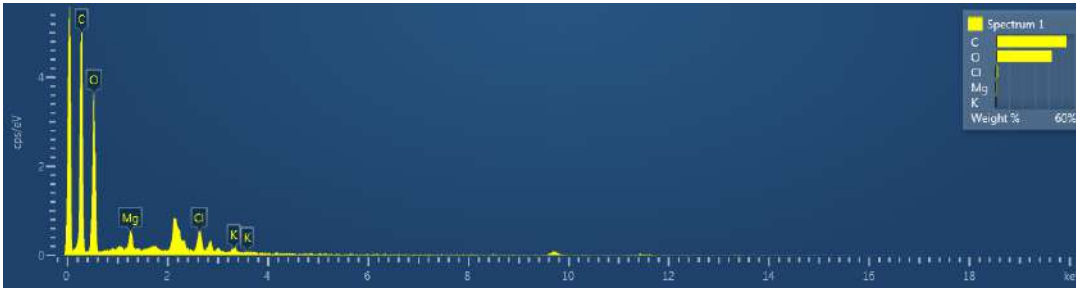
III. الخصائص الكيميائية لمخلفات النخيل:

1) **التركيبية الكيميائية بطريقة (EDS):** تم تحليل العينات (A-B-C-D-E) بطريقة Energy-dispersive X-

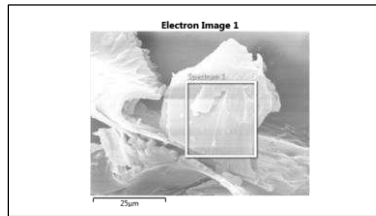
ray spectroscopy (EDS or EDX) لمعرفة التركيبية الكيميائية لكل منها فكانت النتائج كما في الشكل (II-6) :

الشكل (II-6) : طيف (EDS)، صور (SEM) مع التركيبية الكيميائية للعينات (A-B-C-D-E)

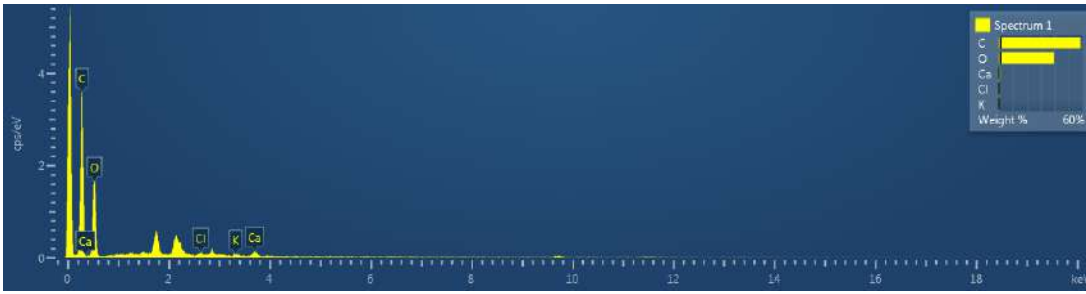
(a) العينة (A):



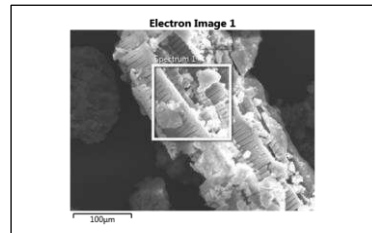
Weight %				
C	O	Mg	Cl	K
53.86	42.76	1.25	1.68	0.45



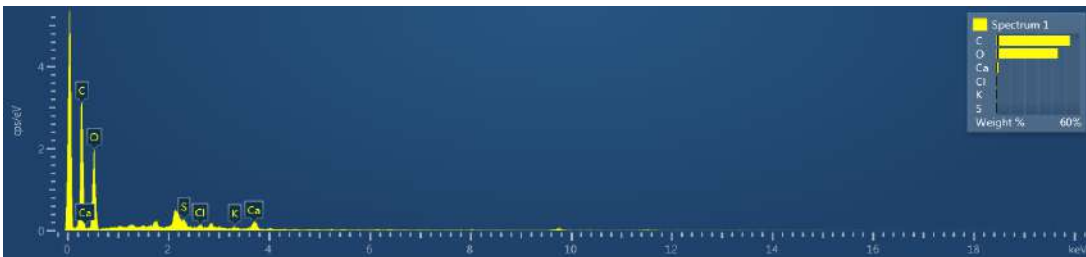
:(B) العينة



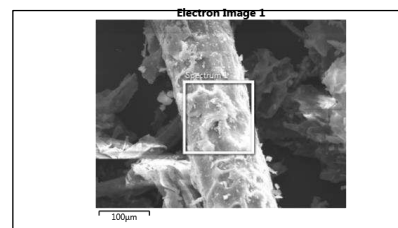
Weight %				
C	O	Cl	K	Ca
58.48	39.77	0.46	0.34	0.95



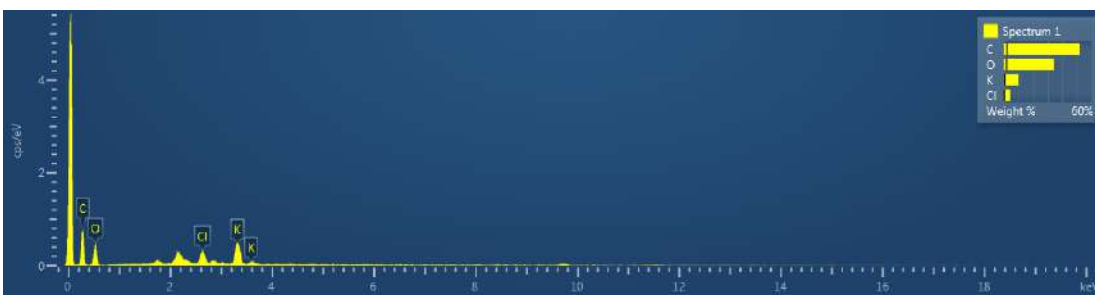
:(C) العينة (b)



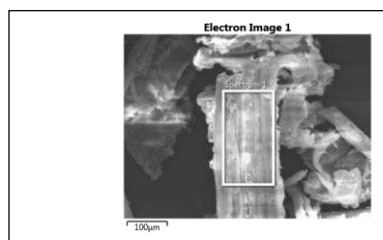
Weight %				
C	O	S	Cl	K
53.13	44.12	0.33	0.49	0.38



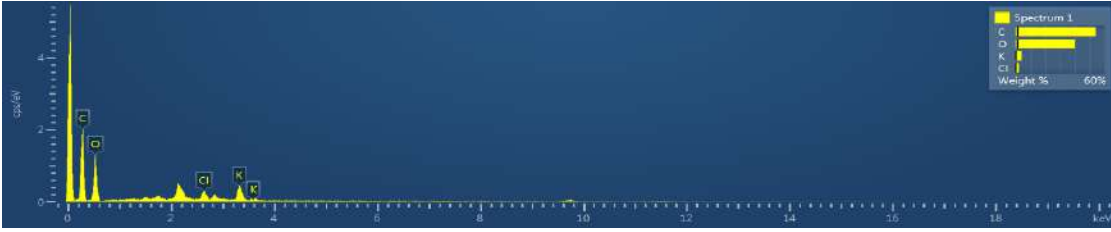
:(D) العينة (c)



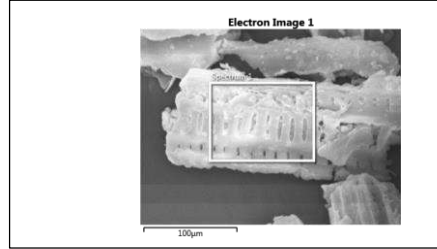
Weight %			
C	O	Cl	K
51.71	34.43	4.15	9.71



(d) العينة (E):



Weight %			
C	O	Cl	K
53.94	39.96	2.14	3.95



من النتائج أعلاه نلاحظ ببسر ان التحليل الكيميائي بـ (EDS) اظهر ان كل العينات تحوي بالإضافة الى الكربون والاكسجين، كل من الكلور و البوتاسيوم و انفراد الكرناف بوجود المغنيزيوم و السعف بوجود الكالسيوم اما الليف بوجود الكبريت.

(2) طريقة استخلاص المكونات (متعدد السكريد و اللجنين):

بعد مجموعة محاولات ، تم خلالها تجريب عدة طرق مقدمة في بعض النشريات ، استعملت لاستخلاص مكونات المخلفات اللجنوسيليلوزية (lignocellulosic materials) ، كاستخلاص السيليلوز بحامض الفورميك، او طريقة الاستخلاص بالتتابع حمض-أساس-حمض (A-B-A) ، لكنها لم تعطي نتائج جيدة ، حيث بقي بعض اللجنين عالق على السيليلوز و لم يفصل عنه فصلا تاما، كما يوضح الشكل (II-7)، و كانت الطريقة المتبعة في الاستخلاص مكونات مخلفات النخيل في هذا العمل كما في الشكل (II-9)، و التي يمكن ايجازها كما يلي: معالجة 20 غ من الالياف المطحونة بمزيج الايثانول-اسيتون لإزالة المواد الشمعية ، ثم ترشح و يعالج الجزء الصلب بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (مرتين على التوالي و يكون الحجم عشرون ضعف للوزن) ثم ترشح و يعالج الجزء الصلب بمزيج حمض الخل- الماء الاوكسجيني، فنحصل على السيليلوز النقي اما الرشاحة فيضاف لها حمض الكبريت للحصول على (pH=5.5) ثم إضافة ثلاثة حجوم من الايثانول فيترسب الهميسيليلوز فيرشح و الرشاحة ييخر منها الايثانول ويضاف لها حمض الكبريت الى (pH=1.5) فيترسب اللجنين.

الشكل (II-7) : صورة للسيليلوز المستخلص من مخلفات النخيل بطريقة (A-B-A)



الشكل (II-8) : صورة للسيليلوز المستخلص و محلول اللجنين و فق مخطط الشكل (II-9)

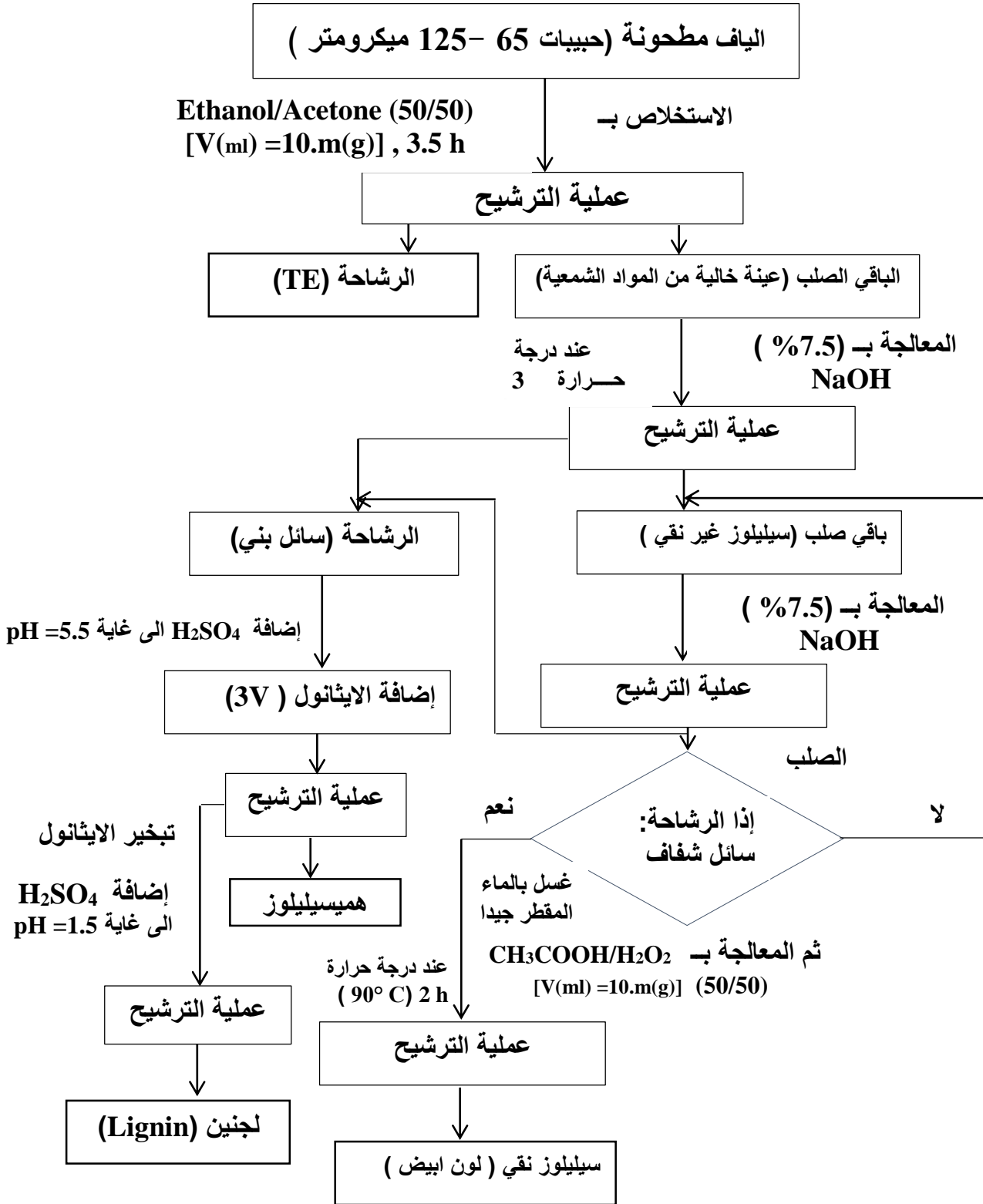


الجدول (II-2) : نسبة المكونات الكيميائية العضوية و المعدنية للعينات (A-B-C-D-E):

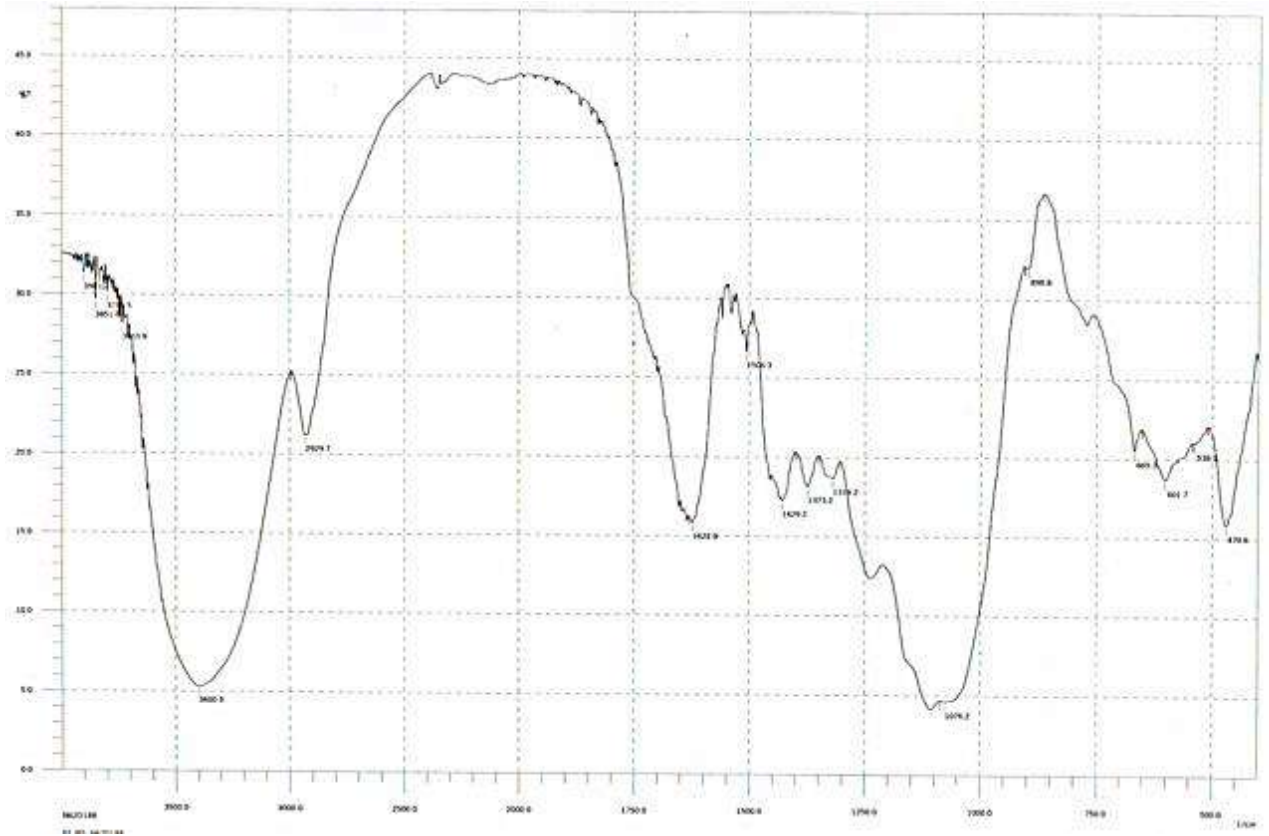
العينه	A	B	C	D	E
نسبة السيليلوز (Wt %)	35.63	38.10	34.42	37.96	38.23
نسبة الهيميسيليلوز (Wt %)	31.14	22.74	21.03	19.78	22.11
نسبة اللجنين (Wt %)	17.26	11.95	19.98	10.22	9.95
نسبة مستخلص (Wt %)	6.49	19.46	17.05	15.08	19.42
Ethol/Acetone ()					
نسبة الرماد (Wt %) (Ash)	9.48	7.75	7.52	16.96	10.29

النتائج توضح ان نسبة السيليلوز المتبلور معتبرة في مخلفات النخيل تصل الى اكثر من 43 بالمائة في الشماريخ ، كما ان السيليلوز الاجمالي (المتبلور و الغير متبلور) اعلى نسبة له تقدر ب (38.23%) و (38.10%) في كل من الشماريخ و السعف على التوالي، اما الهيميسيليلوز فيوجد بنسبة اعلى في الكرناف.

الشكل (II-9) : مخطط عملية استخلاص متعدد السكريد و اللجنين من مخلفات النخيل



الشكل (II-10) : طيف الأشعة تحت الحمراء للسيليلوز المستخلص



(1) **الخلاصة:** من ملاحظة النتائج السالفة نستنتج ان نسبة السيليلوز المتبلور معتبرة في مخلفات النخيل تصل الى اكثر من 43 بالمائة و لكونه مادة تتميز بصفات ميكانيكية جد هامة حيث متانته تضاهي متانة الحديد و يتميز على هذا الاخير بخفته (كثافة صغيرة) نجد الابحاث الحديثة جلاها يتمحور حول استعماله لتحضير مواد بمواصفات محددة تقتضيها الصناعات الحالية ، ففي الصناعات العسكرية يحضر النتروسيليلوز من النانو سيليلوز للحصول على كفاءة عالية للمتجر و في صناعة الطيران يدخل في أجزاء من الطائرة لخفته و يحضر منه البلاستيك المتين و الشفاف...الخ، كما يمكن ملاحظة انه كلما كانت نسبة كل من الهميسيليلوز و اللجنين مرتفعة في أي جزء من مخلفات النخيل كانت نسبة التبلور منخفضة و هذا قد يعطي اشارة الى ان المناطق الغير بلورية من الياف السيليلوز كان سببها وجود كل من الهميسيليلوز و اللجنين مما يعني ان حركية بلمرة هاته المركبات متنافسة و ليست بوتيرة ثابتة ، هذا التصور المبني على نتائج التحليل تفنده او تؤكده التجارب التي نأملها في المستقبل حول هاته النقطة المفصلية.

الفصل الثالث

تتمين مخلفات النخيل (حالة امتزاز الملوثات المائية)

1. **تمهيد** : رافق التزايد في النشاط الصناعي للإنسان آثار جانبية انعكست على البيئة ، حيث يقيم نشاطاته، من هاته الآثار نجد مشكلة تلوث المياه سوى بالملوثات العضوية أو المعدنية الناجمة عن تلك النشاطات ، تلك المشاكل البيئية ترتب عنها مضار للإنسان نفسه و ايضا لجل الكائنات الحية، ، لذلك اخذت مسألة معالجة المياه في السنوات الاخيرة اهتمام بالغ ، فكان من نتاج ذلك الاهتمام بتحضير مواد مزيلة للملوثات محل الانشغال، لكن الاعباء الاقتصادية المحلية و العالمية فرضت هي الاخرى قيود على ذلك السعي ، مما اقتضى ضرورة البحث عن مواد فعالة و باقل تكلفة ، هذا الذي صوب انتباه العديد من الباحثين الى استخدام البقايا النباتية (المواد الجنوسيلولوزية) و على ذلك المنوال اردنا اختبار مخلفات النخيل في ازالة ملوثات المياه.

11. **الملوثات العضوية** : يوجد حاليا اكثر من 100.000 صبغة مسوقة و بإنتاج يتعدى 700.000 طن سنويا [20] ، ان صناعة النسيج و الورق و الطلاء و البلاستيك كلها تشكل مصادر لمثل هاته لملوثات [21] و يعد تسرب الاصبغ الى مجاري مياه واحد من الاخطار المسممة للبيئة ، فهي مواد لها قدرة تراكمية في الكائنات الحية (bioaccumulation) [22] ، يعد ازرق المثيلين كعامل قليل السمية لكنه يمكن ان يسبب آثار ضارة مختلفة ، فباستنشاقه يسبب صعوبة التنفس او سرعة الخفقان، بينما تناوله يسبب احساس بالالتهاب و القيء و مشاكل معدية ، و كمية كبيرة كفيلة بان تسبب الام صدرية و صداع و حتى حالة التوهم الدماغي [23].

111. **دراسة الامتزاز**: في دراستنا هاته سنقوم باختبار فعالية سعف النخيل (الغرس) لإزالة ازرق المثيلين من الماء ، و لإجراء ذلك قمنا بمايلي :

1. المادة المازة (*Biosorbent*) :

تم جمع سعف نخلة (الغرس) من غابات الجهة الغربية لمدينة (ورقلة) ، بعد غسلها جيدا بماء الخنفيه ثم بالماء المقطر عدة مرات لإزالة أي شائبة محتملة ، تركت لتجف على طاولة تحت تأثير الهواء في مكان مظلل و بتهوية جيدة ، بعد ذلك تم تقطيعها و سحقها و غربلتها فكانت في الاخير عبارة عن مساحيق ذات اقطار حبيبية متفاوتة و هي (74-149-250 ميكرومتر) ، و بعدها تم تخزينها في علب بلاستيكية محكمة الغلق الى غاية استعمالها ، المسحوق ذو الاقطار الحبيبية (74 ميكرو) تم استخدامه في كل التجارب المخصصة لاختبارات الامتزاز ، بينما المسحوقين (149-250 ميكرومتر) استخدمنا فقط في اختبار اثر الحبيبية (particle size effect) على الامتزاز.

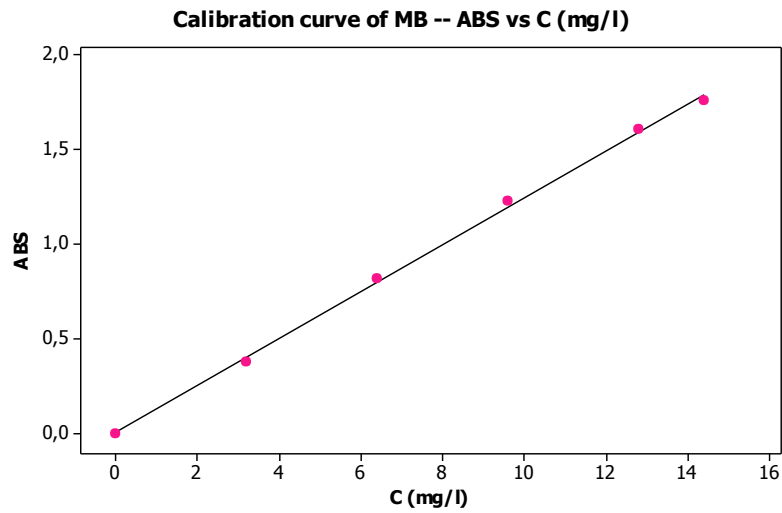
2. الملوث العضوي (Biosorbate) :

استخدمنا ازرق الميثيلين التجاري ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) لتحضير محلول ذو تركيز (1000 mg/l) في الماء المقطر، و منه نحضر مباشرة التراكيز المطلوبة للاختبارات بالتمديد كما هو موضح في الشكل (III-1) ، pH محاليل الاختبار تم ضبطها عند القيم المعطاة بإضافة (0.1 M) من NaOH او HCl ، كما تم إعداد منحنى التعيير، الشكل (III-2) .

الشكل (III-1) : صورة محاليل ازرق الميثيلين بتراكيز مختلفة.



الشكل (III-2) : منحنى التعيير (Calibration curve) لمحلول ازرق الميثيلين .



3. دراسة العوامل المؤثرة في الامتزاز :

تمت عمليات الامتزاز في اربينة ماير ذات حجم (1L) ، حيث كان يضاف (1 g) من المادة المازة عند كل اختبار بعد إضافة حجم قدره (100 ml) من محلول ازرق الميثيلين لها و ضبط الـ pH، يرج الخليط مغناطيسيا بسرعة رج (100 rpm) و تجرى الاختبارات عند درجات حرارة التالية: (30-45-60°C) ، و زمن التلامس كان مجاله (0-220 min) .

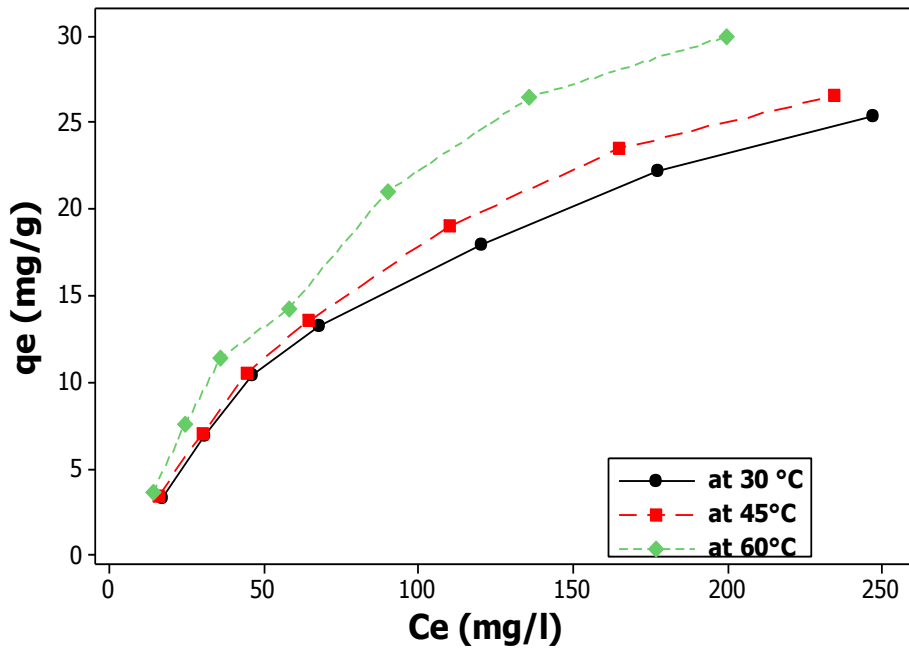
عند الزمن المحدد ترفع الارلينة من على الرجاج المغناطيسي، و تتم عملية ترشيح المزيج ، باستعمال ورق (Whitman No. 40) ، تؤخذ عينة و تمدد و تقرأ امتصاصيتها في جهاز (UV-Vis). كمية ازرق الميثيلين الممتزة عند التوازن لكل وحدة وزن من المادة المازة تحدد وفق العلاقة التالية :

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

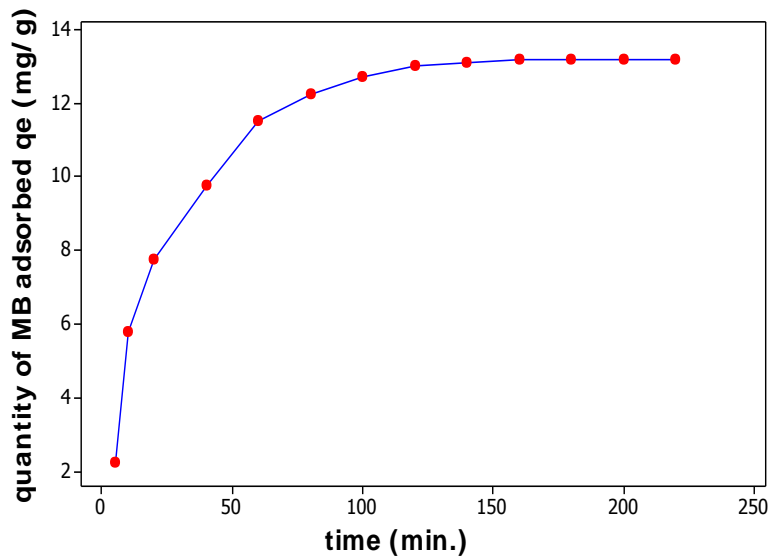
كما يمكن حساب نسبة الامتزاز (Rate Biosorption) بالعلاقة الموالية :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e) * 100}{C_0} \dots\dots\dots (III-2)$$

الشكل (III-3) : منحنيات امتزاز ازرق الميثيلين عند درجات حرارة مختلفة



الشكل (III-4) : منحنى تطور امتزاز ازرق الميثيلين مع الزمن



1-3 مفعول الزمن :

الشكل (III-4) يوضح بشكل جلي ان امتزاز ازرق الميثيلين على مسحوق مخلفات النخيل (السعف) يبلغ مداه في زمن قدره (160 min) ، في البداية تنطلق عملية الامتزاز على نحو تزايد خطي بمجرد تلامس المادة المازة مع المحلول ، ثم تتناقص تدريجيا الى ان تصل الى حالة مستقرة (التوازن).

2-3 مفعول الحبيبية:

كانت لأقطار حبيبات مخلفات النخيل اثر ملموس في عملية الامتزاز، و التي تراوحت ما بين (74 الى 250 ميكرومتر) ، كما ان نسبة ازالة ازرق الميثيلين من الماء بمسحوق السعف و في نفس الظروف، ازدادت من (35.8 الى 61.1%) حينما تناقصت الاقطار الحبيبية للمسحوق من (250 الى 74 ميكرومتر). و يعزى ذلك الى زيادة السطح النوعي بتناقص الاقطار الحبيبية ، فيزيادته تكبير مساحة التلامس بين المحلول و المادة المازة.

3-3 مفعول الـ pH :

تمت دراسة امتزاز ازرق الميثيلين على مسحوق السعف في مجال قدره (2-8) لـ pH ، في هذا الاختبار تم رج (100 ml) من محلول ازرق الميثيلين ذو التركيز (200 mg/l) ، بعد ضبط اسه الهيدروجيني في كل مرة ، مع الكمية المشار اليها من المادة المازة ، و بعد (160 min) يرشح المزيج و تحدد الكمية الممتزة ، فكانت اعلى قيمة لها توافق قيمة (pH = 6.5).

4 منحنيات الامتزاز :

اشهر منحنيات الامتزاز هي تلك التي قدمها كل من : Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin- Radushkevich (D-R), و التي تصف حالة تفاعل المادة المازة مع الممتزة في شكل رياضي يقدم عموما على المنوال التالي :

A. ايزوثرم لنغمير : The Langmuir equation linearized form :

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{K_L * q_{max}} + \frac{Ce}{q_{max}} \dots\dots\dots (III-3)$$

B. ايزوثرم فرنديش : The Freundlich equation linearized form :

$$\text{Log}(qe) = \text{Log}(K_F) + \frac{1}{n} \text{Log}(Ce) \dots\dots\dots (III-4)$$

C. ايزوثرم دوبنين : The Dubinin equation linearized form :

$$\text{Ln}(qe) = \text{Ln}(q_m) - \beta \varepsilon^2 \dots\dots\dots (III-5)$$

حيث :

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \dots \dots \dots (III-6)$$

$$E = (2\beta)^{-0.5} \dots \dots \dots (III-7)$$

علما أن (E) هي طاقة الامتزاز

.D ايزوثرم تمكين : The Temkin equation linearized form

$$q_e = B \ln(C_e) + B \ln A \dots \dots \dots (III-8)$$

تجدد الإشارة الى ان الايزوثرم الاخير يفترض ان طاقة الامتزاز تتناقص مع ازدياد نسبة تغطية السطح بالمادة الممتزة .

الجدول (III-1) : ثوابت كل ايزوثرم عند مختلف درجات الحرارة

Langmuir isotherm constants					Freundlich isotherm constants		
T°C	qmax (mg/g)	K _L	R _L	R ² (%)	K _F	n	R ² (%)
30	43,103	0,006	0,455	95,1	0,541	1,379	95,4
45	47,619	0,0058	0,463	96,0	0,535	1,341	96,6
60	58,14	0,0058	0,463	91,2	2,032	1,761	88,8
Temkin isotherm constants				D-R isotherm constants			
T°C	A	B	R ² (%)	q _m	E (KJ/mol)	R ² (%)	
30	0,0787	8,3	99,4	17,81	0,0749	85,5	
45	0,0796	8,89	99,0	18,17	0,0846	82,3	
60	0,0879	10,2	98,2	18,73	0,099	85,0	

5 الدراسة الترموديناميكية :

ألية الامتزاز يمكن تسليط الضوء عليها من خلال الدراسة الترموديناميكية ، فتحديد كل من :
 الطاقة الحرة لعملية الامتزاز (ΔG°) و الانتالبية (ΔH°) و الانتروبي (ΔS°) يعطي فكرة جلية عن طبيعة
 الامتزاز ، عما إذا كان فيزيائي او كيميائي . تعطى عبارة ثابت الاتزان بالعلاقة التالية :

$$K_d = \frac{C_{ad}}{C_e} \dots \dots \dots (III-9)$$

كما تعطى علاقة الطاقة الحرة :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_d) \dots \dots \dots (III-10)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \dots \dots \dots (III-11)$$

رسم Ln(Kd) بدلالة 1/T يمكننا من تحديد كل من ΔH° و ΔS°.

الجدول (III-2) : المقادير الترموديناميكية لعملية امتزاز أزرق الميثيلين على مسحوق السعف

T°C	K _d	ΔG°(Kj/mol)	ΔH° (Kj/mol)	ΔS°(j/mol.K)	R ² (%)
30	0,194118	4,1298			
45	0,216456	4,0463	8,0983	12,9706	97,1
60	0,259712	3,7327			

6 الدراسة الحركية :

يمكن فهم سيرورة عملية الامتزاز من خلال تطبيق النماذج الحركية للامتزاز (kinetic models) ، يعطى :

The pseudo-first-order kinetic model

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - K_1 t / 2.303 \quad \dots\dots\dots \text{(III-12)}$$

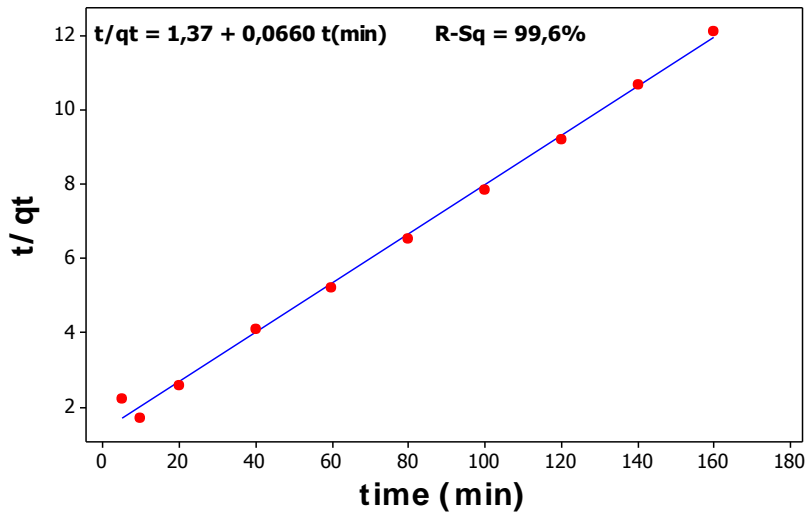
The Pseudo-second-order kinetic model

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \dots\dots\dots \text{(III-13)}$$

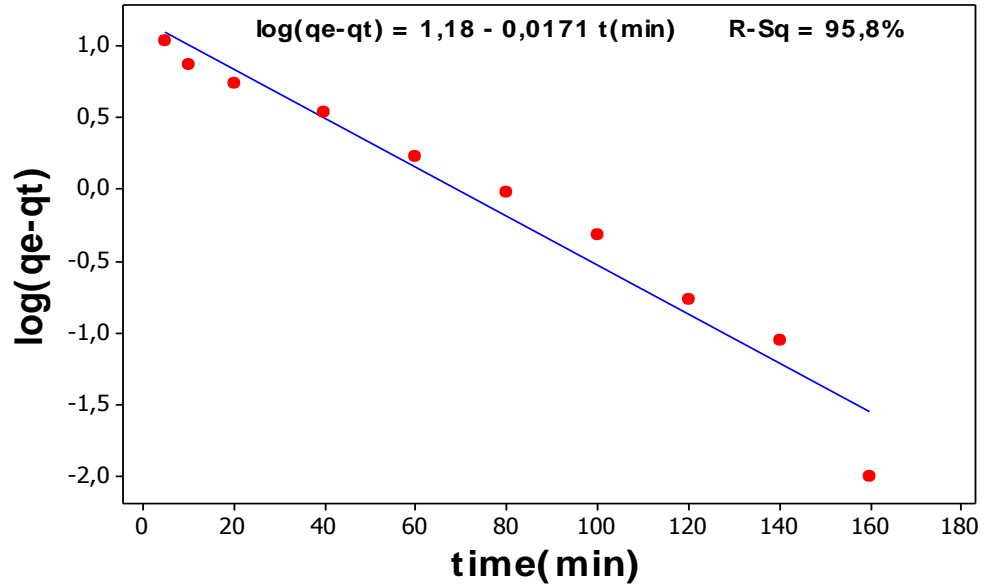
The intra-particle diffusion model

$$q_t = K_p t^{1/2} \quad \dots\dots\dots \text{(III-14)}$$

الشكل (III-5) The pseudo Second order model: لامتزاز أزرق الميثيلين



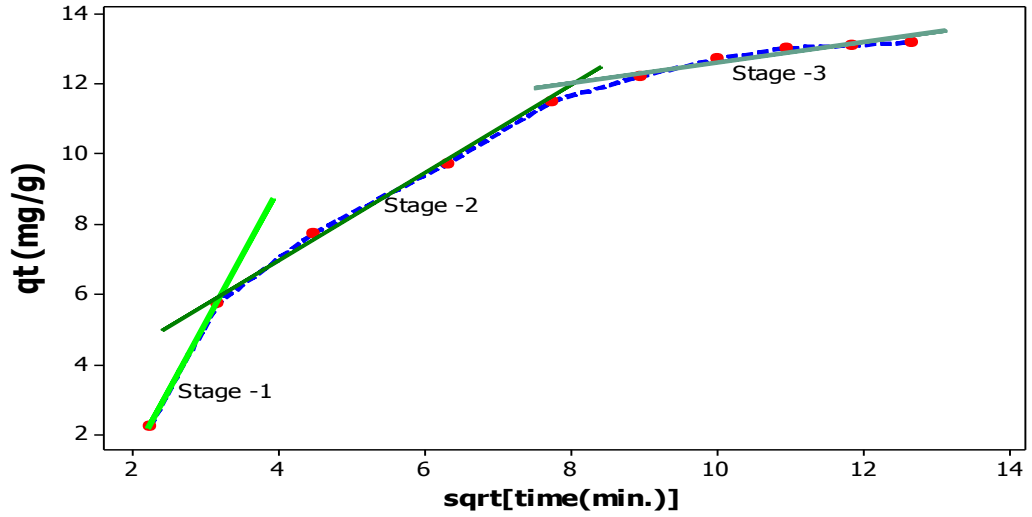
الشكل (III-6) The pseudo First order model: لامتزاز ازرق الميثيلين



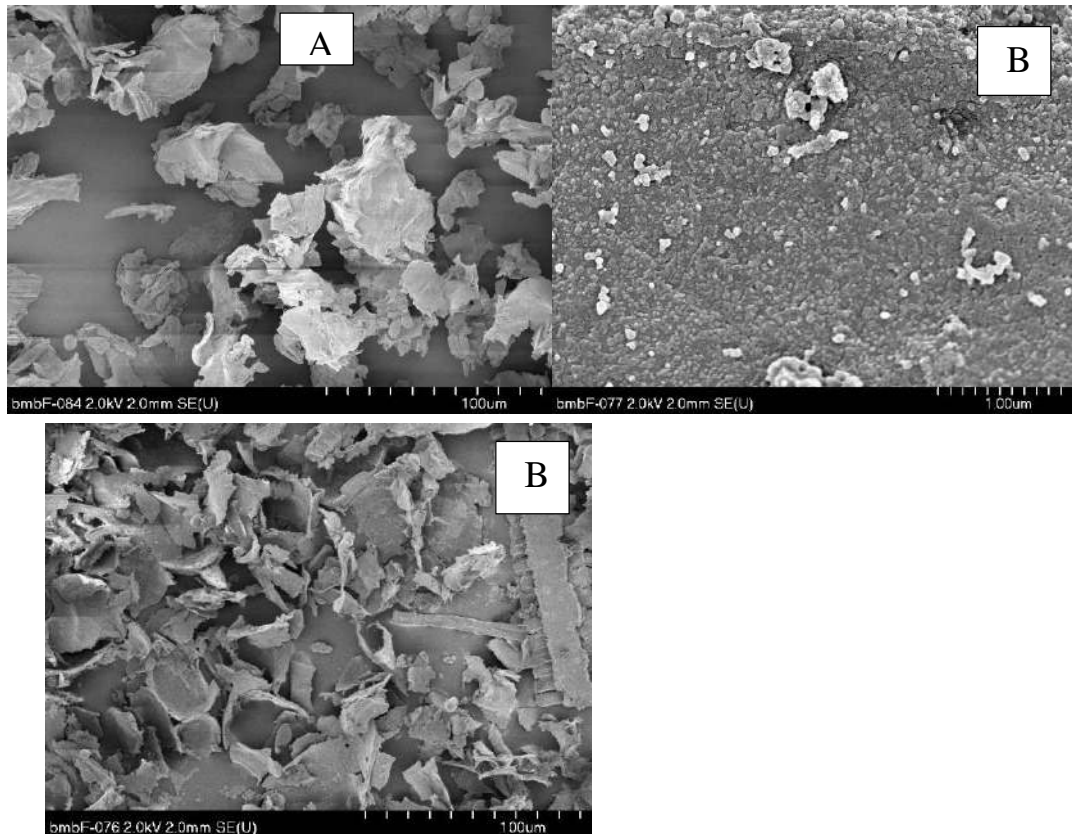
الجدول (III-3) : ثوابت النماذج الحركية لعملية امتزاز ازرق الميثيلين على مسحوق السعف

Pseudo-first-order Constants			Pseudo-second-order Constants			
$K_1(\text{min}^{-1})$	qe (mg/g)	R ² (%)	K_2 (g/mg.min)	qe (mg/g)	h (mg/g.min)	R ² (%)
0,00743	15,136	95,8	0,0032	15,152	0,7299	99,6
Intra-particle diffusion constant						
K_p (g/mg.min ^{1/2})		R ² (%)				
1,23		99,6				

الشكل (III-7) The Intra particle diffusion model: لامتزاز ازرق الميثيلين



الشكل (III-8) : صور العينة المازة بالمجهر (SEM) قبل (A) و بعد (B) الامتزاز



الخلاصة :

افضت التجارب التي تمت على امتزاز ازرق المثيلين على مسحوق سعف النخيل عند درجات حرارة مختلفة و حمضية المحاليل كانت متفاوتة ، الى ان اكبر كمية ممتزة لكل واحد غرام من المادة المازة كانت لما بلغ الاس الهيدروجيني (pH = 6.5) . القيم التجريبية تمت نمذجتها باستعمال كل من لنغمير ايزوثرم، فراندلش ايزوثرم ، تمكين ايزوثرم و دوبنين ايزوثرم ، و بناء على ذلك تم حساب الثوابت المميزة لكل ايزوثرم و كذا معامل المطابقة (Correlation Constant) فكان ايزوثرم تمكين (Temkin) هو الانسب استنادا الى معامل المطابقة . نموذج الانتشار ما بين الجيوب او التجاويف افاد بان الطبقة السطحية ينتهي عليها الامتزاز في حدود (60 min) ليبدأ في التوغل في الجيوب او التجاويف داخل الحبيبات (المرحلة الثالثة) كما افاد بان توغل ازرق المثيلين داخل هاته التجاويف بطيء نسبيا فقد استغرق (100 min) . اما حركية الامتزاز فكانت متطابقة مع النموذج الحركي شبه الرتبة الثانية (The pseudo second order model) ، و على ضوء ذلك يمكن ان نخلص الى ان مسحوق سعف النخيل الذي هو مادة زهيدة الثمن ذات وفرة معتبرة ، قادرة على امتزاز ازرق المثيلين و بالتالي على إزالة التلوث بهاته الصبغة.

الفصل الرابع

تثمين مخلفات النخيل (حالة تحضير المكثفة الفائقة لتخزين الكهرياء)

IV. **تمهيد** : افرز التطور التكنولوجي السريع وسائل متعددة دخلت يوميات الانسان المعاصر ، من هواتف نقالة ، و وسائل الكترونية و كذا السيارات الكهربائية و غيرها، هاته الوسائل هي بدورها افضت الى الحاجة الى سبل تخزين الطاقة الكهربائية التي تعمل بها ، فمن بين وسائل تخزين الطاقة الكهربائية نجد المكثفات ، لكن قدرتها المحدودة في تخزين كميات معتبرة من الكهرباء جعل نطاق استعمالها محدود، كما نجد البطاريات ، و التي تتميز بقدرة تخزين كبيرة للكهرباء ، لكن تتسم بسرعة شحن و تفريغ بطيئة مما يجعلها غير مناسبة خاصة للسيارات الكهربائية ، و على ضوء هذا كان السعي في اعداد و سيلة تخزين تتسم بقدرة تخزين معتبرة و كذا زمن تفريغ و شحن قصير نسبيا ، هذا الذي انتج ما يسمى المكثفة الفائقة (Supercapacitor) ، في هذا الجزء من بحثنا سنقوم بأعداد مكثفة فائقة من مادة مركبة (Composite) مشكلة من البولي بيروكسيد و نانوسيليلوز .

