



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministry of Higher Education and Scientific Research

جامعة قاصدي مرباح ورقلة  
Kadi Merbah University of Ouargla

كلية الرياضيات وعلوم المادة  
College of Mathematics and Material Sciences

قسم: الكيمياء

Chemistry Department

أطروحة محضرة لنيل شهادة الدكتوراه ل.م.د في الكيمياء

تخصص: كيمياء البيئة

من إعداد: دباش حفيظة

تحت عنوان:

تحضير مواد مازة من مخلفات زراعية ذات نشاط سطحي مختلطة بمواد نانوية ودراسة  
تأثيرها في إزالة بعض ملوثات المياه

نوقشت يوم: 2025/02/23

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	استاذ تعليم عالي	دغموش مسعودة
مناقشا	جامعة قفصة تونس	استاذ تعليم عالي	يونس موساوي
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	استاذ تعليم عالي	ياسين موساوي
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	استاذ تعليم عالي	بالعالم عبد القادر
مشرفا ومقررا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ تعليم عالي	بالفار محمد الأخضر
مساعد المشرف	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر (أ)	زروقي حياة

الموسم الجامعي 2024-2025

## تشكرات

أشكر الله العليّ القدير الذي أنعم عليّ بنعمة العقل والدين والعلم . القائل في محكم التنزيل “وَفَوْقَ كُلِّ ذِي عِلْمٍ عَلِيمٌ” صدق الله العظيم

وقال رسول الله (صلي الله عليه وسلم): “من صنع إليكم معروفاً فكافئوه, فإن لم تجدوا ما تكافئونه به فادعوا له حتى تروا أنكم كافأتموه”

من لا يشكر الناس لا يشكر الله، الشكر والعرفان لاستادتي ومؤطري البروفيسور بالفار محمد الاخضر فلولا الله ثم أنت لما حققت ما أريد، فقد كان الداعم الأول، والمحفز الأكبر في مسيرتي الدراسية بكل جوانبها ومصاعبها و المجهودات المبذولة من اجل انجاح هذا العمل فشكرا جزيلاً

أود أن أتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى بروفيسور [موساوي يونس وموساوي ياسين] ، على توجيهاتهم القيمة ونصائحهم السديدة التي كانت مصدر إلهام لي ودافعاً قوياً للاستمرار والمثابرة. لقد كان دعمهم وتوجيههم لي خلال مراحل البحث المختلفة عاملاً أساسياً في تحقيق هذا العمل

الى البروفيسور محمد الهادي عطية المثال الاعلى للعلم والتعلم والخلق والاخلاق اشكره على المساندة والمساعدة والنصائح والارشادات التي قدمها لي حفظه الله ورعاها

الى الاستاذ ميموني بجامعة الوادي الذي لم يبخل عليا في مساعدتي عند الحاجة بارك الله فيه وجزاه الله كل خيرا

الى استاذتي زروقي حياة على كل النصائح والارشادات التي قدمتها لي في مسيرتي الدراسية حفصك الله ورعاك

كما أود أن أشكر لجنة المناقشة الكريمة، البروفيسور [موساوي يونس] ، و البروفيسور [بالعالم محمد عبد القادر] البروفيسور [موساوي ياسين] البروفيسورة [دقموش مسعودة] على قبولهم قراءة وتقييم هذه الأطروحة، وعلى ملاحظاتهم البناءة التي ساهمت في تحسين جودة الأطروحة

الى صديقتي و رفيقة دربي اسماء عمر عياشي التي ساندتني في جميع مساراتي وكانت داعمة لي من جميع النواحي العلمية والمعنوية وغيرها اشكرها جزيل الشكر

الى صديقتي و رفيقة دربي بن عزة الزهرة التي ساندتني في جميع مساراتي وكانت داعمة لي من جميع النواحي العلمية والمعنوية وغيرها اشكرها جزيل الشكر

الى صديقاتي في دولة تونس الشقيقة على مساعدتي وتقديم النصائح والارشادات كل واحدة باسمها وخاصة الى نسرين التي كانت داعمة لي عملي هذا طيلة الوقت جزاها الله خيرا

أعبر عن عميق امتناني وتقديري لأساتذتي الأفاضل الذين ساهموا في إرشادي وتوجيهي خلال مسيرتي الأكاديمية. شكراً لكل أستاذة وأستاذ لم يبخلوا عليّ بنصحتهم وعلمهم

أثني ثناء حسنا على وفاءٍ وتقديراً وإعترافاً مني بالجميل أتقدم بجزيل الشكر لأولئك المخلصين الذين لم يألوا جهداً في مساعدتي في مجال البحث العلمي، على هذه الدراسة واصحاب الفضل بعد الله تعالى في توجيهي ومساعدتي في تجميع المادة البحثية، جزاها الله كل خير.

لا أنسى أيضا أن أشكر مركز البحث والمتمثل CRAPC في الأرضية التقنية للتحاليل الفيزيائية والكيميائية بولاية ورقلة كل عمالها وعلى رأسهم الزميل بوسبعة وليد والياس على ماقدماه لنا من مساعدات وتسهيلات أثناء إجراء عملي في المخبر .

كل الشكر الى مخبر الطاقة في كلية العلوم في جامعة قفصة في دولة تونس الشقيقة وكل طاقمها على مساعدتي طيلة العمل في مشواري الدراسي

هذا ولا أنسى شكر رئيس وأعضاء مخبر الموارد الصحراوية وتثمينها وتكنولوجياها VTRS بجامعة الوادي على القياسات الطيفية التي أجروها لنا أثناء إنجاز هذا العمل.

خالص شكري لمخبر تثمين وترقية الموارد الصحراوية VPRS وأعضائه وكذا رئيس وأعضاء مخبر على ماقدموه لي من مساعدات وتسهيلات في إستغلال بعض مالدتهم من تجهيزات مخبرية.

أود أن أتقدم بخالص الشكر والتقدير لكل من ساهم في إنجاز هذه الأطروحة، ولمن كان لهم الدور الأكبر في دعمي وإرشادي خلال هذه الرحلة الأكاديمية.

كما لا يسعني إلا أن أشكر جميع زملائي وزميلاتي في الجامعة، الذين كانوا جزءاً من هذه الرحلة الأكاديمية، وقدموا لي الدعم والنصائح:

إلى كل من ساهم في إنجاز هذه الأطروحة ولو بكلمة تشجيع، شكراً لكم جميعاً. هذا الإنجاز لم يكن ليتم لولا دعمكم وتشجيعكم.

## الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

إلى والدي العزيز، الذي كان دائماً مثلي الأعلى، والذي علمني معنى الالتزام والعمل الجاد. شكراً لك يا أبي على كل كلمة تشجيع وكل نصيحة حكيمة. لقد كنت دائماً السند والقوة التي أعتد عليها في أصعب الأوقات. شكراً لك على كل التضحيات التي قدمتها من أجل راحتي ونجاحي

إلى والدتي الحبيبة، التي لم تبخل عليّ بحنانها ورعايتها. يا أمي، لقد كنت دائماً مصدر دفني وأماني، ولقد تعلمت منك معاني الصبر والحب شكراً لك على كل اللحظات التي قضيتها في دعمي وعلى كل دعوة رفعتها لي في صلواتك. لقد كنت ولا تزالين النور الذي يضيء دربي

إلى إخوتي الأعمام، الذين كانوا دائماً بجانبني، داعمين ومشجعين في كل مرحلة من مراحل حياتي. شكراً لكم على وجودكم الدائم، وعلى كل لحظة كنتم فيها العون والسند. لقد كنتم دائماً مثلاً للأخوة الحقيقية، ومصدر قوة وإلهام لي

إلى جدتي الحبيبة، رحمك الله وأسكنك فسيح جناته. لقد كانت ذكرياتك وحبك لي مصدر إلهام وعلى دعواتك التي كانت ترفعني دائماً. أفتقدك كثيراً، وأهديك هذا العمل تعبيراً عن حبي وامتناني الأبدي

إلى أساتذتي الأفاضل، الذين كانوا دائماً مصدر إلهام وتوجيه، وإلى زملائي وأصدقائي الذين كانوا شركاء في هذه الرحلة الأكاديمية. شكراً لكم على توجيهاتكم السديدة ودعمكم المستمر

إلى زملائي وأصدقائي الأعمام، الذين شاركوني هذه الرحلة الأكاديمية، والذين كانوا سنداً لي في الأوقات الصعبة. شكراً لتعاونكم وتشجيعكم

إلى كل من ساهم في إنجاز هذا العمل، من مشرفين ومساعدين وموجهين. شكراً لكم جميعاً على دعمكم وتوجيهاتكم القيمة