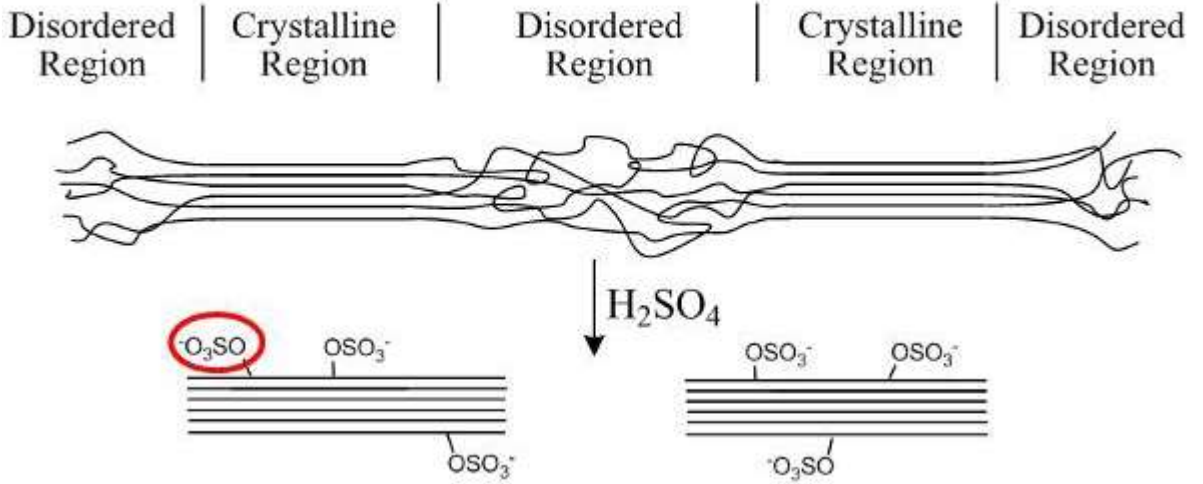
V. **تحضير النانوسيليلوز** :

تشير اطياف حيود الاشعة السينية في مساحيق مخلفات النخيل الى وجود نسب متفاوتة من السيليلوز البلوري و اخر لا بلوري، عند استخلاص السيليلوز منها كما اشير اليه في الفصل الثاني، و الذي هو مزيج من السيليلوز البلوري و اللابلوري، و معالجته بحمض الكبريت يتفكك السيليلوز اللابلوري بينما يبقى البلوري على شكل قضبان صغيرة ذات اطوال تتراوح بين الميكرو و النانو متر، كما توضحه صور المجهر الالكتروني الماسح في الاشكال (IV-27) و (IV-29) و (IV-31).

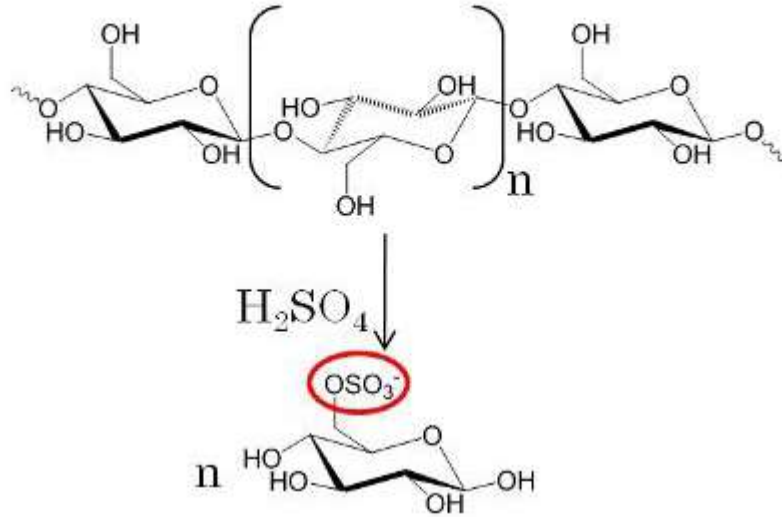
3. **تفاعل حلمهة السيليلوز بحمض الكبريت (Hydrolysis reaction) :**

تم اخذ (20g) من السيليلوز المستخلص من مخلفات النبات و الجاف تماما ، و وضعها في ارلينة بها محلول حمض الكبريت (64% w/w)، حيث كانت نسبة حجم المحلول الى المادة الصلبة (10 : 1 ml/g) ، عند درجة حرارة (45-46° C) ، مع الرج المغناطيسي (250 rpm) و لمدة (50 min) ، في النهاية يتم توقيف التفاعل بإضافة كمية كبيرة من الماء المقطر البارد للتفاعل (حوالي 10 اضعاف) ، ثم بعد ذلك تتم عملية الطرد المركزي للمزيج بسرعة دوران (5000 rpm) لمدة (15 min) ، تتبع بإزالة الطور السائل و إضافة الماء المقطر مع الرج للتخلص من باقي الحمض ، تكرر العملية الى ان يصبح الاس الهيدروجيني للطور السائل يعادل السبعة، يجفف الجزء الصلب (خليط من الميكرو و النانوسيليلوز، سندعوه النانوسيليلوز) في الهواء ليوم واحد.

Sulfuric Acid



Hydrolysis Reaction:



4. تفاعل اكسدة النانوسيليلوز :

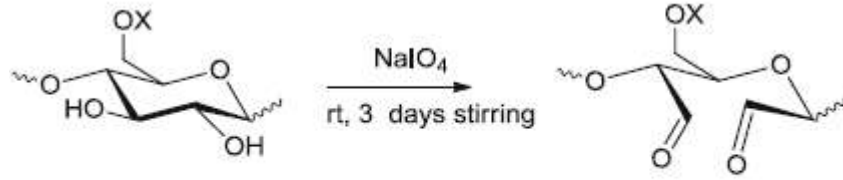
(a) الاكسدة الشديدة (High Oxidation) : تم تحضير محلول فوق اليودات (NaIO_4) بإذابة (4g)

(منها في (100 ml) من الماء المقطر مع المحلول المنظم (pH = 4.0) ، ثم بعد ذلك يضاف اليه (1.5g) من النانوسيليلوز .

(b) الاكسدة المعتدلة (Low Oxidation) : تم تحضير محلول فوق اليودات (NaIO_4) بإذابة (0.28g)

(منها في (100 ml) من الماء المقطر مع المحلول المنظم (pH = 4.0) ، ثم بعد ذلك يضاف اليه (1.5g) من النانوسيليلوز .

تم تفاعل الأكسدة في الظلام مع الرج المغناطيسي و لمدة تناهز (72 h) ، ثم بعد ذلك يخرج المزيج و تتم عملية الطرد المركزي له بسرعة دوران (5000 rpm) لمدة (15 min) ، تتبع بإزالة الطور السائل و إضافة الماء المقطر مع الرج للتخلص من باقي اليودات ، تكرر العملية الى ان يصبح الاس الهيدروجيني للطور السائل متعادل ، يجفف الجزء الصلب (ثنائي الدهيد سيليلوز) في الهواء ليوم واحد .



X = H, SO₃H

5. عدد النحاس (Copper number): لتحديد كمية الوظيفة الكربونيلية في النانوسيليلوز قبل و بعد تفاعل الأكسدة (تفاعل تحويله الى ثنائي الدهيد نانوسيليلوز) اتبعنا طريقة (Tappi Standard method T430) و التي يمكن وصفها باختصار : (1 g) من النانوسيليلوز (سواء قبل او بعد الأكسدة) يعالج بمحلول كبريتات النحاس (3.50 ml , 0.40 N) و محلول كربونات - بربونات الصوديوم (63.5 ml , 2.40 N , 1.04N) ، يسخن المزيج الى 100 ° م لمدة ثلاث ساعات ثم يبرد و يرشح و يغسل بمحلول كربونات الصوديوم (70 ml , 5% w/v) و بالماء الحار (150 ml) ، ثم يوضح في حمض الفسفومولبديك (, 16.60 ml) (5% w/v) مع الرج و يرشح بعدها و يغسل بكمية كافية من الماء ، و في الاخير يوضع في (450 ml) من الماء المقطر و يعاير بمحلول برمنغنات البوتاسيوم (0.05 N) الى ظهور اللون البنفسجي ، تجرى نفس الخطوة على بدون الليف (blank test) و تجدر الإشارة الى ان التجربة كررت ثلاث مرات من اجل كل عينة و كان الخطأ النسبي في حدود (4%) ، تعطى عبارة عدد النحاس و كمية الوظيفة الكربونيلية وفق الصيغ التالية :

$$\text{Copper Number (Cu }^\# \text{)} = [6.63(V-B)*N]/W$$

$$\text{Carbonyl group content (mmol/100g)} = (\text{Cu}^\# - 0.07) / 0.6$$

V : volume of KMnO₄ for sample ; B: volume of KMnO₄ for blank test

N : normality of KMnO₄ ; W: weight of sample.

Samples	Carbonyl content (mmol/g)
Nanocellulose (NC)	0.005
High Oxidation Nanocellulose (HO- NC)	0.147
Low Oxidation Nanocellulose (LO- NC)	0.063

VI. تحضير المواد المركبة (Polypyrrole / Fibers Composites) :

قمنا بتحضر المواد المركبة التالية :

- (a) Polypyrrole/Nano- Cellulose Composite (PPY/NC)
- (b) Polypyrrole/High oxidation dialdehyde Cellulose Composite (PPY/HO-NC)
- (c) Polypyrrole/Low oxidation dialdehyde Cellulose Composite (PPY/LO-NC)

و ذلك بتفاعل بلمرة البيروول على سطح الياف السليلوز الطبيعية و المعالجة.

1. تفاعل بلمرة البيروول (Polymerization of Pyrrole) : تم تحضير المحاليل التالية :

(a) المحلول الاول : اذابة (9g) من مادة كلور الحديدي (FeCl₃) في (50 ml) من الماء المقطر

مع إضافة (150 µl) من حمض كلور الماء المركز .

(b) المحلول الثاني : معلق مؤلف من (0.8 g) من ثنائي الدهيد السليلوز الناتج عن الاكسدة الشديدة

و المعتدلة كل على حدى ، في (50 ml) من الماء المقطر .

(c) المحلول الثالث : عبارة عن مزيج مشكل من البيروول (2 ml) و الماء المقطر (50 ml) .

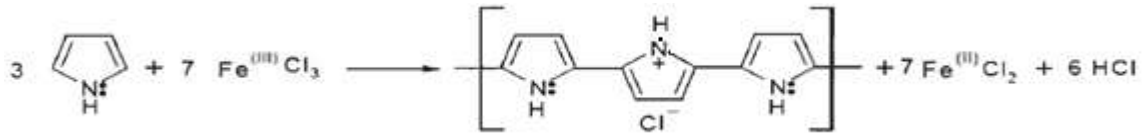
توضع المحاليل الثلاثة في حمام ثلجي عند درجة حرارة تتأهز (0-1° C) ، ثم بعدها يخلط المحلول الاول

و الثاني و يوضعان عند نفس الدرجة لمدة (5 min) ثم يضاف اليهما المحلول الثالث ، فتبدأ عملية بلمرة

البيروول على سطح الياف ثنائي الدهيد السليلوز بتحول لون المزيج من البرتقالي الى الاصفر ثم الاخضر

و ينتهي باللون الاسود، استغرق التفاعل حوالي (30 min) ، ثم يرشح المزيج و يغسل بمحلول حمض

كلور الماء (0.5M , 2l) .



الشكل (IV-2) : مراحل تطور تفاعل بلمرة البيروول





الشكل (IV-3) : المادة المركبة بعد الترشيح (Composite)



2. تحضير اقراص المادة المركبة (Polypyrrole/ fibers disc) : تم اعداد اقراص من المواد المركبة ، و

هي : (PPY/NC) - (PPY/HO-NC) - (PPY/LO-NC)

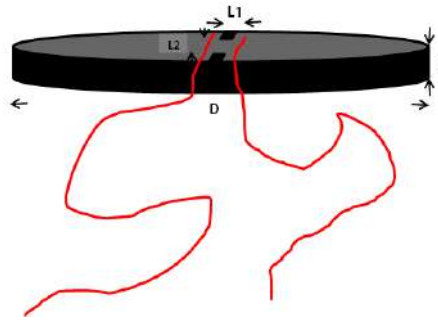
و ذلك بضغط اليافاها في كابسة هيدروليكية تحت ضغط (14 Ton/Cm^2) فكانت بمساحة (1 Cm^2) للوجه كما في الشكل (IV-4).

الشكل (IV-4) : اقراص المواد المركبة (Composites)

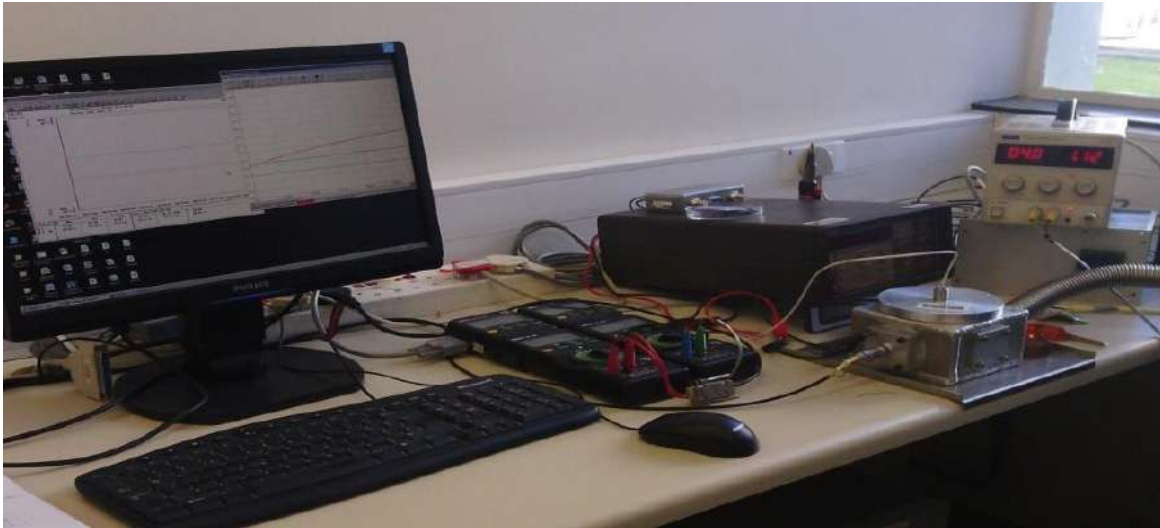


3. اختبار الناقلية الكهربائية لاقراص المادة المركبة (Polypyrrole/ fibers disc) : تم قطع اقرص المواد المركبة : (PPY/NC) - (PPY/HO-NC) - (PPY/LO-NC) كما هو موضح في الشكل (IV-5)، و لصق اطرافها باسلاك نحاسية ناعمة بغراء الفضة ذو الناقلية الفائقة، ثم لحم تلك الاسلاك النحاسية في اطراف جهاز قياس الناقلية الكهربائية (In house equipment with Keithley 617 programmer) الشكل (IV-6)، تمت دراسة الناقلية بدلالة درجة الحرارة و النتائج ممثلة في الاشكال من (IV-7-12).

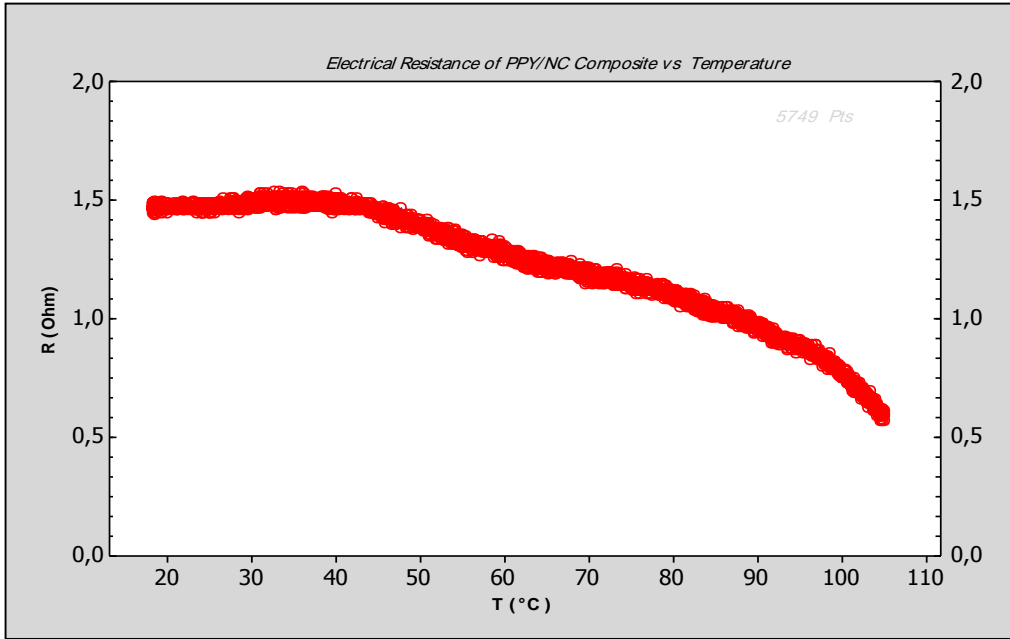
الشكل (IV-5) : رسم تخطيطي لعينة قياس الناقلية الكهربائية



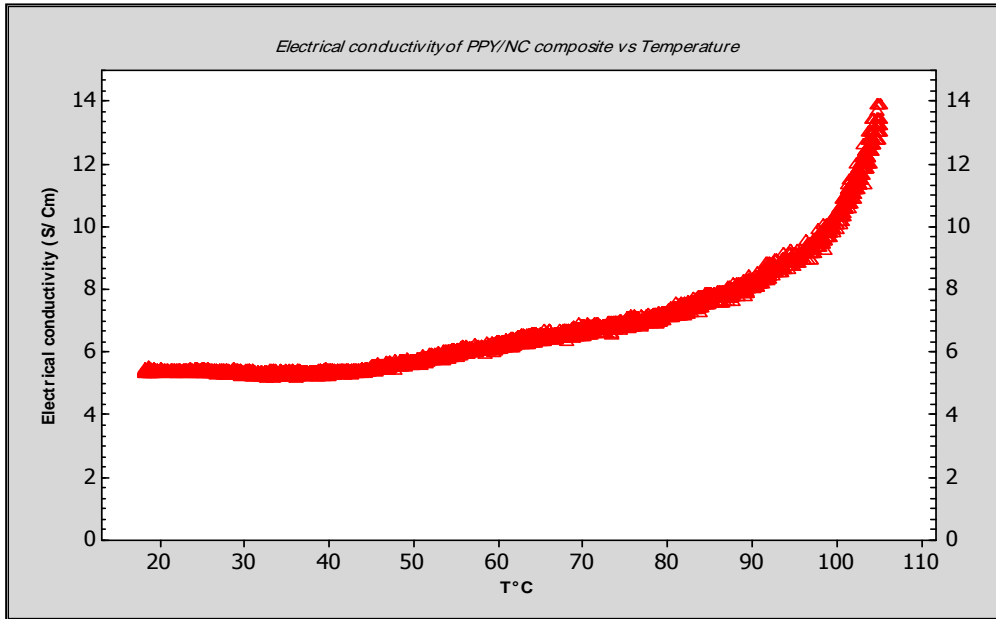
الشكل (IV-6) : جهاز قياس الناقلية الكهربائية



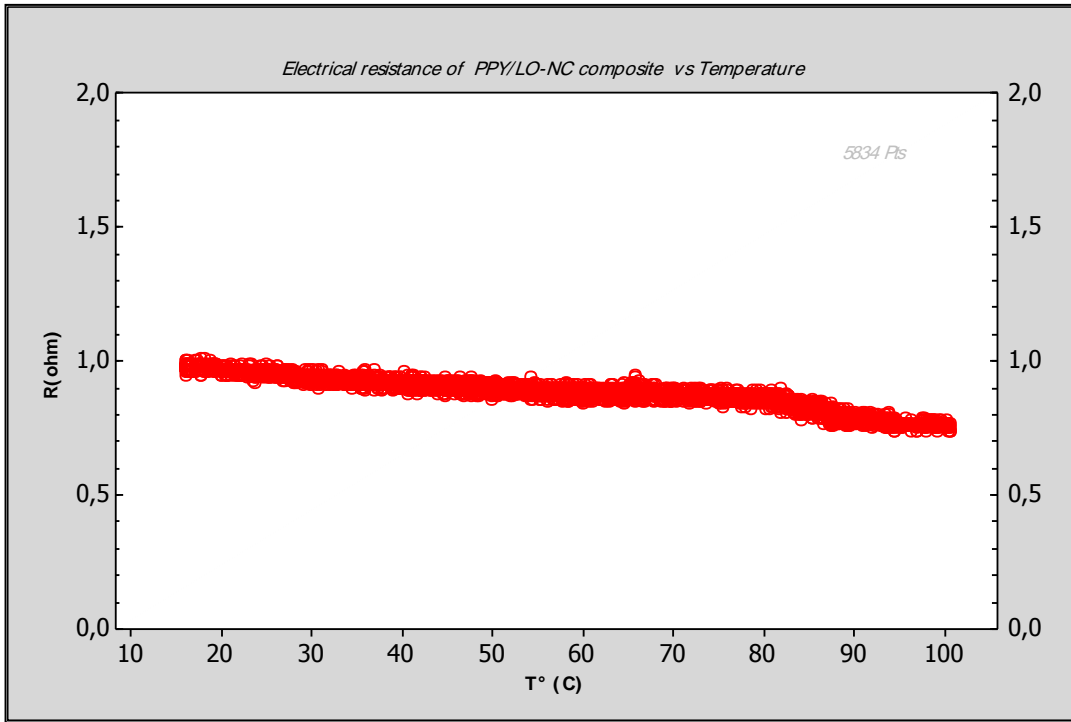
الشكل (IV-7) : المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة للمادة (PPY/NC)



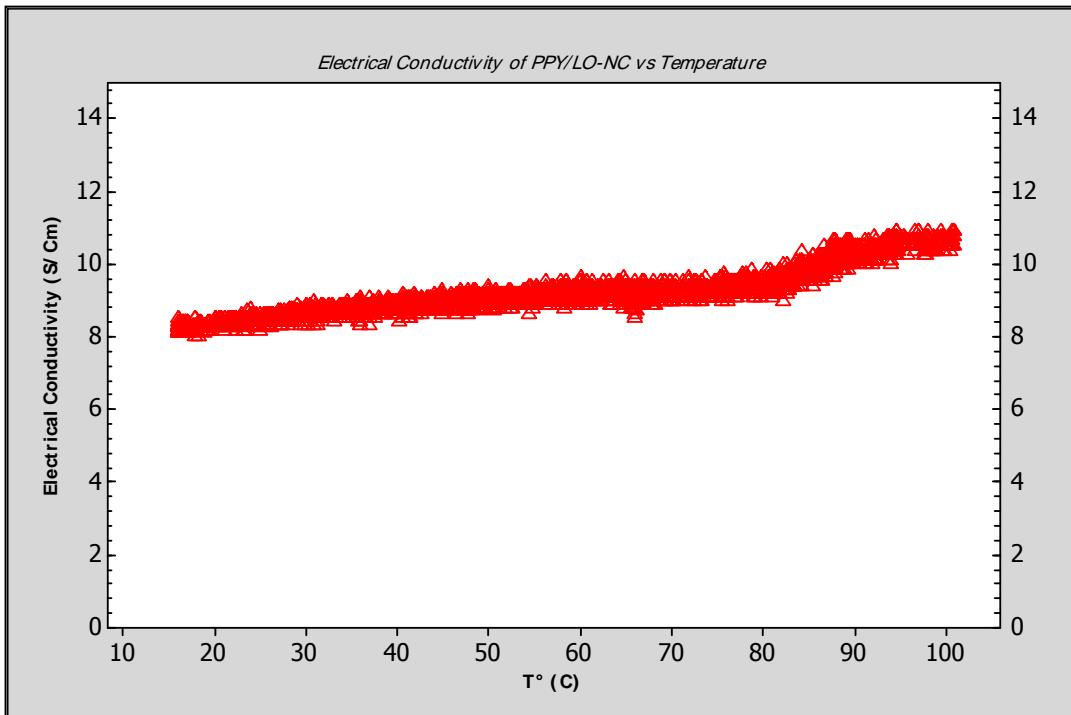
الشكل (IV-8) : الناقلية الكهربائية بدلالة درجة الحرارة للمادة (PPY/NC)



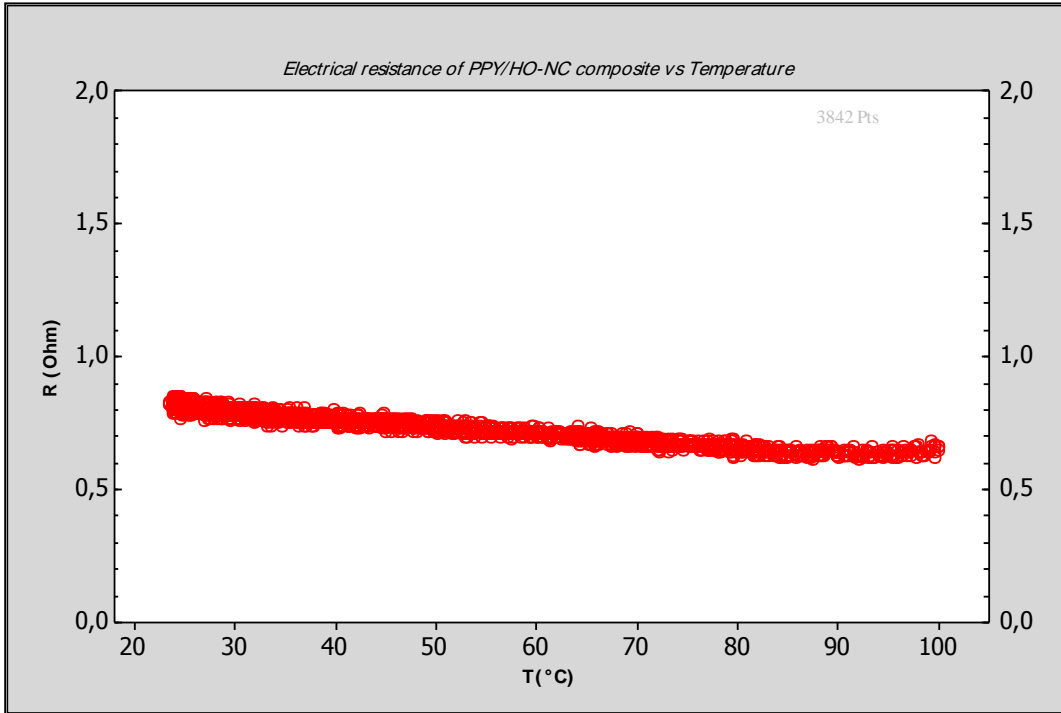
الشكل (IV-9) : المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة للمادة (PPY/LO-NC)



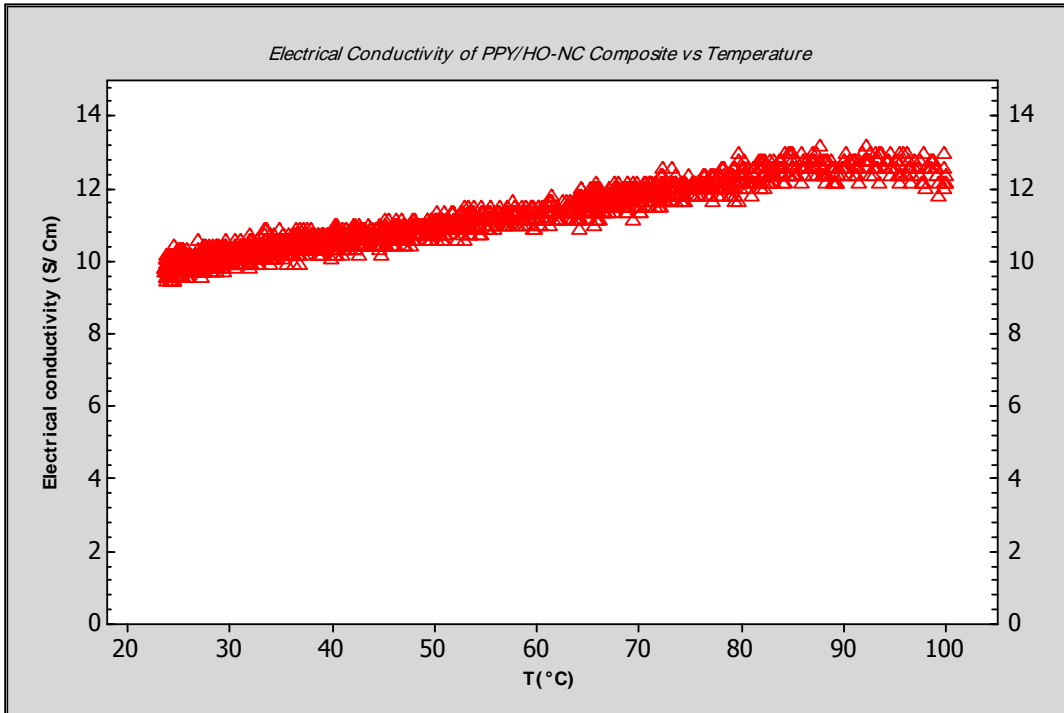
الشكل (IV-10) : الناقلية الكهربائية بدلالة درجة الحرارة للمادة (PPY/LO-NC)



الشكل (IV-11) : المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة للمادة (PPY/HO-NC)



الشكل (IV-12) : الناقلية الكهربائية بدلالة درجة الحرارة للمادة (PPY/HO-NC)



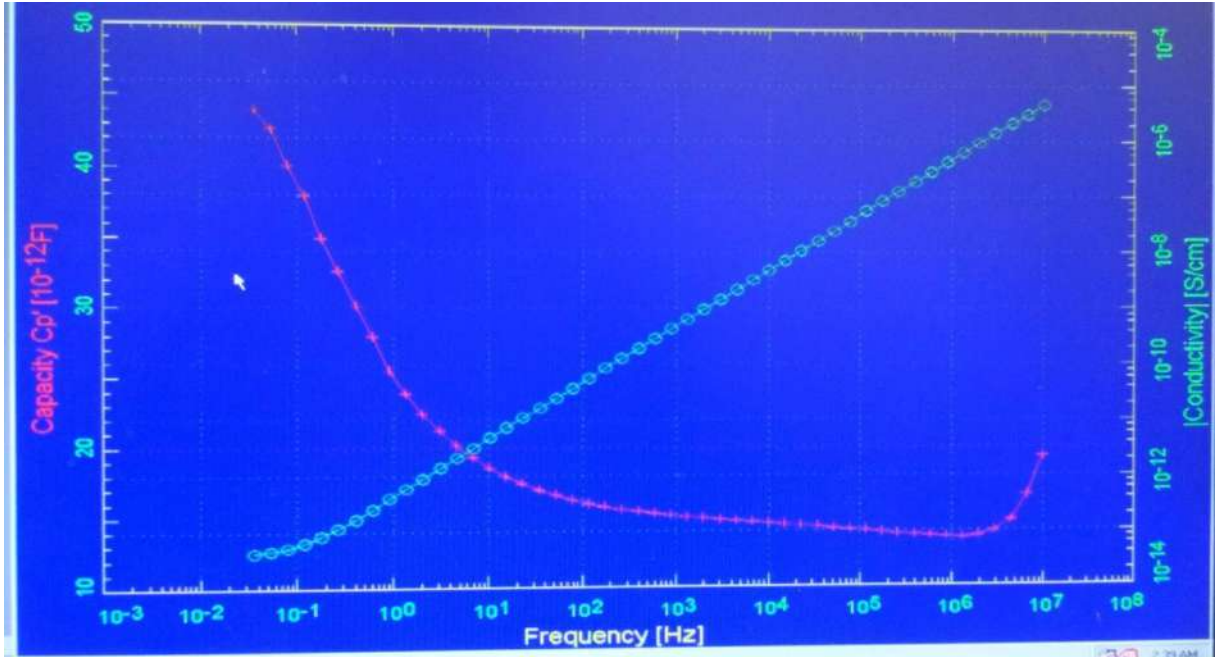
4. اختبار السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة (Polypyrrole/ fibers disc) بدلالة التواتر : تم اختبار السعة الكهربائية (Electrical Capacity) بدلالة تواتر التيار المتناوب للمكثفة الفائقة (Supercapacitor) و المؤلفه من زوج من اقراص المواد المركبة المشار اليها بينهما ورق ترشيح (Whitman N° 20) مشبع بمحلول كلور الصوديوم (الكتروليت) بتركيز (1M) ثم (0.001 M) ، مع النانوسيليلوز المؤكسد بشدة ، و استعملنا في قياسنا الجهاز (Novocontrol broadband dielectric converter in combination with SI 1260 analyser) الشكل (IV-13).

الشكل (IV-13) : صورة جهاز قياس السعة الكهربائية بدلالة التواتر

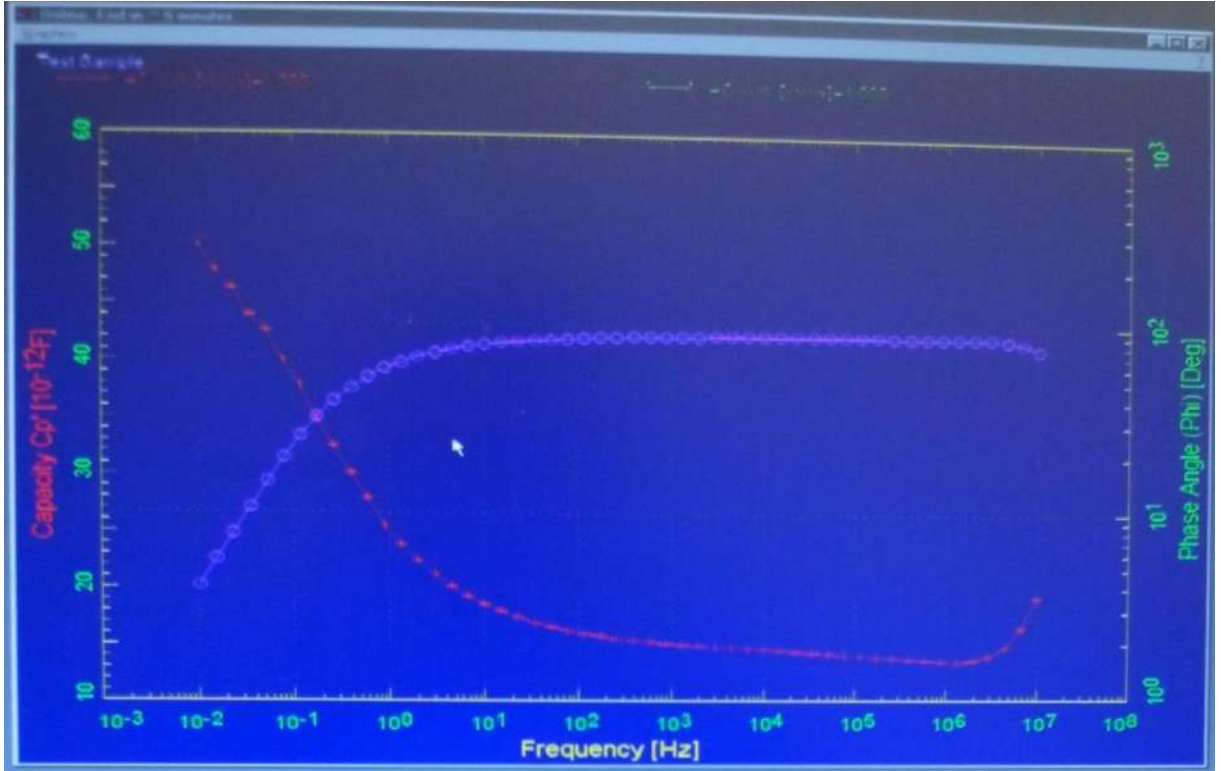


(a) قيم السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من اجل (1M NaOH)

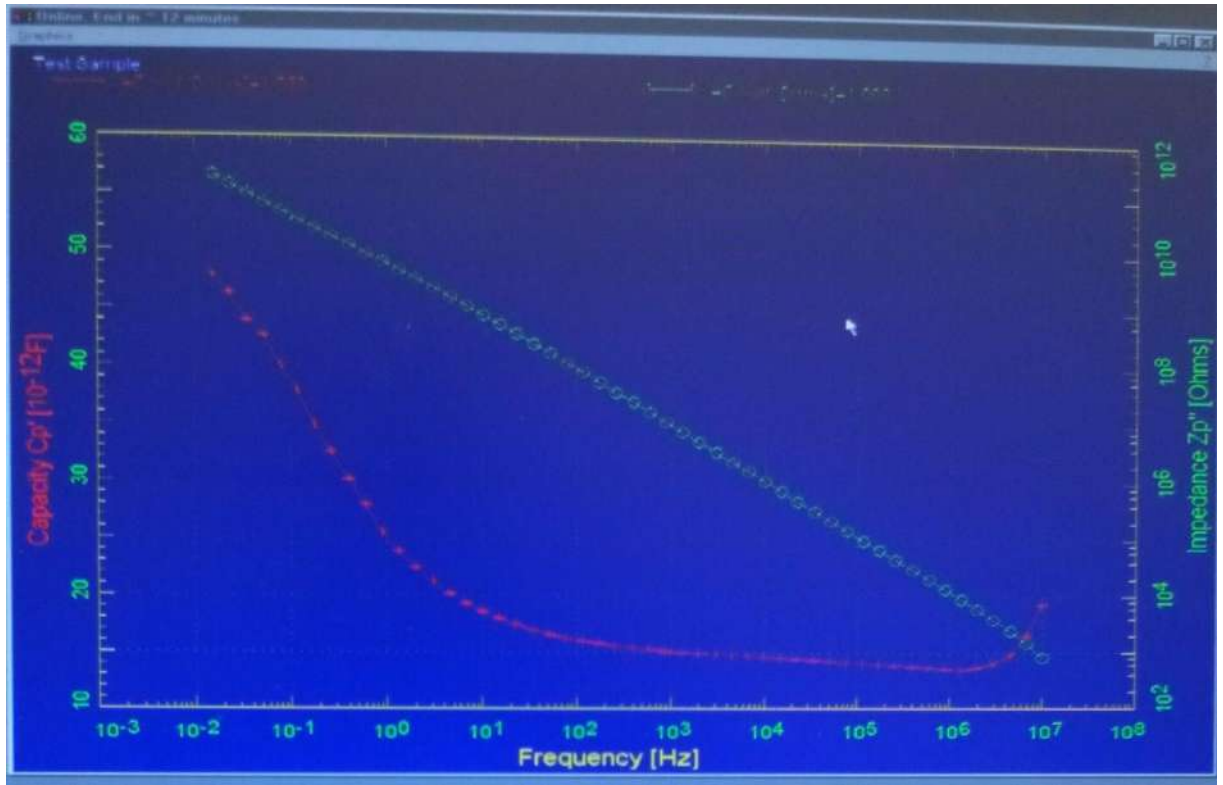
الشكل (IV-14) : الناقلية و السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من (PPY/NC) بدلالة التواتر



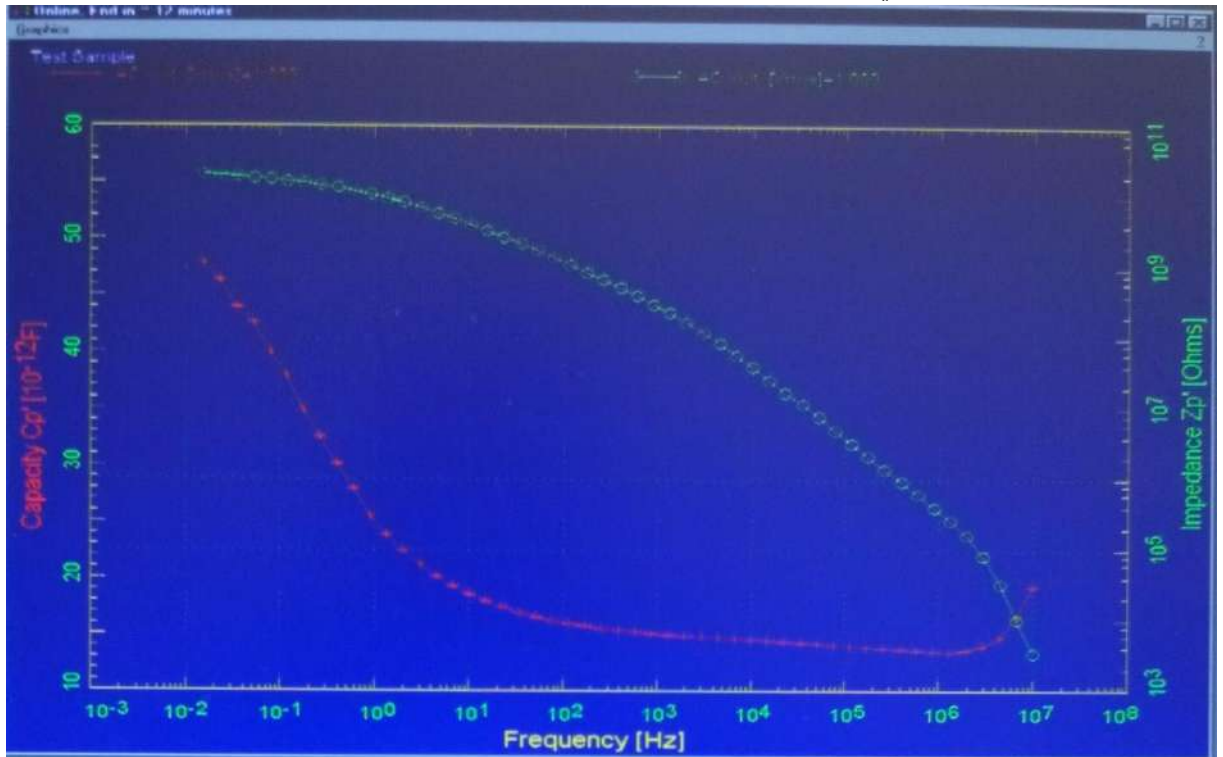
الشكل (IV-15) : الفرق في الطور و السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من (PPY/NC) بدلالة التواتر



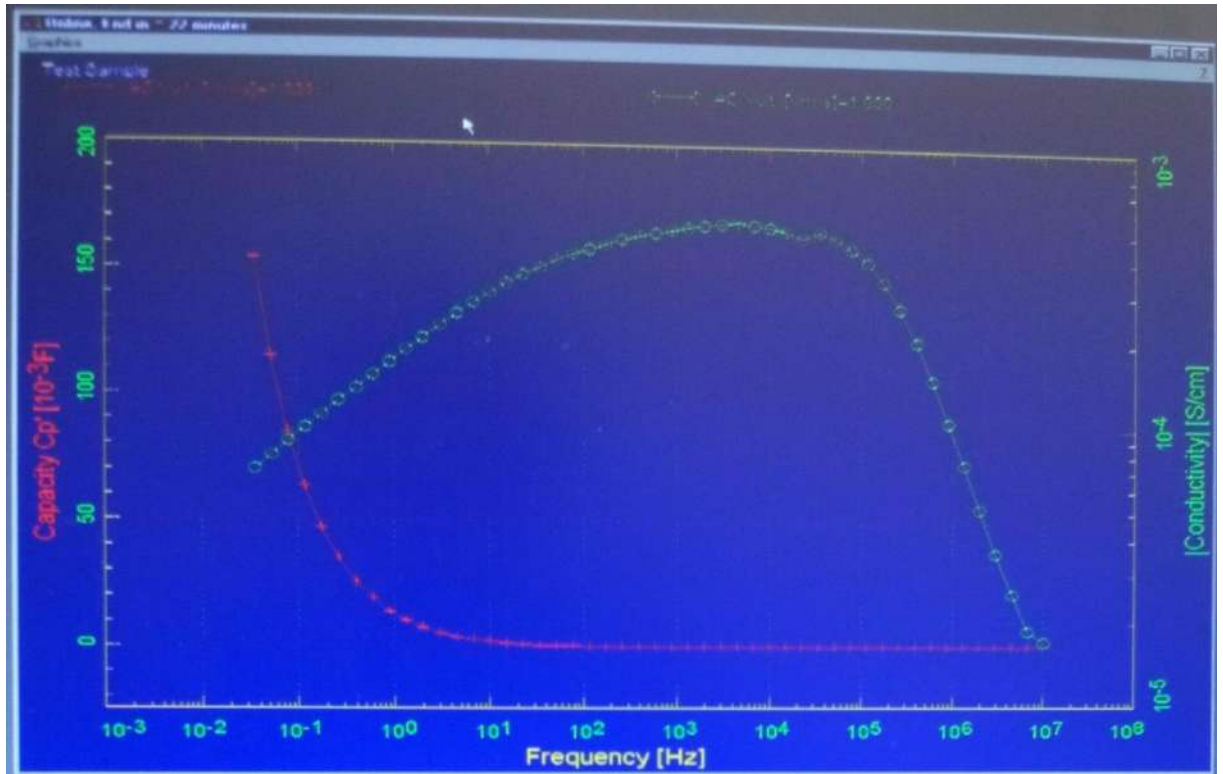
الشكل (IV-16) : الجزء التخيلي للممانعة و السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من (PPY/NC) بدلالة التواتر