إلى كل من آمن بقدراتي وشجعني على المثابرة، أهدي هذا العمل تقديراً وامتناناً

## المخلص

في هذه الدراسة، تم استخدام الكربون المنشط المشتق من قشرة الفول السوداني، والذي يتم إنتاجه عن طريق تنشيط حمض الأرتوفوسفوريك، كمواد لامتصاص الميثيلين الأزرق (MB). تم إجراء عملية التحسين لتحديد القيم المثلى لمعاملات الامتزاز، بما في ذلك جرعة الممتز، ودرجة الحرارة، ودرجة الحموضة، ومدة الاتصال. تم تحليل نتائج التجارب باستخدام أربعة متساوي حرارة الامتزاز، في حين تم نشر نماذج الدرجة الأولى والثانية الزائفة لتقييم الحركية. حقق امتزاز أزرق الميثيلين التوازن بعد 120 دقيقة، باتباع النموذج الحركي من الدرجة الثانية الزائفة. يمثل نموذج Langmuir عملية الامتزاز بدقة وحققت الحد الأقصى لكمية الامتصاص البالغة 219.7 مجم / جم عند 25 درجة مئوية. تم حساب المتغيرات الديناميكية الحرارية ( $\Delta H_0$ ،  $\Delta G_0$ ، و $\Delta S_0$ ) من خلال دراسة تأثير درجة الحرارة، وكشف أن الامتزاز كان طارداً للحرارة وعفويًا. تعمل وظائف الكربون مع أيونات  $Fe^{3+}$  أو  $Ca^{2+}$  على تعزيز قدرة الامتصاص وتسريع عملية الامتزاز، مع تحقيق التوازن في 70 دقيقة و50 دقيقة على التوالي.

## الكلمات المفتاحية

قشور الفول السوداني، التنشيط الكيميائي، الكربون المنشط، التفعيل تقنية النانو في ميثيلين الأزرق، الامتزاز

## Résumé

Dans cette étude, du charbon actif dérivé de coques d'arachide, produit par activation de l'acide orthophosphorique, a été utilisé comme matériau pour adsorber le bleu de méthylène (MB). Un processus d'optimisation a été mené pour déterminer les valeurs optimales pour les paramètres d'adsorption, notamment le dosage de l'adsorbant, la température, le pH et la durée de contact. Les résultats des expériences ont été analysés à l'aide de quatre isothermes d'adsorption, tandis que les modèles de pseudo-premier et second ordre ont été déployés pour évaluer la cinétique. L'adsorption du MB a atteint l'équilibre après 120 minutes, suivant le modèle cinétique du pseudo-second ordre. Le modèle de Langmuir a représenté avec précision le processus d'adsorption et a atteint une quantité maximale adsorbée de 219,7 mg/g à 25 °C. Les variables thermodynamiques ( $\Delta H_0$ ,  $\Delta G_0$  et  $\Delta S_0$ ) ont été calculées en étudiant l'impact de la température, révélant que l'adsorption était à la fois exothermique et spontanée. La fonctionnalisation du carbone avec des ions  $Fe^{3+}$  ou  $Ca^{2+}$  améliore la capacité d'adsorption et accélère

le processus d'adsorption, l'équilibre étant atteint en 70 minutes et 50 minutes, respectivement.

### **Mots clés**

Coque d'arachide, Activation chimique, Charbon actif, Fonctionnalisation, Bleu de méthylène, Adsorption .Fonctionnalisation, nanoparticules

**Abstract:** In this study, peanut shell-derived activated carbon, produced by orthophosphoric acid activation, was used as a material to adsorb methylene blue (MB). An optimization process was conducted to determine the optimal values for the adsorption parameters, including adsorbent dosage, temperature, pH, and contact duration. The outcomes of experiments were analyzed using four adsorption isotherms, while the pseudo-first and second-order models were deployed for assessing the kinetics. The adsorption of MB achieved equilibrium after 120 minutes, following the pseudo-second-order kinetic model. The Langmuir model accurately represented the adsorption process and achieved a maximum amount adsorbed of 219.7 mg/g at 25 °C. The thermodynamic variables ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta G^0$ , and  $\Delta S^0$ ) were calculated by investigating the impact of temperature, revealing that the adsorption was both exothermic and spontaneous. Carbon functionalization with  $\text{Fe}^{3+}$  or  $\text{Ca}^{2+}$  ions enhances the adsorption capacity and expedites the adsorption process, with equilibrium being achieved in 70 minutes and 50 minutes, respectively.

### **Keywords**

Peanut shell, Chemical activation, Activated carbon, Functionalization, Nanoparticles Methylene blue, Adsorption.

## قائمة المختصرات

AC: الكربون النشط

PS: قشور الفول السوداني

AC-S-Ca: الكربون النشط ذو السطح المتغير بالشوارد الكالسيوم

AC-S-Fe: الكربون النشط ذو السطح المتغير بالشوارد الحديد

AW: المخلفات الزراعية

BET : طريقة بروناور-إيميت-تيلر

BM: الأزرق الميثيلين

Boehm: طريقة المعايرة

EC: التوصيلية الكهربائية

BOD<sub>5</sub> : الطلب البيو كيميائي للأوكسجين خلال 05 أيام

COD : الطلب الكيميائي للأوكسجين

XRD: تحليل حيود الأشعة السينية

Dyes: الاصبغ

GAC: الكربون النشط الحبيبي

FTIR: تحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء

O<sub>disso</sub>: الأوكسجين المذاب

PAC: الكربون النشط المسحوق

Pigments: الاصبغ

pH: الأس الهيدروجيني

pH<sub>ZCN</sub>: الرقم الهيدروجيني عند نقطة الشحن صفر

SAA: مطياف الامتصاص الذري

SEM: تحليل المسح بالمجهر الالكتروني

USEPA: الوكالة الأمريكية لحفظ البيئة.

WHO: المنظمة العالمية للصحة.

## قائمة الجداول

12	الجدول (01-I): أمثلة على الفينولات.....
32	الجدول (02-I): بعض مصادر الملوثات وأثارها على صحة الإنسان.....
68	الجدول (01-III): تصنيف المسامات في الكربون النشط.....
72	للجدول (02-III): تصنيف بعض المعادن الثقيلة حسب الكثافة والسمية.....
77	الجدول (03-III): الحدود المسموحة لأيونات المعادن الثقيلة في المياه وتأثيرها على الصحة.....
91	الجدول (01-IV): فئات الجسيمات النانوية المصنعة من الطرق المختلفة.....
93	الجدول (02-IV): طرق توصيف الجسيمات النانوية في الحالة الصلبة، السائلة والغازية.....
99	الجدول (01-V): المواد الكيميائية المستعملة.....
103	الجدول (02-V): يوضح المحتويات الكيميائية لـ Peanuts Shell.....
110	الجدول (03-V): رسم تخطيطي مبسط لجرعة لوصلات الأسطح.....
120	الجدول (04-V): قيم تراكيز المعادن في الماء قبل وبعد الامتصاص.....
126	الجدول (01-IV): استئناف الحجم البلوري لكل عينة ولكلا الاتجاهين (002) و (100) ....
126	الجدول (02-IV): الخصائص السطحية لـ AC-PS.....
127	الجدول (03-IV): نتائج التحاليل السطحية لكل العينات.....
130	الجدول (04-IV): حركية الامتزاز MB على AC-S.....
131	الجدول (05-IV): المعلمات متساوي الحرارة في درجات حرارة مختلفة.....
132	الجدول (06-IV): تحليل مقارن لقدرات الامتزاز لبروميد الميثيل باستخدام مختلف المواد الكربونية المشتقة.....
133	الجدول (07-IV): المعلمات الديناميكية الحرارية.....
134	الجدول (08-IV): الخصائص السطحية لـ AC-S-Fe و AC-S-Ca.....
135	الجدول (09-IV): المعلمات الحركية من الدرجة الثانية الزائفة.....