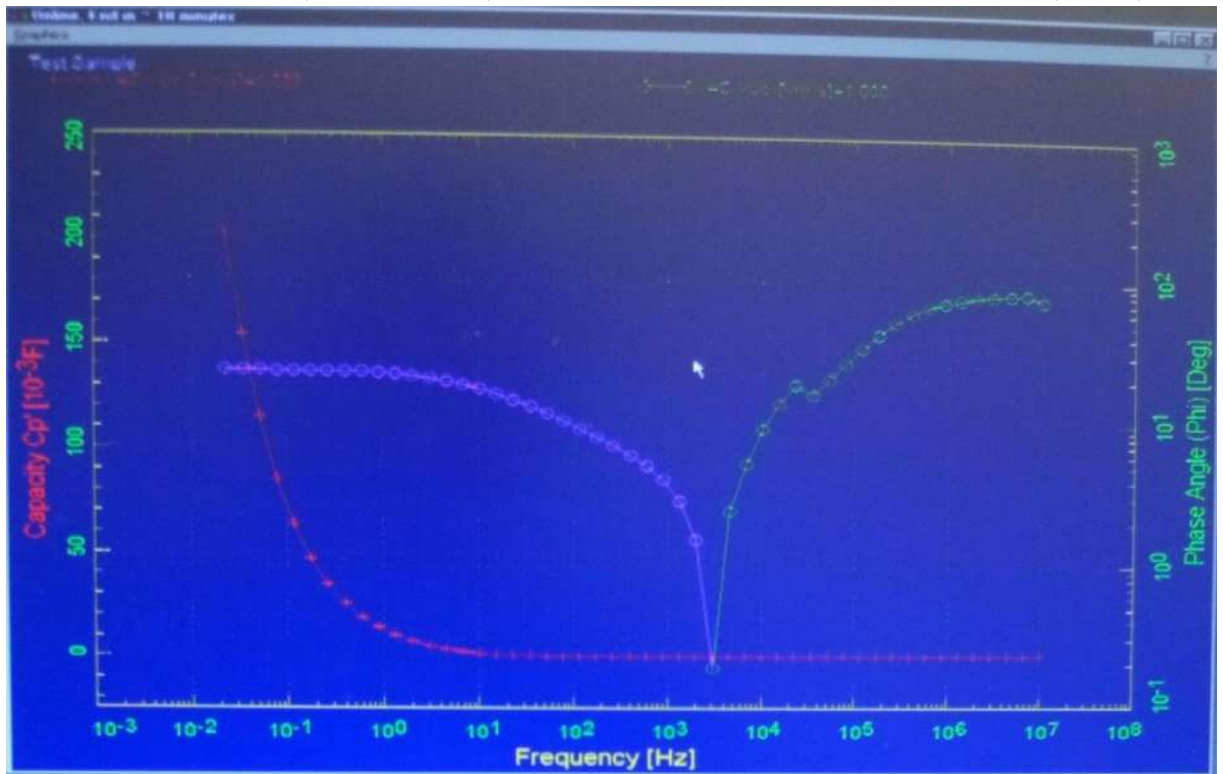
الشكل (IV-17) : الجزء الحقيقي للممانعة و السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من (PPY/NC) بدلالة التواتر



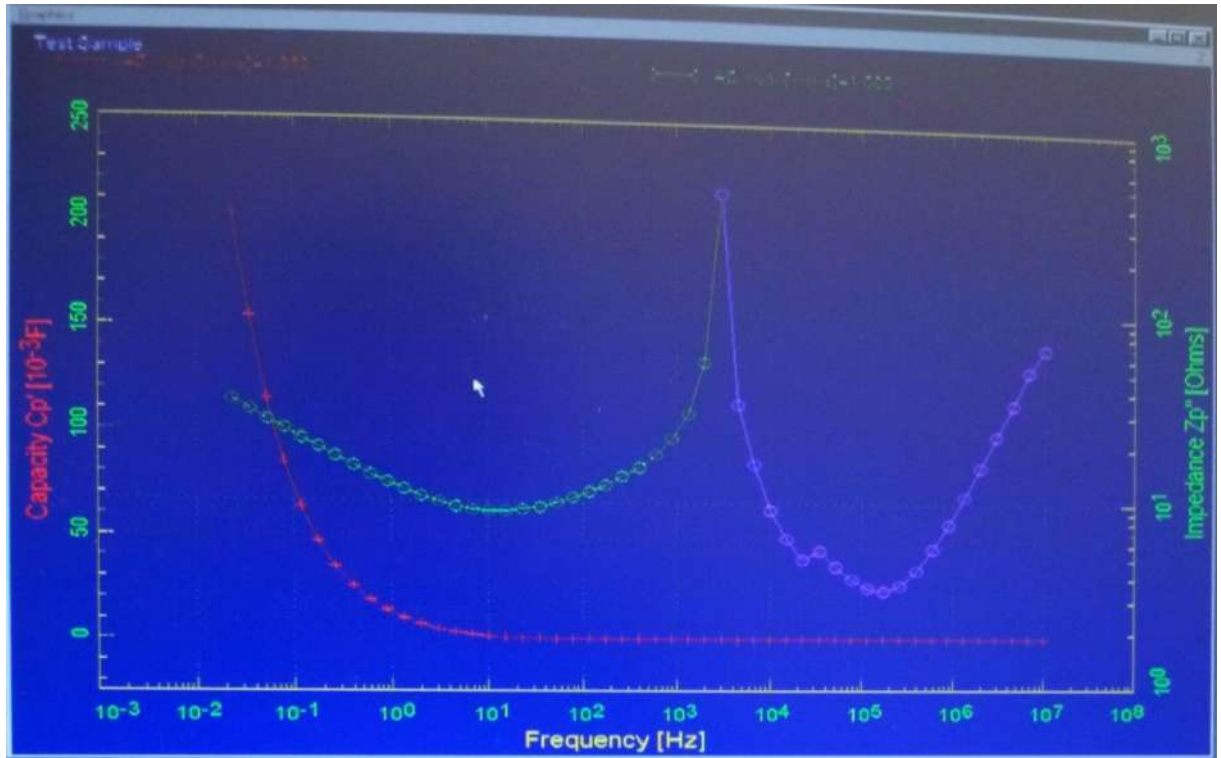
الشكل (IV-18) : الناقلية و السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من (PPY/HO-NC) بدلالة التواتر



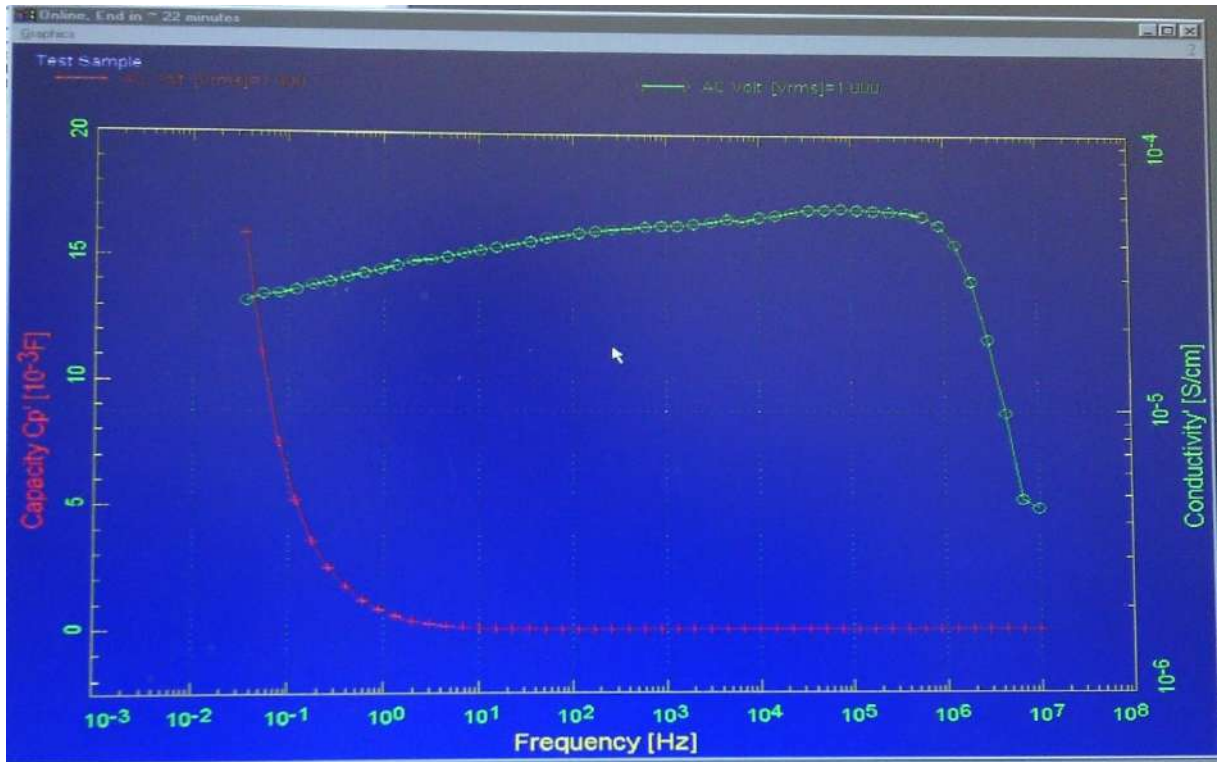
الشكل (IV-19) : فرق الطور و السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من (PPY/HO-NC) بدلالة التواتر



الشكل (IV-20): الجزء التخيلي للممانعة و السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من (PPY/HO-NC) بدلالة التواتر

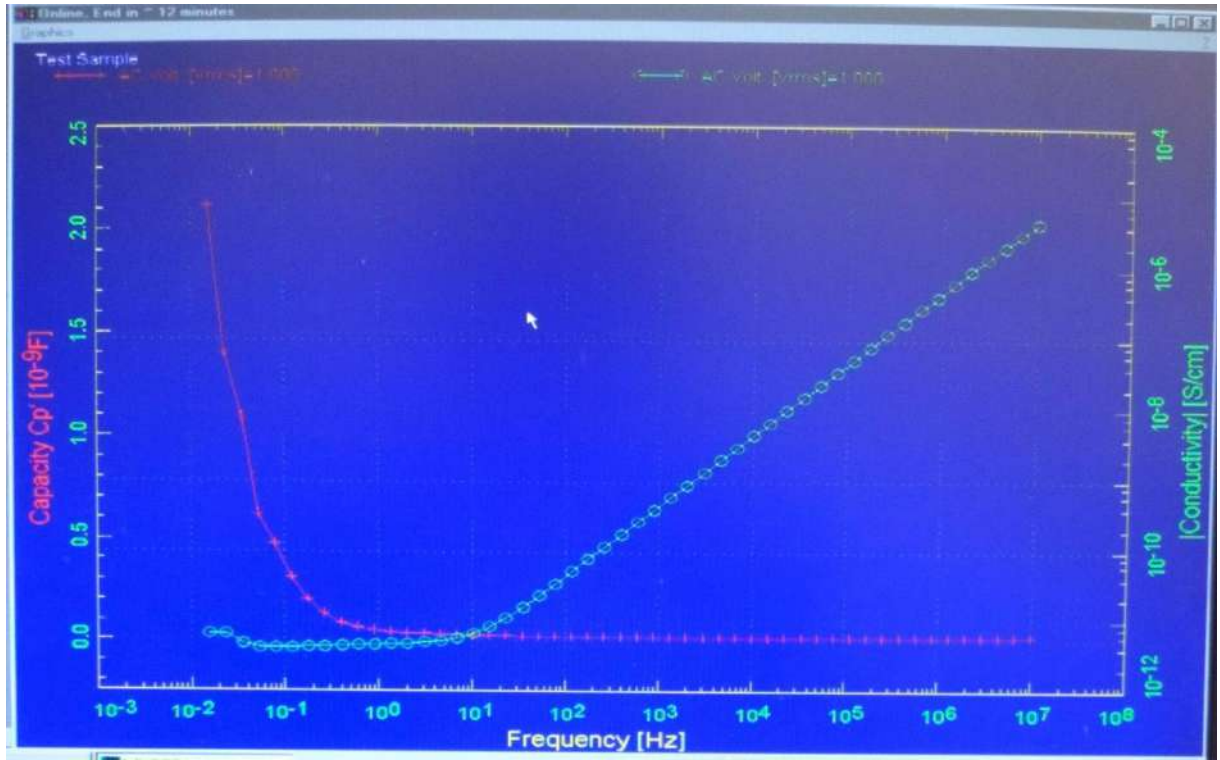


الشكل (IV-21): الناقلية و السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من (PPY/LO-NC) بدلالة التواتر

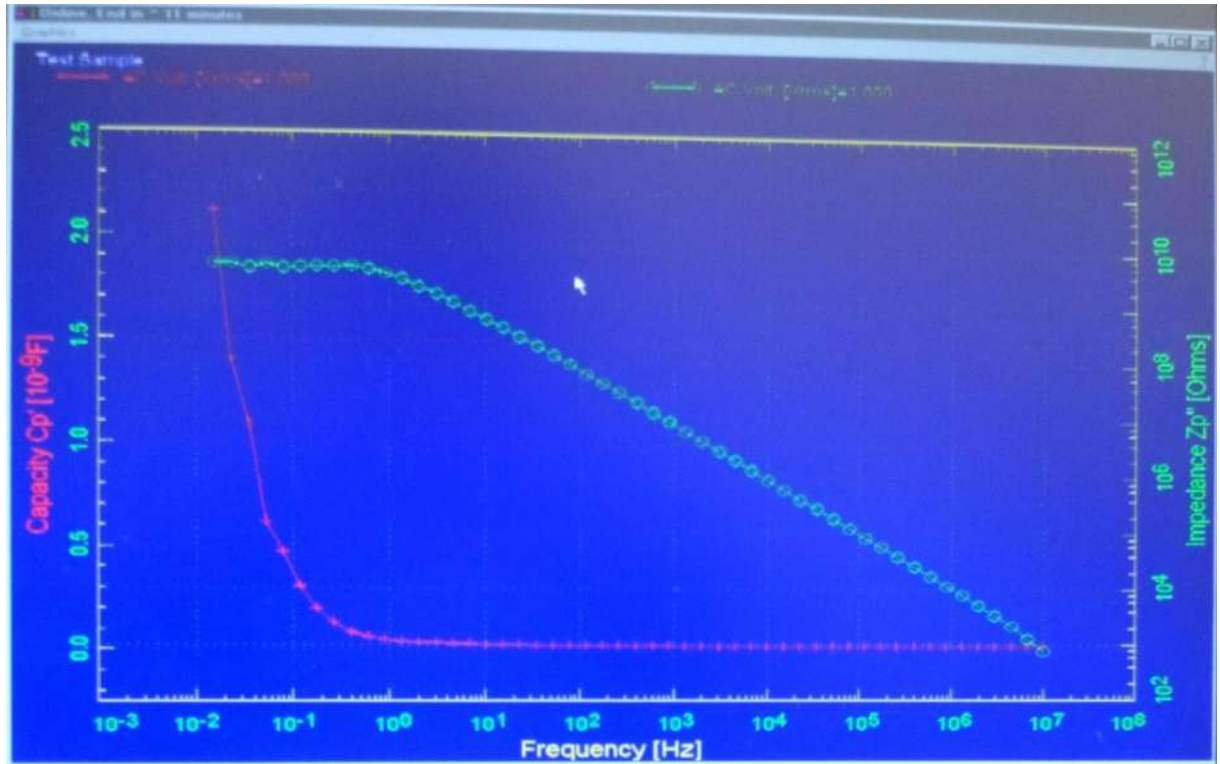


(b) قيم السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من اجل (0.001M NaOH) :

الشكل (IV-22) : الناقلية و السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من (PPY/HO-NC) بدلالة التواتر.

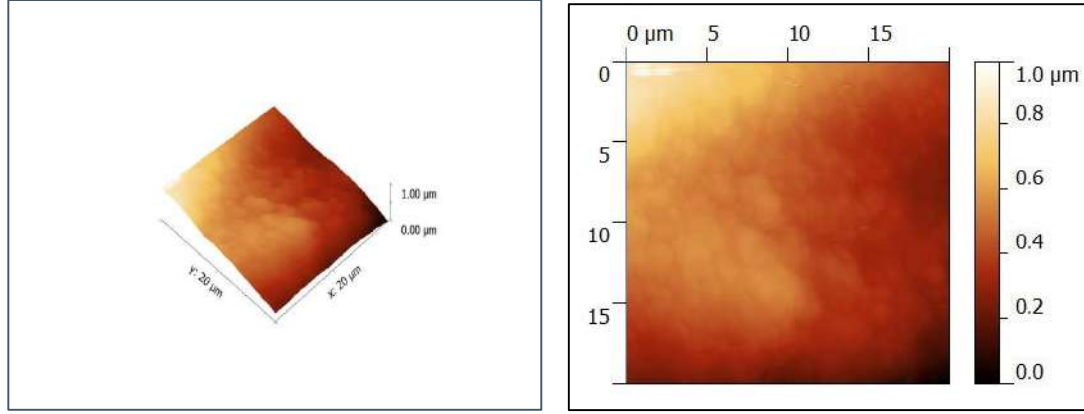


الشكل (IV-23): الجزء التخيلي للممانعة و السعة الكهربائية للمكثفة الفائقة من (PPY/HO-NC) بدلالة التواتر.

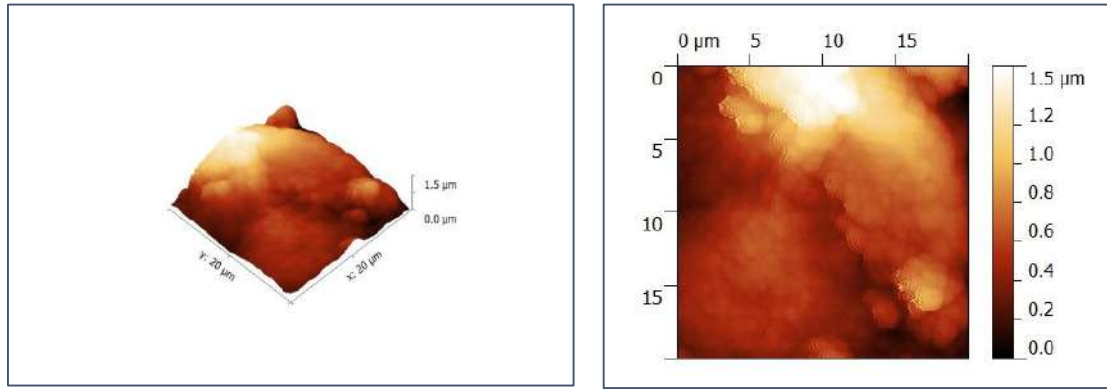


(c) الخصائص المورفولوجية لسطوح اقراص المواد المركبة: تم تصوير وجه قرص المادة المركبة (Composite) بمطيافية القوة الذرية (AFM) فكانت متباينة و غير مستوية كليا رغم الضغط الهائل المطبق عليها ، الشكل (IV-24-25-26).

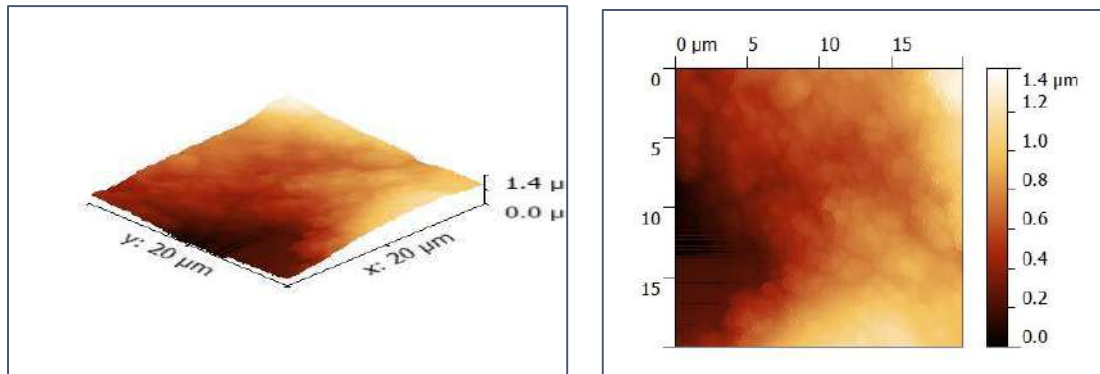
الشكل (IV-24) : صور مجهر القوة الذرية للمادة المركبة (PPY/NC)



الشكل (IV-25) : صور مجهر القوة الذرية للمادة المركبة (PPY/LO-NC)



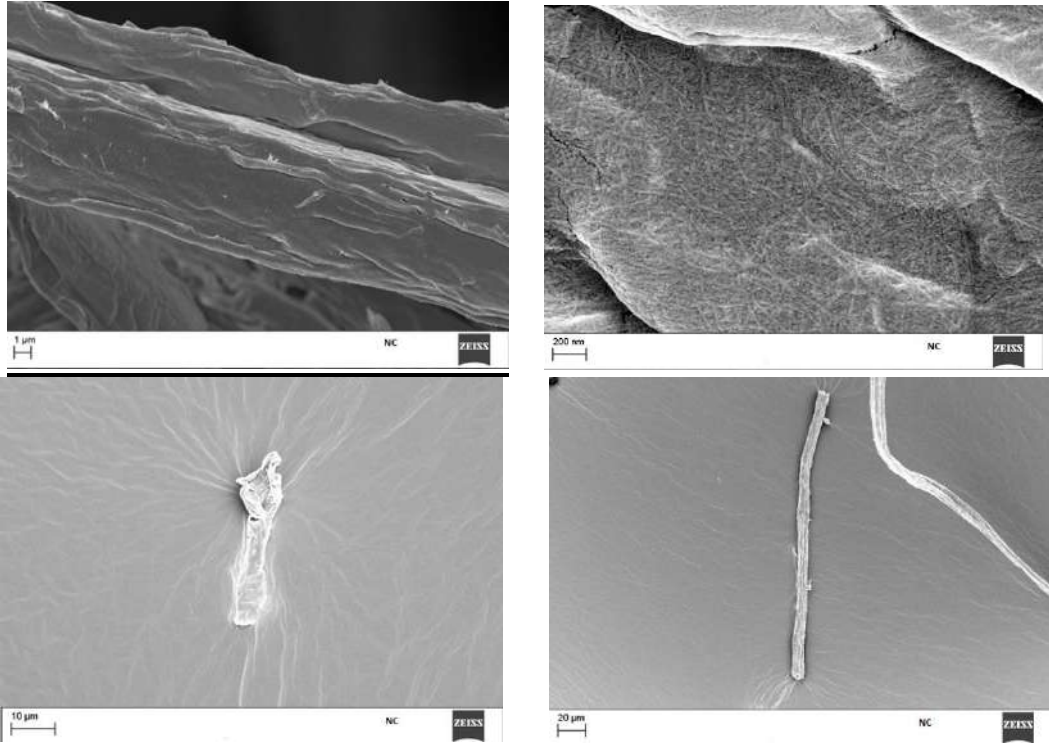
الشكل (IV-26) : صور مجهر القوة الذرية للمادة المركبة (PPY/HO-NC)



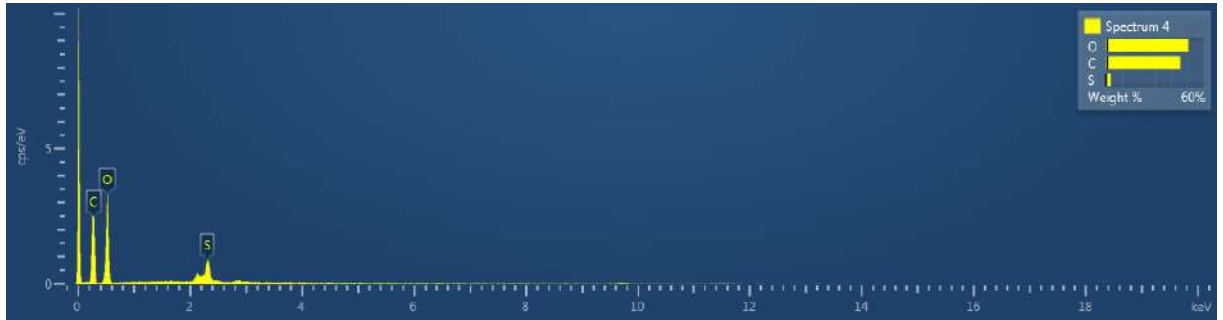
5. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للياف السيليلوز المستعملة

(a) النانوسيليلوز:

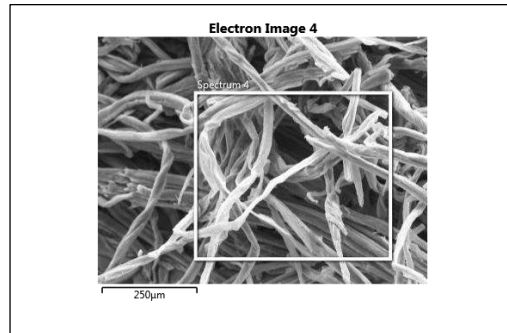
الشكل (IV-27) : صور المجهر الالكتروني الماسح للنانوسيليلوز (SEM-NC)



الشكل (IV-28) : طيف (EDS) للنانوسيليلوز (EDS-NC)

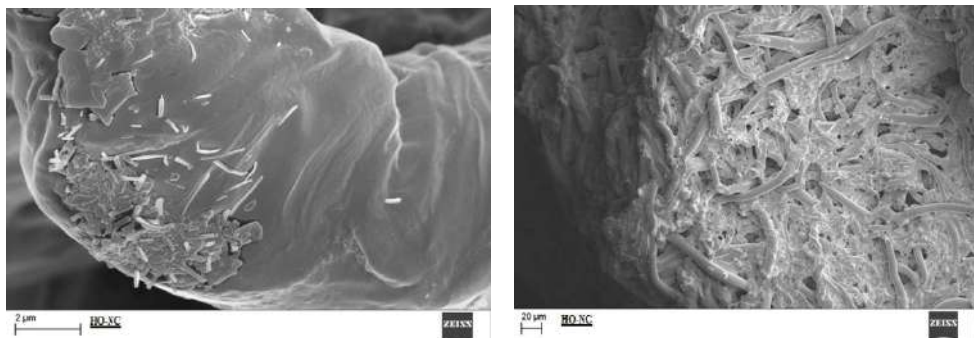


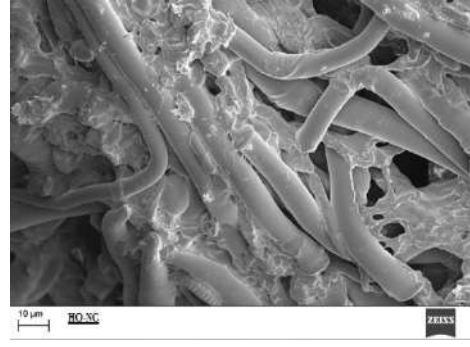
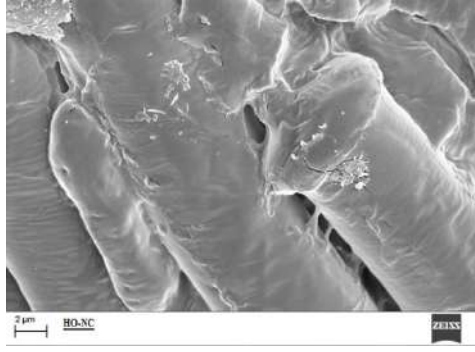
Element	Atomic %
C	53,73
O	44,87
S	1,4



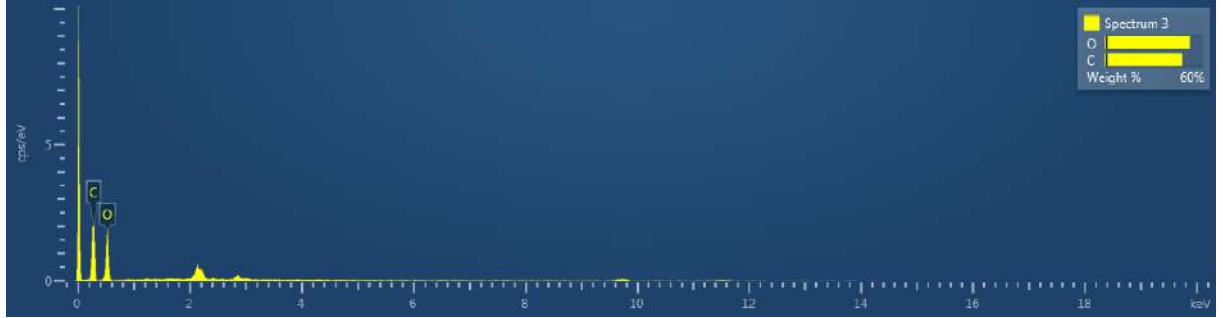
(b) ثنائي الذهب نانوسيليلوز (أكسدة شديدة) :

الشكل (IV-29) : صور المجهر الالكتروني الماسح للثنائي الذهب نانوسيليلوز (SEM/HO-NC)

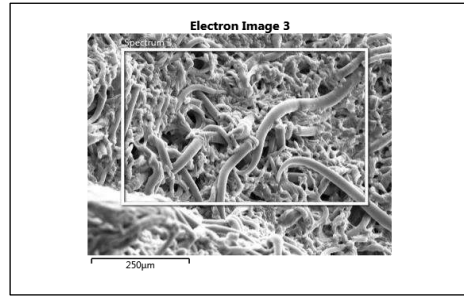




الشكل (IV-30) : طيف (EDS) لثنائي الدهيد نانوسيليلوز (EDS/HO-NC)

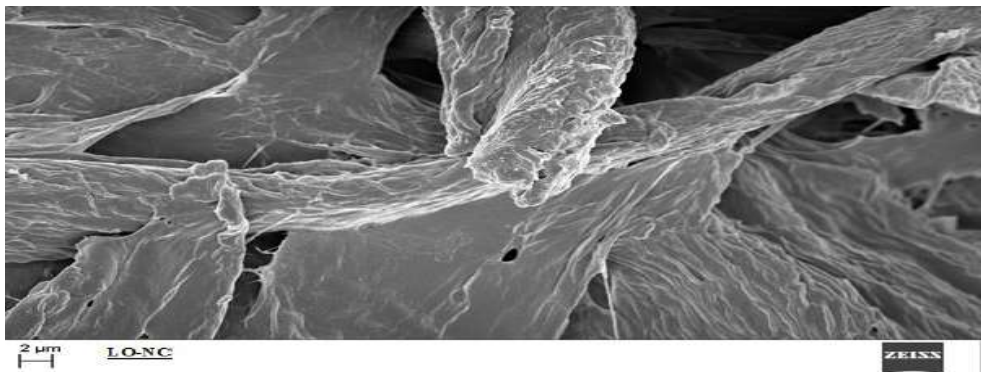
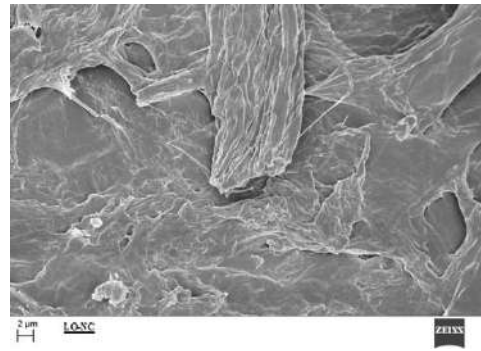
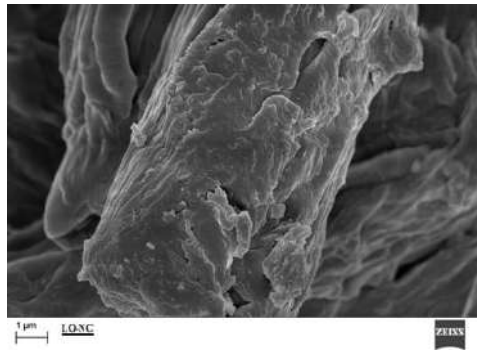


Element	Atomic %
C	54,85
O	45,15

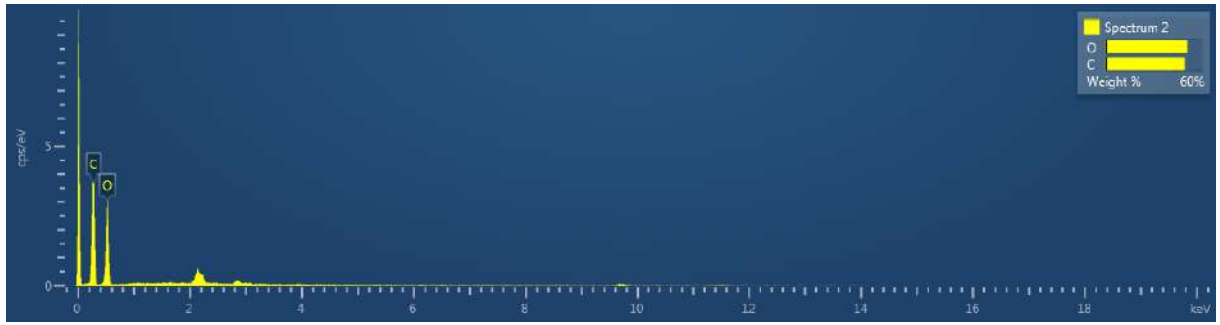


(c) ثنائي الدهيد نانوسيليلوز (اكسدة معتدلة):

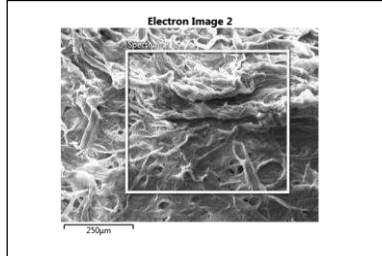
الشكل (IV-31) : صور المجهر الالكتروني الماسح للثنائي الدهيد نانوسيليلوز (SEM/LO-NC)



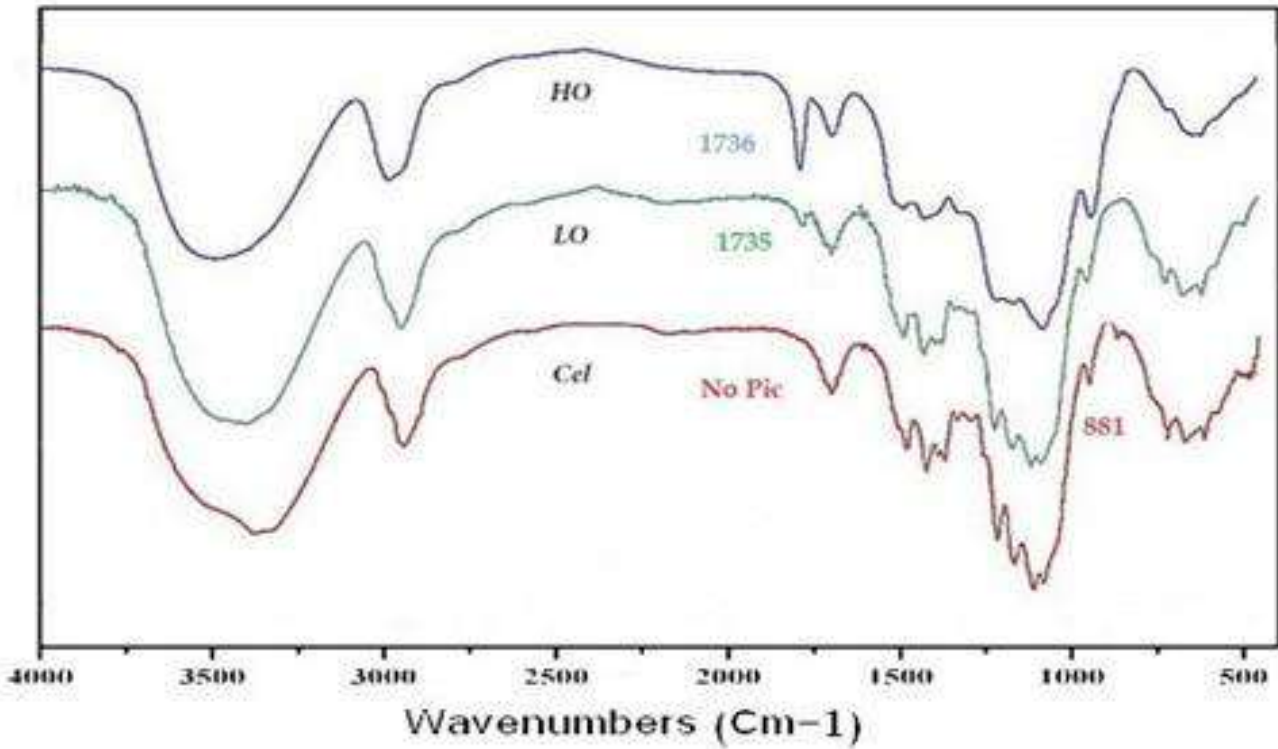
الشكل (IV-32) : طيف (EDS) لثنائى الدهيد نانوسيليلوز (EDS/LO-NC)



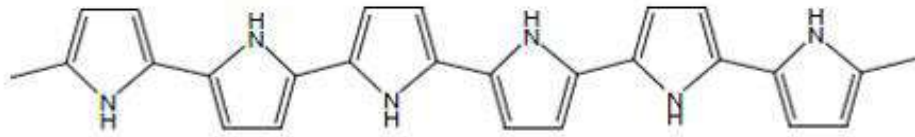
Element	Atomic %
C	56,15
O	43,85



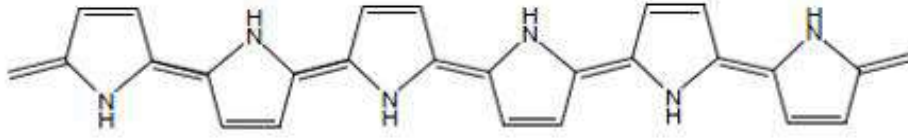
الشكل (IV-33) : طيف الاشعة تحت الحمراء (ATR -FTIR) لكل من (NC ; HO-NC ; LO-NC)



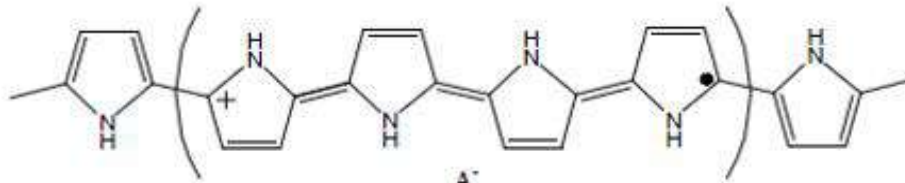
الشكل (IV-34) : البولي بيرول في حالته العازلة و الناقلة (غياب/وجود عامل الاشابة Dopant)



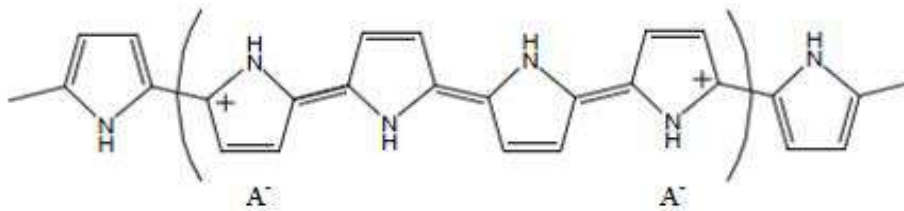
Aromatic



Quinoid



Polaron

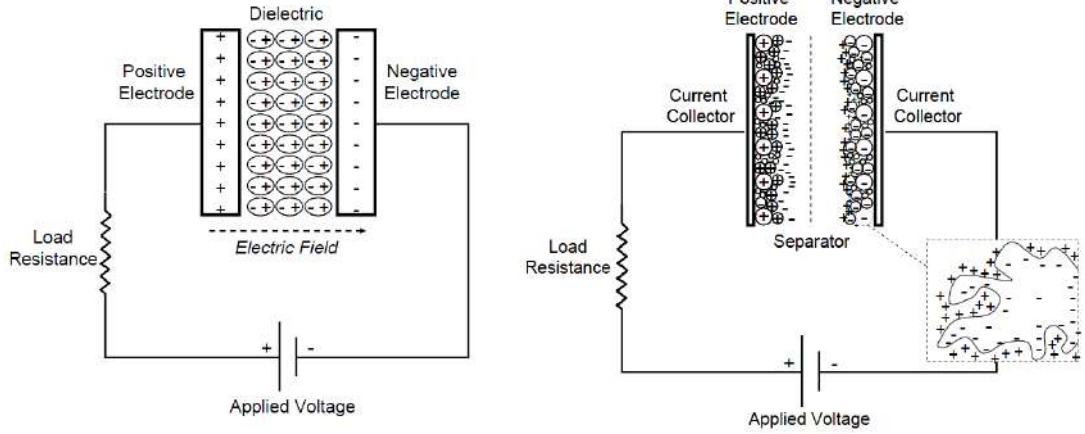


BiPolaron

6. سعة تخزين الكهرباء للمكثفة الفائقة باستعمال التيار المستمر : تم اختبار السعة الكهربائية (Electrical Capacity) للمكثفة الفائقة (Supercapacitor) و المؤلفة من زوج من اقراص المواد المركبة المشار بينهما ورق ترشيح (Whitman N° 20) مشبع بمحلول كلور الصوديوم (الكتروليت) بتركيز (1M) ، يوضع زوج الاقراص بين صفيحتي بلاتين مع تماس جيد (نضع عليهما شريحتي زجاج لضغطهما جيدا) ، حيث تعتبر هاته الاخيرة اقطاب الشحن ، بعدها نقوم بشحنها و تفريغها (Galvanostatic charge/discharge) من اجل قيم مختلفة لشدة التيار الكهربائي و نسجل الزمن اللازم لذلك ، و نحسب السعة النوعية للمكثفة الفائقة بالعبرة التالية :

$$C_{sp} = \frac{I}{\left(\frac{\Delta V}{\Delta t}\right) m_{el}}$$

الشكل (IV-35) : رسم تخطيطي للمكثفة الفائقة



فكانت النتائج التالية :

السعة النوعية لها (Specific Capacitance F/g)

31.4

43.2

38.6

مادة المكثفة الفائقة

PPY/NC
composite
PPY/HO-NC
composite
PPY/LO-NC
composite

الخلاصة : ان تفاعل حمضة السيليلوز الموضح في الشكل (IV-1) لتحويله الى نانوسيليلوز يجعل من ايون السلفات يرتبط بألياف النانو سيليلوز و هذا ما يؤكد التحليل الكيميائي بطيف (EDS) لهذا الاخير، حيث يظهر عنصر الكبريت (الناجم عن الكبريتات) و لا يظهر في نفس الطيف للنانو سيليلوز المؤكسد (HO-NC and LO-NC) مما يعني ان تفاعل الاكسدة بالبيريودات ازال ايون السلفات كليا من على الليف، نلاحظ كذلك انه كلما زادت كمية بيرويدات الصوديوم في وسط التفاعل زاد عدد الوظائف الالديهيدية على اليف النانو سيليلوز و هذا يؤكد كل من طيف (EDS) و عدد النحاس (Cu[#]) و حتى طيف الاشعة تحت الحمراء بازدياد حجم الامتصاص في منطقة (1736 Cm⁻¹) ، كما يمكن ملاحظة انه كلما زادت شدة الاكسدة اصبح سطح الليف صقيل اكثر ، و تتحسن الناقلية الكهربائية للمادة المركبة (Composite) بازدياد عدد الوظائف الالديهيدية على الليف النانو سيليلوزي، و ختاماً نلاحظ ان سعة التخزين الكهربائية معتبرة لهذا النوع من المكثفات الفائقة.

الفصل الخامس

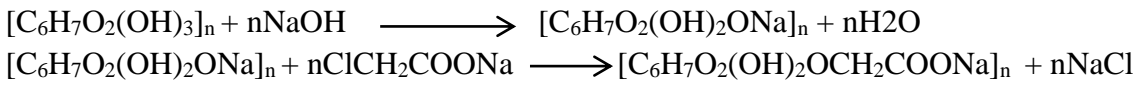
تثمين مخلفات النخيل (نمذجة تحضير كربوكسي مثيل سيليلوز)

.VII **مقدمة** : نظرا للاستخدام المتعدد لاحد مشتقات السليلوز و الذي هو كربوكسي مثيل سيليلوز ، فنجده يستخدم في

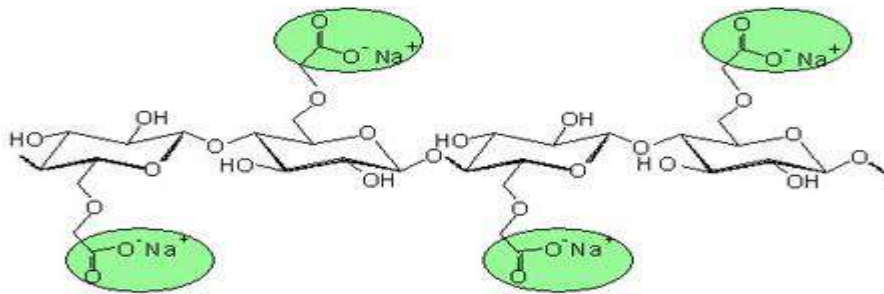
صناعة الورق كما في صناعة مواد التجميل و المواد الصيدلانية و كذا حتى كمضافات للأطعمة ناهيك عن الاستخدامات الصناعية ، فلكونه عامل لزوجة نجده يستخدم في سوائل التنقيب و غيرها .

هناك عدة نشریات اشارت الى تحضير كربوكسي مثيل سيليلوز من مصادر نباتية مختلفة، و كانت متباينة في ما بينها في قيمة درجة استبدال السليلوز (Degree of substitution - DS) و التي تحدد خصائص (CMC)، وهاته الاخيرة تعتمد بشكل رئيسي على شروط التفاعل [53]. فكلما كانت درجة الاستبدال عالية كانت المنتج افضل وعليه فلزوجة محلول كربوكسي مثيل السليلوز بشكل كبير على شروط التفاعل ، في هذا الجزء من عملنا سنقوم بتحديد الشروط المثلى لتحضير كربوكسي مثيل السليلوز من مخلفات النخيل ، اعتمادا على طريقة منهجية استجابة السطح (Response surface methodology - RSM) .

.VIII **تفاعل تحضير كربوكسي مثيل سيليلوز :**



الشكل (V-1) : بنية كربوكسي مثيل السليلوز (CMC)



1. **مجال العوامل المؤثرة في التفاعل** : يتأثر تفاعل تحويل السليلوز الى (CMC) بكل من تركيز القاعدة (NaOH) و كمية (SMCA) صوديوم مونو كلورواستيات و كذا زمن التفاعل و درجة الحرارة و قطبية الوسط ، استخدمنا في عملنا هذا ايثانول- ايزوبروبانول كوسط تفاعل (حجم الوسط عشر اضعاف كتلة السليلوز 10 Cm³/g)، فكان مجال كل منها كما في الجدول (V-1) .