## قائمة الأشكال

05	الشكل (01-I): نسبة توفر المياه النقية في قارة افريقيا.....
09	الشكل (02-I): الصيغة الكيميائية لأصباغ الازو.....
11	الشكل (03-I) النفثالين ابسط الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات.....
13	الشكل (04-I): صورة توضح تلوث المسطحات المائية بمياه الصرف الصحي.....
14	الشكل (05-I): صورة توضح غرق ناقلة بترول بالقرب من سواحل فرنسا عام 1978.....
15	الشكل (06-I): صورة توضح تلوث مجرى مائي بالمخلفات الزراعية في نيوزيلندا.....
39	الشكل (01- II) مخطط يوضح دورة الـAW.....
41	الشكل (02-II): صور توضح بعض أنواع الـAW.....
43	الشكل (03-II): مخطط يوضح أهم المكونات الرئيسية لـAW.....
45	الشكل (04-II): مخطط يوضح مصادر مختلفة للـAW.....
47	الشكل (05-II): مخطط يوضح تصنيف الـAW.....
53	الشكل (06-II): صورقوالب المولاس الصلبة.....
54	الشكل (07-II): صورة توضح طريقة عمل السيلاج.....
54	الشكل (08-II): مخطط مخمر أسطواني من النوع الهندي مزود بخزان معدني لتجميع الغاز.....
55	.....
56	الشكل (09-II): صور توضح تقنية تصنيع الطوب من تدوير الـAW.....
57	الشكل (10-II): مخطط يوضح إدارة الـAW.....
61	الشكل (01-III): صورة توضح الكربون النشط.....
61	شكل (02-III): مخطط يوضح ظروف العملية المتضمنة في إنتاج الكربون النشط لنفايات الكتلة الحيوية.....
64	.....
64	الشكل (03-III): مجاميع السطح الأوكسجينية التي يحتمل وجودها على سطح الكربون النشط.....
66	.....
67	الشكل (04-III): تركيب الجرافيت.....
67	الشكل (05-III): تركيب الكربون النشط بنوعيه.....
68	الشكل (06-III): صور توضح تركيب المسامات في الكربون النشط.....
71	الشكل (07-III): أنواع المعادن الثقيلة.....
73	الشكل (08-III): توضيح مصادر مختلفة من المعادن الثقيلة في المسطحات المائية.....
76	الشكل (09-III): دورة مبسطة توضح انتقال المعادن الثقيلة في البيئة.....
80	الشكل (01-IV): مقياس النانو من المتر إلى النانومتر.....
80	الشكل (02-IV): تصنيف المواد النانوية. (أ) صفرية الابعاد، (ب) بعد واحد، (ج) بعدين و(د) ثلاثية الابعاد.....
82	.....
82	الشكل (03-IV): أحجام الهياكل الكيميائية والبيولوجية في مقياس النانو.....
83	الشكل (04-IV) : مثال لبوليمر عضوي.....
84	الشكل (05-IV) : مثال لجسيمات نانوية غير عضوية لمعدن الذهب وأكسيد الحديد.....
84	الشكل (6-IV): جسيمات نانوية كربونية (أ) الفوليرينات (ب) الجرافين (ج) الانابيب النانوية الكربونية (د) ألياف الكربون النانوية (هـ) أسود الكربون.....
85	.....
85	الشكل (7-IV): طرق تخليق الجسيمات النانوية (أ) تقنية الهبوط من أعلى الى أسفل (ب) وتقنية العصور من أسفل الى أعلى.....
86	.....
86	الشكل (8-IV): رسم تخطيطي لحركة الكرة وخليط المسحوق في تقنية الطحن الميكانيكي.....
86	.....
87	الشكل (9-IV): رسم تخطيطي للطباعة الحجرية النانوية بقلم الغمس.....

87	الشكل (10-IV): رسم تخطيطي لتصنيع الجسيمات النانوية عن طريق الليزر.....
	الشكل (11-IV) : رسم تخطيطي لتصنيع الجسيمات النانوية عن طريق الرش من مصدر غازي.....
88	.....
88	الشكل (12-IV): رسم تخطيطي لتصنيع الجسيمات النانوية عن طريق التحليل الحراري....
89	الشكل (13-IV): رسم تخطيطي لتصنيع الجسيمات النانوية عن طريق تقنية صول-جل.....
89	الشكل (14-IV): رسم تخطيطي لمفاعل قرص دوار الخاص بتصنيع الجسيمات النانوية.....
	الشكل (15-IV): رسم تخطيطي لتقنية الترسيب الكيميائي للبخار الخاص بتصنيع الجسيمات النانوية.....
90	.....
	الشكل (16-IV): رسم تخطيطي لتقنية التحلل الحراري الخاص بتصنيع الجسيمات النانوية.....
90	.....
	الشكل (17-IV): رسم تخطيطي لتقنية التحليق الحيوي الخاص بتصنيع الجسيمات النانوية.....
91	.....
93	الشكل (18-IV): تشخيص الجسيمات النانوية.....
101	الشكل (01-V): الصورة خريطة منطقة الدراسة.....
107	الشكل (02-V): طريقة تحضير كربون نشط من قشور الفول السوداني.....
112	الشكل (03-V): التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء.....
113	الشكل (04-V): التحليل بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM).....
114	الشكل (5-V): التحليل الحراري الوزني.....
114	الشكل (6-V): تحليل حيود الأشعة السينية.....
114	الشكل (07-V): تحليل بروناتور إيميت وتيلر.....
122	الشكل (01-IV): طيف FT-IR من الكربون المنشط.....
123	الشكل (01-IV): تحليل بالمجهر الإلكتروني الماسح.....
124	الشكل (03-IV): التحليل الوزني الحراري للكربون المنشط.....
125	الشكل (04-IV): الأشعة السينية للكربون النشط المحضر من قشور الفول السوداني.....
127	الشكل (05-IV): تحليل BET للكربون المنشط.....
	الشكل (06-IV): تأثيرات المعلمات على امتصاص MB على الرقم الهيدروجيني AC-S
128	(a)؛ (ب) وزن المادة المازة؛ (ج) الوقت.....
133	الشكل (07-IV): تأثير درجة الحرارة على امتصاص MB.....
135	الشكل 8-IV: تحليل SEM و EDS لـ AC-S-Fe (a) و AC-S-Ca (b).....

## الفهرس

الصفحة	الفهرس
	التشكرات.....
	الاهداء.....
	قائمة الاختصارات.....
	قائمة الجداول.....
	قائمة الأشكال.....
01	الفهرس.....
	المقدمة.....
	<b>الفصل الأول: تلوث المياه وطرق معالجته</b>
04	I - التلوث البيئي.....
04	I-1-تعريف التلوث البيئي.....
04	I-1-2-تعريف تلوث المياه.....
05	I-2-مصادر تلوث المياه.....
05	I-2-1- التلوث الطبيعي المنشأ.....
06	I-2-2- التلوث البشري المنشأ.....
07	I-2-2-1- التلوث من الاستعمالات الصناعية.....
07	I-2-2-2- التلوث الناتج عن الصناعات الزراعية.....
07	I-2-2-3- التلوث الناتج عن الاستعمالات المنزلية.....
07	I-3-ملوثات المياه.....
07	I-3-1- مجموعات ملوثات المياه.....
08	I-3-1-2- تلوث فيزيائي.....
08	I-3-2-2- تلوث كيميائي.....
09	I-3-3-1- أنواع الملوثات المائية.....
09	I-3-3-1-1- الأصباغ.....
11	I-3-3-3-1- المركبات الأروماتية المتعددة.....
11	I-3-3-3-3-1- مركبات الفينول.....
12	I-3-3-3-4- التلوث بمياه الصرف الصحي.....
14	I-3-3-5- الملوثات النفطية.....
15	I-3-3-6- المخلفات الزراعية.....
16	I-3-3-7- تلوث الماء بالمبيدات.....
17	I-3-3-8- التلوث المائي بالمخصبات الزراعية.....
19	I-3-3-9- التلوث المائي بالمخلفات الصناعية.....
20	I-4-أنواع تلوث المياه.....
20	I-4-1- التلوث الطبيعي.....
20	I-4-2- التلوث الحراري.....
21	I-4-3- التلوث الإشعاعي.....
21	I-4-4- التلوث الكيميائي.....
21	I-4-4-1- التلوث الصناعي.....

21	.....I-4-4-2- التلوث بالمبيدات
22	.....I-4-4-3- التلوث بالأسمدة الزراعية والكيميائية
22	.....I-4-4-4- التلوث بالمخلفات النفطية
23	.....I-4-4-5- التلوث بالأمطار الحمضية
24	.....I-4-5- التلوث البيولوجي
24	.....I-4-5-1- التلوث بمياه الصرف الصحي
24	.....I-4-5-2- التلوث بالطحالب
25	.....I-4-5-3- التلوث بالبكتريا
26	.....I-5- الخصائص الفيزيائية والكيميائية
26	.....I-5-1- الخصائص الفيزيائية
26	.....I-5-1-1- اللون
26	.....I-5-1-2- الرائحة
26	.....I-5-1-3- درجة الحرارة
27	.....I-5-1-4- التوصيلية الكهربائية
27	.....I-5-1-5- العكارة
28	.....I-5-2-6- الأس الهيدروجيني
28	.....I-5-2-7- الأكسجين المذاب
29	.....I-5-2- الخصائص الكيميائية
29	.....I-5-2-1- الطلب الكيميائي للأوكسجين
30	.....I-5-2-2- الطلب البيوكيميائي للأوكسجين
30	.....I-5-2-3- النترات
31	.....I-5-2-4- النتريت
31	.....I-5-2-5- أرثوفوسفات
31	.....I-6- أخطار تلوث لمياه
33	.....I-7 طرق معالجة المياه الملوثة
33	.....I-7-1 طرق معالجة مياه الصرف الصحي
33	.....I-7-1-1 إزالة الفسفور من مياه المجاري بطرق بيولوجية
34	.....I-7-1-2 إزالة النتروجين من مياه المجاري
35	.....I-7-1-3 طرق معالجة الثلاثية لمياه الصرف الصحي
36	.....I-7-2-4 المعالجة الفيزيائية والميكانيكية
36	.....I-7-2-5 مرحلة المعالجة الكيميائية
36	.....I-7-2 طرق المعالجة لمياه الصرف الصناعي
36	.....I-7-2-1 المعالجة الابتدائية لمياه الصرف الصناعي
36	.....I-7-2-1-1 المصافي
37	.....I-7-2-1-2 المصافي الطبلية الدوارة
37	.....I-7-2-1-3 إزالة الزيوت والشحوم
37	.....I-7-2-2 المعالجة الفيزيوكيميائية لمياه الصرف الصناعي
37	.....I-7-2-3 طرق المعالجة الفيزيائية أو الميكانيكية
	.....I-7-2-4 طرق المعالجة الكيميائية

## الفصل الثاني: المخلفات الزراعية وإعادة تدويرها

39	
40	
42	.....2-II- مفهوم المخلفات (النفايات)
44	.....3-II- تعريف المخلفات الزراعية
44	.....4-II- تكوين المخلفات الزراعية
44	.....5-II- مصادر المخلفات الزراعية
44	.....1-5-II- بقايا المحاصيل
45	.....2-5-II- نفايات الماشية
46	.....3-5-II- النفايات الزراعية الصناعية
46	.....4-5-II- مخلفات تربية الاحياء المائية
46	.....6-II- أنواع المخلفات الزراعية
46	.....1-6-II- المخلفات الحقلية
46	.....1-1-6-II- مخلفات حقلية نباتية من أصل نباتي (مخلفات محاصيل)
46	.....2-1-6-II- مخلفات حقلية من أصل حيواني (مخلفات حيوانية)
47	.....2-6-II- مخلفات التصنيع الزراعي
47	.....1-2-6-II- مخلفات التصنيع الزراعي نباتية المصدر
47	.....2-2-6-II- مخلفات التصنيع الزراعي حيوانية المصدر
47	.....3-6-II- مخلفات مختلطة
48	.....7-II- تأثير النفايات الزراعية الصلبة على صحة الانسان والبيئة
48	.....1-7-II- الفيضانات
48	.....2-7-II- الأثار الصحية والبيئية الناشئة عن الحرق العشوائي للنفايات المتولدة
48	.....3-7-II- الأمن الغذائي والمخلفات الزراعية الصلبة
48	.....8-II- الأساليب والتقنيات المستخدمة في معالجة المخلفات الزراعية وتدويرها
48	.....1-8-II- مفهوم إعادة التدوير
49	.....2-8-II- المعايير والاعتبارات الأساسية لاختيار التقنيات المناسبة لمعالجة المخلفات وتدويرها
49	.....3-8-II- التقنيات المستخدمة في جمع وتجهيز المخلفات الزراعية
49	.....1-3-8-II- الجمع اليدوي
50	.....2-3-8-II- الجمع الألي
50	.....3-3-8-II- التقطيع و الطحن
50	.....4-3-8-II- النقل
50	.....5-3-8-II- التخزين
51	.....4-8-II- التقنيات المستخدمة في معالجة المخلفات الزراعية
51	.....1-4-8-II- المعاملة الميكانيكية
52	.....2-4-8-II- المعاملة الكيماوية
52	.....3-4-8-II- المعاملة البيولوجية
52	.....9-II- طرق الإستفادة من المخلفات الزراعية
54	.....1-9-II- إنتاج السماد العضوي
54	.....2-9-II- إنتاج الأعلاف الحيوانية
55	.....3-9-II- إنتاج الطاقة
56	.....4-9-II- انتاج الايثانول
56	.....5-9-II- مجال إنتاج البيو غاز وسماده
57	.....6-9-II- الخرسانة والاسمنت

57	.....7-9-II الطوب
58	.....8-9-II مواد ماصة في إزالة المعادن الثقيلة
	.....9-9-II الانحلال الحراري
	.....10-9-II العائد الاقتصادي والبيئي من إعادة تدوير المخلفات الزراعية
<b>الفصل الثالث: الكربون النشط</b>	
60	
61	
61	.....2-III تعريف الكربون النشط
62	.....3-III تحضير الكربون النشط
62	.....1-3-III المواد الخام
62	.....2-3-III عمليات تصنيع الكربون النشط
63	.....1-2-3-III الكربنة
63	.....2-2-3-III التنشيط
63	.....4-III طرق انتاج الكربون النشط من نفايات الكتلة الحيوية
64	.....1-4-III التنشيط الفيزيائي
64	.....2-4-III التنشيط الكيميائي
65	.....5-III أنواع الكربون النشط
65	.....1-5-III الكربون النشط المسحوق PAC
67	.....2-5-III الكربون النشط الحبيبي GAC
69	.....6-III معقدات السطح الأوكسجينية
69	.....7-III التركيب الجزيئي والبلوري للكربون النشط
69	.....8-III طرق إعادة التنشيط
69	.....1-8-III إعادة التنشيط الحراري
69	.....2-8-III إعادة التنشيط البخاري
69	.....3-8-III إعادة التنشيط الكيميائية والمذيبات
70	.....4-8-III إعادة التنشيط الكهروكيميائية
	.....5-8-III إعادة التنشيط باستخدام الموجات فوق الصوتية
	.....9-III استخدامات الكربون النشط
	.....10-III تعريف المعادن الثقيلة
71	.....1-10-III تصنيف المعادن الثقيلة
72	.....2-10-III مصادر العناصر الثقيلة في البيئة المائية
72	.....3-10-III أشكال العناصر الثقيلة في البيئة المائية
74	.....4-10-III الانبعاثات الطبيعية والبشرية من المعادن الثقيلة
75	.....5-10-III تلوث المياه بالمعادن الثقيلة
75	.....6-10-III التراكم الحيوي للمعادن الثقيلة
76	.....7-10-III سمية المعادن الثقيلة
76	
<b>الفصل الرابع تقنية النانو وتطبيقاتها</b>	

	.....IV- مقدمة
80	.....IV-2- المقصود بالنانو
80	.....IV-3- علم النانو
81	.....IV-4- تقنية النانو
81	.....IV-4-1- مبادئ تقنية النانو
81	.....IV-5- المواد النانوية
81	.....IV-6- الجسيمات النانوية
82	.....IV-6-1- تصنيف الجسيمات النانوية
82	.....IV-6-1-1- جسيمات نانوية عضوية
83	.....IV-6-1-2- جسيمات نانوية غير عضوية
83	.....IV-6-1-3- جسيمات نانوية كربونية
84	.....IV-7- طرق تخليق الجسيمات النانوية
85	.....IV-7-1- تقنية الهبوط من أعلى الى أسفل
86	.....IV-7-2- تقنية الصعود من أسفل الى أعلى
88	.....IV-8- الخصائص الفيزيوكيميائية للجسيمات النانوية
92	.....IV-9- تشخيص وتوصيف الجسيمات النانوية
92	

### الجزء التطبيقي الفصل الخامس الطرق والمواد

	.....V- المواد والطرق
99	.....V-1- المواد الكيميائية
99	.....V-2- الاجهزة والمعدات
99	.....V-3- المعدات والزجاجيات
100	.....V-4- موقع الدراسة
101	.....V-5- تحضير العينات Peanuts Shell
102	.....V-5-1- التصنيف العلمي
102	.....V-5-2- البذور
102	.....V-5-3- انواع Peanuts Shell
103	.....V-5-4- المحتويات الكيميائية Peanuts Shell
103	.....V-6- العينات
104	.....V-6-1- تحضير العينة
105	.....V-6-2- تقطيع العينات
105	.....V-6-3- غسل العينات
105	.....V-6-4- طحن العينات
105	.....V-6-5- تجفيف العينات
105	.....V-6-6- التنشيط الكيميائي
105	.....V-6-7- تجفيف العينات
105	.....V-6-8- الحرق والتفحيم
106	.....V-6-9- المعالجة
106	.....V-6-10- ترشيح العينات
106	.....V-6-11- تعديل العينات
106	.....V-6-12- اعادة الترشيح