الجدول (V-1) : مجال العوامل المؤثرة في تفاعل تحضير (CMC)

Factors		Range
Reaction Temp. (°C)	X1	30-70
Reaction Time (min.)	X2	60-240
SMCA Concentration (w/v %)	X3	6-14
NaOH Concentration (w/v %)	X4	15-45
Isopropanol: Ethanol (v/v)	X5	0.25-1.75

يعالج (1.5 g) من السليلوز ب (10 ml) من محلول القاعدة لمدة ساعة عند درجة حرارة الغرفة، ثم ينزع و يعصر بعدها يوضع في محلول (Ethanol/isopropanol) و يضاف اليه (SMCA).

2. هندسة التجارب (Design of Experiments) : تمت هندسة تجارب تحضير كربوكسي مثيل السليلوز بالاستعانة ببرنامج (Minitab-15) وفق طريقة النقاط الثلاث على مسافة متساوية فيما بينها او ما يسمى (Box-Behnken Design) فكان ما يلي :

الشكل (V-2) : امكانات منهجية استجابة السطح (Response surface methodology - RSM)

Design		Factors								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
Central Composite full	unblocked	13	20	31	52	90	152			
	blocked	14	20	30	54	90	160			
Central Composite half	unblocked				32	53	88	154		
	blocked				33	54	90	160		
Central composite quarter	unblocked							90	156	
	blocked							90	160	
Central Composite eighth	unblocked									158
	blocked									160
Box-Behnken	unblocked		15	27	46	54	62		130	170
	blocked			27	46	54	62		130	170

3. تحديد درجة الاستبدال (Degree of substitution - DS) : تم حساب درجة الاستبدال لنواتج التفاعل وفق طريقة (ASTM 2005) و التي نلخصها كمايلي :

- زن من (1-1.5 g) من (CMC) جاف ضعه في دورق و ضف له (100 ml) ماء مقطر و (25 ml, 0.3N) من (NaOH)، ثم سخنه الى الغليان لمدة (15-20 min.).
- ضف له قطرات من فينول فتالين و عايره بمحلول حمض كلور الماء (0.3N) الى غاية اختفاء اللون البنفسجي.

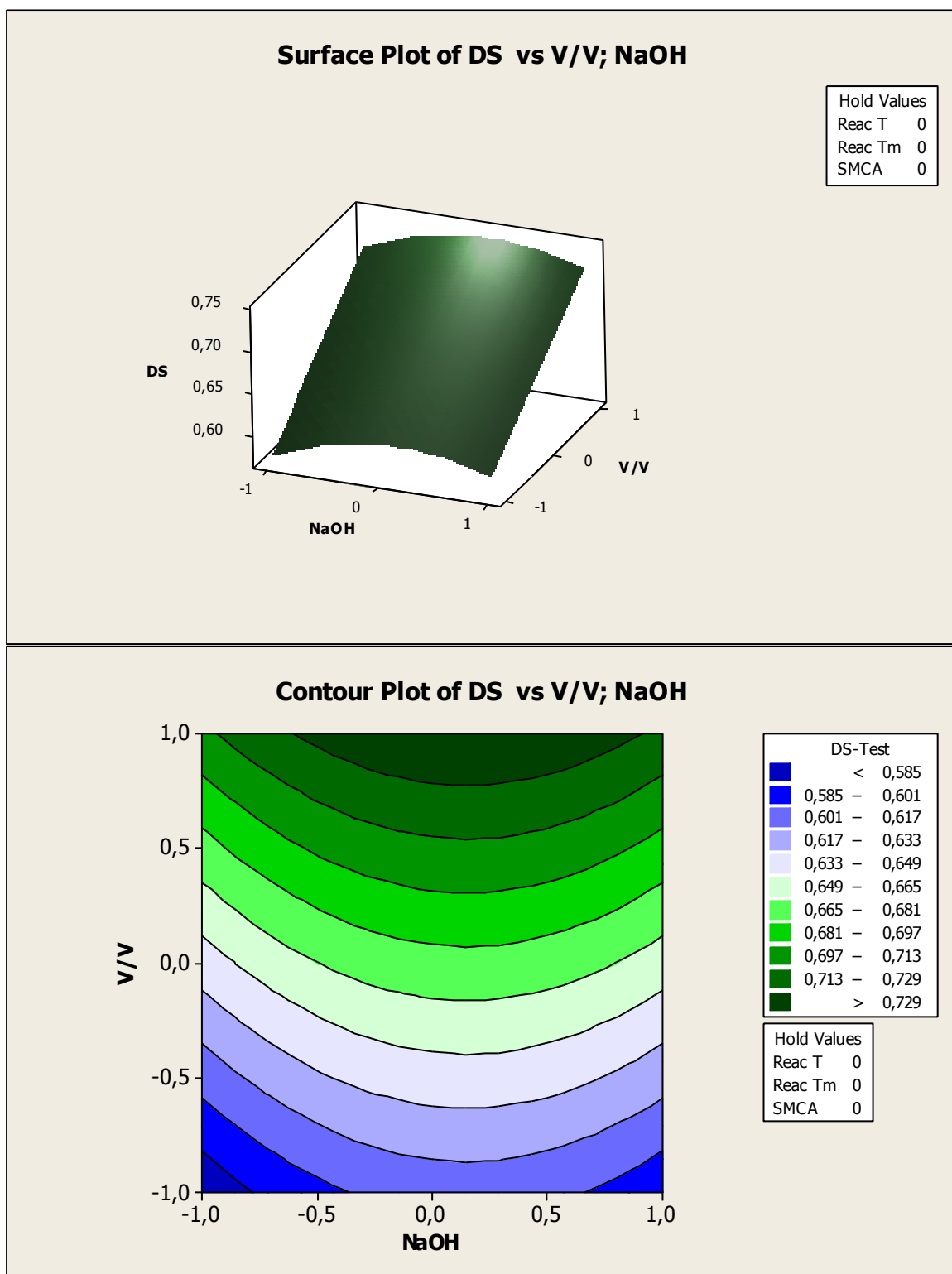
$$Degree\ of\ Substitution = \frac{(0.162)*A}{1-(0.058*A)} \quad A = \frac{BC-DE}{F}$$

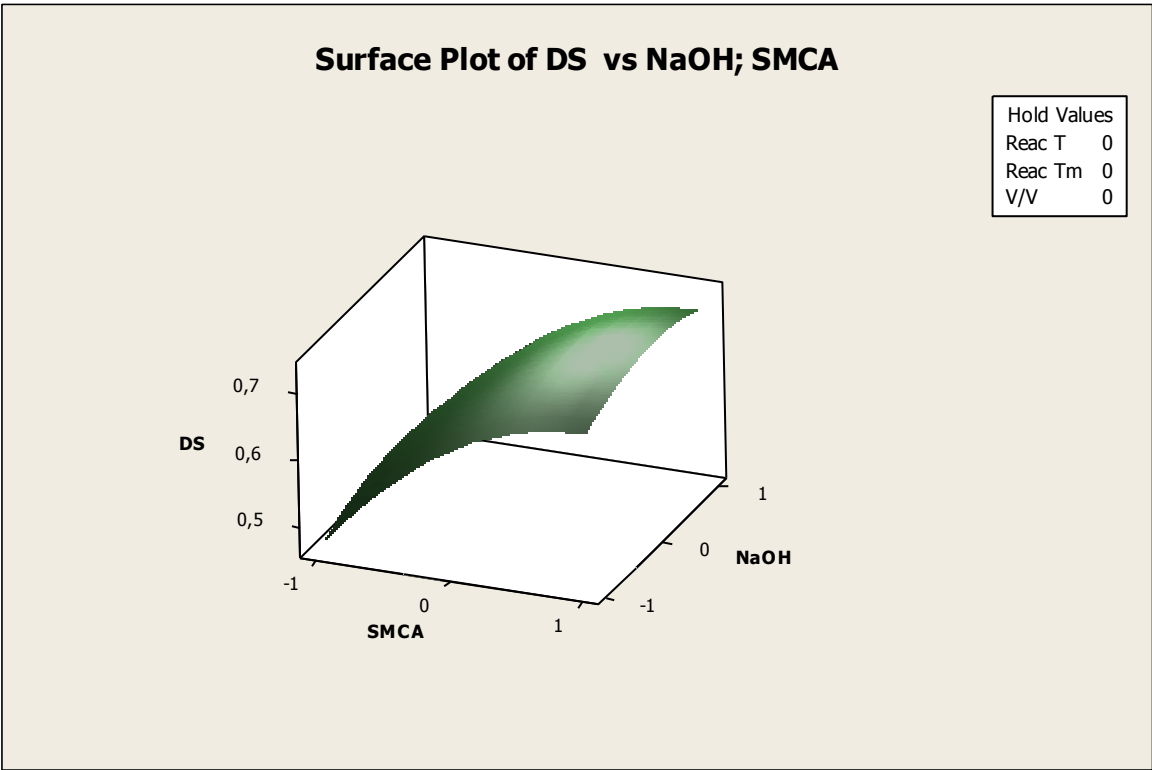
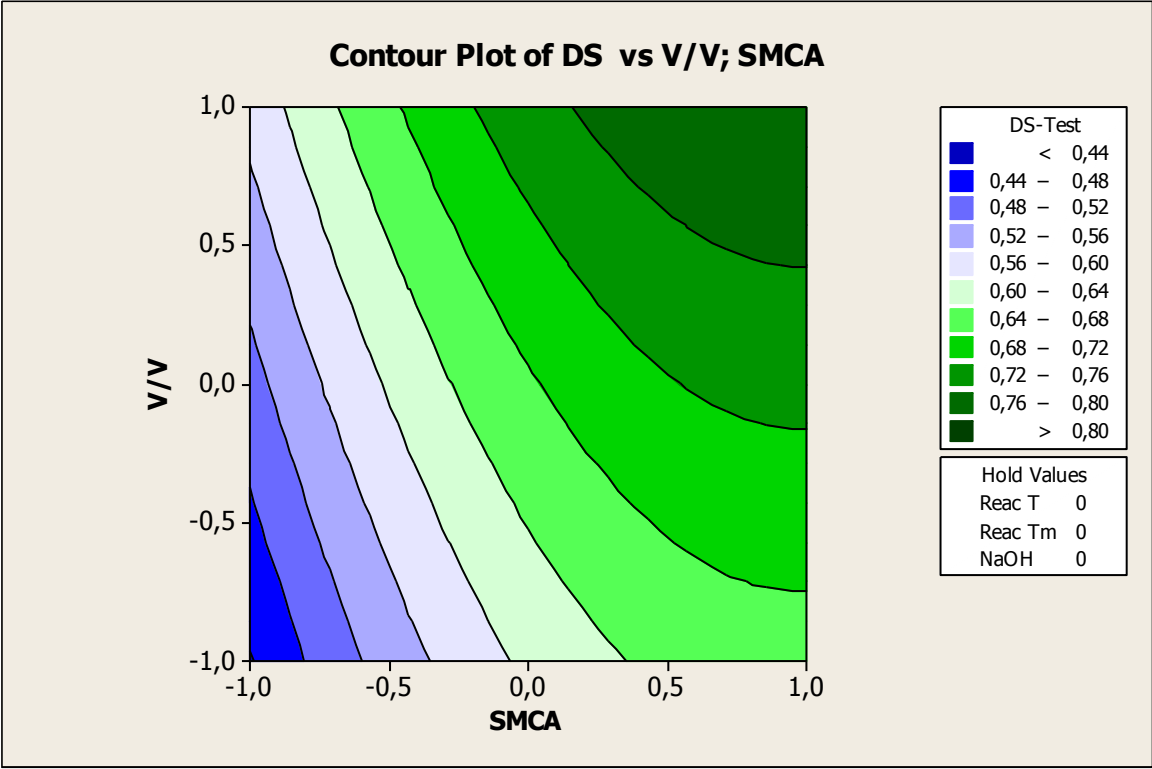
- A = milli-equivalents of consumed acid per gram of specimen.
- B = Millimeters of added Sodium Hydroxide
- C = Normality of NaOH
- D = Millimeters of consumed Chloric acid
- E = Normality of HCl
- F = Specimen grams used
- 162 = Molecular weight of the anhydrous glucose unit
- 58 = Net increment in the anhydrous glucose unit for every substituted carboxymethyl group.

الجدول (V-2) : التجارب المهندسة وفق (RSM) لتحضير (CMC)

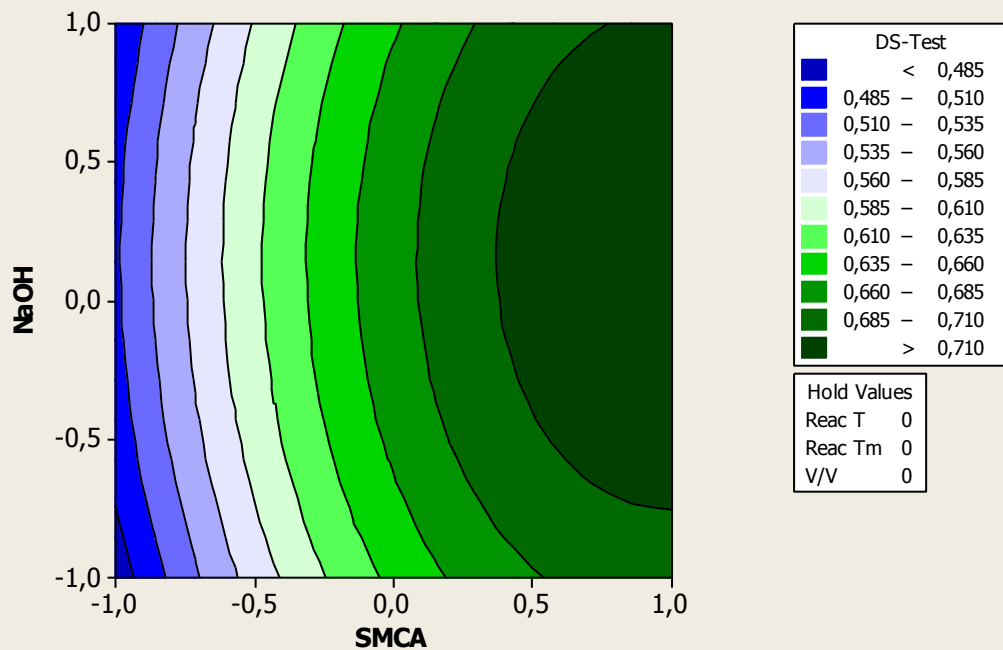
DS of CMC	ISP /ethanol (v/v)	NaOH (w/v) %	SMCA (w/v)%	React Time (min)	React T (C°)
0,72	0	1	1	0	0
0,74	0	0	0	1	1
0,60	0	0	1	0	-1
0,69	0	-1	1	0	0
0,82	1	0	0	0	1
0,68	0	0	1	-1	0
0,80	1	0	1	0	0
0,65	1	0	0	0	-1
0,47	0	-1	-1	0	0
0,62	0	-1	0	1	0
0,71	1	-1	0	0	0
0,48	0	0	-1	1	0
0,70	-1	0	0	0	1
0,67	0	0	0	0	0
0,56	-1	0	0	-1	0
0,68	0	0	0	0	0
0,44	-1	0	-1	0	0
0,49	0	1	-1	0	0
0,59	-1	1	0	0	0
0,54	0	0	0	-1	-1
0,73	1	1	0	0	0
0,71	0	0	1	1	0
0,52	-1	0	0	0	-1
0,73	0	-1	0	0	1
0,55	0	0	-1	0	1
0,68	0	0	0	0	0
0,57	0	0	0	1	-1
0,57	-1	-1	0	0	0
0,72	0	0	0	-1	1
0,57	1	0	-1	0	0
0,68	0	0	0	0	0
0,66	-1	0	1	0	0
0,63	0	1	0	1	0
0,87	0	0	1	0	1
0,74	0	1	0	0	1
0,47	0	0	-1	0	-1
0,46	0	0	-1	-1	0
0,59	-1	0	0	1	0
0,72	1	0	0	1	0
0,60	0	1	0	-1	0
0,68	0	0	0	0	0
0,55	0	-1	0	0	-1
0,59	0	-1	0	-1	0
0,68	0	0	0	0	0
0,70	1	0	0	-1	0
0,57	0	1	0	0	-1

4. دراسة و تحليل النتائج:

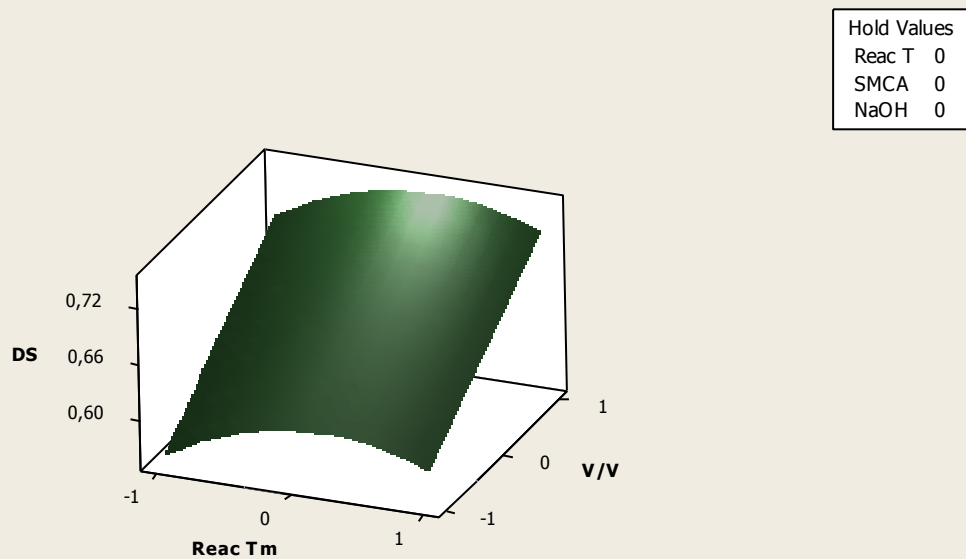


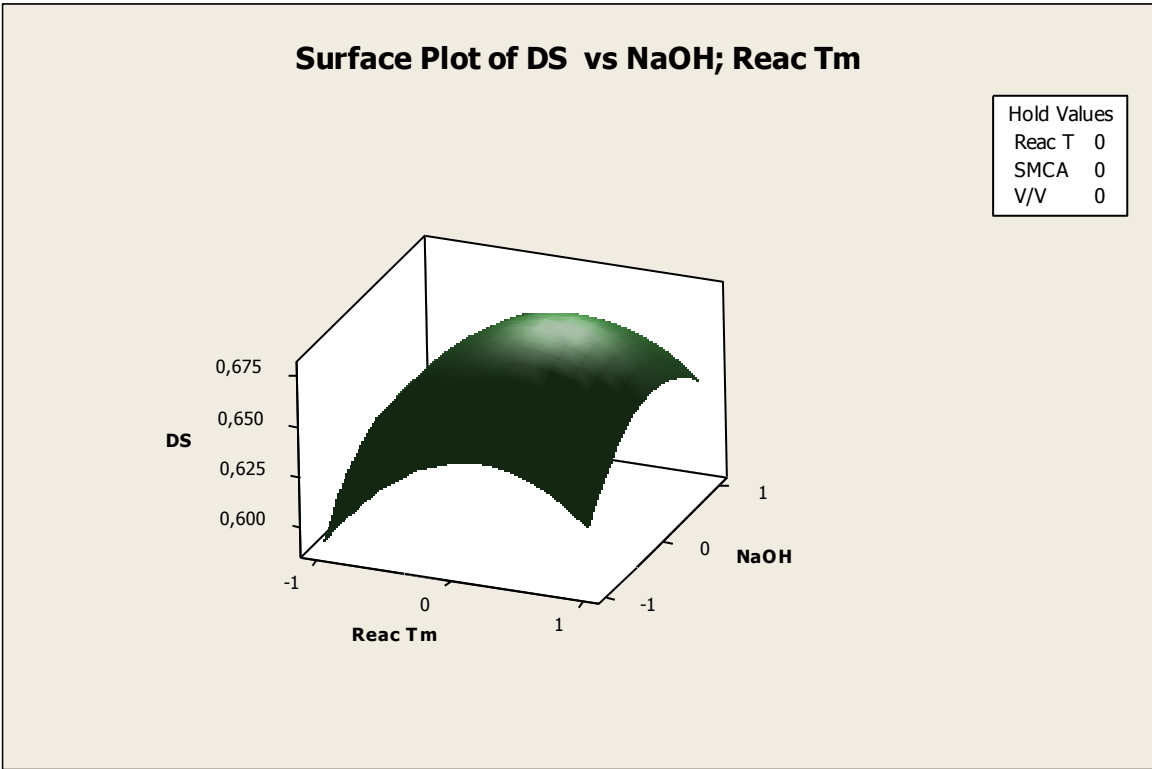
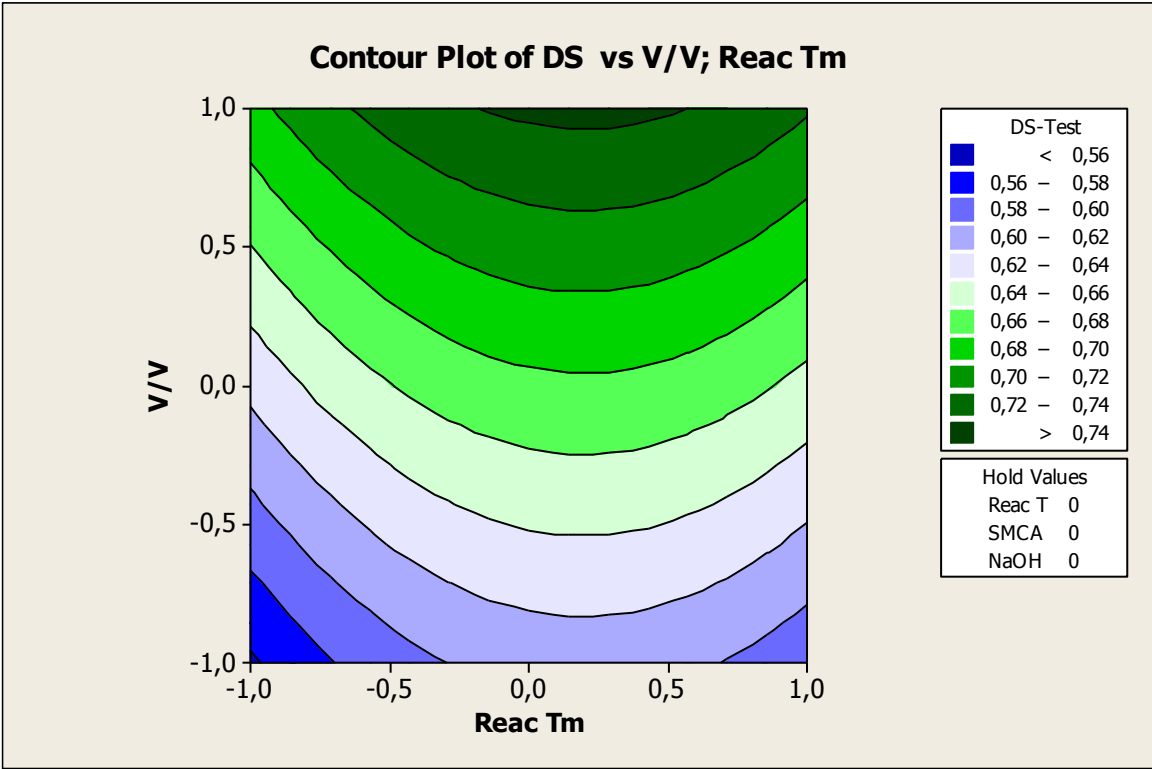


Contour Plot of DS vs NaOH; SMCA

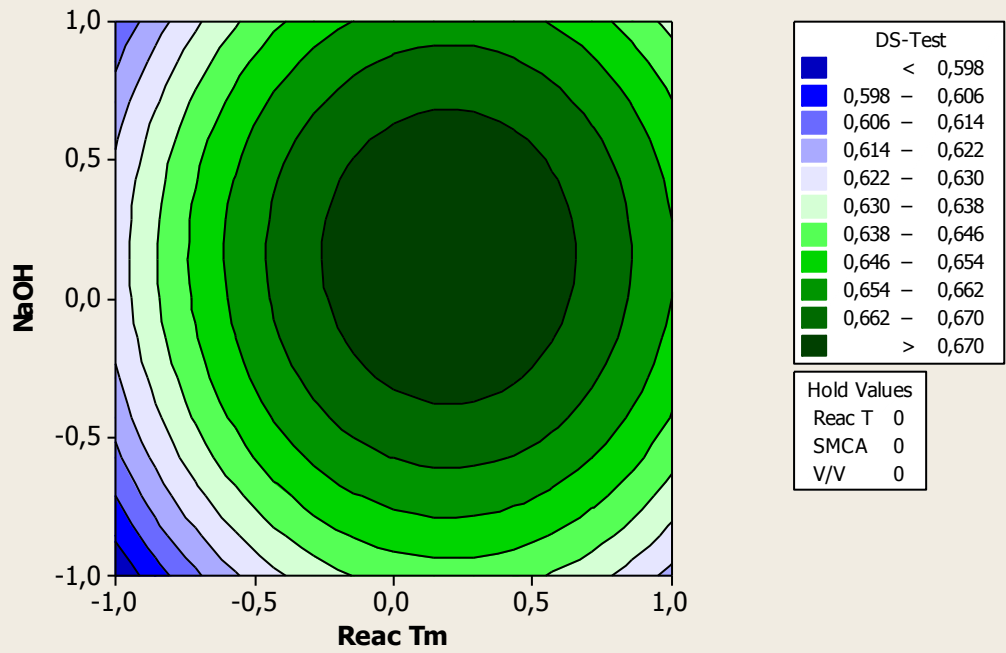


Surface Plot of DS vs V/V; Reac Tm

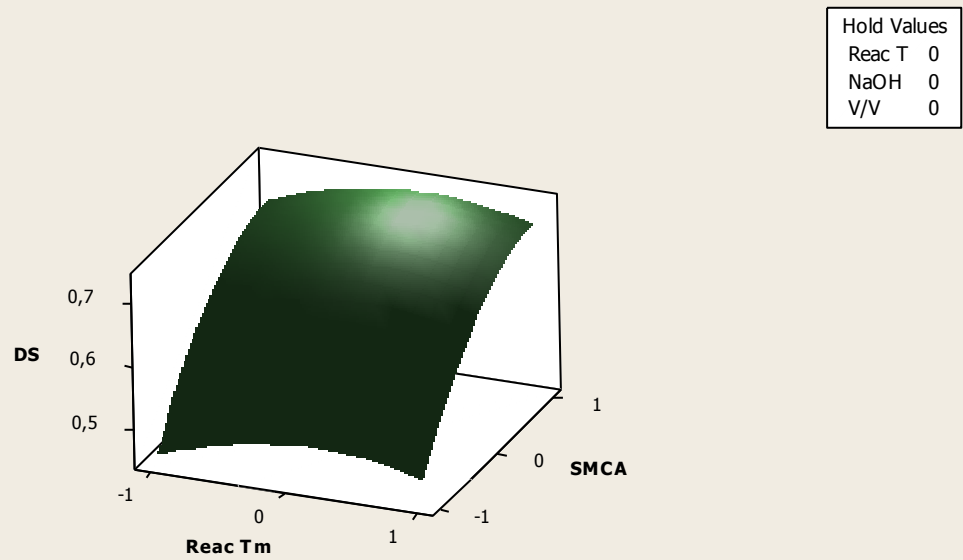


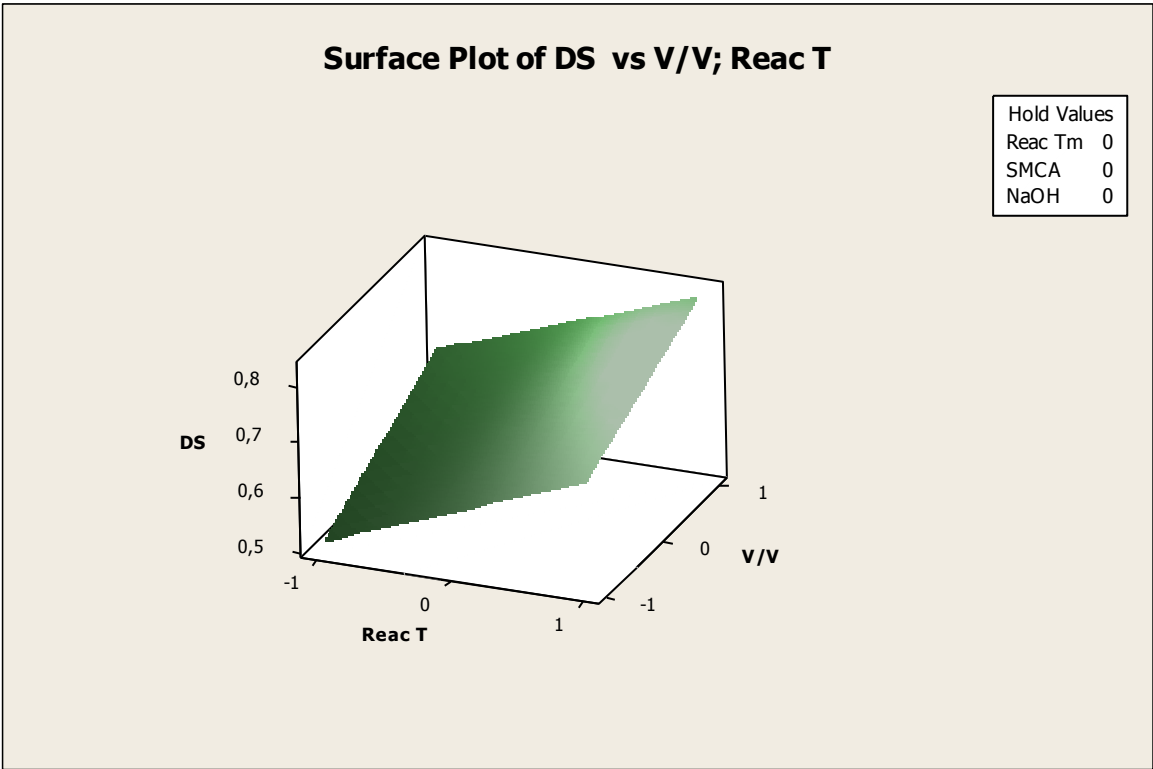
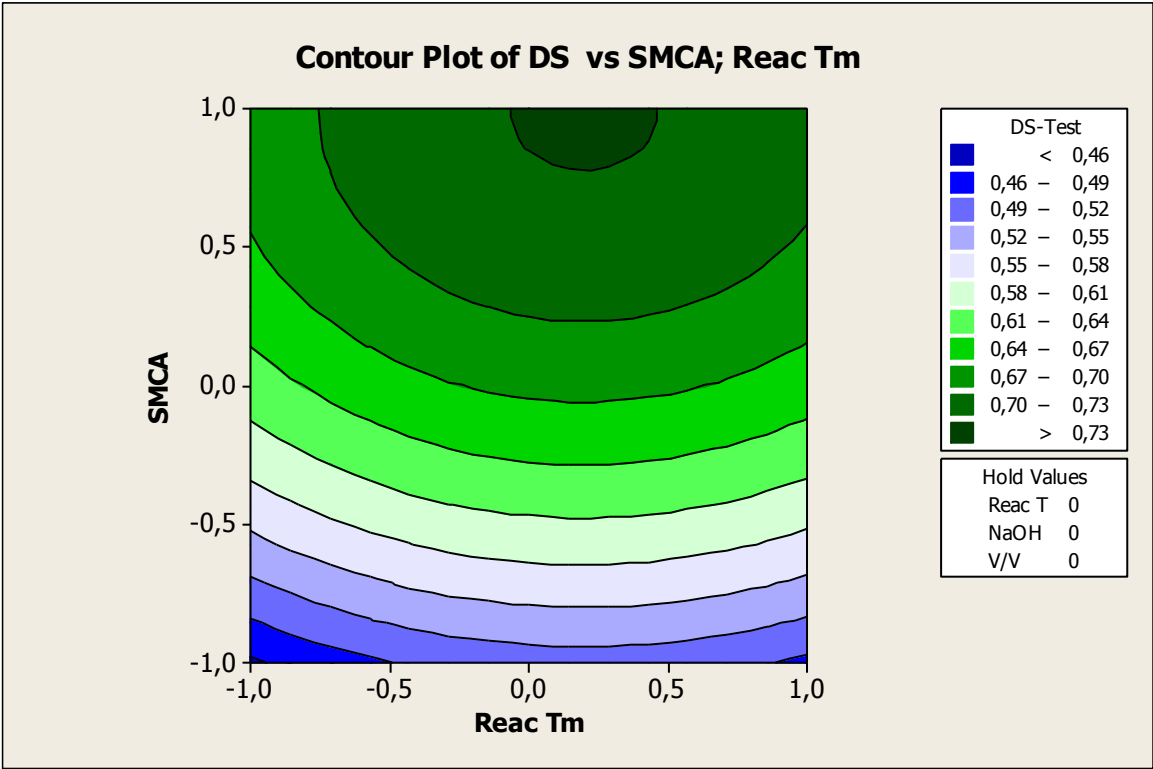


Contour Plot of DS vs NaOH; React Tm

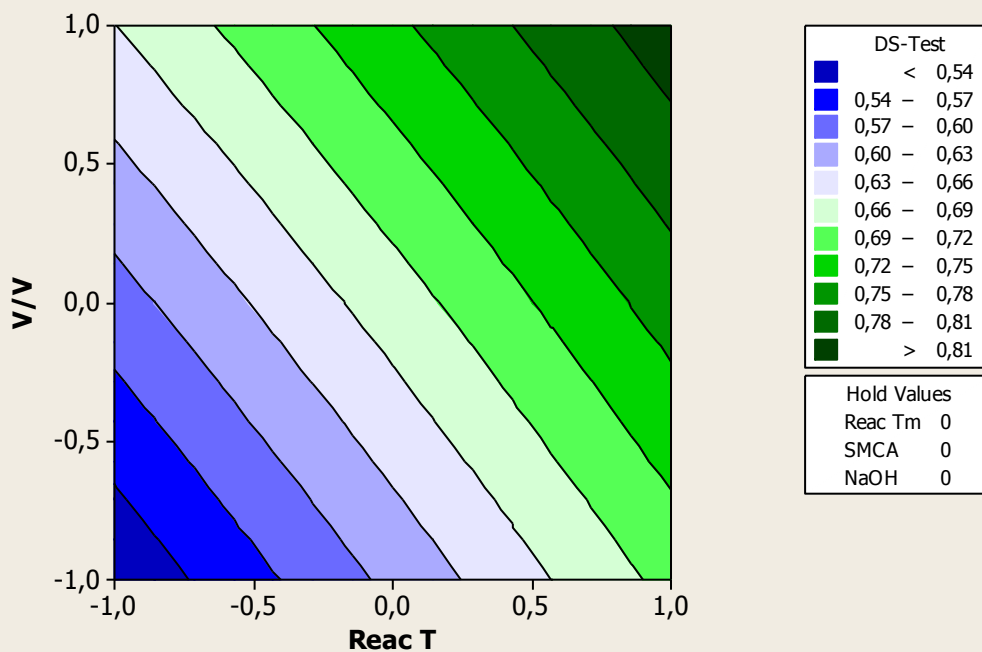


Surface Plot of DS vs SMCA; React Tm

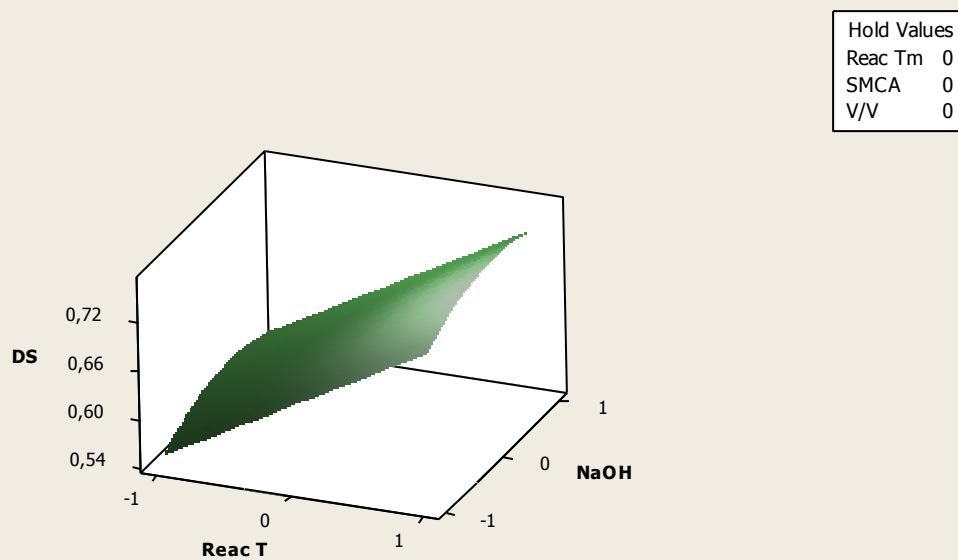




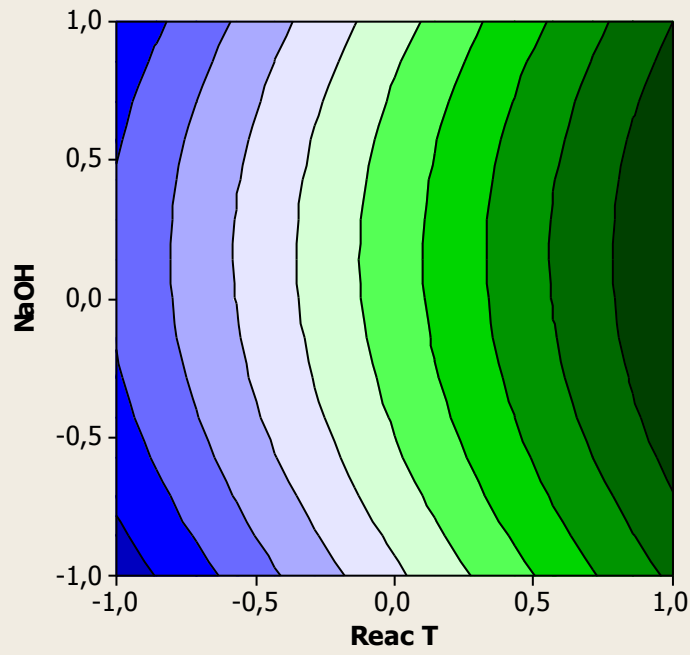
Contour Plot of DS vs V/V; Reac T



Surface Plot of DS vs NaOH; Reac T



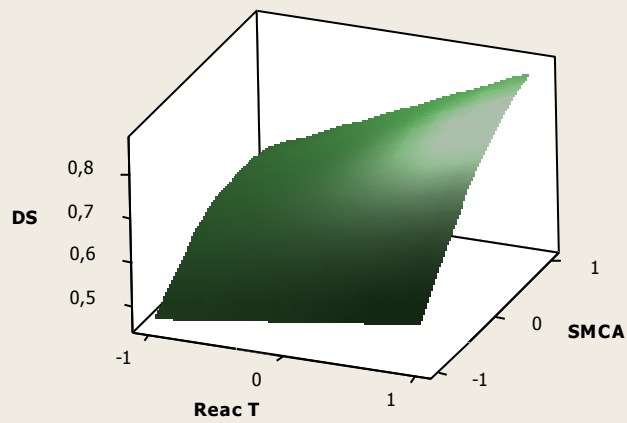
Contour Plot of DS vs NaOH; React T



DS-Test	
< 0,565	
0,565 – 0,585	
0,585 – 0,605	
0,605 – 0,625	
0,625 – 0,645	
0,645 – 0,665	
0,665 – 0,685	
0,685 – 0,705	
0,705 – 0,725	
0,725 – 0,745	
> 0,745	

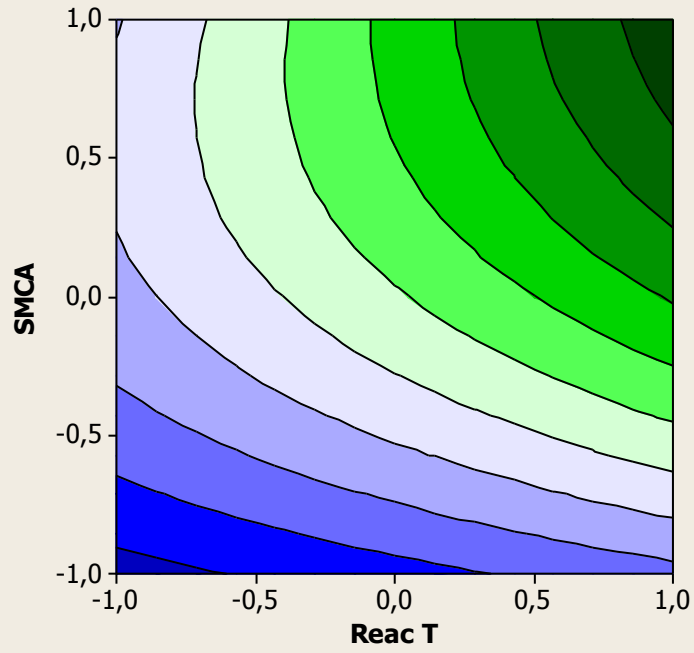
Hold Values	
React Tm	0
SMCA	0
V/V	0

Surface Plot of DS vs SMCA; React T



Hold Values	
React Tm	0
NaOH	0
V/V	0

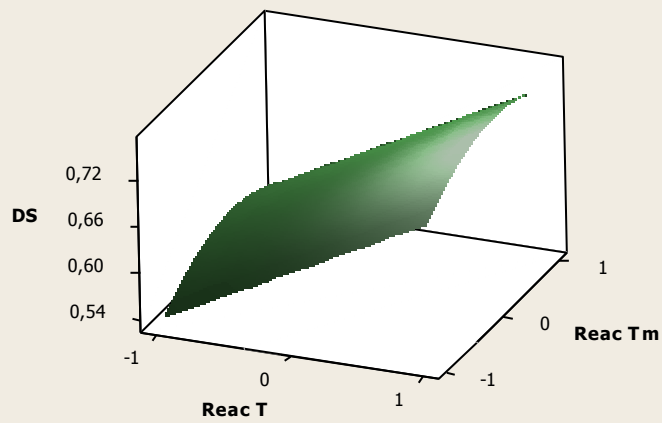
Contour Plot of DS vs SMCA; React T



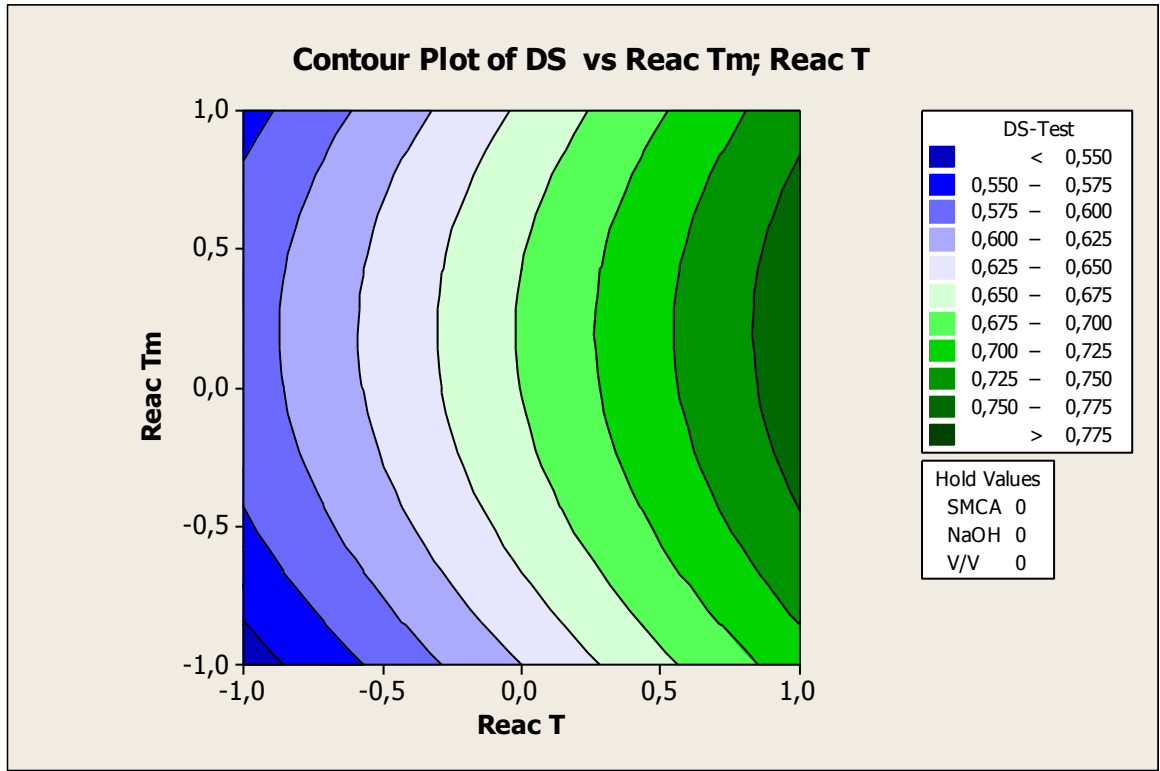
DS-Test	
< 0,48	Blue
0,48 - 0,52	Dark Blue
0,52 - 0,56	Medium Blue
0,56 - 0,60	Light Blue
0,60 - 0,64	Very Light Blue
0,64 - 0,68	Light Green
0,68 - 0,72	Medium Green
0,72 - 0,76	Dark Green
0,76 - 0,80	Very Dark Green
0,80 - 0,84	Dark Green
> 0,84	Black

Hold Values	
React Tm	0
NaOH	0
V/V	0

Surface Plot of DS vs React Tm; React T



Hold Values	
SMCA	0
NaOH	0
V/V	0



5. تحديد الشروط المثلى لتحضير كربوكسي مثيل سيليلوز : بعد نمذجة درجة الاستبدال بدلالة العوامل المؤثرة في التفاعل فكان مايلي :