106	.....13-6-V اعادة التجفيف
106	.....14-6-V الوزن
106	.....15-6-V الحفظ والتخزين
107	.....16-6-V مخطط التحاليل الكيميائية والفيزيائية للعينات المدروسة
107	.....17-6-V تحضير الحديد والكالسيوم الكربون الوظيفي
108	.....7-V طرق التحاليل
108	.....1-7-V التحاليل الفيزيائية والكيميائية
108	.....1-1-7-V تحديد مؤشر الأزرق الميثيلين
108	.....2-1-7-V الرقم الهيدروجيني عند نقطة الشحن صفر (pH ZCN)
109	.....3-1-7-V طريقة المعايرة BOEHEM
110	.....4-1-7-V تحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء
111	.....5-1-7-V تحليل المسح بالمجهر الالكتروني
112	.....6-1-7-V التحليل الحراري الوزني
113	.....7-1-7-V تحليل حيود الأشعة السينية
113	.....8-1-7-V السطح المحدد والمسامية بطريقة BET
114	.....9-1-7-V مطياف الامتصاص الذري SAA
115	.....10-1-7-V المطياف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية
115	.....2-7-V التركيب الكيميائي للمادة الخام
116	.....1-2-7-V مستوى الرطوبة
116	.....1-2-7-V معدل الرماد
116	.....2-2-7-V محتوى الهولوسليلوز
116	.....3-2-7-V معدل $\alpha$ - السليلوز
117	.....4-2-7-V معدل هيميسليلوز
117	.....3-2-7-V مستوى كلاسون اللجنين
117	.....3-7-V تطبيقات قشور الفول السوداني في امتزاز
118	.....1-3-7-V تأثير الكتلة
118	.....2-3-7-V تأثير الرقم الهيدروجيني
118	.....3-3-7-V تأثير الزمن
119	.....3-3-7-V تأثير التركيز
119	.....4-3-7-V تأثير درجة الحرارة
119	.....8-V إزالة المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي المختلطة
120	
<b>الفصل السادس تحليل ومناقشة النتائج</b>	
	.....IV-النتائج ومناقشتها
122	.....1-IV التحاليل الفيزيائية والكيميائية
122	.....1-1-IV تحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء
122	.....2-1-IV تحليل المسح بالمجهر الالكتروني
122	.....3-1-IV التحليل الحراري الوزني
123	.....4-1-IV تحليل حيود الأشعة السينية
124	.....5-1-IV السطح المحدد والمسامية بطريقة BET
126	.....2-IV دراسة امتزاز الكربون المنشط لأزرق الميثيلين

128	.....1-2-IV تأثير المعلمات على امتزاز الميثيلين الأزرق
128	.....3-IV دراسة حركية الامتزاز
129	.....1-3-IV متساوي الحرارة الامتزاز
130	.....2-3-IV الديناميكا الحرارية الامتزاز
132	.....3-3-IV الكربون المنشط الذي يعمل بـ $Ca^{2+}$ و $Fe^{3+}$
134	

## مقدمة عامة

تواجه معظم دول العالم مشاكل بيئية كبيرة خاصة تلك التي لها علاقة بتلوث بالمياه الذي أصبح مشكلا عويصا بسبب الزيادة السريعة في عدد سكان العالم وكذا التغيرات المناخية العالمية والاستخدامات المرتفعة للطاقة المسببة للتلوث [1].

يؤدي التلوث الصناعي ، إلى جانب النفايات السائلة المنزلية ، والجريان السطحي الزراعي للمناطق الحضرية إلى تلويث المسطحات المائية والتي بدورها تكون مصدر خطير للتلوث حيث تشكل هذه المياه القسم الاكبر من هذا التلوث مما يتوجب على الباحثين ابتكار طرق بديلة وسهلة وغير مكلفة لاعادة الاستفاداة من هذا الكم الهائل من المياه الملوثة اما اعادة تدويرها في الجانب الصناعي او الزراعي. [2]

يعد توفير إمدادات المياه العذبة المأمونة بطريقة فعالة أحد أحدث التحديات العالمية الكبرى، يشكل التحدي تهديدا كبيرا لندرة المياه والتي تؤثر بطريقة مباشرة على الصحة والنمو الاقتصادي. علاوة على ذلك فإن التحدي المتمثل في توفير مياه الشرب الكافية والمأمونة أصبح معقداً بسبب التصنيع الذي يعتمد على مصادر الطاقة الغير نظيفة وكذا تغيرات المناخ.

يستهلك القطاعات التنموية كميات كبيرة من المياه العذبة وبالمقابل يطرح كميات من المياه العادمة. التي تحمل كل ملوثاتها الى البيئة الخارجية وهذه الاخيرة ان لم تتم معالجتها بشكل كافٍ ، يكون مألوهافي المصبات المائية التي من شأنها أن تسبب تلوثاً كبيراً، مما يؤثر سلبيًا على النظم الإيكولوجية. على الرغم من التحدي ، فإن إمدادات المياه العذبة يمكن تحقيقها من خلال التقنيات الجديدة. بحيث يجب ان يكون الهدف النهائي لأي تقنية [3-4] هو تحسين جودة المياه [2] و انجاح صلاحيتها للاستهلاك البشري [5-6] من ابرز هذه التقنيات التي لا تتعارض مع الطاقة النظيفة و التكلفة الاقتصادية الغير مكلفة و تحقيق الامن البيئي والصحي هي التقنيات التطبيقات النانوية في المجال البيئي والزراعي التي اكتسحت عدة مجالات كبديل لإزالة الملوثات بشكل أفضل ، مثل المعادن الثقيلة وفصل المياه الزيتية والنشاط المضاد للميكروبات [2] لتحقيق الاستدامة [3-4]

تتم دراسة المواد النانوية كإمكانية لإزالة الملح من مياه البحر ، مما يجعلها صالحة للشرب [2] ان زيادة كمية إنتاج وتصريف المياه العادمة التي يتم تصريفها في المسطحات المائية القريبة بسبب التصنيع تظهر آثاراً ضارة قد تؤدي إلى حدوث الطفرات والتسرطن في الكائنات المائية. آثار تصريف النفايات السائلة الحاملة للأصباغ في المسطحات المائية قللاً كبيراً بسبب المخاطر الصحية المحتملة المرتبطة بالسمية ومنتجاتها الثانوية في سلاسل الغذاء للإنسان والكائنات الأخرى [2].

ومن ناحية أخرى تستهلك الأنشطة الزراعية المزيد من المياه العذبة وتستمر في تلويث خزاناتها ، هذه العوامل وغيرها كانت سببا وجيها لحدوث طفرات في التقدم التكنولوجي [حيث تعد الكتلة الحيوية الزراعية واحدة من أكبر المصادر المتجددة للغذاء والطاقة والعديد من الصناعات. ومع ذلك ، يتم التخلص من جزء كبير من الكتلة الحيوية الزراعية كفايات [7-8].

بشكل اوسع أصبحت تقنية النانو الاكثر تأثيراً في الزراعة والحفاظ على البيئة. جعلت من الممكن الحصول على أقصى قدر من الوقاية في المحاصيل بنسبة 50-60 % أقل من المواد الكيميائية (مبيدات والأسمدة) ... الى جانب استخدام المواد النانوية مثل الألياف النانوية والنقاط الكمية والأنابيب النانوية الكربونية ، تسمح تقنية النانو أيضاً باستخدام العديد من المواد القابلة للتحلل والصديقة للبيئة مثل المخلفات الزراعية لاعداد مواد نانوية جديدة [3-4] .

الإصدارات الخضراء والمخلقة بيولوجياً من الجسيمات النانوية تُظهر وعوداً كبيرة لمعالجة المياه حيث يتطرق هذا البحث للأفاق المستقبلية التي تستغل التطبيقات المستدامة للمحفزات النانوية والمواد النانوية الخضراء لإزالة الملوثات وأيونات المعادن من المحاليل المائية [5-6] .

مع ذلك فان التحكم في مورفولوجيا وخصائص هذه المواد النانوية لا يزال يمثل تحدياً للباحثين [8] لذا جاءت فكرة هذا البحث حول استغلال المخلفات الزراعية في معالجة المياه التي ليست لها حل تطرح في طبيعة دون معالجة والتي تحتوي على نسب عالية من الملوثات منها المعادن الثقيلة التي اثر على صحة الانسان من جهة والمزروعات من جهة اخرى و تصنيع مواد نانوية محضرة من الفحم النشط مرتبطة بهذه الاخيرة و دراسة تأثيرها في ازالة بعض الملوثات من المحاليل المائية الملوثة من ناحية اخرى

الابحاث في هذا المجال متطورة وعليه جاء هذا الموضوع كمساهمة لنتناول هذه التقنية الجديدة ومعرفة تأثيرها في ازالة الملوثات من المحاليل المائية بتقنيات فيزيائية وكيميائية و ايجاد حلول لها.

تناولنا في هذه الدراسة تلوث المياه وطرق معالجته في الفصل الاول و الفصل ثاني تناولنا فيه المخلفات الزراعية و اعادة تدويرها ثم تطرقنا الى فصلا ثالث تناولنا فيه تحضير كربون نشط بالتقنيات النانوية في ثم دراسة ميدانية و عملية شملت القطاع الزراعي وبعض النماذج من مخلفاته الزراعية المدرجة كمخلفات و من ثم نتائج تطبيقية وتحليلها ومناقشتها .

## الفصل الأول

# تلوث المياه وطرق معالجتها

**I - التلوث البيئي****I-1- تعريف التلوث البيئي**

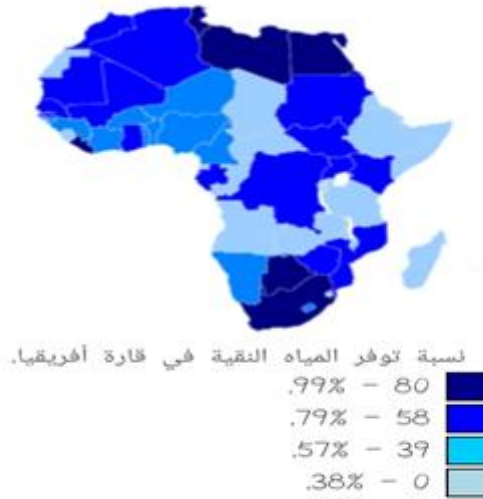
التلوث البيئي هو عبارة عن وجود مادة أو مواد غريبة في أي مكون من مكونات البيئة يجعلها غير صالحة للاستعمال أو يحد من استعمالها [9].

كما عرفه العالم البيئي *odum* بأنه: أي تغير فيزيائي أو كيميائي أو بيولوجي مميز، ويؤدي إلى تأثير ضار على الهواء أو الماء أو الأرض أو يضر بصحة الإنسان والكائنات الحية الأخرى، وكذلك يؤدي إلى الإضرار بالعملية الإنتاجية كنتيجة للتأثير على حالة الموارد المتجددة [10].

**I-1-2- تعريف تلوث المياه**

يعتبر التلوث المائي من أهم وأخطر الملوثات البيئية نتيجة الأنشطة السكانية و الزراعية والصناعية المتزايدة خاصة في المناطق القريبة من مصادرها ، مما قلل من خواصها الفيزيائية والكيميائية نتيجة ارتفاع تركيز العديد من الملوثات فيها [1].

جاء تعريف منظمة الصحة العالمية (*WHO 1961*) لتلوث المياه على أنه: هو أي تغير يطرأ على الخصائص الطبيعية والكيميائية والبيولوجية للمياه مما يؤدي إلى تغير في حالتها بطريقة مباشرة أو غير مباشرة، بحيث تصبح المياه اقل صلاحية للاستعمالات الطبيعية المخصصة لها، سواء للشرب أو الاستهلاك المنزلي أو الزراعي أو غيره [11].



الشكل (01-I) : نسبة توفر المياه النقية في قارة افريقيا [12]

## تعريف 1

عرف تلوث المياه بأنه تغيراً يطرأ على العناصر الداخلة في تركيبه بطريقه مباشره أو غير مباشره بسبب نشاط الإنسان الأمر الذي يجعل هذه المياه غير صالحه للاستعمال الطبيعي المخصص لها [13].

## تعريف 2

الماء الملوث هو الماء الذي تنخفض درجه جودته نتيجة لاختلاطه بمخلفات الصرف الصحي أو غيرها من مخلفات فتجعله غير صالح للشرب أو الاستعمال في الأغراض الأخرى (Schulz et Hopkins) هوبكينز و شولز [13].

## I-2-مصادر تلوث المياه

يأتي اختلاف تلوث المياه نتيجة لتعدد مصادر التلوث التي تؤدي إلى تخريب الموارد المائية وإنقاص جودتها . حيث تتأثر المياه بالعديد من مصادر التلوث ومن أهم هذه المصادر ما يلي [14]

### I-2-1- التلوث الطبيعي المنشأ (Natural pollution)

ويسمى أحيانا بالتلوث ذو المنشأ الأرضي أو الجيولوجي ويقصد به ظهور زيادة في المكونات الطبيعية في المياه كالأملح اللاعضوية بأنواعها والظمي والغازات الكبريتية الذائبة والحرارة والإشعاع وما إلى ذلك، ولا يكون للإنسان إشأنا في زيادتها بل تحدث نتيجة العوامل الطبيعية كالأمطار الغزيرة والسيول وثورة

البراكين في قعر البحار، واغلب هذه الملوثات تكون غير سامة عادة رغم تأثيراتها الضارة المختلفة على الأحياء المائية [15].

### I-2-2- التلوث البشري المنشأ (Anthropogenic pollution)

وهي التغيرات الحاصلة في المياه بسبب النشاط البشري سواء كان صناعياً أو زراعياً أو معيشة الإنسان في حياته اليومية العامة [15].

ويمكن تقسيم الملوثات الناتجة عن مختلف الأنشطة البشرية إلى فئتين رئيسيتين هما [15]

#### أ- الملوثات شبه المصنعة (Semi \_synthetic pollutants)

وهي الخامات أو المواد الطبيعية التي توجد في الطبيعة كالمشتقات النفطية أو المركبات الفسفورية والنتروجينية والخامات المعدنية والتي يسعى الإنسان إلى استغلالها بنقلها إلى مكان آخر، وقد يحدث أن تتطلق إلى البيئة في حالة انسكاب عرضي أو تصريفها إلى المصادر البيئية أو الحوادث الصناعية فيؤدي إلى حالة من التلوث [15].

#### ب- الملوثات المصنعة: (Synthetic pollutants)

وهي مركبات خطيرة على النظم البيئية، ناتجة عن مخلفات النشاط البشري، مثل المبيدات الكلورية والفسفورية والزيوت الصناعية واللدائن والمطاط وغير ذلك [15].

من جانب آخر فإن عملية رصد ومراقبة التلوث في المياه تستدعي تقسيم المصادر المسببة للتلوث إلى

فئتين رئيسيتين هما [15] :

#### •- المصادر المحددة أو النقطية: (point Sources)

وهي نقاط التصريف للمياه الملوثة بأنواعها المنزلية والصناعية وقنوات الري [15].

#### •- المصادر غير المحددة أو غير نقطية: (Non Point Sources)

وهي جميع ما يؤدي إلى ظهور ملوثات غير معلومة المنشأ أو المصدر، فمثلاً تساقط كميات كبيرة من الملوثات من الهواء على المسطحات المائية يوميا منها المبيدات ومنها المعادن

الثقيلة، والأمطار الحمضية، وغير ذلك وهناك كميات أخرى من الملوثات تصل إلى الأنهار والبحيرات محمولة مع مياه السيول أو مع المياه الجوفية ولا يمكن تحديد مصدرها على الإطلاق [15].

### I-2-2-1- التلوث من الاستعمالات الصناعية

المخلفات المائية الصناعية هي تلك المياه التي تلوثت نتيجة النشاط الإنساني في مجال الصناعة أو النشاط التجاري السابق لخروج هذه المياه إلى البيئة وتعد الملوثات الصلبة التي تحويها المياه هي الناتجة عن الأنشطة الصناعية سواء كانت عضوية أو غير عضوية [16].

### I-2-2-2- التلوث الناتج عن الصناعات الزراعية

ويقصد بذلك أملاح النترات والفوسفات وتتصف الأخيرة بذوبانية كبيرة في الماء حيث تنتقل بسهولة إلى المياه السطحية مما يؤدي إلى تلوثها ويحدث بها ظاهرة التخاسب [16].