Response Surface Regression: DS versus X1; X2; X3; X4; X5

Estimated Regression Coefficients for DS

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	0,675476	0,000641	1053,003	0,000
Reac T	0,088062	0,000600	146,760	0,000
Reac Tm	0,014250	0,000600	23,748	0,000
SMCA	0,112812	0,000600	188,006	0,000
NaOH	0,008063	0,000600	13,436	0,000
V/V	0,068187	0,000600	113,637	0,000
Reac Tm*Reac Tm	-0,035929	0,000764	-47,057	0,000
SMCA*SMCA	-0,057179	0,000764	-74,889	0,000
NaOH*NaOH	-0,026512	0,000764	-34,724	0,000
Reac T*SMCA	0,046000	0,001200	38,330	0,000
Reac T*V/V	-0,004000	0,001200	-3,333	0,002

S = 0,00240018 PRESS = 0,000483392

R-Sq = 99,96% R-Sq(pred) = 99,89% R-Sq(adj) = 99,94%

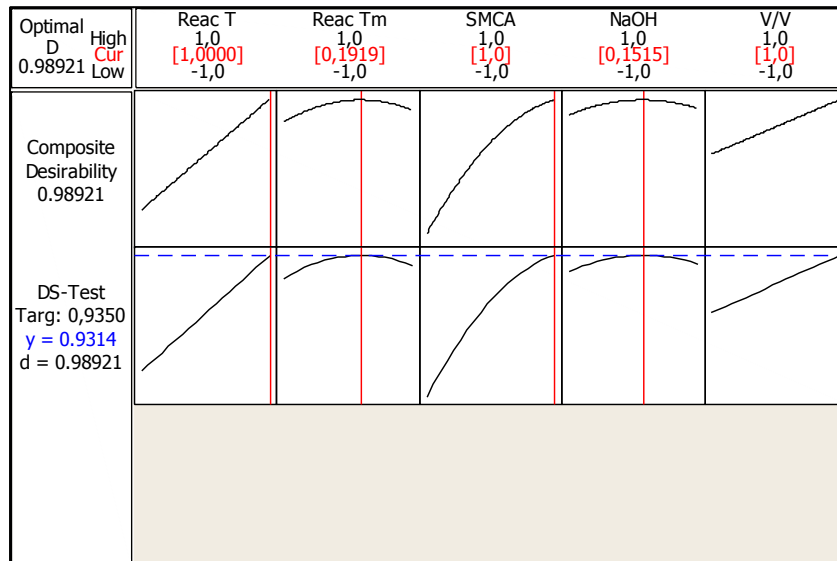
و هكذا نكون توصلنا على نموذج رياضي (معادلة) توضح تأثير كل عامل من عوامل التفاعل على درجة استبدال الناتج (كربوكسي مثيل السيليلوز) و التي هي :

$$DS = 0,675476 + 0,088062*x_1 + 0,014250*x_2 + 0,112812*x_3 + 0,008063*x_4 + 0,068187*x_5 - 0,035929*(x_2)^2 - 0,057179*(x_3)^2 - 0,026512*(x_4)^2 + 0,046000*(x_1*x_3) - 0,004000*(x_1*x_5)$$

Analysis of Variance for DS

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	10	0,455678	0,455678	0,045568	7909,85	0,000
Linear	5	0,406388	0,406388	0,081278	14108,54	0,000
Square	3	0,040761	0,040761	0,013587	2358,51	0,000
Interaction	2	0,008528	0,008528	0,004264	740,16	0,000
Residual Error	35	0,000202	0,000202	0,000006		
Lack-of-Fit	30	0,000198	0,000198	0,000007	9,91	0,009
Pure Error	5	0,000003	0,000003	0,000001		
Total	45	0,455879				

و اخيرا و باستعمال برنامج (Minitab-15) توصلنا الى الشروط المثلى للتفاعل للحصول على اعلى درجة استبدال فكانت:

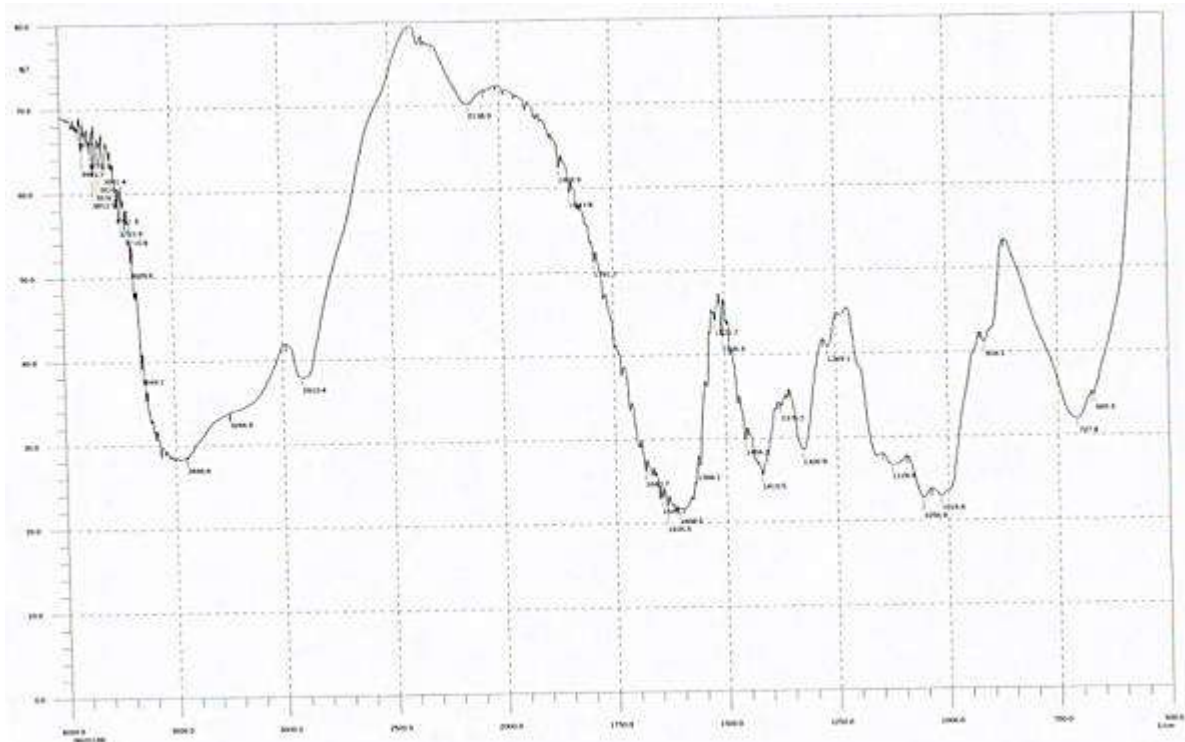


الجدول (V-3) : الشروط المثلى لتفاعل تحضر (CMC)

Reaction Temperature (°C)	70
Reaction Time (min.)	167.27
SMCA Concentration (w/v %)	14
NaOH Concentration (w/v %)	32.28
Isopropanol : Ethanol (v/v)	63.64/36.36 %
DS	0.9314

تم تحضير مادة الكربوكسي مثل السليلوز وفق الشروط المتحصل عليها و اجراء تشخيص طيفي لها باستعمال الاشعة تحت الحمراء الشكل (V-3) و مقارنته بطيف معلوم لها فكان تطابق بينهم مما يؤكد طبيعة ناتج تفاعلنا.

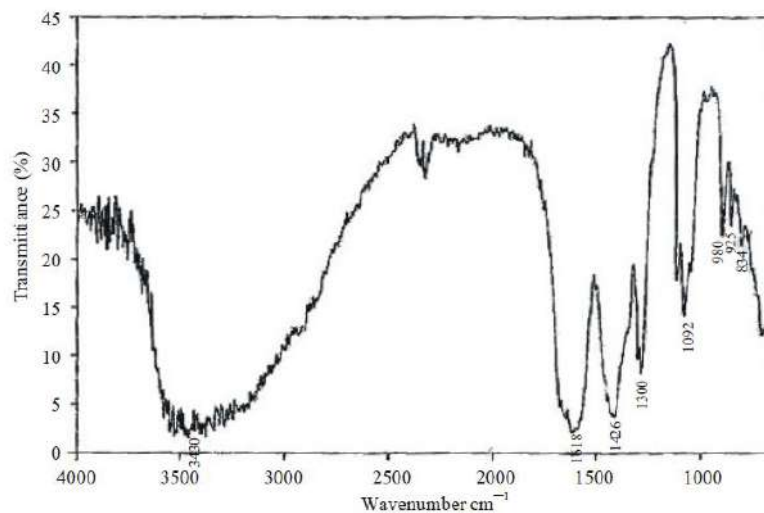
الشكل (V-3): طيف الاشعة تحت الحمراء لكربوكسي مثل السليلوز المحضر:



يبين طيف (FT-IR) للناتج بوضوح انه كربوكسي مثل السليلوز (CMC) بمقارنته بطيف نفس المادة مقدم في المرجع [54] و أيضا بطيف اخر لنفس المادة موجود بالملحق.

الشكل (V-4): طيف الاشعة تحت الحمراء لكربوكسي مثل السليلوز المقدم في [54]:

World Appl. Sci. J., 6 (4): 564-569, 2009



الخلاصة : تبين من هاته الدراسة انه يمكن الانتفاع من مخلفات النخيل بتحويلها الى مادة كربوكسي مثيل السيليلوز ذات الاستخدام الواسع و لكوننا في منطقة بترولية ، اين تستخدمها الشركات في سوائل التتقيب و بناءا على التجارب السالفة فانه يمكن تحضيرها وفق متطلبات الشركات (DS 0.6-0.8).

تمكن هندسة التجارب من تحديد الشروط المثلى و كذا معرفة تأثير كل عامل من عوامل التفاعل في خصائص المنتج بالإضافة لكونها تختصر عدد التجارب مما يساعد في ربح الوقت و تقليل التكلفة ، و بالنظر الى قيمة (R^2) و التي تناهز 99.96 نستنتج ان النموذج الذي تم التوصل اليه يعطي بشكل دقيق تأثير كميات المتفاعلات و شروط التفاعل على درجة استبدال المنتج و التي بدورها تحدد درجة لزوجته في المحاليل المائية.

الفصل السادس

تثبيط تآكل الحديد في الوسط الحامضي بالهميسيليلوز

سنقوم في هذا الفصل بدراسة تثبيط تفاعل تآكل الحديد في الوسط الحامضي باستخدام الهميسليلوز المستخلص من مخلفات النخيل (كما في الفصل السابق) و تقدير فعاليته و ذلك باستعمال الطرق الكهروكيميائية : الاستقطابية الفولتوديناميكية (polarization Potentiodynamic) و تمثيلها في منحنيات (Tafel) و مطيافية الممانعة الكهروكيميائية (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

X. **مقدمة حول التآكل :**

من المشاهدات اليومية في الحياة يتجلى لنا ان هناك معادن عضية على التآكل ، تسمى المعادن النبيلة، و لسوء الحظ فأثمانها الباهظة تحد من استعمالاتها في مختلف مجالات الحياة بكميات هائلة، بينما المعادن الزهيدة الثمن نسبيا و التي نجدها حاضرة في جل الانشاءات الصناعية هي مواد قابلة للتآكل، مما يقتضي صيانتها و حمايتها و إلا عبثت بها البيئة المحيطة محولة اياها الى مواد اخرى لا تتسم بالخصائص الميكانيكية التي دفعت الى استعمالها، فالحديد مثلا متانته و صلابته جعلته يغزو جل مناحي الحياة ، فنجده في الجسور و في الانشاءات الصناعية و البواخر و ما شاكل لكن تلك الخصائص تتلاشى مع مرور الزمن بفعل البيئة المحيطة التي تتخر بنيتها باستمرار محولة اياه الى صدأ لا يتسم بما كان للحديد من خصائص إن لم تتخذ التدابير الملائمة لحمايته، من هنا كانت انطلاقة الانسان سعيا في ايجاد سبل يحمي بها ما صنع من انشاءات و هياكل و منتجات معدنية فكان ذلك سببا في دراسة هاته الظاهرة التي ان غفل عنها الانسان تكلفه اثمان باهظة جدا، خاصة بعد تطور كل من نمطي الحياة المدني و التقني، فبواسطة الاستخدام المتزايد للفولاذ بأنواعه في الاوساط الرطبة المثيرة للتآكل، كالمنشآت البترولية ، طرحت مشاكل عويصة تعود في مجملها الى طبيعة هاته المواد و يمكن التنويه الى ان مشكلة تآكل الحديد و الفولاذ لم تطرح الا منذ ان عرف هذا المعدن انتاجا غزيرا و تحديدا منذ اكتشاف طريقة Bessemer سنة (1855) [43] .

لقد قدرت تكلفة التآكل من طرف R. M. Latanision [44] بـ 4 % تقريبا من الانتاج الوطني الخام، أما حسب P. A. Ongley [45] فإن £ 400,000,000 تنفق سنويا في بريطانيا لحماية الحديد و الفولاذ من الصدأ، و أن التكلفة الاجمالية العالمية تقدر بـ : £ 5000.000.000 ، هذا الذي أدى الى البحث عن سبل الوقاية من هاته الظاهرة او الحد منها، فكان ذلك على صعيدين هما :

XI. **الحماية من التآكل :**

1. **بالتأثير على المعدن نفسه :** لما كان من الصعب تغطية المعدن المستعمل بطبقة واقية من المعادن النبيلة لأسباب اقتصادية بحثة ، فإن البحث المستمر الذي ما عرف الكل أدى إلى اكتشاف تركيبات مختلفة ، تتفاوت فيها نسب العناصر الكيميائية ، بإمكانها مقاومة التآكل بدرجة معتبرة ، بالإضافة لاستخدام الطرق الكهروكيميائية التقليدية للحد من الظاهرة المذكورة ، كالحماية الكاثودية و الانودية.

2. **بالتأثير على الوسط :** و هذا يكون بالتقليل من الاثر التخريبي للوسط اتجاه المعدن المستعمل ، و ذلك بإضافة كميات قليلة من مواد معينة إليه ، و التي بإمكانها إيقاف او عرقلة تفاعلات التآكل ، تلك التي ندعوها المثبطات (Inhibitors).

XII. أنواع التآكل:

إن تعدد العوامل المحفزة للتآكل و تشعبها عمل على تنوع هذا الاخير ، و كنتيجة لذلك و بغية إجراء وقاية فعالة ضد هاته الظاهرة ، فإنه تم تصنيف عدة انماط نذكر منها :

1. التآكل المنتظم (المعمم) :

هو أكثر الانماط وجودا ، يميز عموما بتفاعل كهروكيميائي يحدث بصورة منتظمة على كامل سطح المعدن ، حيث تتكون مناطق كاثودية و اخرى أنودية ، تتغير بصورة تجعل التآكل ينتشر انتشارا متساويا في كل الجهات ، و بهذا يصبح السطح الخارجي أملس يلوح بالللمعان (مثل تأثير الاحماض على معدن الحديد و النحاس).

2. التآكل الغلفاني :

عندما نضع معدنين مختلفين على تماس فيما بينهما او متصلين كهربائيا و يحيط بهما وسط ناقل ، فإنه ينتج اختلاف في الكمون الكهربائي بين هذين المعدنين علاوة على ظهور تيار كهربائي. بصورة عامة يحدث التآكل على المعدن الاقل مقاومة ، بينما يقل على المعدن الاكثر مقاومة، هذا مقارنة بسلوك كل منهما على حدى و في نفس الوسط الموجودان فيه و حينما لا يكونان على تماس فيما بينهما ، يسمى هذا النوع ايضا تآكل بين معدنين ، و فيه يكون الأنود المعدن الاقل مقاومة لفعل الوسط و الكاثود المعدن الثاني.

3. تآكل اختلاف التركيز :

إذا وضع معدن ما متجانس للغاية و نقي جدا في وسط ليست كل مناحيه متماثلة فيما بينها ، فإن هذا اللاتجانس في الوسط يولد مناطق كاثودية و اخرى أنودية على ذلك المعدن ، و التي تشكل بدورها ما يسمى بالبطاريات (piles) ، و كنتيجة لذلك يتآكل المعدن .

4. تآكل تخلخل التهوية (بيلا Evans) :

يمكن أن يحدث اختلال تركيز الاكسجين من نسبة تآكل المعادن بصورة ملحوظة ، حيث يشاهد هذا النوع بكثرة في الحياة الصناعية ، فالسطوح ذات التهوية الضعيفة (سطوح التلامس) تشكل الأنود بالنسبة لمثيلاتها ذات التهوية الجيدة (السطوح المعرضة مباشرة للهواء).

5. تآكل معدن-شاردة معدنية :

يسبب تواجد معدن ما في محلولين مكونين من ملحه بتركيزين مختلفين ، تآكل جزئه الوجود في المحلول الاقل تركيز و بقاء جزئه الثاني (الكاثود) دون تآكل . بصورة اخرى ، إن الكمون الانحلالي او كمون الالكتروود لمعدن معين في محلول ملحه يتناقص في المحاليل الاكثر تركيز و يزداد في المحاليل الممددة.

6. تآكل ما بين الحبيبات :

جل المعادن في حالتها الصلبة تتألف من حبيبات ، فهي ذات بنية حبيبية ، حيث فيما بين هاته الحبيبات و على حوافها يظهر التآكل ، و بالصورة الغالبة يكون ضعيف نسبيا ، لكنه عندما تطور تنفك الحبيبات عن بعضها و بهذا يتهدم المعدن . كل السبائك تبرز عليها هاته الظاهرة لكن بدرجات متفاوتة ، فالفولاذ ذو التركيبة 18 % كروم و 8 % نيكل و المعروف بمقاومته العالية لفعل المحاليل المائية ، يصبح اقل مقاومة و يتعرض للتآكل ما بين الحبيبات عندما يسخن ما بين درجتي حرارة 510° و 760° مئوية ، حيث يهجر الكربون موضعه في التركيبة البلورية و يترسب على شكل كربيد الكروم (Cr_4C او $Cr_{23}C_6$) ، هذا عندما تكون نسبة الكربون تقارب 0.02 % [46] و من جراء ذلك تقل نسبة الكروم بحواف الحبيبات أين يحدث التآكل بسبب فقدان المقاومة التي كان يمدها الكروم.

7. التآكل بالثقب :

هو تآكل يميز بتشكل ثقب او جيوب من على سطح المعدن الى داخله ، و تكون هاته الثقوب ضيقة النطاق و ذات اعماق متفاوتة ، و التي هي عبارة عن المناطق الأنودية ، تحاط عادة بناتج التآكل (كطبقة الكالمين في الفولاذ الكربوني) .

8. تآكل بفعل الاجهاد :

ينجم عن الفعل المزدوج المكون من اجهاد ميكانيكي ستاتيكي بداخل المعدن زيادة على تأثير الوسط ، يتولد الاجهاد الميكانيكي الستاتيكي في الغالب بفعل التلحيم ، و قد يصل احيانا الى القيمة الحدية للمرونة ، و هي ذاك الاجهاد الذي تحت تأثيره يمتط المعدن و لا يمكنه العودة لأبعاده الاصلية عندما يزال ذاك الاجهاد ، يلاحظ مثل هذا التآكل في الغالب بمقربة من نقاط التلحيم .

9. تآكل - حث :

تزداد سرعة تآكل معدن ما بسبب الحركة النسبية بين المائع المحيط و سطح ذاك المعدن ، و كمثال على ذلك جريان الماء المالح (ماء البحر) داخل قناة فولاذية .

10. التآكل البكتيري :

وجود بعض انواع البكتيريا مثل (BSR) بصحبة مركبات كيميائية معينة يثير نوعا من التآكل يسمى التآكل البكتيري.

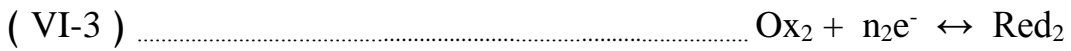
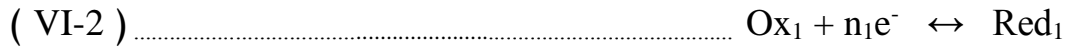
1. الكمون الترموديناميكي (E_{th}) :

بغمس معدن في محلول ملحه (كغمس صفيحة نحاس في محلول كبريتات النحاس مثلا) يحدث تفاعل عكوس بين المعدن M و شوارده M^{+n} ، يؤدي بالمعدن المذكور لاكتساب كمون يسمى " كمون الاتزان " ، و يعطى بقانون Nernst وفق الصيغة :

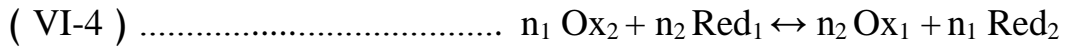
$$(VI-1) \dots\dots\dots E_{th} = E^{\circ}_{OX/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

2. كمون الانحلال (الكمون المختلط E_{Corr}) :

هو الكمون الناشئ على معدن ما بعد غمسه في محلول كيمي (كغمس الكترود من الحديد في ماء البحر) ، و يسمى احيانا الكمون المختلط ، تتعلق قيمته بسرعة التفاعلات الأنودية و الكاثودية . فعند السطح البيني يحدث مثلا :



التوازنين (VI-2) و (VI-3) سيوررتين عنصريتين لا يمكن تناولهما كل على حدى بالتجربة ، و يميزان بكمونين هما E_1 و E_2 ، بينما الجملة ككل تأخذ الكمون E_{Corr} الذي ينجم عن التفاعل الاجمالي :



.XIV الاستقطابية :

يدعى الفرق بين قيمتي الكمون اللتان يأخذهما الكترود معين في حضور و غياب للتيار الكهربائي الذي يجتازه بالاستقطابية (Polarizability ζ) ، و تأخذ الصيغة التالية :

$$(VI-5) \dots\dots\dots \zeta = E - E_{corr}$$

أما إذا كان التفاعل الحادث على الالكترود محدد و وحيد فإنها تدعى حينها بفوق الجهد (η Overpotential) .

$$(VI-6) \dots\dots\dots \eta = E - E_{th}$$

• عندما تكون الاستقطابية غير معدومة فذلك يعني :

$$(1) \text{ وجود تيار أنودي } (\zeta < 0) .$$

(2) وجود تيار كاثودي ($\zeta > 0$).

XV. منحنيات الاستقطابية :

إن التفاعلات الكهروكيميائية تميز بكونها تفاعلات يحدث فيها تبادل إلكتروني كسبا او منحا ، و هذا الذي ينشأ عنه تيار كهربائي ، فحسب قانون فاراداي الذي يربط بين كمية الكهرباء المارة و كمية المادة المترسبة او المنحلة ، تكون سرعة التفاعل وفق الصيغة التالية :

$$V = \frac{I}{nFA} \dots\dots\dots (VI-7)$$

لكن المقدار ($\frac{I}{A}$) يمثل كثافة التيار و التي يرمز لها بالرمز (i)، فبهذا نحصل على الصيغة الجديدة لسرعة التفاعل :

$$V = \frac{i}{nF} \dots\dots\dots (VI-8)$$

و لكون التيار المار عبر الالكترود مرتبط بمقدار آخر ألا و هو كمون الالكترود ، و منه و كنتيجة لذلك يمكننا تتبع سرعة تفاعل كهروكيميائي يحدث على الكترود معين من خلال دراسة تغير كثافة التيار المار في ذاك الالكترود بدلالة تغير كمونه ، و يمثل ذلك بواسطة منحنيات هي :

$$E = f(i) \quad \checkmark$$

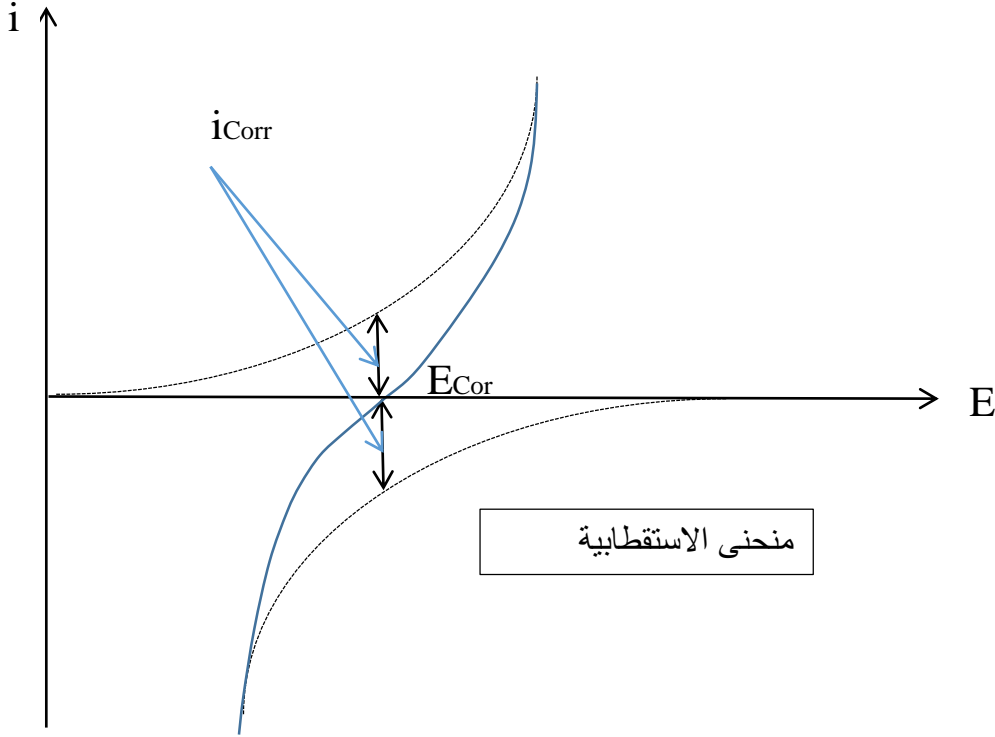
$$i = f(E) \quad \checkmark$$

و التي تدعى بمنحنيات الاستقطابية ، و هي صنفان احدهما يمثل بواسطة العلاقة الحاصلة بين كثافة التيار الأنودية (ia) و الكمون فيسمى منحنى الاستقطابية الأنودي ، و الآخر و الذي يمثل العلاقة الموجودة بين كثافة التيار الكاثودية (ic) و الكمون يدعى منحنى الاستقطابية الكاثودي ، أما منحنى الاستقطابية الاجمالي فينتج عن الجمع الجبري لهذين المنحنيين. إن نقطة تقاطع هذا الاخير مع محور الكمونات تمثل النقطة التي من اجلها يتساوى كل من التيار الأنودي و التيار الكاثودي كما يساويان (i_{Corr}) و الكمون المواق لها يدعى كمون التآكل او الانحلال.

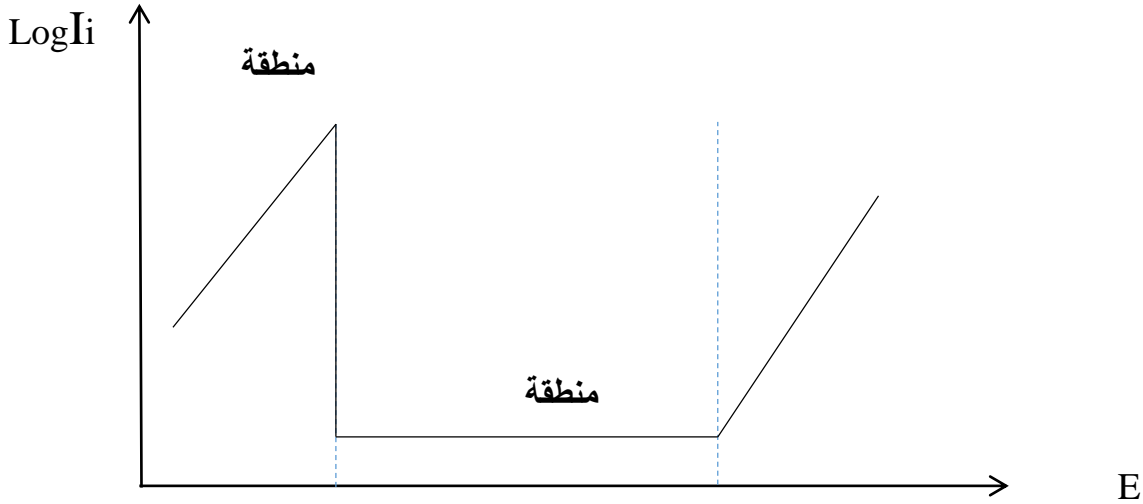
تقدم منحنيات الاستقطابية بعدة تمثيلات تتعلق اساسا بالمعدن و الوسط ، و لذلك فإننا نلاحظ حسب الحالة :

- الشكل (VI-1) الذي يميز بزيادة دائمة للتيار بزيادة الكمون (حالة التآكل المنتظم)
- الشكل (VI-2) حيث فيه تظهر عدة مناطق و يبين بجلاء حالة الوقائية (The passivation).

الشكل (VI-1) : منحني الاستقطابية الاجمالي في غياب الوقائية



الشكل (VI-2) : منحني الاستقطابية الاجمالي في وجود الوقائية



.XVI الشرط الاساسي لحدوث التآكل :

لكي يحدث تآكل معدن في وسط ما ، فإنه يستوجب وجود نقطة مشتركة بين المنحني الكاثودي و المنحني الأنودي ، و بصورة أخرى لكي يتآكل المعدن (في غياب تيار خارجي) يستلزم وجود مؤكسد بالمحلول يكون من اجله كمون الاتزان لتفاعل ارجاعه الكاثودي (EC) اكبر من كمون الاتزان الأنودي (تفاعل اكسدة المعدن) (Ea) ، اما في الحالة العكسية فإنه لا يحدث التآكل إطلاقاً.

يمكن تتبع حركية تفاعل كهروكيميائي من خلال دراسة تغير كمون الالكترود (او فوق الجهد) بتغير كثافة التيار الكهربائي المار فيه ، و بصورة عامة الحركية الكهروكيميائية تتركب من حركيتين جزئيتين يحدثان معا في الغالب ، هما حركية التنشيط (Exchange Kinetics) و حركية الانتشار (Diffusion Kinetics) ، الاولى ينطبق عليها قانون TAFEL و فيها يكون تغير كثافة التيار الكهربائي خطي بتغير فوق الجهد ، هذا إذا كانت حركية التنشيط كبيرة للغاية مقارنة بحركية الانتشار ، و إلا فانه يكون لكثافة التيار قيمة حدية حينما تصبح حركية الانتشار معتبرة امام حركية التنشيط .

1. حركية التنشيط :

تعبر عن التبادل الالكتروني بين المؤكسد و المرجع في طبقة يتراوح سمكها ما بين (0.2 الى 10 نانومتر) [5] ، تدعى الطبقة المزدوجة الكهربائية (Electrical Double Layer) ، و أثناء هاته الحركية ترتبط كثافة التيار المار في الالكترود بفوق الجهد بالعلاقة التالية :

$$(VI-9) \dots\dots\dots i = i_0 (\text{Exp}[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}] - \text{Exp}[\frac{-\alpha nF\eta}{RT}])$$

$$(VI-10) \dots\dots\dots i_a^* = i_0 \text{Exp}[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}]$$

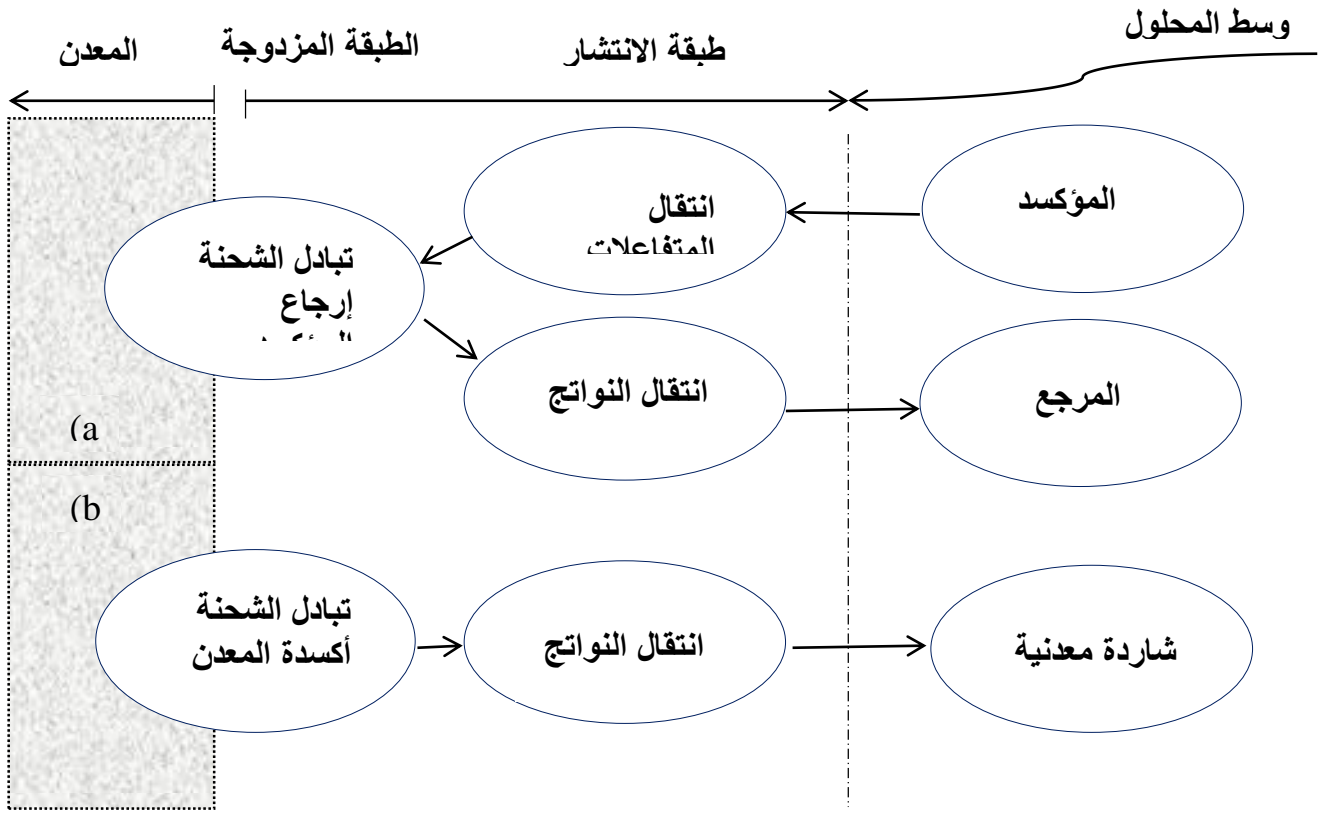
$$(VI-11) \dots\dots\dots i_c^* = i_0 \text{Exp}[\frac{-\alpha nF\eta}{RT}]$$

2. حركية الانتشار :

يحدث خلالها انتقال اصناف المتفاعلات و النواتج من و إلى وسط المحلول عبر طبقة يتراوح سمكها ما بين (1 الى 10 μm) [47] ، كما هو مبين في الشكل (VI-3) ، حيث تؤثر سرعة انتقال كل من المتفاعلات و النواتج على كثافة التيار المار في الالكترود.

الشكل (VI-3) : مخطط حركتي الانتشار و التنشيط لتفاعل التآكل

(a) التفاعل الكاثودي (b) التفاعل الأنودي



3. الحركية المركبة (تنشيط - انتشار) :

في غالب الاحيان نصادف كل من حركية التنشيط و حركية الانتشار معا ، فذلك الذي يؤدي الى تغيير عبارتي التيار الأنودي و التيار الكاثودي (VI-10) و (VI-11) اللتان تم الحصول عليهما بحركية التنشيط فقط ، فمن جديد يكون لدينا :

$$(VI-12) \dots\dots\dots i_a = i_0 (1 - i_a/i_{a\infty}) \text{Exp}\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right]$$

$$(VI-13) \dots\dots\dots i_c = i_0 (1 - i_c/i_{c\infty}) \text{Exp}\left[\frac{-\alpha nF\eta}{RT}\right]$$

$$(VI-14) \dots\dots\dots i = i_a - i_c$$

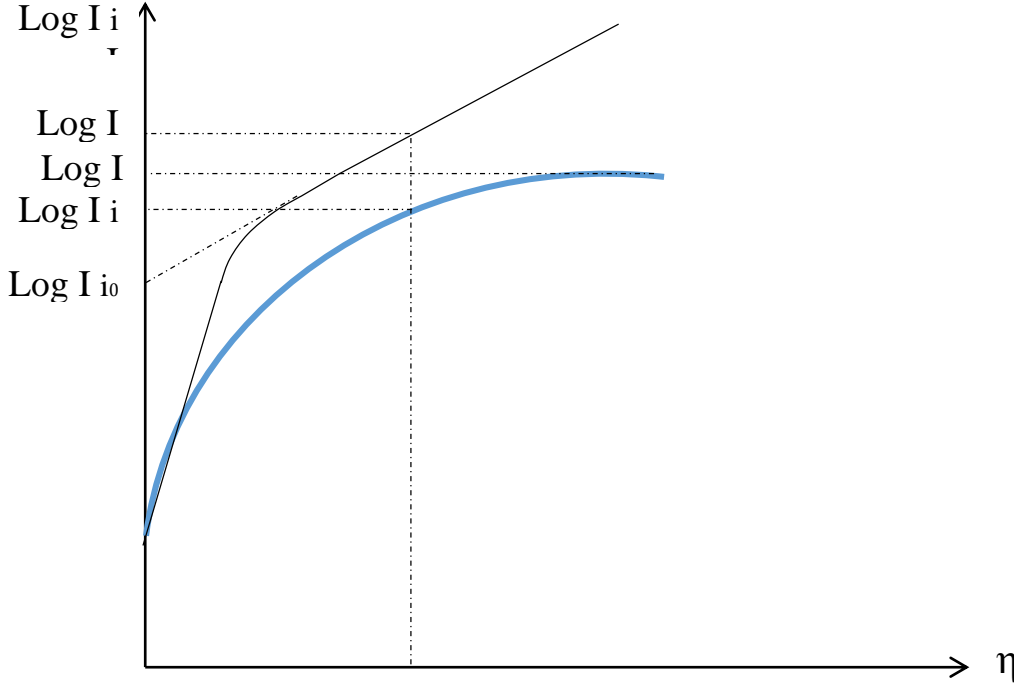
إن القيمتين (i_a) ، (i_c) المتحصل عليهما في هاته الحالة هما اقل من (i_a^*) و (i_c^*) المتحصل عليهما من حركية التنشيط لوحدها من اجل نفس قيمة فوق الجهد للالكترود.

حيث :

$$(VI-15) \dots\dots\dots i_a^* = (i_a \cdot i_{a\infty}) / (i_{a\infty} - i_a)$$

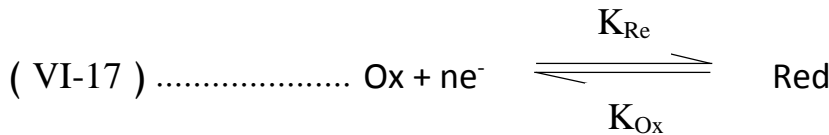
$$(VI-16) \dots\dots\dots i_c^* = (i_c \cdot i_{c\infty}) / (i_{c\infty} - i_c)$$

الشكل (VI-4) : منحني الحركية المركبة و حركية التنشيط لتفاعل التآكل



a. الدراسة النظرية لتفاعل التآكل :

ليكن التفاعل :



تعطى سرعة هذا التفاعل بالنحو التالي :

$$(VI-18) \dots\dots\dots V = \text{K}_{\text{Ox}}(\text{E}) \cdot \text{C}_{\text{Red}} - \text{K}_{\text{Red}}(\text{E}) \cdot \text{C}_{\text{Ox}}$$

من هذا و باستعمال العبارة (VI-7) نصل الى :

$$(VI-19) \dots\dots\dots I = nFA [\text{K}_{\text{Ox}}(\text{E}) \cdot \text{C}_{\text{Red}} - \text{K}_{\text{Red}}(\text{E}) \cdot \text{C}_{\text{Ox}}]$$

عند اعطاء الكترود معين كمون مقداره (E) فان طاقة الالكترونات تتغير بـ (-nFE) ، و كنتيجة لذلك فان طاقة التنشيط (ΔG^*) لتفاعلي الاكسدة و الارجاع تتغير هي الاخرى ، فيزداد الحاجز الموافق لعملية الارجاع بمقدار (nFE α) ، بينما يقل الحاجز الموافق لعملية الاكسدة بـ (nFE β).

و بهذا تصبح عبارتي طاقة التنشيط للتفاعلين الأنودي و الكاثودي كمايلي :

$$(VI-20) \dots\dots\dots \Delta G_a^* = \Delta G_a^0 - \beta nFE$$

$$(VI-21) \dots\dots\dots \Delta G_c^* = \Delta G_c^0 + \alpha nFE$$

و ثابتي التفاعلين :

$$(VI-22) \dots\dots\dots K_{Red} = k_{Red} \cdot \text{Exp}\left[-\frac{\Delta Gc^0 - \alpha nFE}{RT}\right]$$

$$(VI-23) \dots\dots\dots K_{Ox} = k_{Ox} \cdot \text{Exp}\left[-\frac{\Delta Ga^0 + \beta nFE}{RT}\right]$$

بالتعويض في العبارة (VI-19) نجد :

$$(VI-24) \dots I = nFA \left[k_{Ox} \cdot C_{Red} \cdot \text{Exp}\left[-\frac{\Delta Ga^0 + \beta nFE}{RT}\right] - k_{Red} \cdot C_{Ox} \cdot \text{Exp}\left[-\frac{\Delta Gc^0 - \alpha nFE}{RT}\right] \right]$$

بوضع :

$$k_c = k_{Red} \cdot \text{Exp}\left[-\frac{\Delta Gc^0}{RT}\right]$$

$$k_a = k_{Ox} \cdot \text{Exp}\left[-\frac{\Delta Ga^0}{RT}\right]$$

$$i = I/A$$

نحصل على عبارة كثافة التيار التالية :

$$(VI-25) \dots\dots\dots i = nF \left[k_a \cdot C_{Red} \cdot \text{Exp}\left[-\frac{\beta nFE}{RT}\right] - k_c \cdot C_{Ox} \cdot \text{Exp}\left[-\frac{\alpha nFE}{RT}\right] \right]$$

عند الاتزان يكون الكمون (E) مساويا للقيمة (E_{th}) ، و منه نجد مقدار جديد يدعى كثافة تيار التبادل :

$$(VI-26) \dots\dots\dots i_0 = nF \cdot k_a \cdot C_{Red}^* \cdot \text{Exp}\left[-\frac{\beta nFE_{th}}{RT}\right] = nF \cdot k_c \cdot C_{Ox}^* \cdot \text{Exp}\left[-\frac{\alpha nFE_{th}}{RT}\right]$$

عندما تكون حركية الانتشار سريعة للغاية ينتج :

$$C_{Red}^* = C_{Red} \text{ و } C_{Ox}^* = C_{Ox}$$

يعرف المقدار فوق الجهد (η) و الذي يساوي :

$$(VI-27) \dots\dots\dots \eta = E - E_{th}$$

بالتعويض في العبارة (VI-25) نجد :

$$(VI-28) \dots\dots\dots i = nF \left[k_a \cdot C_{Red} \cdot \text{Exp}\left[-\frac{\beta nF(E_{th} + \eta)}{RT}\right] - k_c \cdot C_{Ox} \cdot \text{Exp}\left[-\frac{\alpha nF(E_{th} + \eta)}{RT}\right] \right]$$

و التي يمكن اختصارها باستعمال (VI-26) الى :

$$(VI-29) \dots\dots\dots i = i_0 \left[\text{Exp}\left[-\frac{\beta nF\eta}{RT}\right] - \text{Exp}\left[-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right] \right]$$

باستعمال العبارة (VI-1) في العبارة (VI-26) نتحصل على :

$$(VI-30) \dots\dots\dots i_0 = nF \cdot k_a \cdot \text{Exp}\left[-\frac{\beta nFE^0}{RT}\right] \cdot (C_{Red})^{1-\beta} (C_{Ox})^\beta$$

$$(VI-31) \dots\dots\dots i_0 = nF \cdot k_c \cdot \text{Exp}\left[-\frac{\alpha nFE^0}{RT}\right] \cdot (C_{Red})^\alpha (C_{Ox})^{1-\alpha}$$

العبارتين (VI-30) و (VI-31) محقتين من اجل كل قيمة كيفية لكل من C_{Red} و C_{Ox} ، و منه نصل الى :

$$(C_{Red})^\alpha (C_{Ox})^{1-\alpha} = (C_{Red})^{1-\beta} (C_{Ox})^\beta$$

$$(VI-32) \dots\dots\dots 1 - \alpha = \beta \text{ مما يعني ان :}$$

و منه الصيغة (VI-29) تتحول الى :

$$(VI-33) \dots\dots\dots i = i_0 \left[\text{Exp}\left[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] - \text{Exp}\left[-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right] \right]$$

بوضع : $\beta a = \frac{RT}{(1-\alpha)nF}$ و $\beta c = \frac{RT}{\alpha nF}$ و هي معاملات Tafel الأنودية و الكاثودية ، يصبح :

$$(VI-34) \dots\dots\dots i = i_0 \left[\text{Exp}\left[\frac{\eta}{\beta a}\right] - \text{Exp}\left[-\frac{\eta}{\beta c}\right] \right]$$

حينما تأخذ (η) قيم كبيرة موجبة فان العبارة (VI-34) تتحول الى :

$$(VI-35) \dots\dots\dots i_a = i_0 \cdot \text{Exp}\left[\frac{\eta_a}{\beta a}\right]$$

و التي يمكن صياغتها بالشكل التالي :

$$(VI-36) \dots\dots\dots \eta_a = A + B \cdot \log i_a$$

و هي عبارة قانون Tafel الذي يبين التغير الخطي لفوق الجهد بدلالة لوغاريتم كثافة التيار .

❖ عندما يكون المعدن المتآكل في وسط كيميائي يظهر عليه كمون (E_{corr}) بدلا عن (E_{th}) ، و منه

العبارة (VI-35) تكتب من جديد كما يلي :

$$(VI-37) \dots\dots\dots i_a = i_0 \cdot \text{Exp}\left[\frac{E - E_{th}}{\beta a}\right]$$

لما يأخذ (E) القيمة (E_{corr}) فان : $i_a = i_{corr}$ و منه :

$$(VI-38) \dots\dots\dots i_{corr} = i_0 \cdot \text{Exp}\left[\frac{E_{corr} - E_{th}}{\beta a}\right]$$

$$\eta_a = E - E_{th} = E - E_{corr} + E_{corr} - E_{th} \quad \text{حيث :}$$

$$(VI-39) \dots\dots\dots \eta_a = \zeta + E_{corr} - E_{th}$$

و بالتعويض في العبارة (VI-37) و استعمال العبارة (VI-38) نجد :

$$(VI-40) \dots\dots\dots i_a = i_{corr} \cdot \text{Exp}\left[\frac{\zeta}{\beta a}\right]$$

و هاته العبارة تناظر (VI-35) و تعطي قيمة كثافة التيار الأنودي بدلالة الاستقطابية .

$$IE(\%) = \left[\frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \right] \cdot 100 \quad \text{تحسب قدرة التثبيط وفق هاته الطريقة بالعبارة التالية :}$$

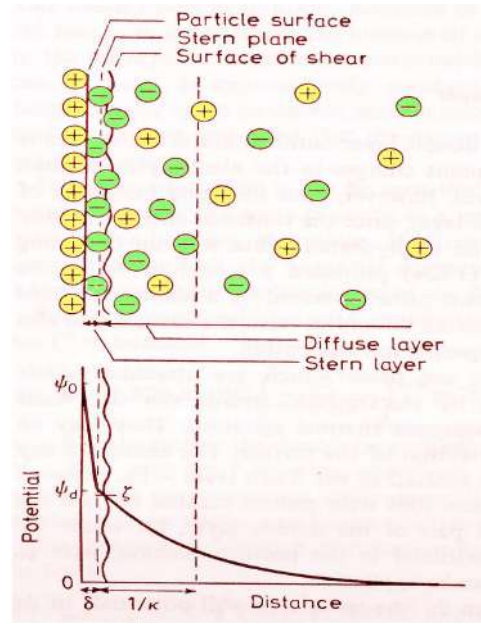
$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2303 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad \text{كما يمكن تقدير مقاومة الاستقطابية (R_p) وفق معادلة (Stern-Geary) :}$$

$$\theta = \left[\frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \right] \quad \text{و نسبة تغطية السطح هي :}$$

b. الطبقة المزدوجة الكهربائية:

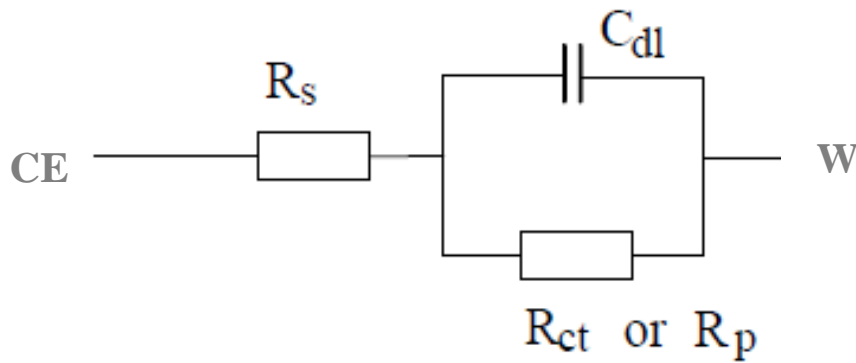
على السطح البيني الكترود معدني - محلول الكتروليتي يظهر كمون بسبب تشكل طبقتين من الشحنات المتضادة و المتقابلة عند هذا السطح البيني على مسافة معينة ، هاتين الطبقتين يمكن تشبيههما بلابوسي مكثف كهربائي ، و تسمى هاتين الطبقتين بالطبقة المزدوجة الكهربائية الشكل (VI-5). في الخلية الكهروكيميائية حينما يمر تيار جيبى بين الكترود العمل و الالكترود المقابل ، تعمل هاته الطبقة المزدوجة الكهربائية ممانعة تحاكي ممانعة المكثفة زيادة على مقاومة انتقال الشحنة (R_{ct}) و مقاومة الالكتروليت (R_s) بين الكترود العمل (WE) و الالكترود المقابل (CE).

الشكل (VI-5) : الشكل البياني للطبقة المزدوجة الكهربائية (معدن - الكتروليت)



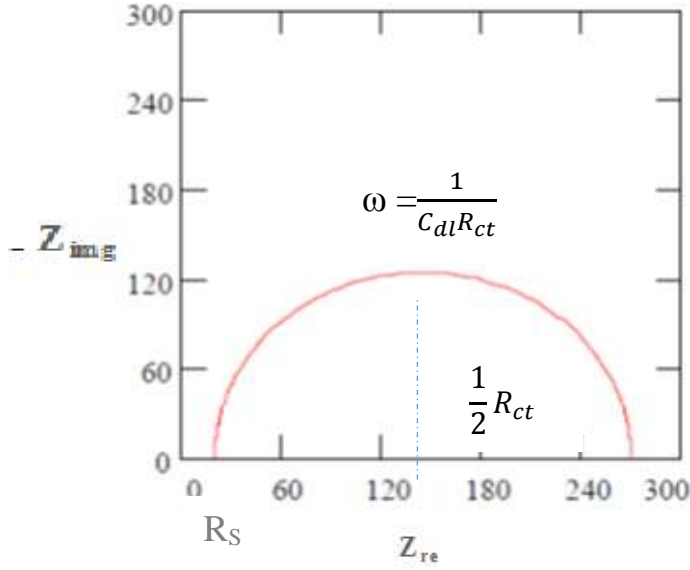
ويمكن تمثيل تلك الدارة في ابسط صورها بالشكل التالي :

الشكل (VI-6) : الشكل البياني لدارة Randles المكافئة لما بين (WE - CE)



و الممانعة الكلية لهاته الدارة هي عبارة عن عدد مركب (جزء حقيقي و الثاني تخيلي) ، و عند رسم الجزء التخيلي لهاته الممانعة بدلالة الجزء الحقيقي نحصل على نصف دائرة و يسمى حينها بمخطط (Nyquist Plot) كما في الشكل (VI-7).

الشكل (VI-7) : بيان Nyquist للدارة الكهربائية المكافئة لما بين WE – CE



c. عنصر الطور الثابت (The constant phase element CPE) :

رياضيا ممانعة عنصر الطور الثابت تعطى بالشكل التالي:

$$(VI-41) \dots\dots\dots \frac{1}{Z} = Y = Q^\circ (j\omega)^n$$

حيث : Q° هي القيمة العددية للسماحية (Admittance $\frac{1}{|Z|}$) عندما تكون $\omega = 1$ راديان/ثانية .

حينما تكون :

• $n = 1$: تتحول ممانعة عنصر الطور الثابت الى ممانعة مكثفة أي

$$Q^\circ = C \quad (j\omega C)$$

• $n = 0$: تتحول ممانعة عنصر الطور الثابت الى مقاومة صرفة.

الشكل (VI-8) يمثل بيان (Nyquist) لممانعة عنصر الطور في الفضاء المركب .

1. اسباب ظهور عنصر الطور الثابت :

تفسير اسباب حدوث عنصرالطور الثابت متعددة و ما يعرف منها ما يلي :

(a) خشونة سطح الالكترود : حينما لا يكون السطح صقيل او يكون معامل نسبة البعد (F_D) ما بين

البعد الثنائي (سطح مستوي مطلقا) و البعد الثلاثي .

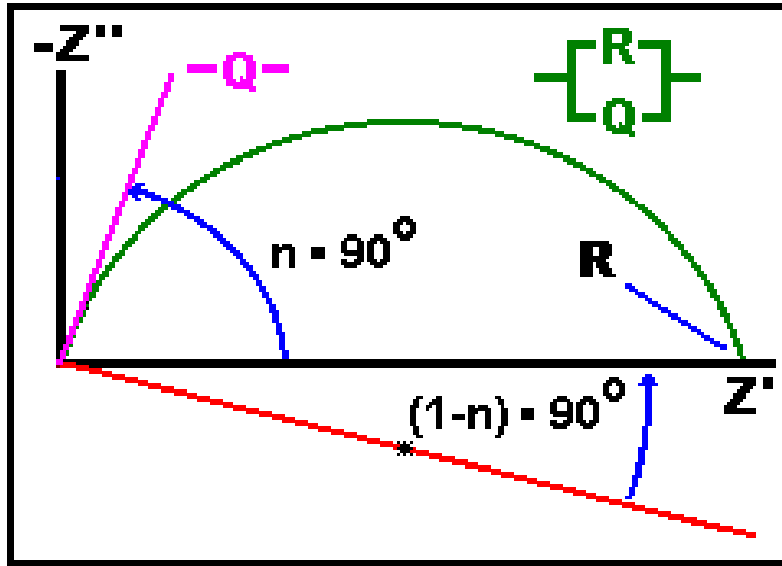
(b) سرعة التفاعل غير متساوية على السطح : تفسير اخر لسبب ظهور عنصر الطور الثابت هو ان

سرعة التفاعل على سطح الالكترود ليست متساوية على كل نقاط سطحه.

(c) اللاتجانس في تغطية السطح : بسبب اللاتجانس في تغطية السطح سواء بواسطة المثبط او حتى مكونات المحلول الالكتروليتي ينتج عنه اختلال في الناقلية بين نقاط السطح و هذا الذي يقود الى ظهور ممانعة عنصر الطور الثابت.

(d) عدم انتظام توزيع التيار الكهربائي : انتظام التيار الكهربائي في وسط السطح يختلف عنه عند الحواف و هذا اللاتجانس في التيار يمكن ان يحدث عنصر الطور الثابت، و قد اثبت تجريبيا ان القياس عند المركز على نطاق ضيق و عند الحواف يؤدي الى ما اشير اليه .

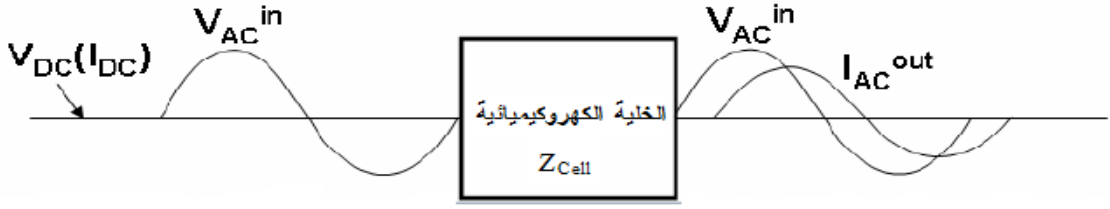
الشكل (VI-8) : بيان Nyquist لممانعة عنصر الطور الثابت



d. الدراسة النظرية لدارة راندل المكافئة للخلية الكهروكيميائية :

كما يوضح الشكل (VI-6) ، يوجد بين الكترود العمل و الالكترود المقابل ، مقاومة الالكتروليت (R_s) و مقاومة انتقال الشحنة (R_{ct}) على التوازي مع المكثفة الناشئة عن الطبقة المزدوجة الكهربائية ذات سعة (C_{dl}) ، يكون لهاته العناصر الثلاثة مجتمعة ممانعة هي في جوهرها ممانعة الخلية الكهروكيميائية (Z_{Cell}) ، حينما يطبق فرق كمون جيبي على طرفي هاته الممانعة ، ينجم عنه تيار كهربائي جيبي يختلف في فرق الطور مع فرق الكمون المطبق.

الشكل (VI-9) : مخطط يوضح ممانعة الخلية الكهروكيميائية



(VI-42) $Z_{Cell} = Z_s + Z_{int}$

. $Z_s = R_s$ •

$Z_{int} = \frac{R_{ct}}{1+jR_{ct}\omega C_{dl}}$ او بعبارة اخرى $\frac{1}{Z_{int}} = \frac{1}{R_{ct}} + j\omega C_{dl}$ •

و منه :

(VI-43) $Z_{Cell} = R_s + \frac{R_{ct}}{1+jR_{ct}\omega C_{dl}}$

العبارة الاخيرة يمكن كتابتها بالشكل :

$$Z_{Cell} = R_s + \frac{R_{ct} (1+j\omega C_{dl}R_{ct})}{1+(R_{ct}\omega C_{dl})^2}$$

(VI-44) $Z_{Cell} = [R_s + \frac{R_{ct}}{1+(R_{ct}\omega C_{dl})^2}] + j[\frac{\omega R_{ct}^2 C_{dl}}{1+(R_{ct}\omega C_{dl})^2}]$

و بهذا توصلنا الى الجزء الحقيقي و الجزء التخيلي لممانعة الخلية الكهروكيميائية

$$Z_{re} = [R_s + \frac{R_{ct}}{1+(R_{ct}\omega C_{dl})^2}] \checkmark$$

$$Z_{img} = [\frac{\omega R_{ct}^2 C_{dl}}{1+(R_{ct}\omega C_{dl})^2}] \checkmark$$

بتعويض (Z_{re}) في (Z_{img}) نجد :

(VI-45) $(Z_{re} - R_s - R_{ct}/2)^2 + (Z_{img})^2 = (R_{ct}/2)^2$

و هي معادلة دائرة مركزها $[0, R_s + R_{ct}/2]$ و نصف قطرها $(R_{ct}/2)$.

يمكن تحديد كل من (R_s) و (R_{ct}) بيانيا لكون :

$R_s = \lim_{\omega \rightarrow \infty} |Z_{Cell}|$ •

$R_{ct} = \lim_{\omega \rightarrow 0} |Z_{Cell}| - \lim_{\omega \rightarrow \infty} |Z_{Cell}|$ •

يمكن ايجاد (ω_{max}) الموافق لأكبر قيمة لـ (Z_{img}) و ذلك باشتقاق عبارة (Z_{img}) بالنسبة لـ (ω)

(VI-46) فنجد : $\omega_{max} = \frac{1}{2\pi f} = \frac{1}{R_{ct}C_{dl}}$

قدرة التثبيط في هاته الطريقة تحسب وفق العبارة التالية : $IE(\%) = \left[\frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \right] . 100$

e. الدراسة الكهروكيميائية المخبرية :

بعد استخلاص الهميسيليلوز من مخلفات النخيل كما هو مشار اليه في الفصل (...) ، قمنا بإذابة غرام واحد منه في 100 مليلتر من محلول حمض الكبريت ذو (pH =2) ، فكان تركيزه (10000 ppm) ، لناخذ منه لاحقا قدرا معين في كل مرة ، لنضيفه الى وسط التآكل بالخلية الكهروكيميائية ذو الحجم 200 مليلتر و المكون من محلول حمض الكبريت ذو (pH =2) ، إضافة واحد مليلتر منه الى وسط التآكل يعطي تركيز مساوي (50 ppm).

الخلية الكهروكيميائية بها ثلاثة اقطاب هي : الالكترود المقابل (CE) و كان من البلاتين و ذي سطح يساوي 0.5 سنتمتر ، و الكترود مرجعي (الكترود الكالومال المشبع -REF) ، و الكترود العمل (WE) و هو من الفولاذ الكربوني و تركيبته الكيميائية هي :

العنصر الكيميائي	C	Mn	Si	S	P	Fe
النسبة الكتلية المئوية (w/w)	0.21	0.54	0.07	0.05	0.04	الباقي

الكترود العمل يتم صقله بشكل يجعل من سطحه لامعا كالمرآة وذلك بحكه على ورق الزجاج بأقطار حبيبية متفاوتة (من الخشن الى الدقيق) . و بعد إجراء التجارب كانت النتائج التالية :

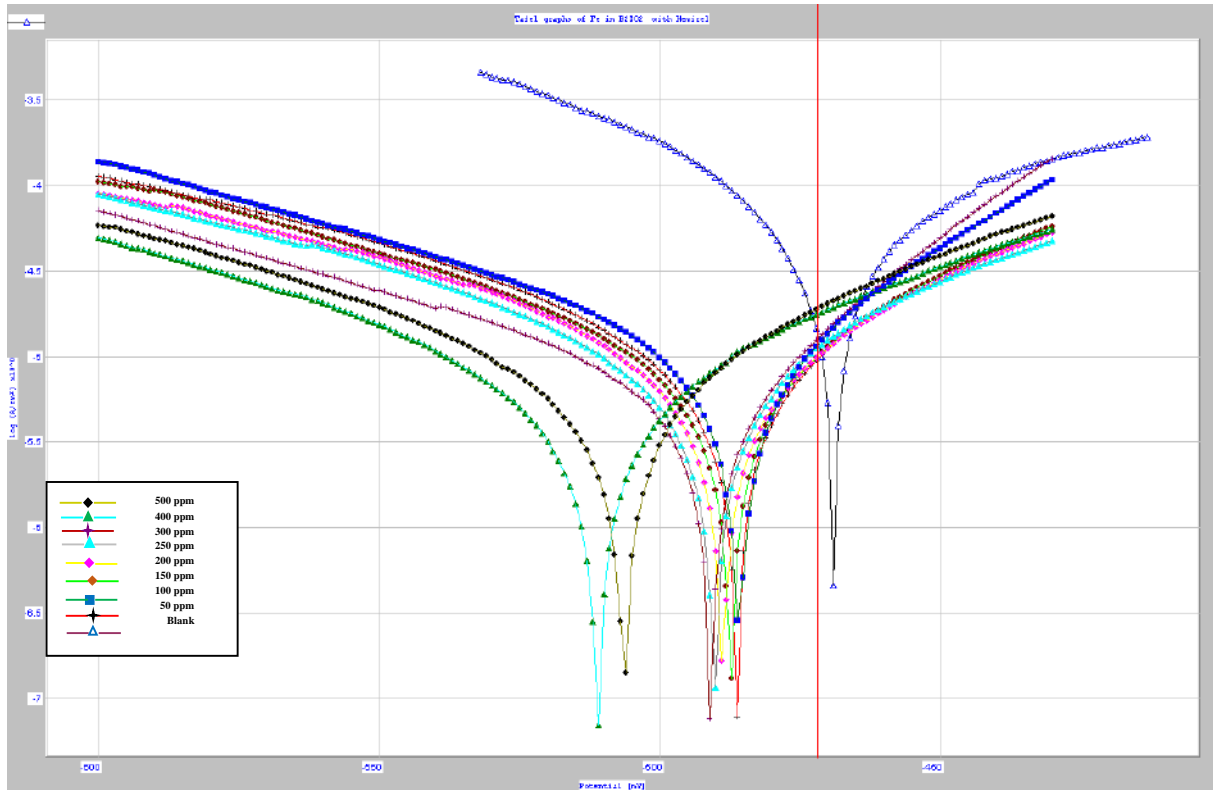
I. طريقة الاستقطابية الفولتوديناميكية (منحنيات Tafel):

بعد اجراء (OCP) بغرض متابعة كمون الالكترود مع الزمن حتى الوصول الى كمون مستقر ، قمنا بعدها باجراء استقطاب لالكترود العمل بتيار أنودي و كاثودي لازاحة كمونه يمين و يسار كمون الاتزان و ذلك باستعمال جهاز (PGP301 Potentiostat) مزود ببرنامج (Voltmaster 4).

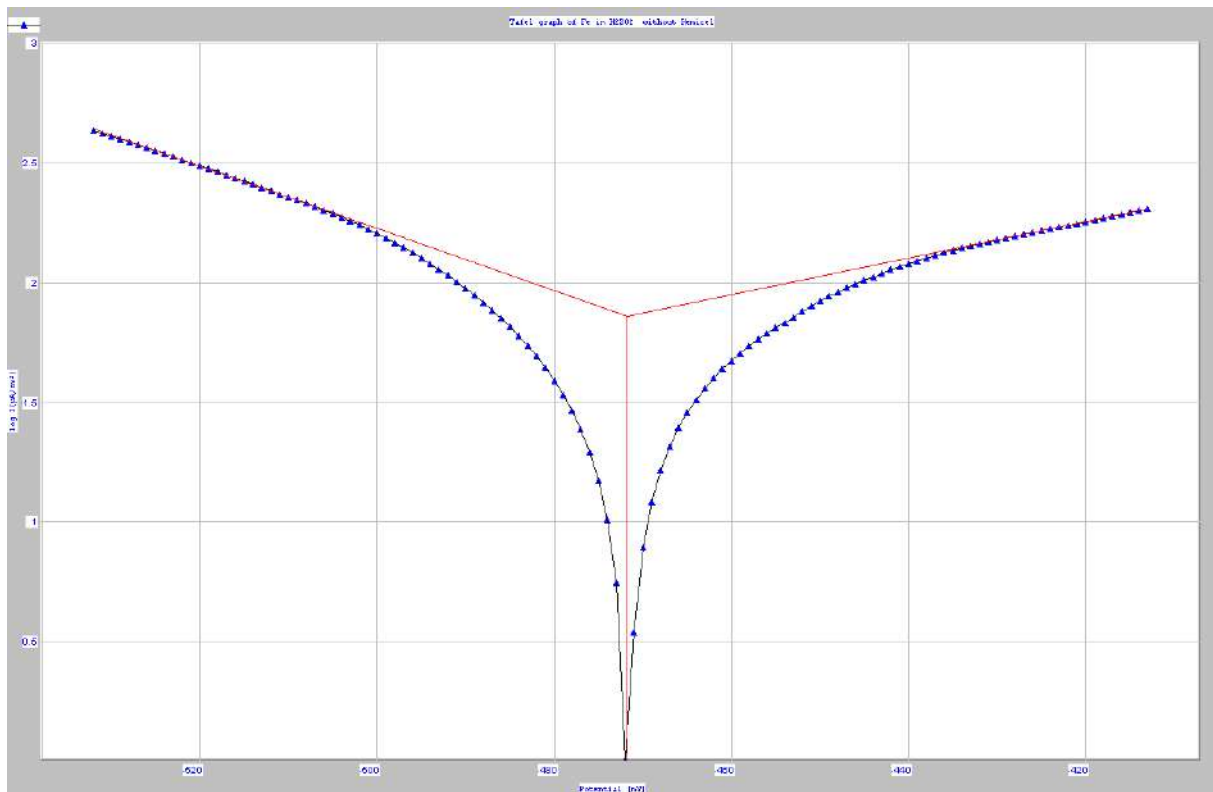
تم العمل عند درجتى حرارة 20° و 40° مئوية ، بغية تحديد المقادير الترموديناميكية ، و كان الرج المغناطيسي في حدود 250 دورة للدقيقة لدعم حركية الانتشار .

المقادير (E_{Corr}) ، (i_{Corr}) ، (βa) ، (βc) ، (% IE) و نسبة تغطية السطح (θ) تم تحديدها في غياب و وجود المثبط بالتراكيز التالية (50-100-150-200-250-300-400-500 ppm) و هي معطاة في الجدول (VI-1) .

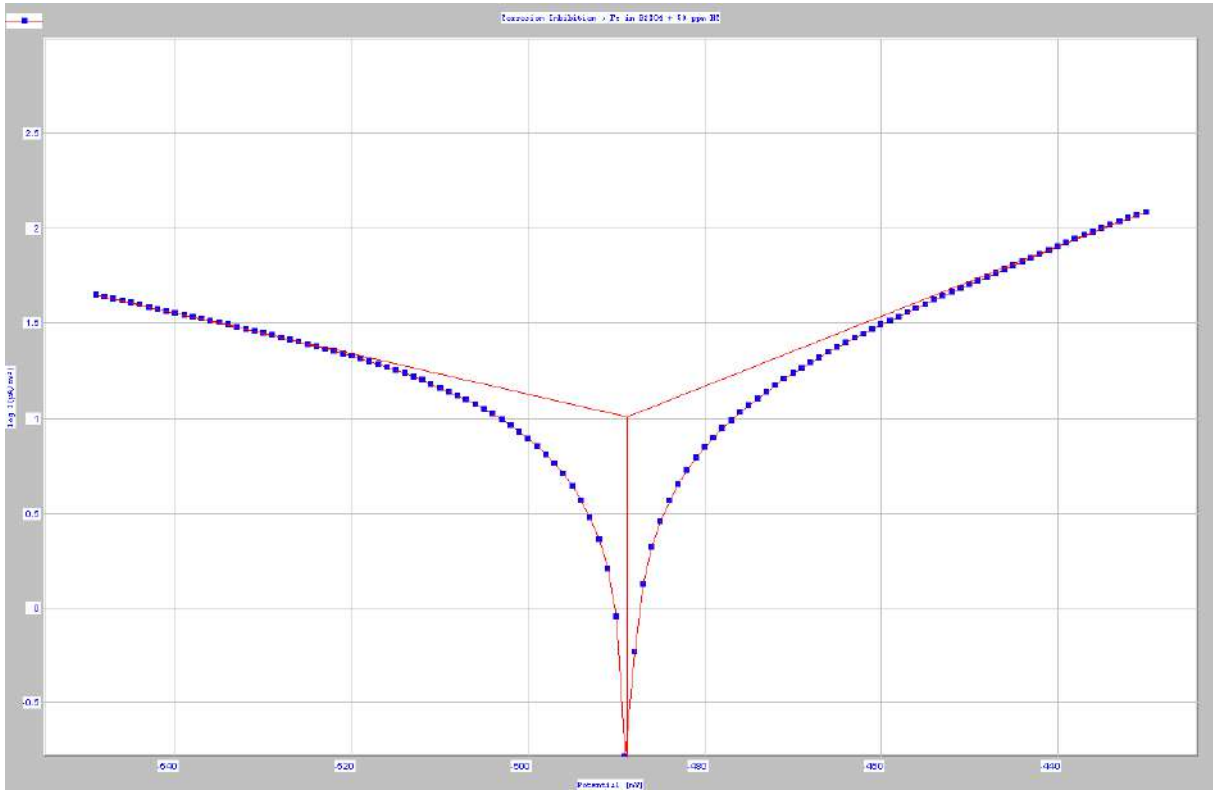
الشكل (VI-10): منحنيات Tafel للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) بوجود و غياب المثبط عند 20 م°



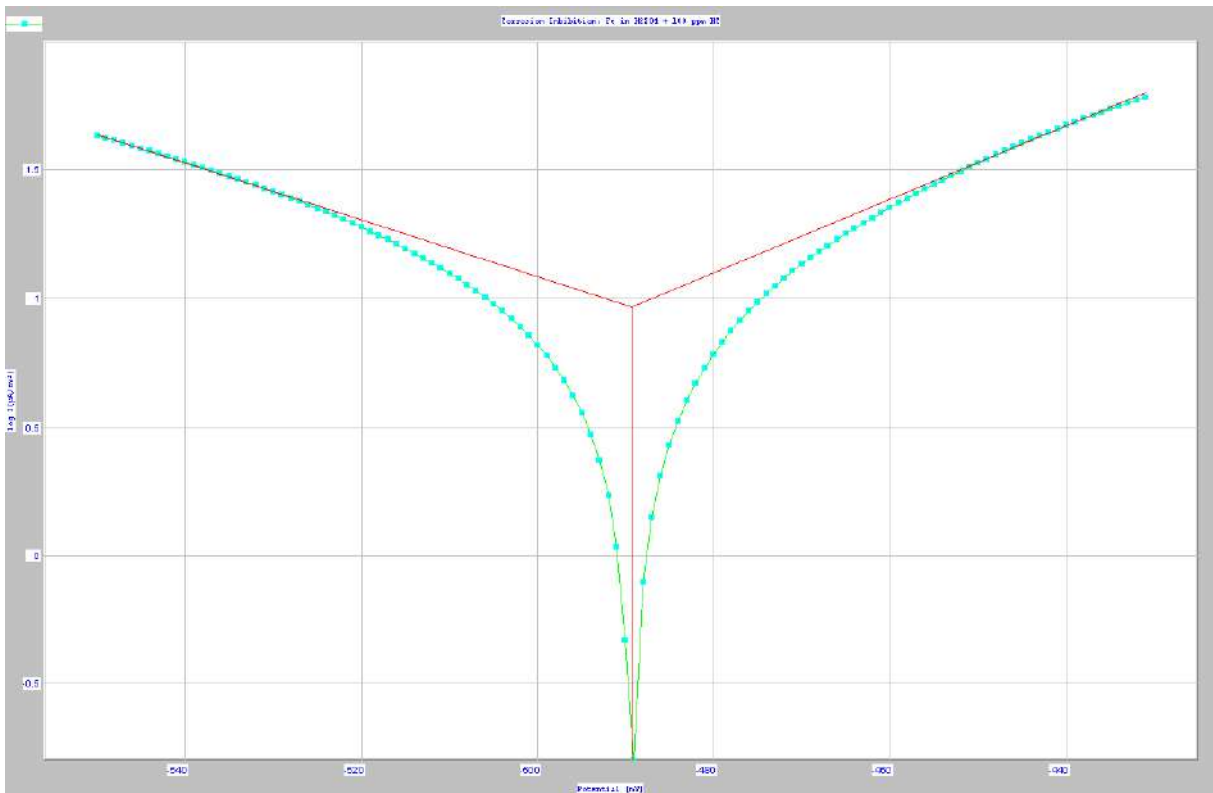
الشكل (VI-11): منحنى Tafel للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) في غياب المثبط عند 20 م°



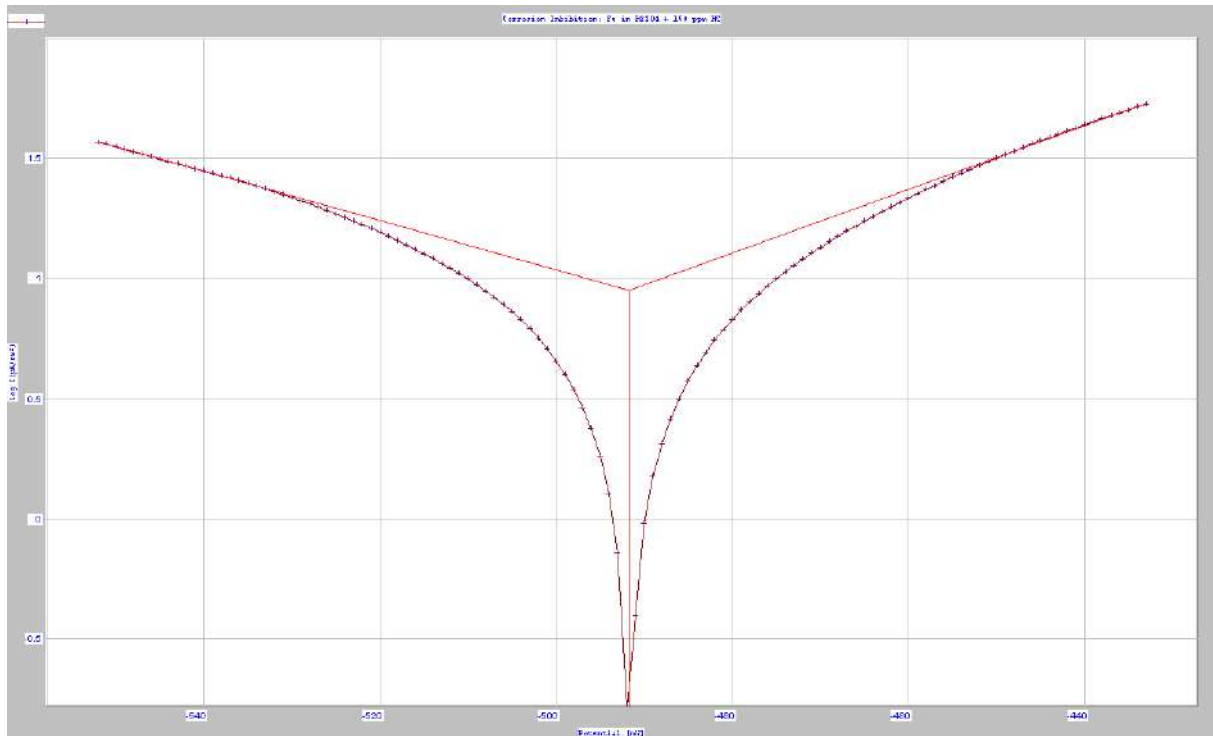
الشكل (VI-12): منحنى Tafel للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) تركيز المشبط (50 ppm) عند 20 °م



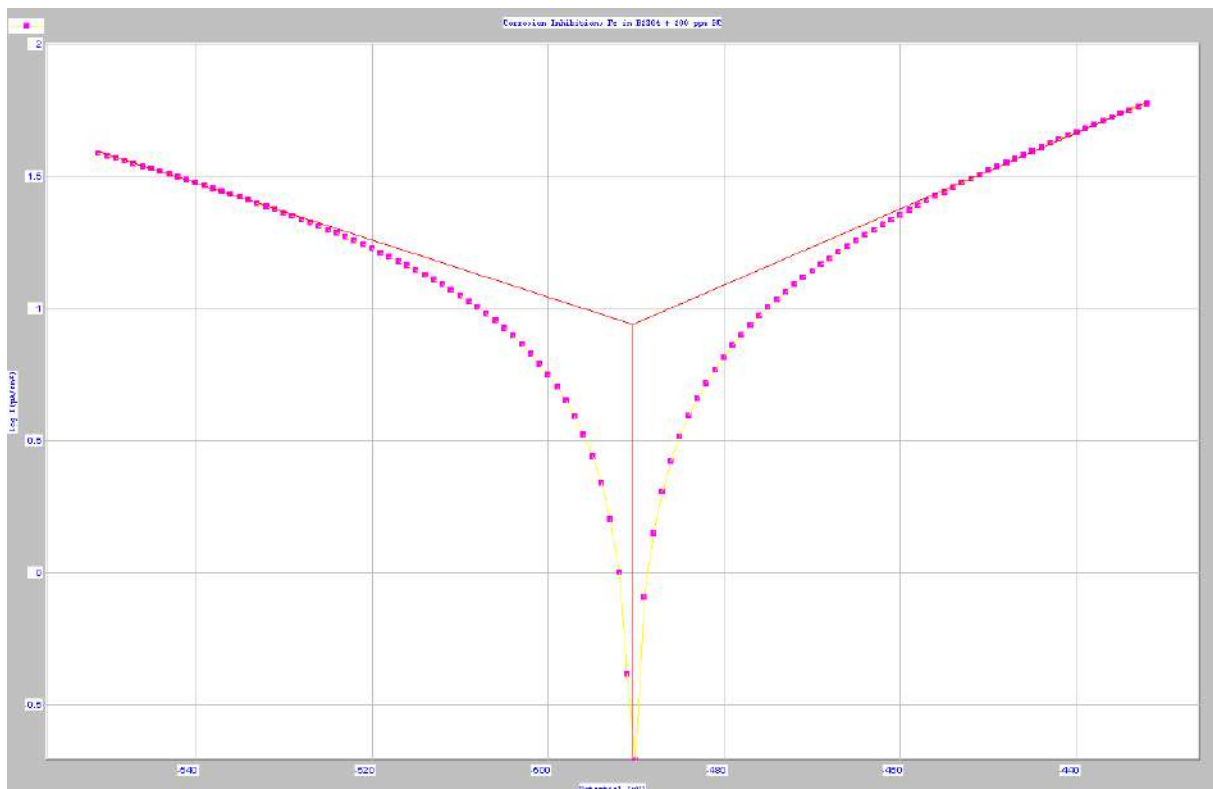
الشكل (VI-13): منحنى Tafel للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) تركيز المشبط (100 ppm) عند 20 °م



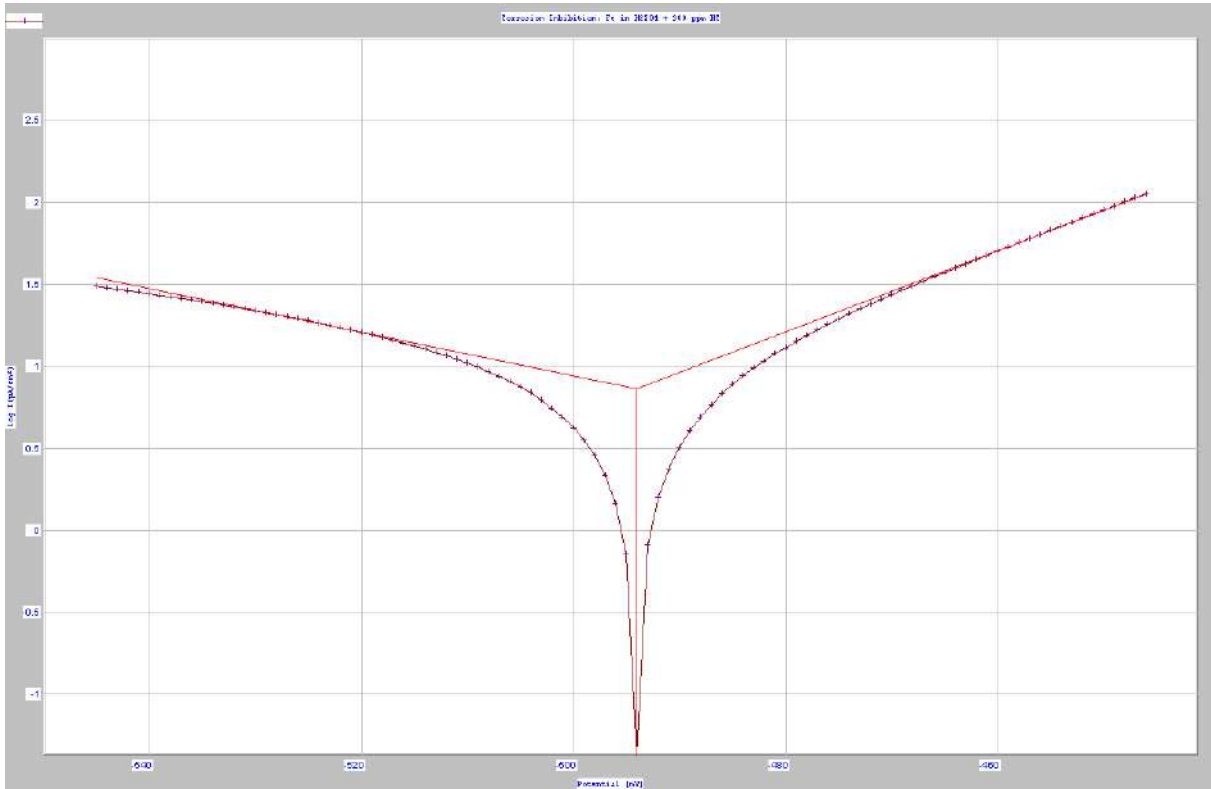
الشكل (VI-14): منحنى Tafel للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) تركيز المثبط (150 ppm) عند 20 °م



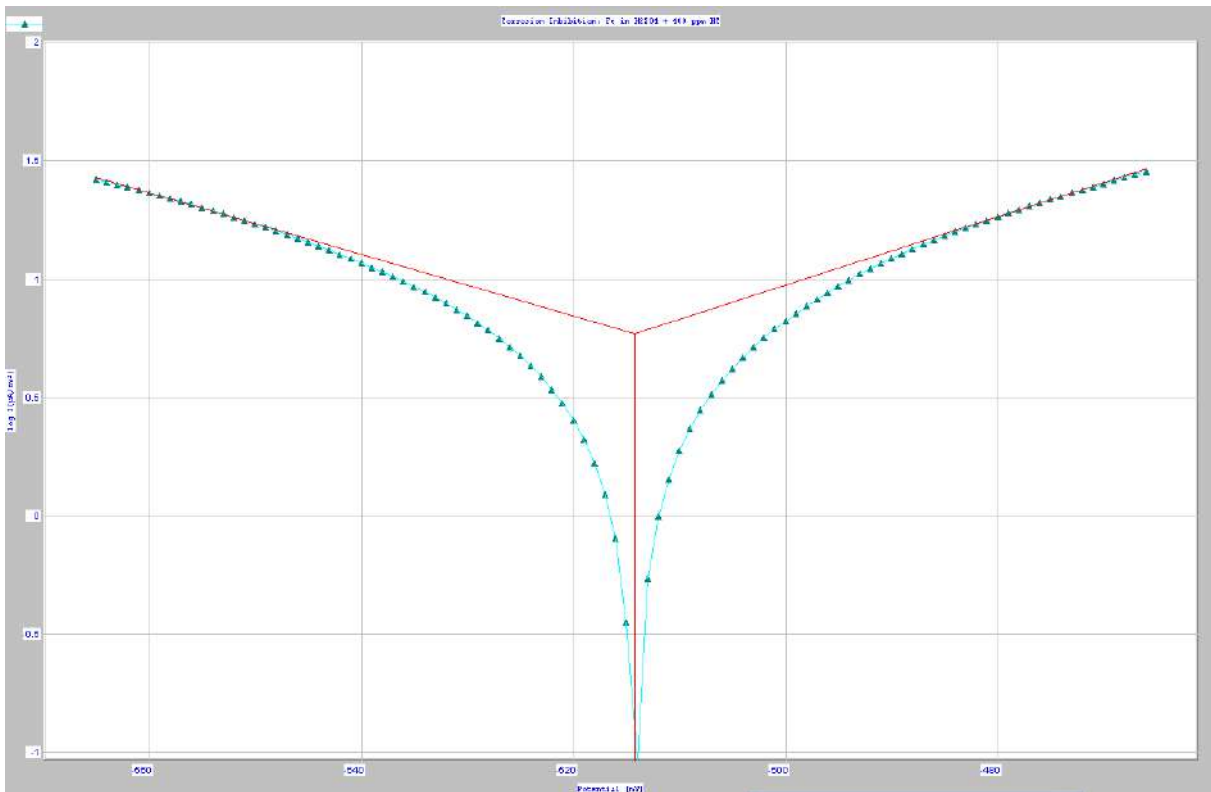
الشكل (VI-15): منحنى Tafel للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) تركيز المثبط (200 ppm) عند 20 °م



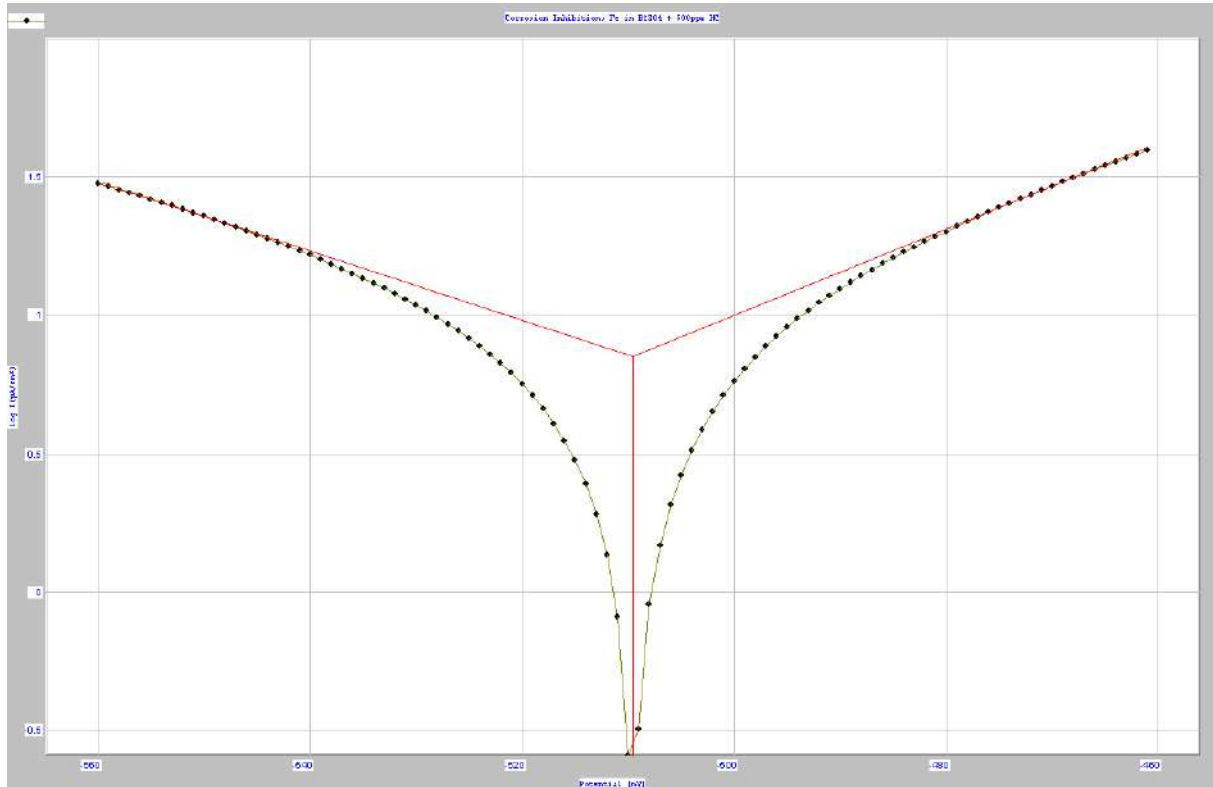
الشكل (VI-16): منحنى Tafel للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) تركيز المثبط (300 ppm) عند 20 °م



الشكل (VI-17): منحنى Tafel للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) تركيز المثبط (400 ppm) عند 20 °م



الشكل (VI-18): منحنى Tafel للفلوئاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) تركيزالمثبط (500 ppm) عند 20 °م



الجدول (VI-1): مقادير تفاعل تآكل الفلواذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH =2) بوجود و غياب المثبط عند 20 °م

θ	IE (%)	i_{Corr} ($\mu A/Cm^2$)	$-\beta_c$ (mV/decade)	β_a (mV/decade)	E_{Corr} (mV)	التركيز (ppm)
0	0	65.5	77.1	131.4	-471.8	Blank
0,85	84.56	10.11	94.7	54.5	-488.8	50
0,86	85.88	9.25	90.5	70.0	-489.2	100
0,86	86.37	8.93	93.1	69.3	-490.3	150
0,87	86.75	8.68	96.6	74.7	-491.7	200
0,88	88.20	7.73	78.7	71.4	-492.9	250
0,89	88.90	7.27	74.9	64.7	-494.0	300
0,91	91.05	5.86	76.8	69.5	-514.2	400
0,89	89.25	7.04	79.8	64.8	-509.6	500

1. تحديد نوع الامتزاز و الازوثرم (Isotherm) الموافق :

قمنا بمطابقة القيم المتحصل عليها للصيغ الخطية لـ (Isotherms) المقدمة في الفصل الثالث ، زيادة على ايزوثرم (Redlich-Peterson Isotherm) ذي الصيغة :

$$\theta = \frac{A_p C_e}{1 + B_p C_e^g}$$

و هي صيغة مركبة لها ثلاثة ثوابت (g)، (B_p) و (A_p)، حيث : $K_{ad} = C_{water} A_p$ [6] .
الصيغة الخطية لكل ايزوثرم هي على النحو التالي :