### I-2-2-3- التلوث الناتج عن الاستعمالات المنزلية

حيث تنتج مياه الاستعمالات المنزلية وهي مواد صلبة عضوية أو لا عضوية وتحمل مواد سامة كالهيدروكربونات، أما المواد العضوية وهي قابلة للتحلل بفعل المتعقبات المجهريّة وهي مياه فيها معادن مثل الرصاص. أما المواد الفوسفاتية ومواد زيتية طبيعية عضوية أساسا [16].

### I-3- ملوثات المياه

تنقسم المواد التي يمكن لها تلويث المياه إلى مجموعات وكل منها يضم عدد من المكونات لها تأثيرات معينة على نوعيه الماء وتتنحصر هذه المجموعات في ما يلي [1]

#### I-3-1-1- مجموعات ملوثات المياه

- مواد بيولوجية مسببة للأمراض : مثل البكتيريا الممرضة المؤثرة على صحة الإنسان وتسبب له حمى التيفويد، الكوليرا، حمى الباراتفويد.

-مواد سامة : مثل الزرنيخ الرصاص الزئبق الكرماديوم....., بالإضافة إلى أنواع مختلفة من المركبات الكيميائية العضوية المبيدات المذيبات المنظفات الزيوت الدهون.... (

-مغذيات غير عضوية: مثل النيتروجين والفسفور التي تنتج عن إضافة الأسمدة للأراضي الزراعية.

-كيمياويات ذائبة في الماء : ( أحماض وايونات المعادن الثقيلة )

-مواد صلبة معلقة : (أتربه مواد غير ذائبة)

-مواد مشعه : مثل ( اليورانيوم والرادسيوم.... ) [1].

### I-3-1-2 تلوث فيزيائي

ويقصد به التلوث الذي يغير من الخصائص الطبيعية للماء، فيجعله غير مستساغ للاستعمال الآدمي، وذلك عن طريق تغير درجة حرارته أو ملوحته، أو ازدياد المواد العالقة به، سواء كانت من أصل عضوي أو غير عضوي. وينتج ازدياد ملوحة الماء في الغالب لازدياد كمية البخار لماء البحيرة أو النهر، خصوصاً في الأماكن الجافة دون تجديد لها، ويؤدي ذلك أيضاً لاكتسابه الرائحة الكريهة أو تغير لونه أو مذاقه[17].

### I-3-2-2- تلوث كيميائي

يعتبر التلوث الكيميائي للماء واحد من أهم وأخطر المشاكل التي تواجه الإنسان المعاصر حيث يصبح للماء بسببه - أي الإنسان - تأثير سام نتيجة وجود مواد كيميائية خطيرة ، مثل مركبات الرصاص، والزئبق، والكاديوم، والزرنيخ، والمبيدات الحشرية. والتي يمكن تقسيمها إلى نوع قابل للانحلال، ونوع آخر قابل للتراكم والتجمع في الكائنات الحية التي تعيش في الماء، مما يمثل خطراً كبيراً عليها، كذلك على متناول الأسماك بسبب تلوثها[18].

## 3-3-I أنواع الملوثات المائية

## 1-3-3-I الأصباغ

الأصباغ هي عبارة عن مواد ملونة تستطيع أن ترتبط بطريقة ما بالمواد المراد صبغها وتكسبها

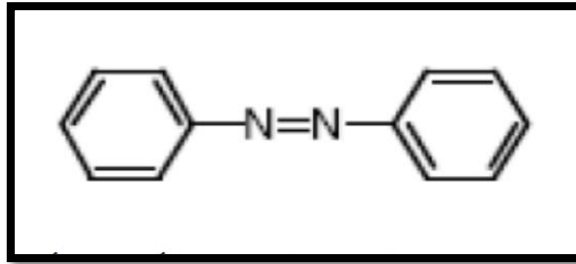
ألوانا بحيث لا تتأثر بالغسل والضوء والأكسجين والحوامض والقواعد [19].

وتعد أصباغ الازو اكبر مجموعة من الأصباغ المحضرة صناعياً [20] وتمتاز باحتوائها على

المجموعة الكروموفورية -N=N- وتختلف أصباغ الازو في ألوانها باختلاف تراكيبها من حيث عدد

مجاميع الازو وطبيعة المجاميع المعوضة عليها [20] إذ أن زيادة المجاميع الكروموفورية (الحاملة

للون ) أو زيادة الوزن الجزيئي تؤدي إلى زيادة شدة اللون [21].



الشكل (02-I): الصيغة الكيميائية لأصباغ الازو

وتؤثر المجاميع الموضعة على حلقة البنزين الحاملة للمجموعة الكروموفورية على شدة اللون وتسمى

هذه المجاميع بالمجاميع الاكسوكرومية، وتعني مقويات اللون وهي مجاميع دافعة للإلكترونات وترتب

حسب قوة تأثيرها كما يأتي:  $-OR < -OH < -NH_2 < -NHR < -NR_2$

وتمنح هذه المجاميع جزيئة الصبغة صفات حامضية أو قاعدية وبذلك تزيد من قدرتها على الاتصال

بالمواد المراد صبغها [21].

وترتبط الأصباغ بالمواد المراد صباغتها إما مباشرة أو بمساعدة مواد تسمى المثبتات. وتتم عملية الارتباط بميكانيكيات مختلفة منها الامتزاز الفيزيائي أو الاحتفاظ الميكانيكي بالصبغة أو قد ترتبط معها بواسطة أوامر تساهمية أو تكون معقدات مع الأملاح أو الفلزات أو بواسطة تكوين المحاليل معها [21].

ويطلق عادة كلمة صبغة على مصطلحين هما (*Pigments, Dyes*) وتعرف كلمة (*Pigments*)

بأنها الصبغات التي تحتفظ بتركيبها البلوري أو الجزيئي خلال عملية استخدامها [22].

أما كلمة (*Dyes*) فتطلق على الصبغات التي تفقد صفاتها التركيبية خلال عملية استخدامها [22].

ويستخدم مصطلح (*Dye*) على الأصباغ المستخدمة لتلوين المواد الغذائية والصناعات النسيجية

أما (*Pigments*) فتطلق على الأصباغ المستخدمة في صناعة الحبر ومواد الطلاء و مستحضرات

التجميل [23].

ويوجد نوعان من الأصباغ هما: الأصباغ الطبيعية والصناعية وتعرف الأصباغ الطبيعية على أنها

مواد ملونة يتم الحصول عليها من مصادر طبيعية من أصل نباتي أو حيواني أو بصورة مباشرة وتمتاز

بضعف ارتباطها بالأنسجة وصعوبة فصلها واستخلاصها من مصادرها الطبيعية [19, 21].

أما الأصباغ الصناعية فتحضر من مصدرين أساسيين هما الفحم والبتترول [19]. وتمتاز هذه

الصبغات بثباتها وسهولة استعمالها وقابليتها الكبيرة على التلوين كما أنها أرخص ثمناً وأكثر تنوعاً

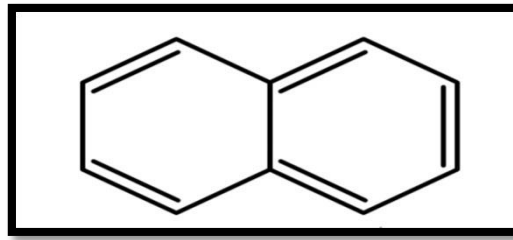
[23]. وتنتج هذه الأصباغ سنوياً بكميات كبيرة وبأنواع عديدة تقدر ب (1000) نوع تختلف في تركيبها

ومكوناتها، وهي تستخدم بشكل واسع في العمليات الصناعية المختلفة لذلك فإن مياه الفضلات الصناعية

تحتوي على تراكيز عالية من هذه الأصباغ [24].

## I-3-3-2- المركبات الأروماتية المتعددة

في الكيمياء كلمة العطرية أو الأروماتية , يقصد خاصية كيميائية يكون بها الجزيء جزيئا في شكل حلقة ، الحلقة تكون عادة سداسية الشكل حيث تتكون من ستة ذرات من الكربون مرتبطة ببعضها البعض؛ وفي نفس الوقت ترتبط كل ذرة كربون بذرة هيدروجين . أبسط الجزيئات العطرية هو البنزين وصيغته الكيميائية ( $C_6H_6$ ) وهذا يقال أنه يحدث بسبب حرية دوران الإلكترونات حول ترتيب دائري من الذرات , وتتبادل فيما بينها الوضع الأحادي والثنائي للرابطة التساهمية . ( لتوضيح أكثر , هذه الروابط يمكن أن تلاحظ كتهجين بين الروابط الأحادية والثنائية , فكل رابطة في الحلقة تكون متطابقة مع الأخرى ) . ويتكون هذا التصور للبنزين من شكلان بهما رنين , وهما يمثلان تبادل الوضع للروابط الأحادية والثنائية . ويكون البنزين أكثر ثباتا من " الهيكسا ترايين الحلقي " , وهو جزيء نظري [21].