Redlich-Peterson Isotherm $\frac{C_e}{\theta} = \frac{1}{A_p} + \frac{B_p}{A_p} C_e^g$ (a)

Langmuir Isotherm $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L * q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}}$ (b)

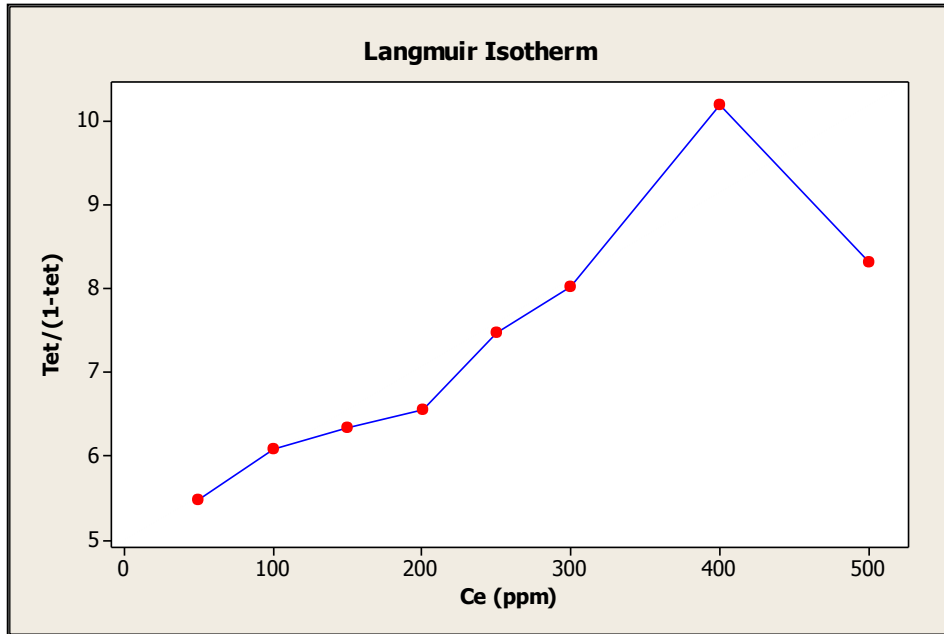
Freundlich Isotherm $\text{Log}(q_e) = \text{Log}(K_F) + \frac{1}{n} \text{Log}(C_e)$ (c)

Dubinin- Radushkevich (D-R) Isotherm $\text{Ln}(q_e) = \text{Ln}(q_m) - \beta \varepsilon^2$ (d)

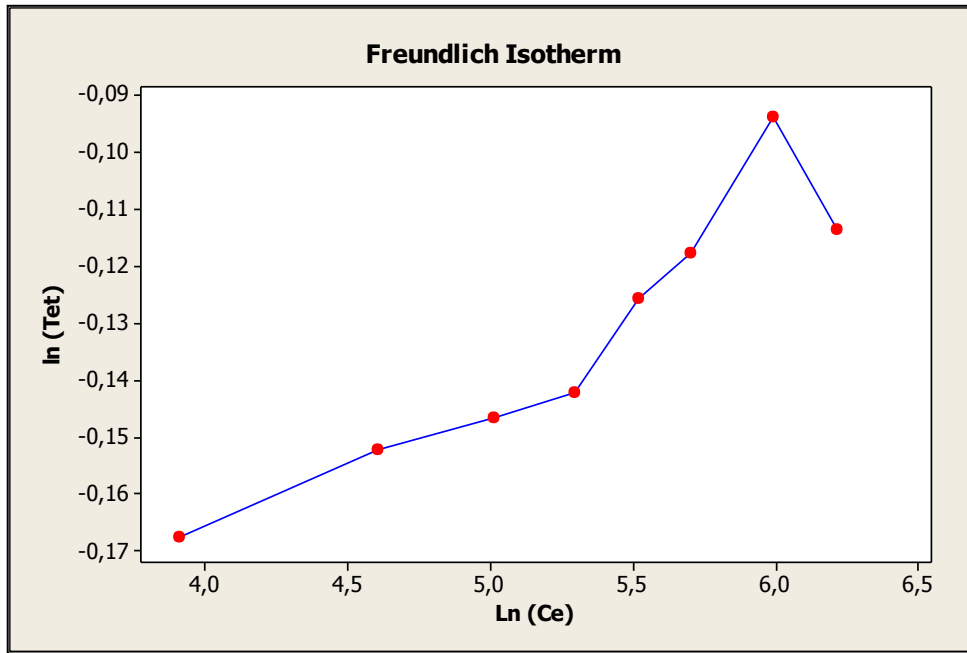
Temkin Isotherm $q_e = B \text{Ln}(C_e) + B \ln A$ (e)

فكانت البيانات التالية :

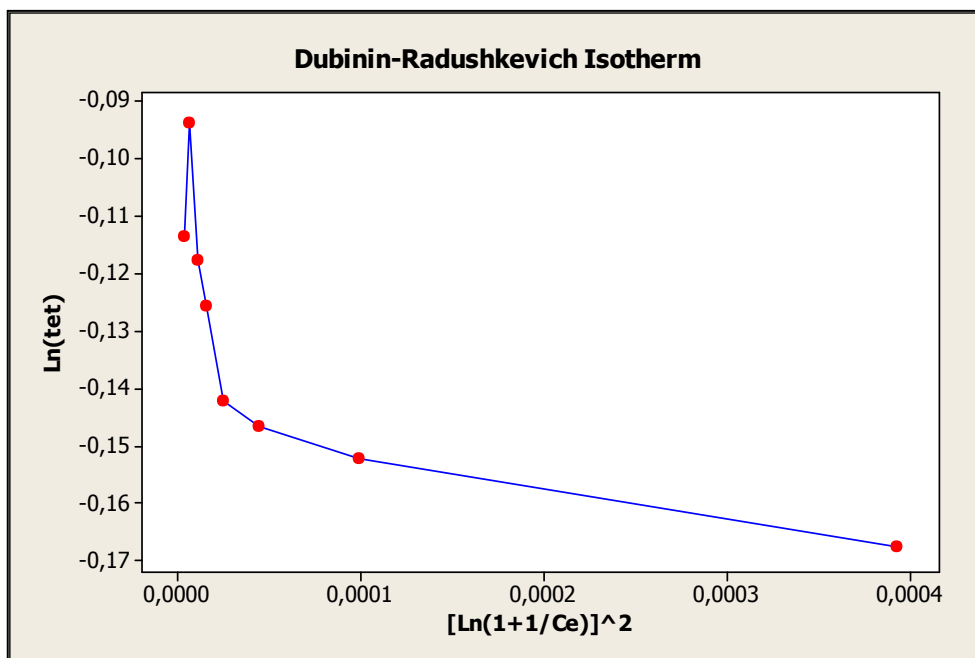
الشكل (VI-19) : ايزوثرم Langmuir لامتزاز الهميسيليلوز على الالكترود في محلول H_2SO_4 (pH=2) عند 20 °م



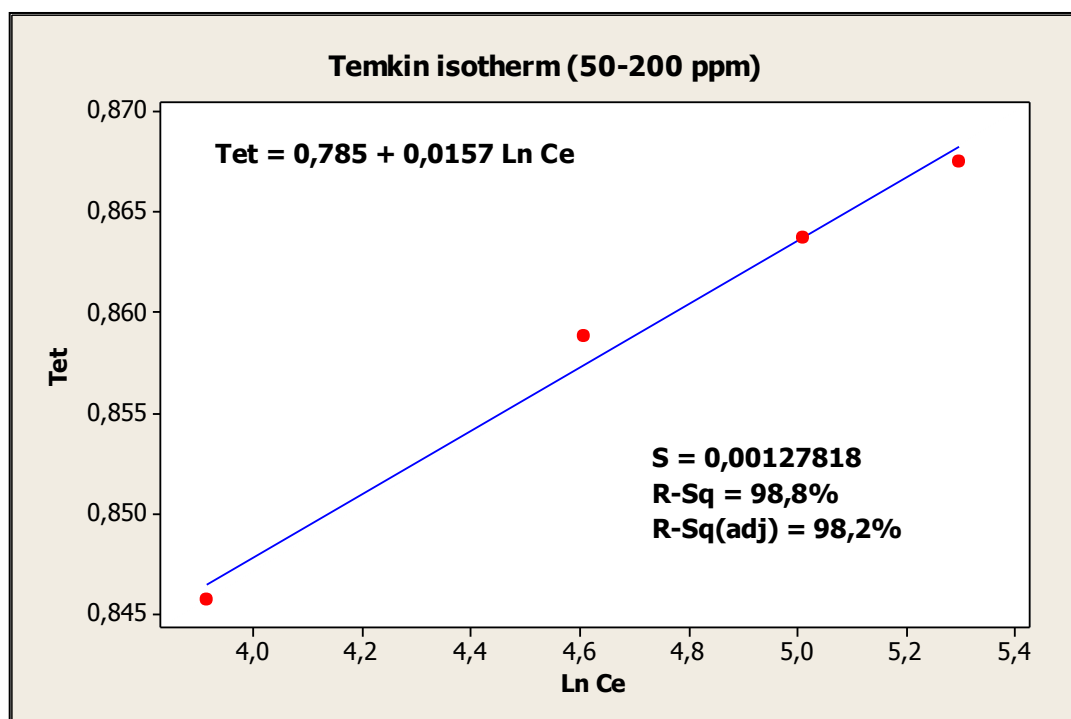
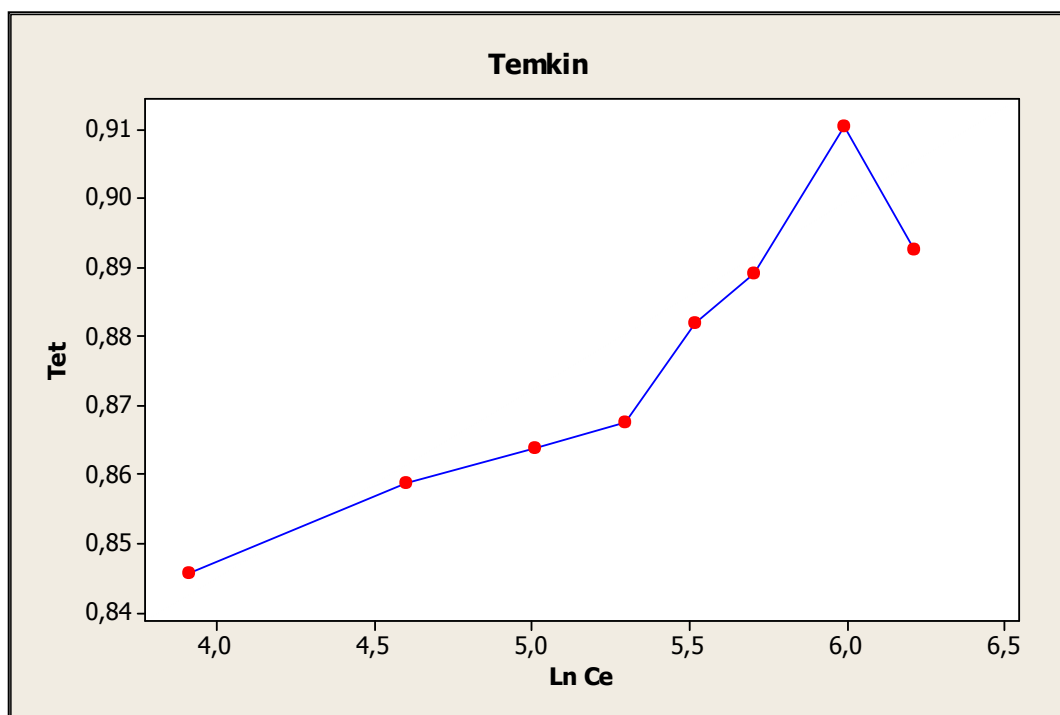
الشكل (VI-20) : أيزوثرم Freundlich لامتماز الهميسيليلوز على الالكترود في محلول H_2SO_4 (pH=2) عند 20 م°

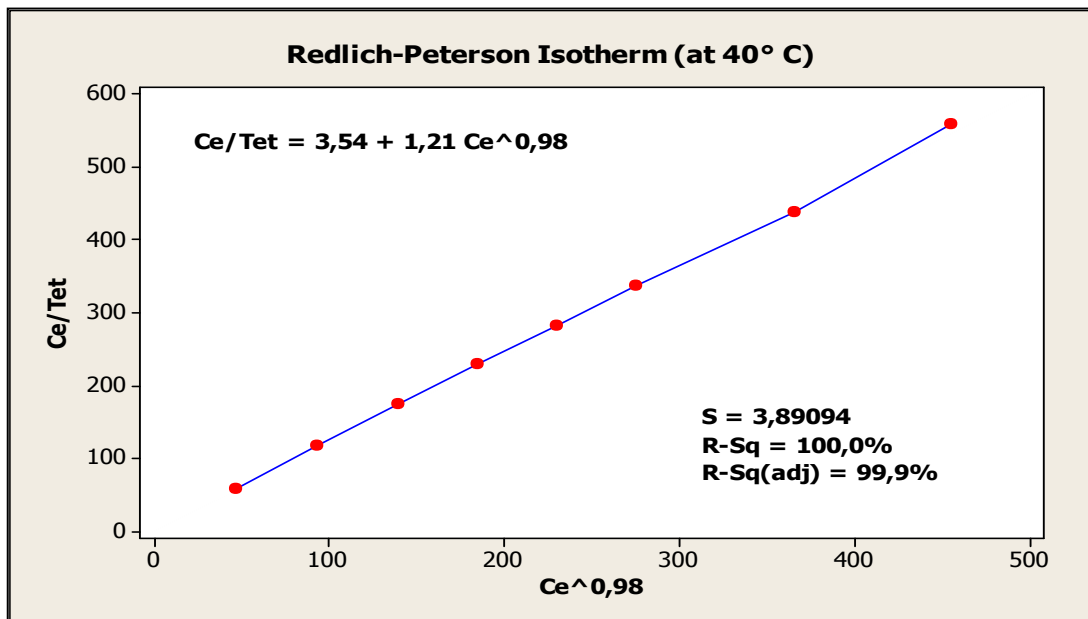
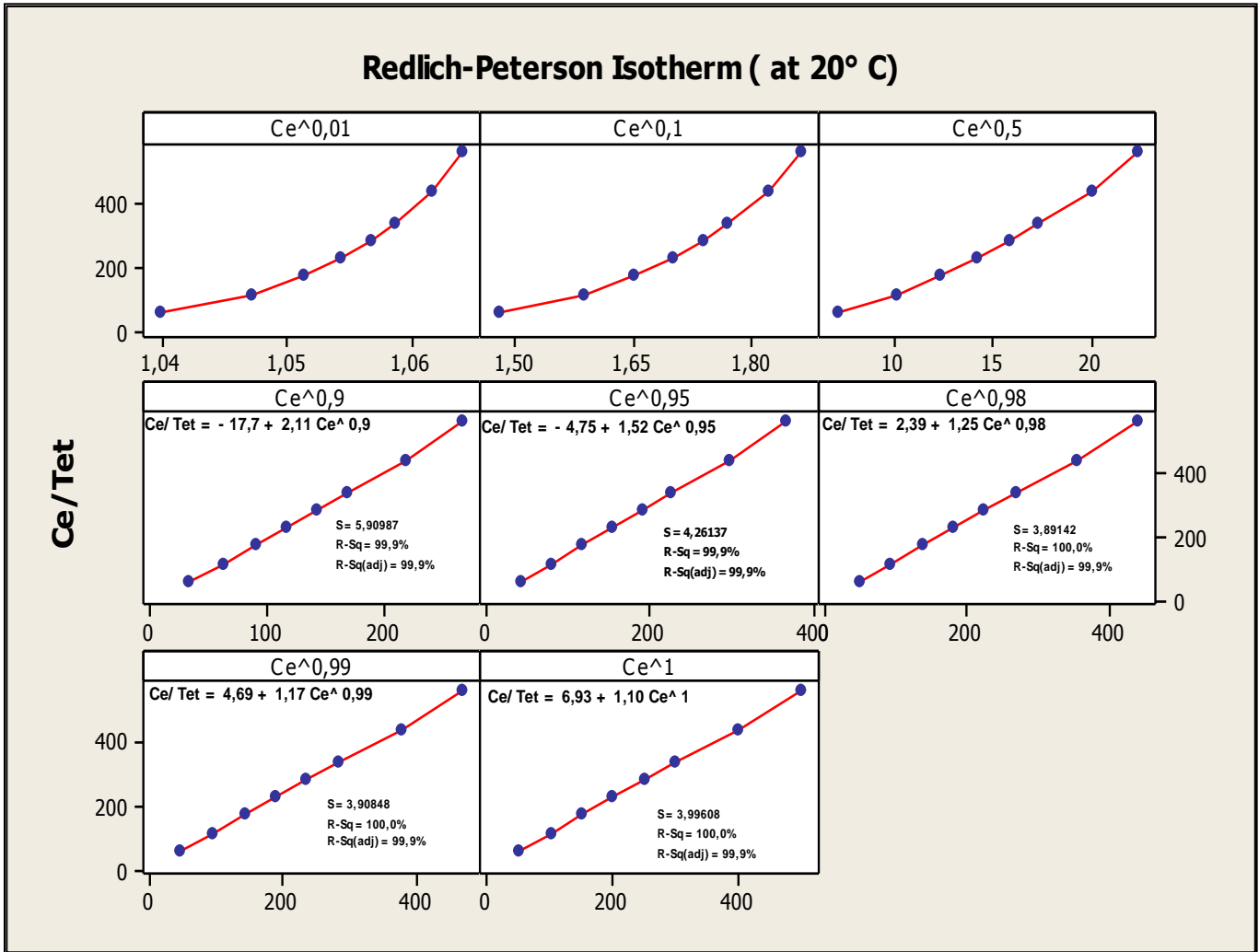


الشكل (VI-21) : أيزوثرم (D-R) لامتماز الهميسيليلوز على الالكترود في محلول H_2SO_4 (pH=2) عند 20 م°



الشكل (VI-22) : أيزوثرم Temkin لامتماز الهميسيليلوز على الالكترود في محلول H₂SO₄ (pH=2) عند 20 م°





1. حساب الطاقة الحرة لتفاعل امتزاز المثبط على سطح الالكترود :

تعطى عبارة الطاقة الحرة كما يلي :

$$\Delta G^{\circ}_{ad} = -RT \ln(K_{ad})$$

الجدول (VI-2): ثابت الاتزان و الطاقة الحرة لامتناز الهميسيليلوز على الفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2)

درجة الحرارة (T° C)	Ln(K _{ad})	- ΔG° _{ad} (J/mol)
20	12,9442172	31516,9683
40	12,5513838	32646,5259

2. حساب أنتاليبي (ΔH°_{ad}) و أنتروبي (ΔS°_{ad}) إمتزاز المثبط على سطح الالكترود :

$$\Delta G^{\circ}_{ad} = \Delta H^{\circ}_{ad} - T \Delta S^{\circ}_{ad} \text{ و منه :}$$

$$\Delta G^{\circ}_{ad} (1) = \Delta H^{\circ}_{ad} - T_1 \Delta S^{\circ}_{ad}$$

$$\Delta G^{\circ}_{ad} (2) = \Delta H^{\circ}_{ad} - T_2 \Delta S^{\circ}_{ad}$$

الجدول (VI-3): أنتاليبي و أنتروبي امتزاز الهميسيليلوز على الفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2)

ΔS° _{ad} (J/K.mol)	- ΔH° _{ad} (KJ/mol)
56,48	14.97

a. طريقة مطيافية الممانعة الكهروكيميائية (EIS):

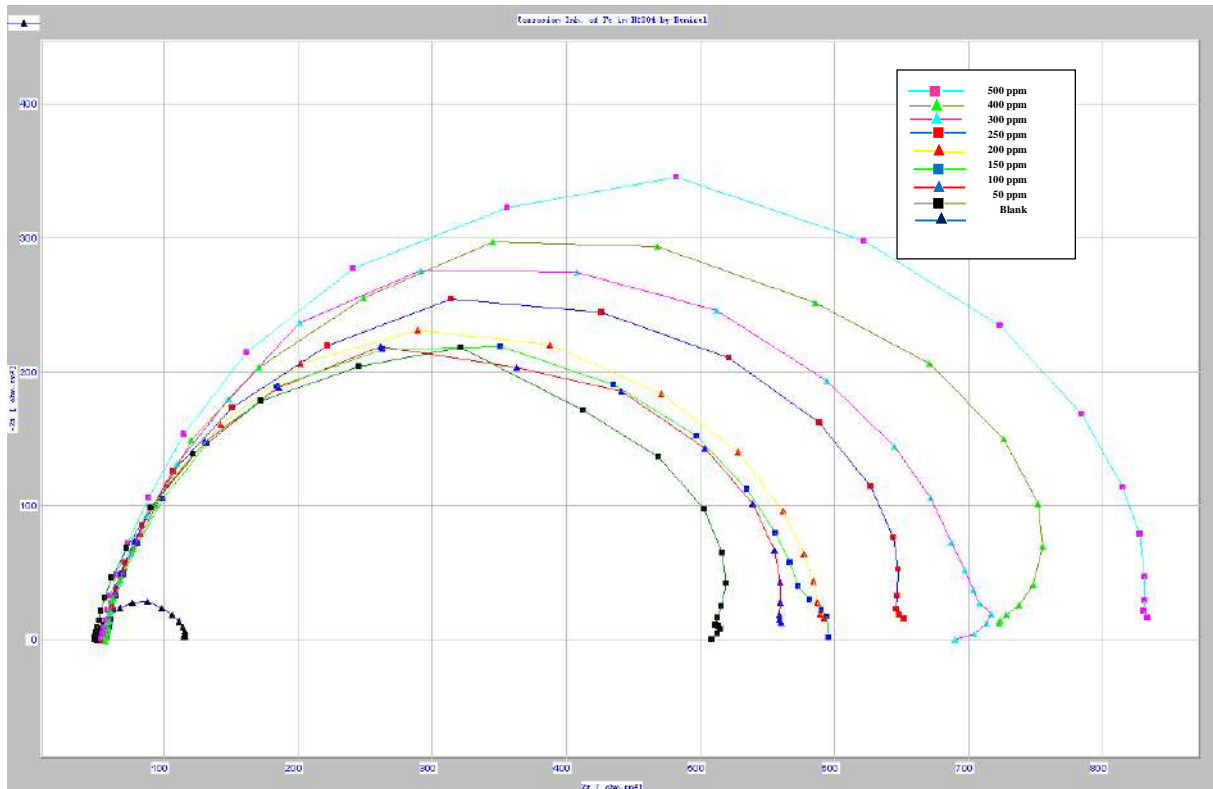
بعد اجراء (OCP) بغرض متابعة كمون الالكترود مع الزمن حتى الوصول الى كمون مستقر (زمن كافي لتشكل الطبقة المزدوجة الكهربائية) ، قمنا بعدها بتطبيق جهد جيبي ذو سعة قدرها (10 mV) و تواتر (frequency) متغير بين قطبي الخلية (WE) و (CE) ، كما يوضحه الشكل (VI-9) ، و ذلك باستعمال جهاز (PGP301 Potentiostat) مزود ببرنامج (Voltmaster 4). تم العمل عند درجة حرارة 20° مئوية ، و بدون الرج المغناطيسي لئيتسنى تطور تشكل الطبقة المزدوجة الكهربائية .

المقادير (R_s) ، (R_{ct}) ، (n) ، (C_{dl}) ، (% IE) و نسبة تغطية السطح (θ) تم تحديدها في غياب و وجود المثبط بالتراكيز (50 -100 -150 -200 -250 -300 - 400 -500 ppm) و هي معطاة في الجدول (VI-2)

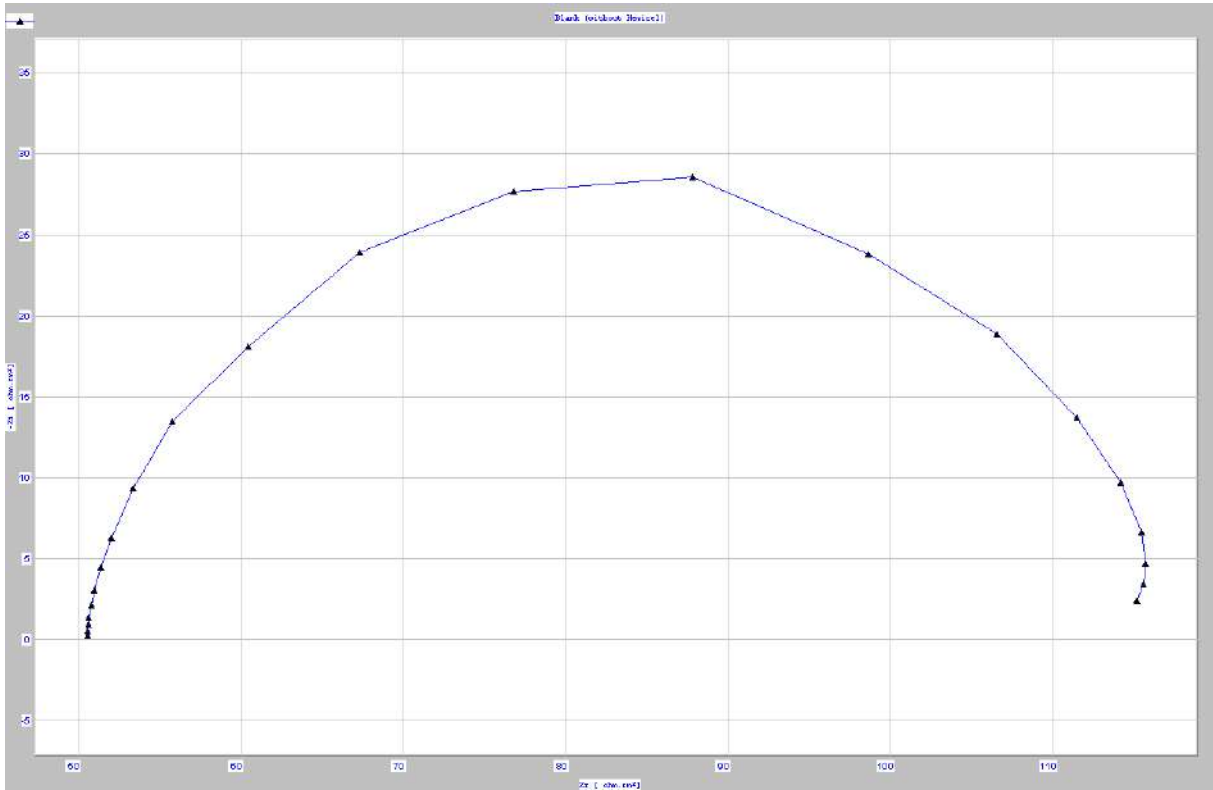
الجدول (VI-4): مقادير (EIS) لتفاعل تأكل الفولاذ في محلول H_2SO_4 (pH=2) بوجود و غياب المثبط عند 20 °م

θ	IE (%)	C_{dl} ($\mu F/Cm^2$)	n	R_{ct} ($\Omega.Cm^2$)	R_s ($\Omega.Cm^2$)	التركيز (ppm)
0	0	60.13	0,899	66.16	50.46	Blank
0,86	85,80	8.54	0,947	466.0	52.46	50
0,87	87,09	4.91	0,906	512.5	54.82	100
0,88	87,61	7.45	0,878	533.9	55.98	150
0,88	87,71	4.67	0,904	538.5	55.55	200
0,89	88,99	4.18	0,902	601.1	57.12	250
0,90	89,85	9.76	0,902	651.9	56.11	300
0,92	91,58	5.07	0,909	785.5	55.95	400
0,90	90,39	3.65	0,927	689.0	61.46	500

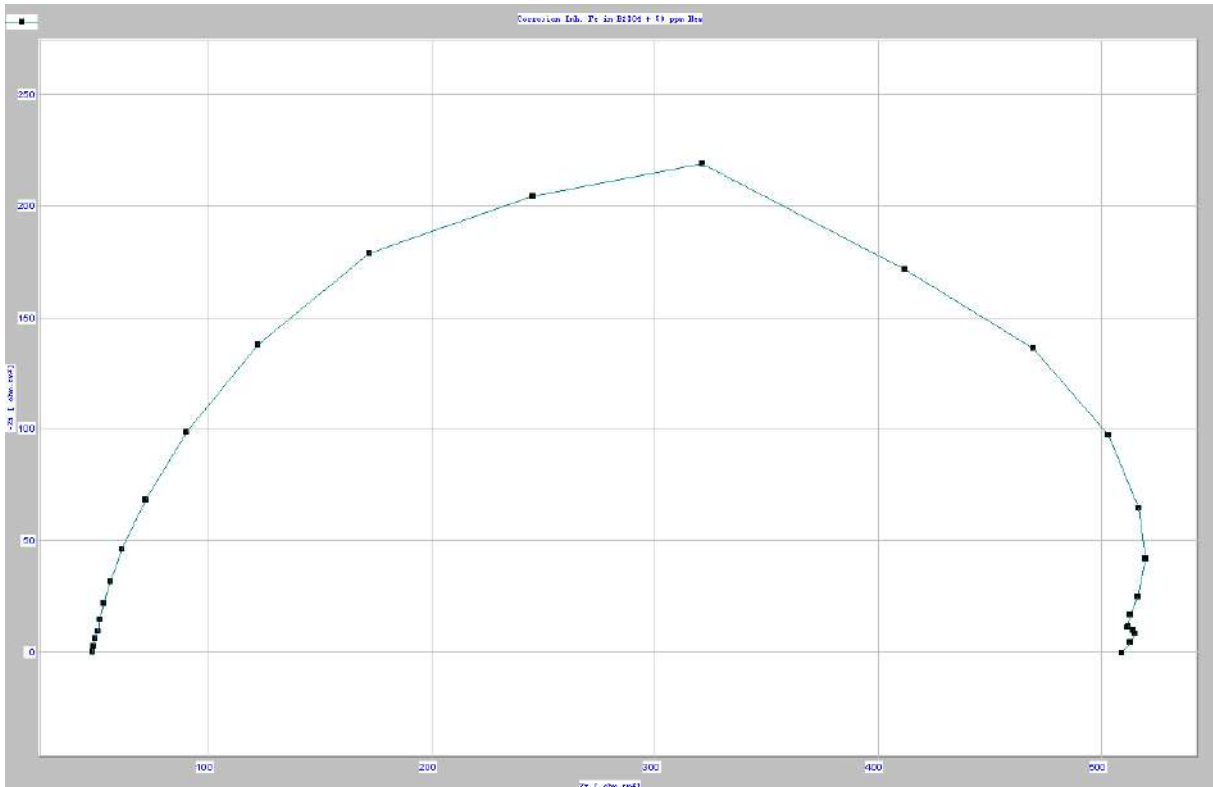
الشكل (VI-25): منحنيات الممانعة (EIS) للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) +/- المثبط عند 20 °م



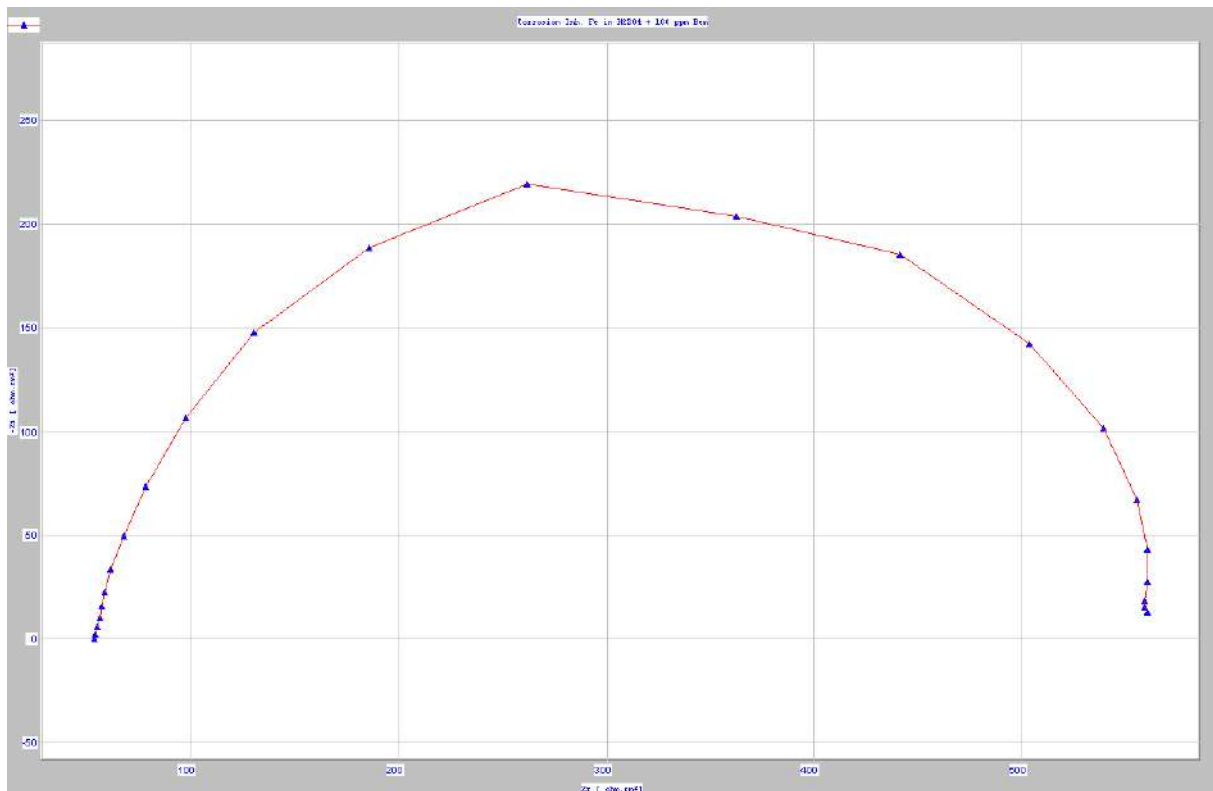
الشكل (VI-26): منحنى الممانعة (EIS) للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) بدون المثبط عند 20 °م



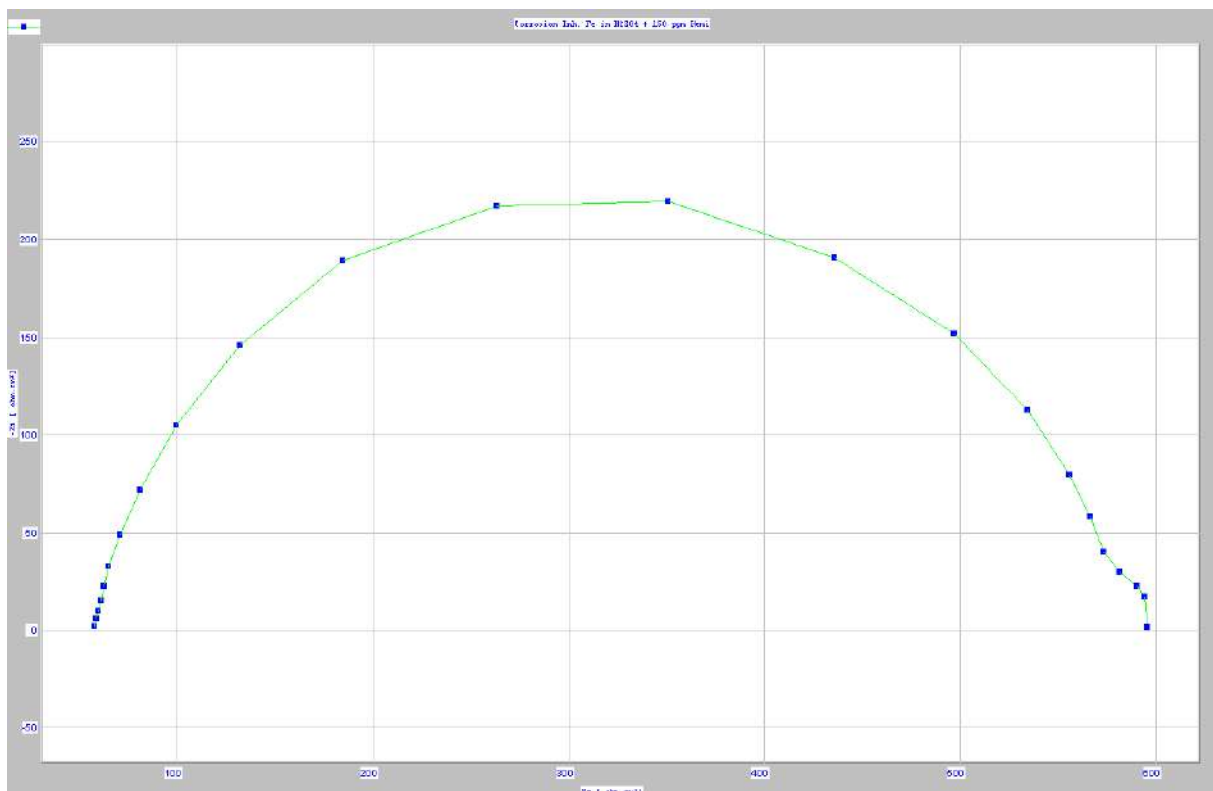
الشكل (VI-27): منحنى الممانعة (EIS) للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) مع (50 ppm) عند 20 °م



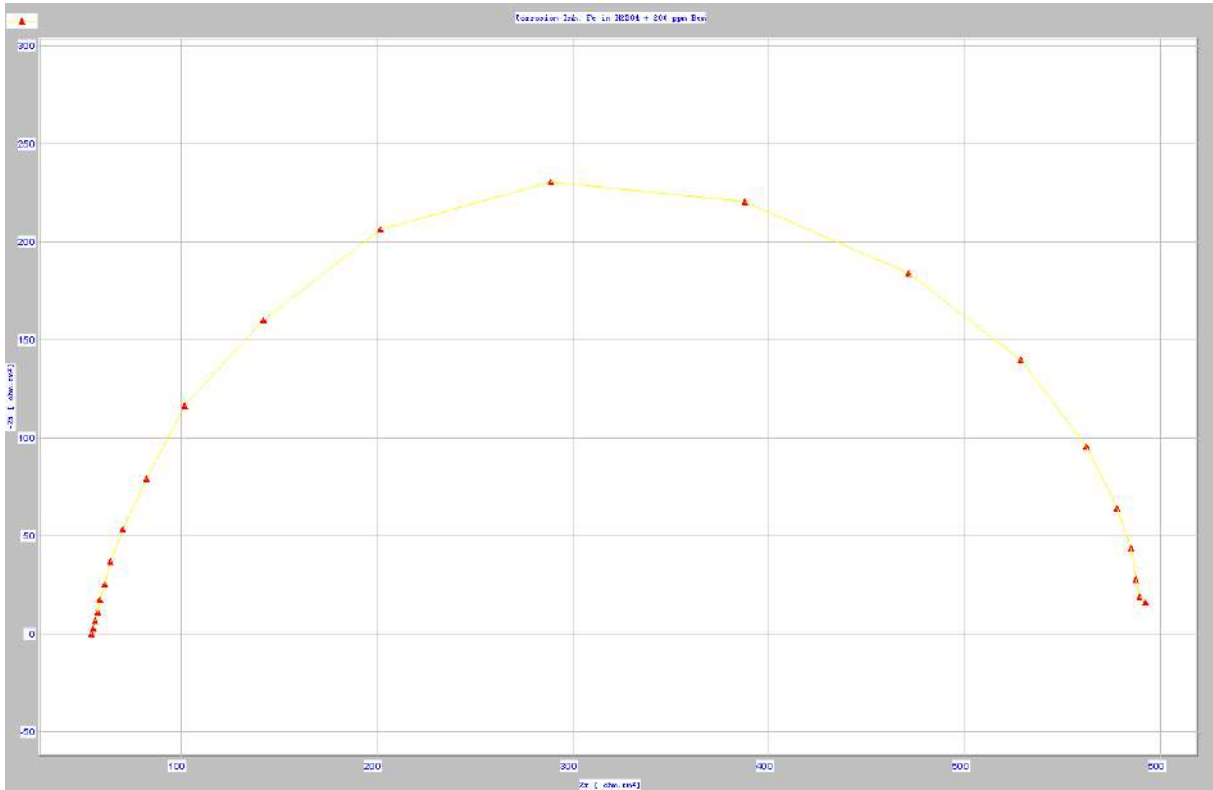
الشكل (VI-28): منحنى الممانعة (EIS) للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) مع (100 ppm) عند 20 °م



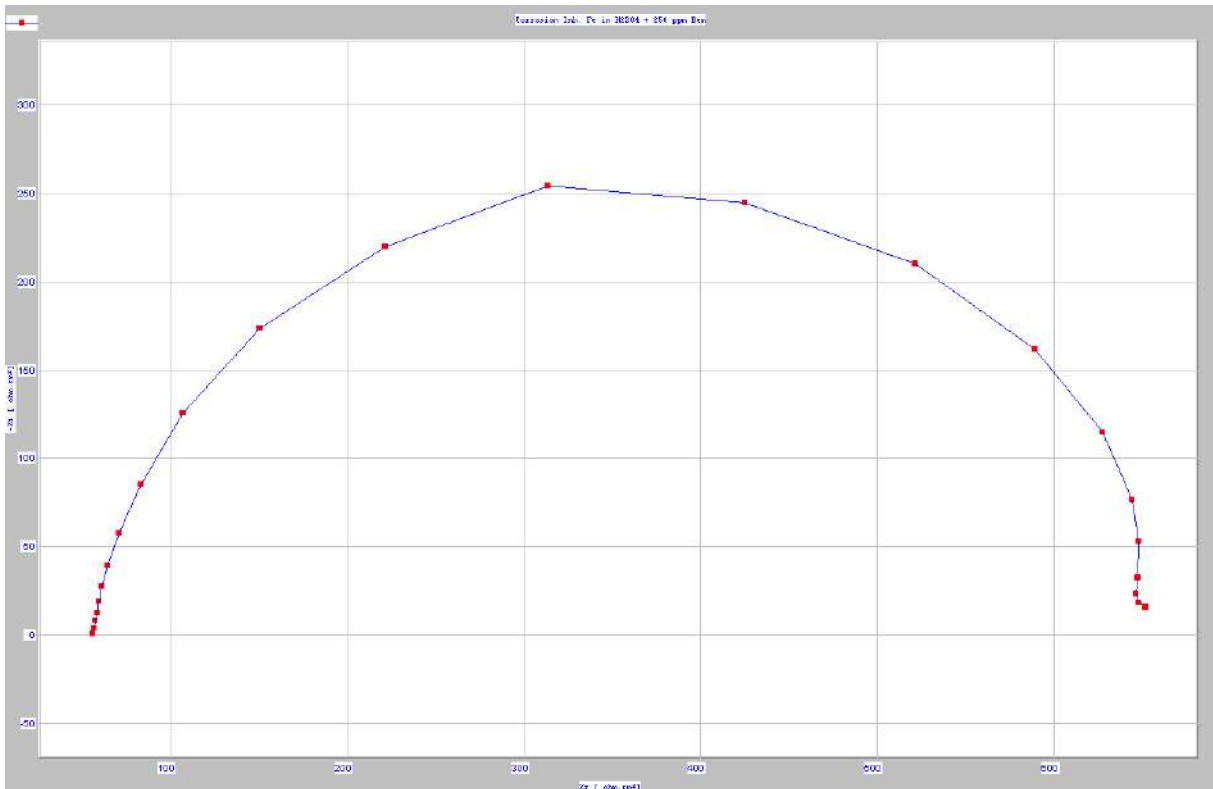
الشكل (VI-29): منحنى الممانعة (EIS) للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) مع (150 ppm) عند 20 °م



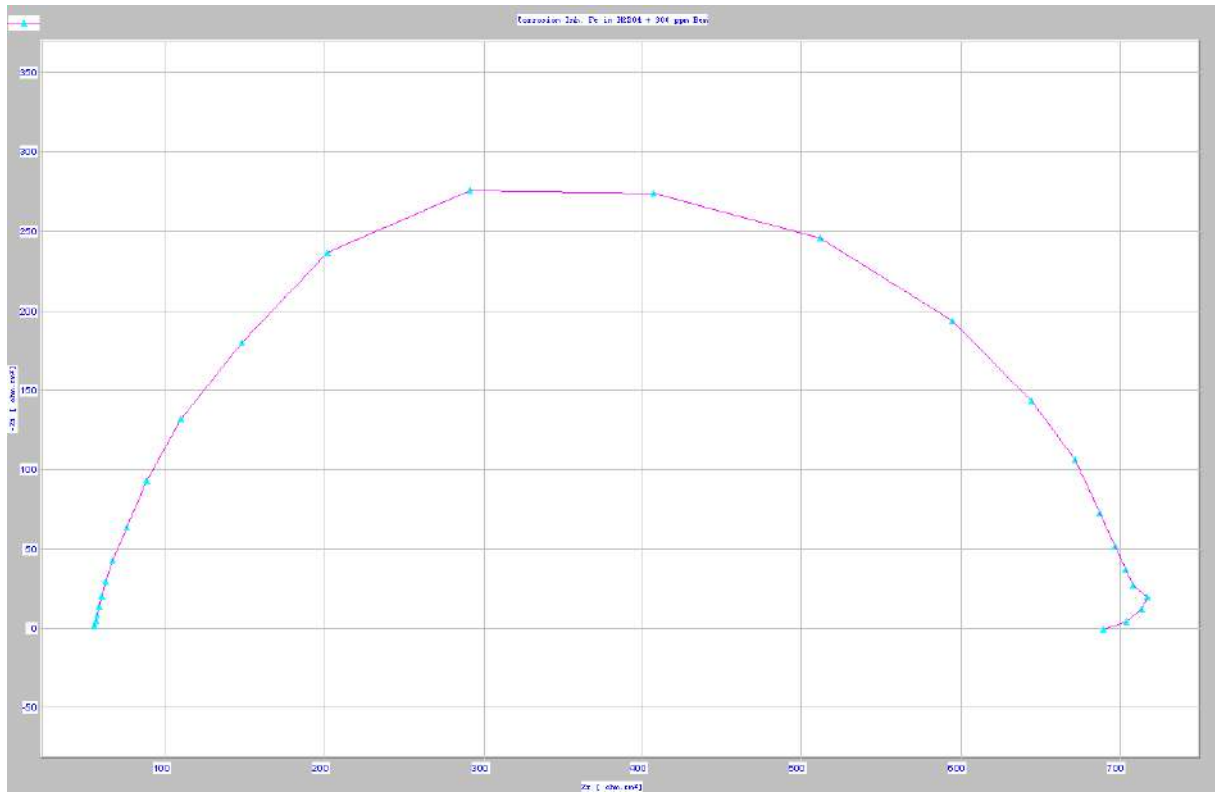
الشكل (VI-30): منحنى الممانعة (EIS) للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) مع (200 ppm) عند 20 °م



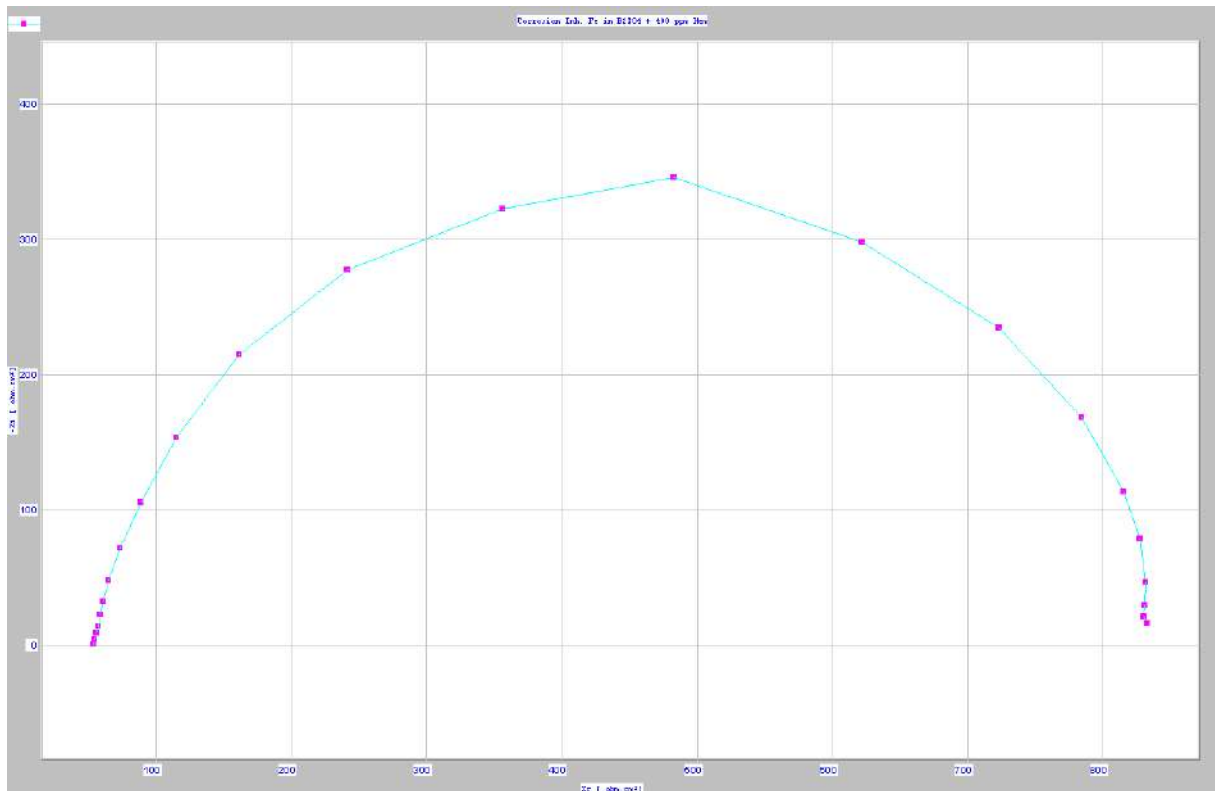
الشكل (VI-31): منحنى الممانعة (EIS) للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) مع (250 ppm) عند 20 °م



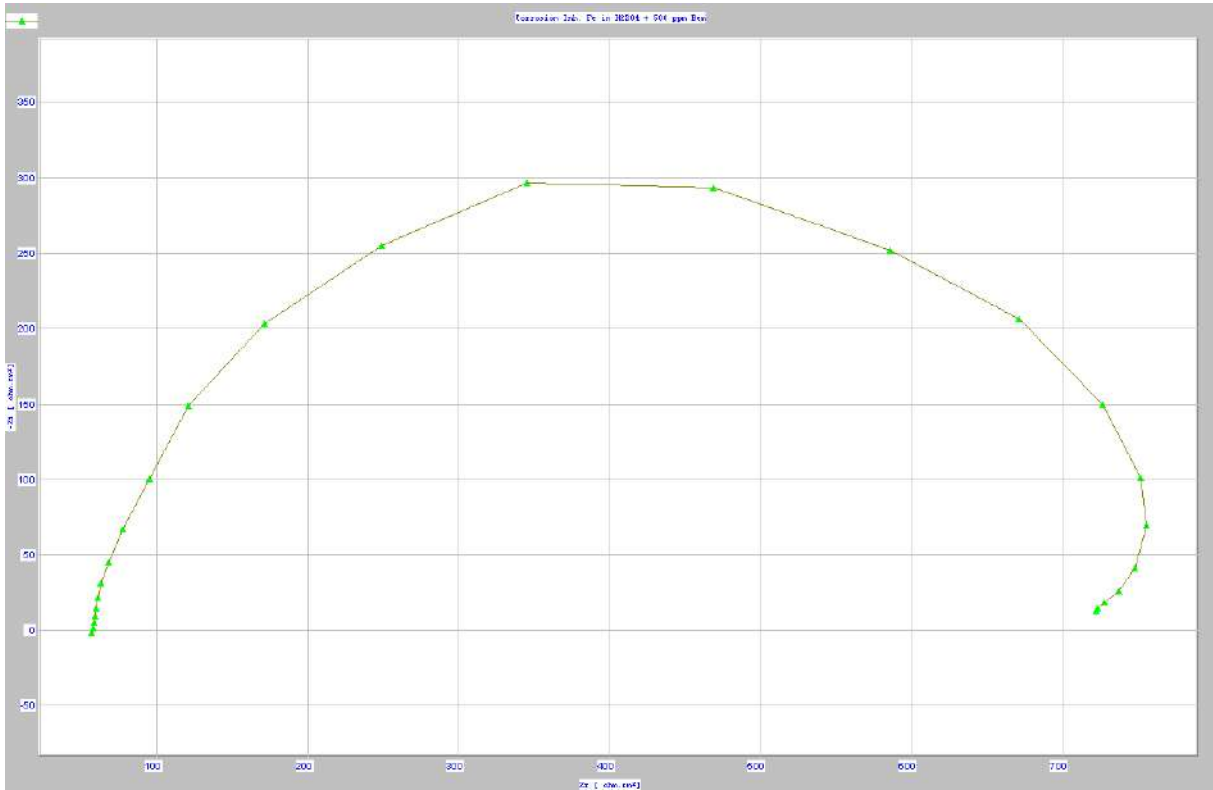
الشكل (VI-32): منحنى الممانعة (EIS) للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) مع (300 ppm) عند 20 °م



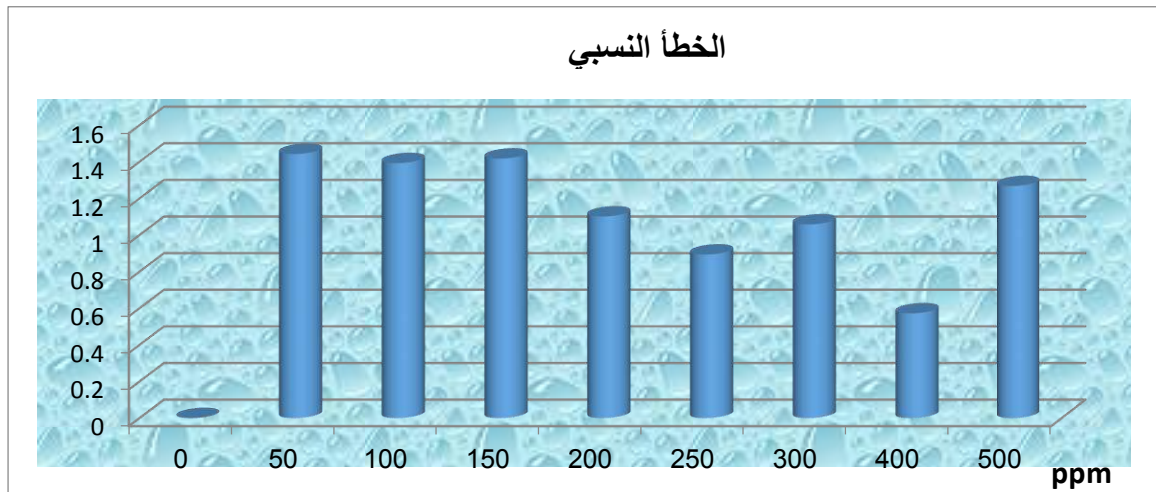
الشكل (VI-33): منحنى الممانعة (EIS) للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) مع (400 ppm) عند 20 °م



الشكل (VI-34): منحنى الممانعة (EIS) للفولاذ الكربوني في محلول H_2SO_4 (pH=2) مع (500 ppm) عند 20 °م



b. الخطأ النسبي بين الطريقتين في تقدير فعالية تثبيط الهميسليلوز في الوسط الحامضي :



❖ الخلاصة : من المنحنيات و النتائج السالفة نستنتج ما يلي :

- ان ايزوثرم (Redlich-Peterson) يلائم النتائج المحصل عليها من امتزاز الهميسيليلوز على سطح الفولاذ الكربوني في محلول H₂SO₄ (pH = 2) ، من اجل قيمة (g=0.98) مما يعني ان السطح صقيل او مستوي بلا جيوب.
- ايزوثرم (Temkin) يلائم النتائج المحصل عليها فقط من اجل التراكيز الدنيا (50-200 ppm) مما يعني ان انتالبية الامتزاز (ΔH_{ad}) تتناقص تدريجيا بازياد نسبة تغطية السطح و هذا يتوافق مع انزياح كمون الاتزان نحو الجهة الكاثودية بازياد تركيز المثبط كما في الشكل (VI-10).
- تفاعل امتزاز الهميسيليلوز على الفولاذ الكربوني في الوسط الحامضي، هو تفاعل كيميائي نظرا لقيمة (ΔG°_{ad}) الكبيرة و التي تقارب (-40 KJ/mol) [6] ، وهذا ما يؤكد تطابق النتائج مع ايزوثرم Temkin من اجل التراكيز الدنيا ، كما ان التفاعل تلقائي لان طاقته الحرة سالبة ، و لكون (ΔH°_{ad}) سالبة فارتفاع درجة الحرارة يقلل من قابلية الامتزاز، و لهذا تتناقص ثابت الاتزان لما زادت درجة الحرارة.
- التركيز (400 ppm) اعطى اكبر فعالية في تثبيط تفاعل تآكل الحديد في الوسط المشار اليه ، كما ان هذ القدر من التركيز اوصل انتالبية الامتزاز الى قيمة حدية صغرى (لأنها تتناقص مع تزايد التركيز حسب ايزوثرم Temkin) ، مما جعل زيادة التركيز (500 ppm) تقلل من فعالية التثبيط ، و يفسر ذلك بانطلاق تفاعل التحرر (desorption) لان طاقة الارتباط (معدن - جزيء) اصبحت هشة.
- تزايد (R_{ct}) بتزايد التركيز يدعم الاستنتاج الثاني و ذلك لان امتزاز الهميسيليلوز على سطح الكترود العمل يزيج كمونه نحو الكمون المهبطي مما يعرقل انتقال الشحنة و بالتالي زيادة مقاومة انتقال الشحنة .
- n تقارب الواحد مما يعني ان ممانعة الخلية تحاكي مكثفة بدل عنصر الطور الثابت.

خلاصة عامة (Conclusion):

كما يشير عنوان البحث، فلقد تمحور حول تشخيص و تمييز مخلفات نخيل الغرس، و هي مخلفات جد معتبرة تزخر بها منطقتنا، وتجدر الإشارة الى انه في بحثنا هذا خصص بحثنا لدراسة المخلفات التالية: السعف، الكرناف، الغمد (الليف)، ساق العرجون، و الشماريخ.

ففي جزء التشخيص: قمنا بتشخيص المخلفات المذكورة تشخيصا مستقيضا، تمثل في التشخيص الفيزيائي و كذا الكيميائي، حيث تتبعا قابلية تبللها وفيها اظهر مسحوق ساق العرجون قابلية تبلل عالية مقارنة بباقي المساحيق، حيث في حدود 40 ثانية تبلل كليا 1 غرام منه في 20 مليلتر من الماء المقطر، كما فحصنا الخصائص البنيوية (المورفولوجية) لألياف المخلفات المشار اليها، فكانت تختلف بنية كل جزء عن مثيلاتها في بقية الاجزاء لمخلفات النخيل المذكورة ، بعضها به ثقوب و مسارات بينما البعض الاخر على شكل لفائف او قضبان متراسة و ما شابه، حيث يمكننا معاينة ذلك من خلال صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) لكل جزء كما يتضح من الشكل (II-3).

ثم بعد ذلك أجرينا فحص فيزيائي اخر الا و هو حيود الاشعة السينية عبر مساحيق تلك المخلفات بغية تحديد نسبة الالياف المتبلورة فيها، لأنه كما هو معروف، تتألف الالياف اللجنوسيليلوزية من السيليلوز في حالتين مختلفتين: احدهما في شكله البلوري (Crystalline form) و الثانية في حالة اللاتبلور (Amorphous form) ، و يمكن تحديد ذلك من طيف حيود الاشعة السينية (XRD) و ذلك باستعمال العلاقة الموالية وفق ما هو موضح في الشكلين (II-4) و (II-5) ، فكانت النتائج التالية :

$$\%Cr = \frac{I_{002} - I_{amor}}{I_{002}} * 100$$

العيينة	A	B	C	D	E
نسبة التبلور %Cr	27.27	41.71	39.47	43.11	43.28

و من هنا يتضح ان نسبة السيليلوز المتبلور يتعدى (43.28) بالمائة في الشماريخ .
اما في شق التحليل الكيميائي فلقد حددنا تركيبها العنصرية بطريقة (EDS) فكانت :

العيينة	Weight %						
	C	O	Mg	Cl	K	Ca	S
A	53.86	42.76	1.25	1.68	0.45	-	-
B	58.48	39.77	-	0.46	0.34	0.95	-
C	53.13	44.12	-	0.49	0.38	-	0.33
D	51.71	34.43	-	4.15	9.71	-	-
E	53.94	39.96	-	2.14	3.95	-	-

من النتائج أعلاه نلاحظ ببسر ان التحليل الكيميائي بـ (EDS) اظهر ان كل العينات تحوي بالإضافة الى الكربون والاكسجين، كل من الكلور و البوتاسيوم و انفراد الكرناف بوجود المغنيزيوم و السعف بوجود الكالسيوم اما الليف بوجود الكبريت، ثم بعد ذلك قمنا بتحديد مكونات مخلفات النخيل محل الدراسة بعد عمليات الاستخلاص و التي قدمت بشكل مختصر في مخطط الشكل (II-9) ، فكانت النتائج التالية :

E	D	C	B	A	العينة
38.23	37.96	34.42	38.10	35.63	نسبة السيليلوز (Wt %)
22.11	19.78	21.03	22.74	31.14	نسبة الهيميسيليلوز (Wt %)
9.95	10.22	19.98	11.95	17.26	نسبة اللجنين (Wt %)
19.42	15.08	17.05	19.46	6.49	نسبة مستخلص (Wt %) (Ethol/Acetone)
10.29	16.96	7.52	7.75	9.48	نسبة الرماد (Wt %) (Ash)

و التي توضح ان اعلى نسبة للسيليلوز توجد في الشماريخ و السعف اما الهيميسيليلوز فيوجد بنسبة اعلى في الكرناف و اللجنين اعلى نسبة له في الغمد. كما تجدر الإشارة الى انه تم تجريب طريقتي استخلاص اخريتين هما طريقة (A-B-A) و طريقة الاستخلاص بحمض النمل (حمض الفورميك) و لكن لم تعطيا سيليلوز نقي، بينما طيف الاشعة تحت الحمراء المتحصل عليه، الشكل (II-10) ، يوضح اننا تمكنا من الحصول على سيليلوز نقي جدا بعد مقارنته بطيف مرجعي انظر الملحق .

وفي جزء التثمين : فكان على أربعة أوجه متميزة

1. استخدام مسحوق السعف لإزالة الملوث (ازرق الميثيلين) من الماء، في هذا الصدد تم دراسة الامتزاز حركيا و ترموديناميكيا و نمذجة النتائج التجريبية وفق اشهر ايزوثرم (Isotherms) و حددت نسبة إزالة الملوث لكل غرام من مسحوق السعف فكانت حوالي (58 mg) ، كما تبين ان درجة الحرارة تساعد على تحسين الامتزاز، و بهذا يكون مسحوق سعف النخيل مادة متوفرة و رخيصة و مفيدة في إزالة هكذا تلوث.
2. استخراج النانوسيليلوز من المخلفات ثم اجراء معالجة كيميائية انتقائية له لتحويله الى ثنائي الدهيد نانو سيليلوز، مرة بأكسدة شديدة و أخرى بأكسدة معتدلة، و بهذا نتج لدينا ثلاث مواد هي : نانوسيليلوز - ثنائي الدهيد نانوسيليلوز(من الاكسدة القوية) - ثنائي الدهيد نانوسيليلوز(من الاكسدة المعتدلة)، هاته المواد بعد تشخيصها طبعا تم دمجها في تفاعل بلمرة مع البولي بيروول لتعطي ثلاثة مواد مركبة اسميناها :

Polypyrrole/Nano- Cellulose Composite (PPY/NC) (d

Polypyrrole/High oxidation dialdehyde Cellulose Composite (PPY/HO-NC) (e

Polypyrrole/Low oxidation dialdehyde Cellulose Composite (PPY/LO-NC) (f

وهاته المواد المركبة الثلاثة بعد تشخيصها حضرنا منها صفائح (لابوس) المكثفات الفائقة، ثم قمنا بشحنها و تفريغها

(Galvanostatic charge/discharge) لقياس سعتها النوعية لتخزين الكهرباء و التي كانت :

السعة النوعية لها (Specific Capacitance F/g)	مادة المكثفة الفائقة
31.4	PPY/NC composite
43.2	PPY/HO-NC composite
38.6	PPY/LO-NC composite

و النتائج تبين انه كلما زادت درجة الاكسدة للنانوسيليلوز كلما زادت كفاءة التخزين، و أيضا ان السعة النوعية لهذا النوع من المكثفات الفائقة معتبر جدا.

3. تحضير مادة كربوكسي ميثيل السليلوز (CMC) و هي مادة ترفع اللزوجة (Viscosifier)، و ذلك بعد نمذجة التفاعل باستعمال هندسة التجارب (Design of Experiments) وفق طريقة منهجية استجابة السطح (Response Surface methodology) على منوال (Box–Behnken designs)، فوفق هاته الطريقة قمنا بتحديد الشروط المثلى للتفاعل و كذا تحصلنا على النموذج الرياضي (Model) الذي يصف التفاعل كدالة لكل عامل من عوامل التفاعل و التي هي : درجة حرارة التفاعل – زمن التفاعل – نسبة كلور حمض الاسيتيك – نسبة قطبية وسط التفاعل (ايزوبروبانول/ ايتانول) و كذا تركيز (NaOH). ، ثم في الأخير حددنا درجة استبدال الناتج فكانت النتائج :

Reaction Temperature (°C)	70
Reaction Time (min.)	167.27
SMCA Concentration (w/v %)	14
NaOH Concentration (w/v %)	32.28
Isopropanol : Ethanol (v/v)	63.64/36.36 %
DS	0.9314

النتيجة تبين ان درجة استبدال المنتج عالية و هذا يعني ان كمية قليلة منها ترفع لزوجة الماء بشكل ملحوظ كما انها اعلى من مثيلاتها المستخدمة في سوائل التنقيب (0.8)، و أيضا تم تشخيصها بمطيافية الاشعة تحت الحمراء فكان طيفها الشكل (V-3) مطابق لطيف معلوم (الملحوق) مما يؤكد طبيعة و نقاوة ناتج تفاعلنا.

4. استخلاص الهميسيليلوز من مخلفات النخلة و استعماله كمشبط اخضر ضد تآكل الحديد في الوسط الحامضي و تقدير فعاليته و ذلك باستعمال الطرق الكهروكيميائية : الاستقطابية الفولتوديناميكية (polarization Potentiodynamic) و تمثيلها في منحنيات (Tafel) و مطيافية الممانعة الكهروكيميائية (Electrochemical Impedance Spectroscopy)، فكانت النتائج تشير الى ان : ايزوثرم (Redlich-Peterson) يلائم النتائج المحصل عليها من امتزاز الهميسيليلوز على سطح الفولاذ الكربوني في محلول H₂SO₄ (pH = 2)، من اجل قيمة (g=0.98) مما يعني ان السطح صقيل او مستوي بلا جيوب. كما ان ايزوثرم (Temkin) يتوافق مع النتائج المحصل عليها فقط من اجل التراكيز الدنيا (50-200 ppm) مما يعني ان انتالبية الامتزاز (ΔH_{ad}) تتناقص تدريجيا بازياد نسبة تغطية السطح، تفاعل امتزاز الهميسيليلوز على الفولاذ الكربوني في الوسط الحامضي، هو تفاعل كيميائي نظرا لقيمة (ΔG°_{ad}) الكبيرة، كما ان التفاعل تلقائي لان طاقته الحرة سالبة. التركيز (400 ppm) اعطى اكبر فعالية في تثبيط تفاعل تآكل الحديد في الوسط المشار اليه و تقدر بحوالي (91%)، و عليه نخلص الى ان الهميسيليلوز المستخلص من مخلفات النخيل له كفاءة تثبيط معتبرة ضد تآكل الحديد في الوسط الحامضي.

الافاق المأمولة:

الياف النخلة تفتح الباب على مصرعيه لبحوث نوعية وذات فائدة بالغة، فهي مواد لها استخدامات لا حصر لها وافاق استعمالها يتخطى الاطار المرسوم في هذا البحث، واحد مكوناتها الا وهو النانوسيليلوز يشهد سباق محموم بين الأمم المتحضرة و لعل تخصيص وزارة الدفاع الامريكية سنة 2013 ما مقداره ثلاثة و خمسون مليار دولار لأبحاث النانوسيليلوز لهو دليل كافي وناصح على أهميتها، لهذا نامل ان تحظى الياف النخيل بالدراسة الوافية وان ينتفع منها في هذا المسعى، ناهيك عن إمكانية تحويل اللجنين الى مادة الفانيليا وغيرها، واذا ما إرتينا ان نحصر افاق استخدام الياف النخيل في إطار بحثنا فقط فانه يجدر بنا الإشارة الى :

1. تغيير عامل المعالجة الكيميائية للنانوسيليلوز ودراسة تأثيره على ناقلية المادة المركبة الناتجة منه وكذا السعة النوعية للمكثفة الفائقة المشكلة منه.
2. تحضير صفائح المادة المركبة بشكل يرفع من سطحها النوعي، بغية رفع كمية الكهرباء المخزنة فيها
3. تحضير مواد عازلة للحرارة والكهرباء من الياف النخلة وذلك بعد معالجتها كيميائيا.
4. استثمار تصنيع مادة كربوكسي ميثيل من مخلفات النخلة لأنها غالية بالأسواق.

وفي الأخير لا بد ان ننوه بان بحثنا هذا ما هو الا خطوة أولى على درب الافاق الواعدة التي تمنحها ايانا مخلفات النخيل على الصعيد الصناعي وكذا البحثي.

الملحق

طيف الاشعة تحت الحمراء للسيليولوز التجاري و المصنع و المستخلص من الحلفاء

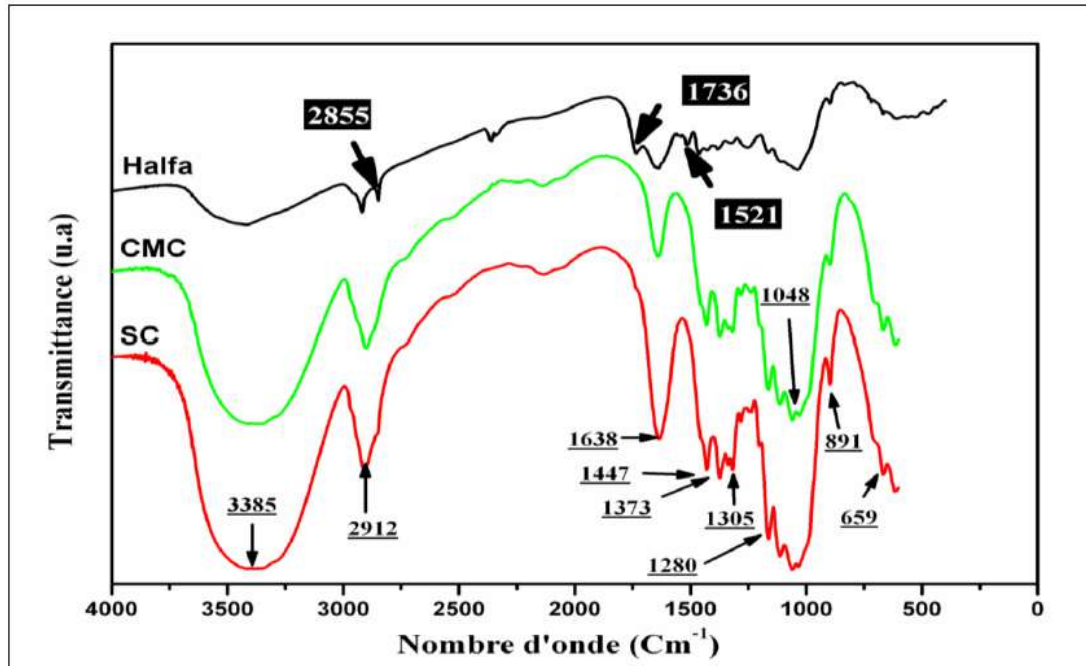


Figure V. 10. Spectre IRTF de l'Halfa, la cellulose commerciale et la cellulose synthétisée.

طيف الاشعة تحت الحمراء للسيليولوز و كربوكسي مثيل السيليولوز مقدم في المرجع [55]:

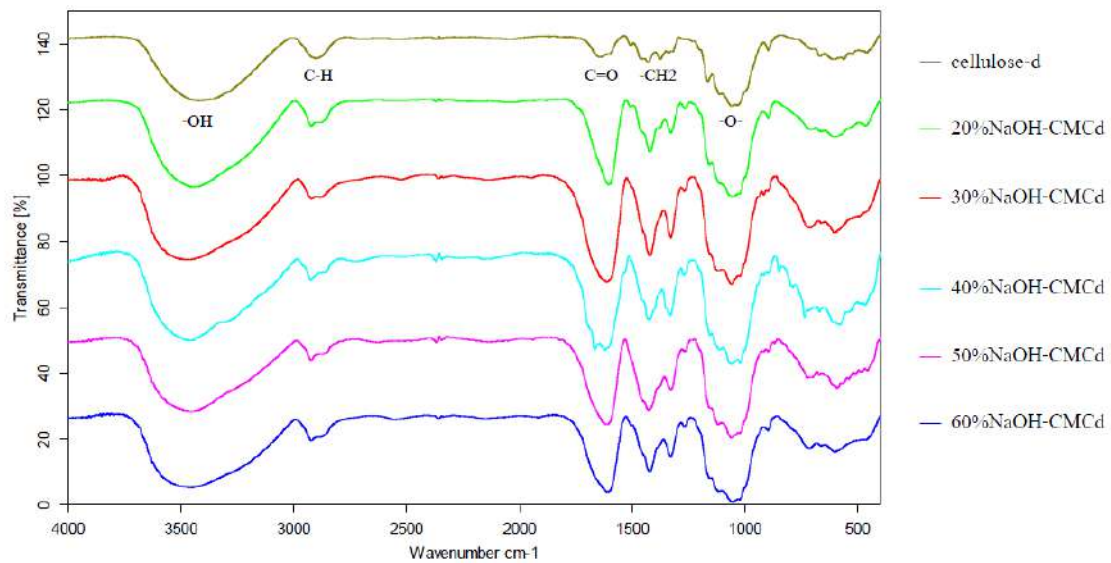
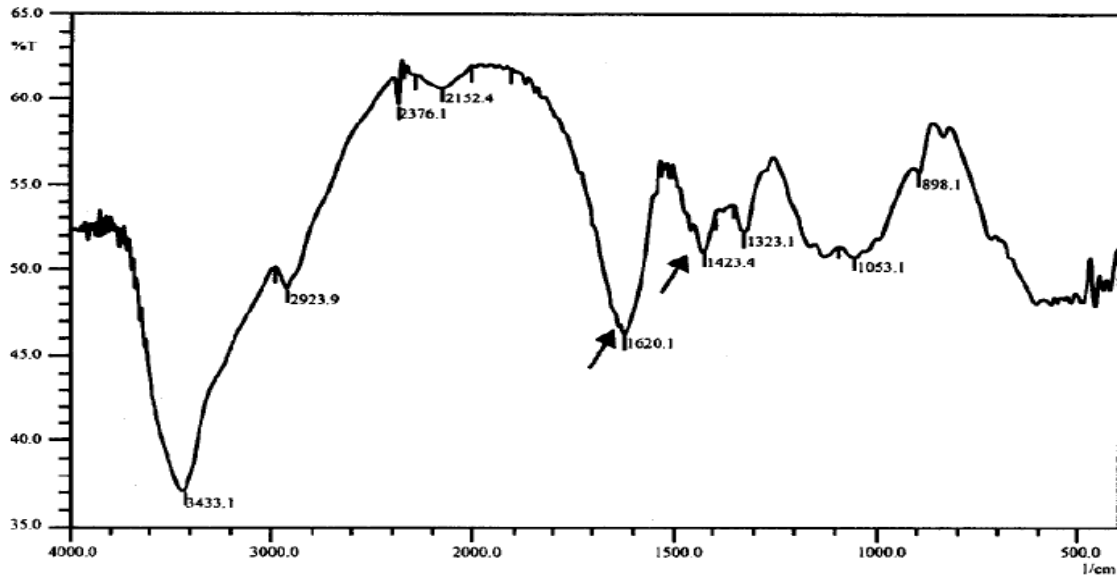


Figure 2. FTIR spectra of native cellulose and CMC synthesized with various NaOH concentrations (20, 30, 40, 50 and 60%)

طيف الاشعة تحت الحمراء لـ كربوكسي مثيل السليلوز مقدم في المرجع [56]



FTIR-spectra of CMC made from cotton linter pulp with DS of 1.9 which was synthesized using 40 % NaOH and 7g of MCA (Carboxymethyl groups substituent are indicated by arrow).

بعض المفاهيم :

Degree of Substitution : Defining the degree of substitution as the number of cationic groups linked per anhydroglucose unit (one anhydroglucose unit bears three OH groups), the theoretical maximum degree of substitution is:

Mean square (MS): Represents an estimate of population variance. It is calculated by dividing the corresponding sum of squares by the degrees of freedom.

P-value: Determines the appropriateness of rejecting the null hypothesis in a hypothesis test. P-values range from 0 to 1. The smaller the p-value, the smaller the probability that rejecting the null hypothesis is a mistake. Before conducting any analyses, determine your alpha (α) level. A commonly used value is 0.05. If the p-value of a test statistic is less than your alpha, you reject the null hypothesis.

Standard error of coefficient (SE Coef): The standard deviation of the estimate of a regression coefficient. It measures how precisely your data can estimate the coefficient's unknown value. Its value is always positive, and smaller values indicate a more precise estimate.

Sum of squares (Seq SS): Represents a measure of variation or deviation from the mean. It is calculated as a summation of the squares of the differences from the mean. The calculation of the total sum of squares considers both the sum of squares from the factors and from random chance or error.

Standard error of the regression (S): Used as a measure of model fit in regression and ANOVA. S is measured in the units of the response variable and represents the standard distance data values fall from the regression line, or the standard deviation of the residuals. For a given study, the better the equation predicts the response, the lower the value of S.

Correlation Coefficient, r : called the linear correlation coefficient, measures the strength and the direction of a linear relationship between two variables. The linear correlation coefficient is sometimes referred to as the Pearson product moment correlation coefficient in honor of its developer Karl Pearson.

The mathematical formula for computing r is:

$$r = \frac{n \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{n(\sum x^2) - (\sum x)^2} \sqrt{n(\sum y^2) - (\sum y)^2}}$$

where n is the number of pairs of data.

R² (R-sq) : Percentage of response variable variation that is explained by its relationship with one or more predictor variables. In general, the higher the R², the better the model fits your data. R² is always between 0 and 100%. It is also known as the coefficient of determination or multiple determinations (in multiple regression).

Adjusted R² (R-sq (adj)) : Percentage of response variable variation that is explained by its relationship with one or more predictor variables, adjusted for the number of predictors in the model. This adjustment is important because the R² for any model will always increase when a new term is added. A model with more terms may appear to have a better fit simply because it has more terms. However, some increases in R² may be due to chance alone.

اهم الكيماويات المستعملة :

FeCl ₃	Iron(III) chloride Anhydrous , <i>MERCK</i>
NaIO ₄	Sodium periodate (99.8%)- Sigma-Aldrich
Pyrrrole	(98%)- Sigma-Aldrich
Ethanol	(96%)- Sigma-Aldrich
Isopropanol	(99.5%)- Sigma-Aldrich
SMCA	(98%)- Sigma-Aldrich
H ₂ O ₂	(30%) <i>MERCK</i>
Acetone	(99.5%)- Sigma-Aldrich
Ac	(50/50) <i>Acetic anhydride (99%) / distilled water</i>

بالإضافة للأحماض و الاسس الموجودة بالمخبر .

References

- [1] <http://www.iraker.dk/maqalat25/nakhil/1.htm>.
- [2] http://www.liberation.fr/economie/2012/10/14/dans-cinq-ans-les-nanos-sortent-du-bois_853149
- [3] PICKERING, K.L., et al., Optimising industrial hemp fibre for composites, *Compos Part A: App Sci and Manufacturing*. Vol. 38(2). pp. 461-468, 2007.
- [4] I.VAN de WEYENBERG, et al., Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment, *Compos Part A: App Sci and Manufacturing*. Vol. 37(9). pp. 1368-1376, 2006.
- [5] POPENOE, P.B. , The date palm, Henry Field, edition, Field Research Projects, Coconut, Miami, Florida, 247 pp. 1973.
- [6] DOWSON, V.H.W. , Date production and protection with special reference to North Africa and the Near East. FAO Technical Bulletin No. 35, pp 294. 1982.
- [7] DANTHINE, H. , Le palmier dattier et les arbres sacrés dans l'iconographie de l'Asie occidentale ancienne. Paris, pp 227 , 1937.
- [8] DOWSON, V.H.W. , Dates and date cultivation of Iraq. Part III. The varieties of date palms in the Shalt al-Arab. Ag. Directorate of Mesopotamia, Memoir III, Heffer, Cambridge, 1923.
- [9] LINNÉ (1734) cited in KEANEY, T.H. , Date varieties and Date Culture in Tunis. Washington, U.S.D.A; Bureau of Plant Industry, Bulletin No. 92, 1906.
- [10] حسام حسن علي غالب ، كتاب اطلس اصناف نخيل التمر في دولة الامارات العربية المتحدة، مركز زايد للتراث و التاريخ ، الامارات العربية المتحدة 2008.
- [11] DRANSFIELD, J. & N.W. UHL. , An outline of a classification of palms, *Principes* vol 30 (1), pp 3-11, 1986.
- [12] MUNIER, P. , Le Palmier-dattier-Techniques agricoles et productions tropicales; Maison Neuve et Larose, Paris, pp 217,1973.
- [13] OIHABI, A. , Effect of vesicular arbuscular Mycorrhizae on Bayoud disease and date palm nutrition, PhD thesis at the University of Marrakech, pp199, 1991.
- [14] BLISS, D.E. , Omphalia root rot of the date palm. *Hilgardia*, vol 16, pp15-124, 1944.
- [15] ABSI RIMA, Analyse de la diversité variétale du Palmier Dattier (*Phoenix Dactylifera L.*) : cas des Ziban (région de Sidi Okba), mémoire de magistère, Université de Biskra, 2012.
- [16] CHEHMA A. , LONGO HF., Valorisation des Sous-Produits du Palmier Dattier en Vue de leur Utilisation en Alimentation du Bétail, *Rev. Energ. Ren. : Production et Valorisation – Biomasse*, pp 59-64, 2001.
- [17] MOJTABA ZAHEDIFAR, Novel uses of lignin and hemicellulosic sugars from acid hydrolysed lignocellulosic materials, PhD thesis at the University of Aberden, 1996.
- [18] Khristova, P., Kordsachia, O. and Khider, T. , Alkaline pulping with additives of date palm rachis and leaves from Sudan, *Bioresource Technology*, vol 96, pp 79-85, 2005.
- [19] EGAL M., Structure and properties of cellulose/NaOH aqueous solutions, gels and regenerated objects, PhD thesis at “ Ecole des mines Paris” , 2006.
- [20] LEE JW. Et al., Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes, *Dyes Pigm.*, vol. 69, pp196–203, 2006.
- [21] RAVIKUMAR K., et al , Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis, *J. Hazard. Material*, vol. 122, pp 75–83, 2005.
- [22] ELSA CONTRERAS et al., Valorization of Agro-industrial Wastes as Biosorbent for the Removal of Textile Dyes from Aqueous Solutions, *International Journal of Chemical Engineering* , 2012 Vol. 201, 2012.

- [23] BHATTACHARYYA K.G. et al., Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Dyes and Pigments* vol 65, pp 51–59, 2005.
- [24] WANG SB, ZHU ZH, Characterization and environmental application an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, pp 946–952, 2006.
- [25] M.M. ABD EL-LATIF, AMAL M., IBRAHIM M.F. EL-KADY, Adsorption Equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust Composite. *Journal of American Science* ,vol 6(6), 2010.
- [26] AKSU Z., Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a Review, *Process Biochem.*, vol. 40, pp 997–1026, 2005.
- [27] XIUWU YU et al., Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics studies of hazardous dye neutral Red Biosorption by spent corncob substrate. *Bioresources* vol. 6(2), pp 936-949, 2011.
- [28] B.H. HAMEED et al., Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system., *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 316, pp 78–84, 2008.
- [29] DEMIR H. et al., Dye adsorption behavior of *Luffa cylindrica* fibers, *J. Hazard. Material*, vol. 153, pp 389–394, 2008.
- [30] J.F. OSMA et al., sunflower seed shells: a novel and effective low-cost adsorbent for the removal of the diazo dye Reactive Black 5 from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* Vol. 147, pp 900–905, 2007.
- [31] BANAT F. et al., Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal, *Bioresources Technol.*, vol. 98, pp 3017–3025, 2007.
- [32] M.C. NCIBI, B. MAHJOUB, M. SEFFEN, Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres, *J. Hazard. Mater.* Vol 139, pp 280–285, 2007.
- [33] Y. BULUT, H. AYDIN, A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, vol 194, pp 259–267, 2006.
- [34] A.E. OFOMAJA, Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake on to palm kernel fibre, *Chem. Eng. Journal*, vol 126, pp 35–43, 2007.
- [35] R. HAN, W. ZOU, W. YU S. CHENG, Y. WANG, J. SHI, Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves, *J. Hazard. Material*, Vol 141, pp 156–162, 2007.
- [36] F. BOUHAMED, Z. ELOUEAR, J. BOUZID. Adsorptive removal of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol 43, pp 741–749, 2012.
- [37] ANNADURAI G., et al., Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Material*, vol 92(3), pp 263-274, 2002.
- [38] CHUNCHAO HAN and JIHUI WANG, Optimization of Conditions for Charantin Extraction in PEG/Salt Aqueous Two-Phase Systems Using Response Surface Methodology, *The Open Complementary Medicine Journal*, vol. 1, pp 46-50, 2009.
- [39] SARAVANAKUMAR K. et al., Statistical designs and response surface technique for the optimization of extra cellular laccase enzyme production by using *Pleurotus Sp.*, *Recent Research in Science and Technology* , vol. 2(3), pp 104-111, 2010.
- [40] ANDRE I. KHURI and SIULI MUKHOPADHYAY, Response surface methodology, Sons, Inc. *WIREs Comp Stat*, vol. 2, pp 128–149, 2010.
- [41] JUAN M. BOSQUE-SENDRA et al., Optimizing analytical methods using sequential response surface methodology. Application to the pararosanine determination of formaldehyde, *Fresenius J Anal Chem.*, vol. 369, pp 715–718, 2001.
- [42] NADA ZANGENEH et al., application of response surface methodology in numerical geotechnical analysis, 55th Canadian Society for Geotechnical Conference, Hamilton, Ontario, 2002.
- [43] A. HACHE, la corrosion des métaux, presses universitaires de France, 1966.
- [44] R. M. LATANISION, *Matériels performance*, vol. 26, pp 9, 1987.
- [45] E.D. MOR and C. WRUBL, *British Corrosion Journal*, vol. 11, 1976.

- [46] J. F. BOSICHI, *Prévention de la corrosion*, P. I. Genève, 1972.
- [47] DIETER LONDOLT, *Corrosion et chimie de surface des métaux*, Press Polytechniques et Universitaire romandes, 1993.
- [48] EBRAHIM AKBARZADEH et al., Corrosion Inhibition of Mild Steel in Near Neutral Solution by Kraft and Soda Lignins Extracted from Oil Palm Empty Fruit Bunch, *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6 , pp 5396 – 5416, 2011.
- [49] DIETER KLEMM, HANS-PETER SCHMAUDER and THOMAS HEINZE, *Cellulose*, Wiley, chapter 10, pp 277-288 , 1998.
- [50] ESTEBAN EDUARDO URENA BENAVIDES, *Cellulose Nanocrystals Properties and Applications in Renewable Nanocomposites*, PhD thesis at Clemson University, pp 1-15 , 2011.
- [51] CHRISTIANE LAINE, *structures of hemicellulose and pectins in wood and pulp*, , PhD thesis at Helsinki University of Technology (Espoo, Finland), pp 15-22, 2005.
- [52] JOSE DANIEL PACHECO ARAUJO, *Production of vanillin lignin present in the Kraft black liquor of the pulp and paper industry*, PhD thesis at University of Porto, pp 21-50, 2008.
- [53] ISOGAI A., *Wood and Cellulose chemistry- chemical modification of Cellulose*, 2nd Edition, Marcel Dekker, New York 2001.
- [54] HEYDARZADEH H.D. et al., Catalyst-free conversion of Alkali Cellulose to fine Carboxymethyl Cellulose at mild condition, *World Applied Sciences Journal*, vol. 6 (4), pp 564-569, 2009.
- [55] PORNCHEI RACHTANAPUM and RUNGSIRI SURIYATEM, *Value Added of Durian Husks: Synthesis of Carboxymethyl Cellulose from Durian Husk*, FINAL REPORT, Department of Packaging Technology, Agro-Industry, Chiang Mai University, 2008.
- [56] LATIF A., ANWAR T. and NOOR S., Two steps synthesis and characterization of Carboxymethylcellulose from Rayon grade wood pulp and cotton Linter, *Journal of Chemical Society Pakistan*, vol. 29, N° 2, 2007.
- [57] KIM I. H. and K. B. KIM, Ruthenium oxide thin film electrodes for supercapacitors, *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 4(5): pp 62-64, 2001.
- [58] ZHENG J. P., P. J. CYGAN et al., Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 142(8), pp 2699-2703, 1995.
- [59] ZHENG J. P. and T. R. JOW, A New Charge Storage Mechanism for Electrochemical Capacitors, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 142(1), pp 6-8, 1995.
- [60] RAJA P.B., *Natural Products as Green Corrosion Inhibitor for Metals in Corrosive Media*, LAP Lambert Academic Publishing, 2010.
- [61] CHAUHAN L.R., GUNASEKARAN G., Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium, *Corrosion Science*, vol. 49, pp 1143-1161, 2007.
- [62] EL-ETRE A.Y., Khillah extract as inhibitor for acid corrosion of SX 316 steel, *Applied surface Science*, vol. 252, pp 8521-8525, 2006.
- [63] EBENSO E.E., EDDY N.O., ODIONGENYI A.O., Corrosion Inhibitive properties and adsorption behaviour of ethanol extract of piper guinensis as green corrosion inhibitor for mild steel in H₂SO₄, *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, vol. 29(11), pp107-115, 2008.
- [64] OGUZIE E.E., Evaluation of the Inhibitive Effect of some Plant Extracts on the Acid Corrosion of Mild Steel, *Corrosion Science*, vol. 50(11), pp 2993-2998, 2008.
- [65] VIJAYALAKSHMI P.R., RAJALAKSHMI R., SUBHASHINI S., Corrosion Inhibition of Aqueous Extract of *Cocos nucifera* - Coconut Palm - Petiole Extract from Destructive Distillation for the Corrosion of Mild Steel in Acidic Medium, *Portugaliae Electrochimica Acta*, vol. 29(1), pp 9-21, 2011.
- [66] HUANG, Z. M., ZHANG Y. Z., KOTAKI M. & RAMAKRISHNA S., A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, vol. 63, pp 2223–2253, 2003.
- [67] ISOGAI A., USUDA M., KATO T., URYU T. & ATALLA H. R., Solid-state CP/MAS ¹³C NMR study of cellulose polymorphs. *Macromolecules*, vol. 22, pp 3168–3172, 1989.
- [68] ITOH T. & BROWN R. M., The assembly of cellulose microfibrils in *Valonia macrophysa*. *Planta*, vol 160, pp 372–381, 1984.

- [69] KIM N. H., IMAI T., WADA M. & SUGIYAMA, Molecular directionality in cellulose polymorphs. *Biomacromolecules*, vol 7, pp 274–280, 2006.
- [70] KLEMM D., PHILIPP B., HEINZE T., HEINZE U. & WAGENKNECHT W., General considerations on structure and reactivity of cellulose: Section 2.4–2.4.3. *Comprehensive cellulose chemistry* Wiley-VCH Verlag GmbH., pp 130–165, 2004.