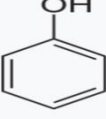
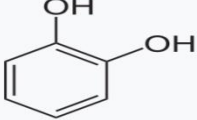
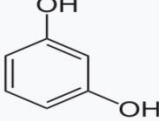
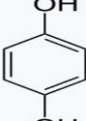


الشكل(1-03) النفثالين ابسط الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

## I-3-3-3- المركبات الفينول

الفينول هو مركب صلب بلوري عديم اللون ذو رائحة قارئة لطيفة، وغالبًا ما يشار إليها برائحة المشافي . صيغته الكيميائية المجملة  $C_6H_6O$  والتي يمكن أن تكتب بالشكل المفصل  $C_6H_5OH$  ، وبنيته عبارة عن زمرة الهيدروكسيل مرتبطة بحلقة فينيل، فهو مركب عطري [21].

## جدول (I-01): أمثلة على الفينولات

أمثلة على الفينولات	
	فينول
	1,2-ثنائي هيدروكسي البنزين (كاتيكول)
	1,3-ثنائي هيدروكسي البنزين (ريزورسينول)
	1,4-ثنائي هيدروكسي البنزين (هيدروكينون)

## I-3-3-4- التلوث بمياه الصرف الصحي

أصبحت قضية التخلص من مياه الصرف الصحي (المجاري) من أكبر المشكلات التي تواجه العالم بأسره، لما يترتب على ذلك من أخطار صحية واقتصادية جمة. فهذا النوع من المياه الملوثة يشتمل على

العديد من الملوثات الخطرة، سواء كانت عضوية أو مواد كيميائية (كالصابون والمنظفات الصناعية)، وبعض أنواع البكتيريا والميكروبات الضارة، إضافة إلى المعادن الثقيلة السامة والمواد الكربوهيدراتية [24]. تحتوي مياه الصرف الصحي على بكتيريا كثيرة جداً تسبب أمراضاً عديدة، فمثلاً في الجرام الواحد من مخرجات الجسم ( عرق أو بول أو براز ) يحتوي على 10 مليون فيروس، بالإضافة إلى مليون من البكتيريا [24]. مثال ذلك بكتيريا السالمونيلا التي تؤدي إلى الإصابة بمرض حمى التيفوئيد والنزلات المعوية. وتسبب بكتيريا الشيغيلا أمراض الإسهال، كما تسبب بكتيريا الإيشيرشيا كولاي القيء والإسهال، وقد تؤدي إلى الجفاف خاصةً عند الأطفال. أما بكتيريا اللبتوسبيرا فيترتب عليها أمراض التهابات الكبد والكلى والجهاز العصبي المركزي، أما بكتيريا الفيبريو فتسبب مرض الكوليرا [17].

وتسبب تلك أنواع البكتيريا وغيرها الأمراض المختلفة نتيجة للتعامل مع المياه الملوثة بالصرف الصحي، سواء بالشرب أو الاستحمام أو حتى تناول الأسماك التي تم اصطيادها من هذه المياه، عوضاً عن الإقامة بالقرب من المسطحات المائية الملوثة، فإنه يمكن الإشارة إلى أمراض شلل الأطفال والحمى الصفراء والجرب والملاريا [17].



الشكل (1-04) : صورة توضح تلوث المسطحات المائية بمياه الصرف الصحي

## I-3-3-5- الملوثات النفطية

تعتبر الملوثات النفطية من أكبر مصادر التلوث المائي انتشارا و تأثيرا رغم حداثتها، ويحدث التلوث بالنفط عندما تتسرب المواد النفطية إلى المسطحات المائية خاصةً البحرية منها والتي لم تقتصر على المناطق الساحلية فقط ، بل تمتد لتصل إلى سطح مياه المحيطات وطبقات المياه العميقة [17].

تتعدد أسباب التلوث النفطي للمياه ، لتتضمن حوادث ناقلات النفط ومنتجاته ، وحوادث استخراج النفط من الآبار البحرية ، خاصةً أثناء عملية فصل الماء عن الزيت فصلا كاملاً ، أو نتيجة تسرب النفط من الآبار المجاورة للشواطئ البحرية ، أو بسبب تلف أنابيب نقل النفط من آبار البحرية للشواطئ، وأيضاً حوادث إلقاء النفايات والمخلفات النفطية في البحر من ناقلات النفط أثناء سيرها؛ خاصةً تلك المخلوطة بالمياه التي استخدمت في غسيل خزاناتها؛ وخاصةً تلك المصاحبة لتفريغ مياه توازن السفن [17]. أو غرق الناقلات النفطية المحملة بالنفط أو اصطدامها بالسفن الأخرى . يحدث التلوث بالنفط كذلك عند التدمير العمدي لآبار النفط البرية والبحرية، كما في حربي الخليج الأولى والثانية، مما أدى لتلوث مياه الخليج العربي بالبترول، وقد أدلت دراسات أن التلوث بالنفط في الخليج يبلغ أكثر من 47 مرة التلوث على المستوى العالمي بالنسبة إلى وحدة المساحة .ويأتي % 77 من التلوث من عمليات الإنتاج البحري والناقلات [17].



الشكل (I-05) : صورة توضح غرق ناقلة بترول بالقرب من سواحل فرنسا عام 1978

ومن أضرار التلوث النفطي نذكر الآتي [17] :

- للنفط تأثير سام على الكائنات البحرية عندما تمتصه، فتتجمع المواد الهيدروكربونية المكونة للنفط في الأنسجة الدهنية وكبد وبنكرياس الأسماك، والتي تقتل بدورها الإنسان بعد إصابته بالسرطان. كما تؤثر سلباً على اللافقاريات والعوالق والمحار والثدييات والطيور البحرية والشعاب المرجانية.
- يمتد تأثير التلوث السلبي على المنتجات السياحية الشاطئية.
- تزداد كلفة الحد من التأثيرات السلبية للنفط، أو ما تدفعه الشركات الملاحية من تعويضات نتيجة للتلوث.

### I-3-3-6- المخلفات الزراعية

المخلفات الزراعية هي الأسمدة والمبيدات التي يجري تصريفها إلى المجاري المائية إذا ما تركت دون تدوير، والتي تؤدي إلى تلويث المياه بالأحماض والقلويات والأصبغ والمركبات الهيدروكربونية، والأملاح السامة والدهون والدم والبكتيريا، وبالتالي يضم هذا النوع من المخلفات خليطاً من الملوثات الكيميائية والمبيدات الحشرية والمخصبات الزراعية [4].



الشكل (I-06) : صورة توضح تلوث مجرى مائي بالمخلفات الزراعية في نيوزيلندا

## I-3-3-7- تلوث الماء بالمبيدات

تستخدم المبيدات الحشرية في مجالات الزراعة والصحة العامة للقضاء على الآفات والحشرات، وبصفة عامة يؤدي استخدام المبيدات إلى اختلال التوازن البيئي من خلال تلويث عناصر البيئة المختلفة من تربة وماء ونبات وحيوان بشكل يصعب إعادة توازنها. وتشمل المواقع المعرضة للتلوث بالمبيدات، عن طريق المياه الجوفية والآبار والينابيع والأنهار والبحيرات والخزانات المائية والبرك. وتتلوث مياه الشرب بالمبيدات بأكثر من وسيلة، منها الانتقال العرضي من المناطق المجاورة أثناء عملية الرش، أو من جراء التسرب من الأراضي التي تتعامل مع مبيدات بالتزامن مع حركة الماء، أو يحدث التلوث المباشر باستخدام المبيدات في القضاء على نبات ورد النيل مثلاً الذي ينتشر على صفحة نهر النيل في مصر، وبالتالي تمثل مخلفات المبيدات مشكلة خطيرة سواء بالنسبة لصحة الإنسان؛ من حيث تأثيره على الجهاز التنفسي والجلد والعيون، أو باعتباره مهلك للأسماك وضار بالزراعات؛ خاصة نبات القطن عند ريه بمياه تم التعامل معها بتلك المبيدات في حالة القضاء على ورد النيل مثلاً. كما أنه ضار بالحيوانات المنتجة للبن عند شربها لمياه ملوثة [22].

هناك تأثيرات صحية ضارة للمبيدات المذابة في المياه التي قد تنتقل إلى التربة وينتج عنها زراعة نباتات ملوثة أو نتيجة تناول الحيوانات لنباتات تمت سقايتها بالماء الملوث أو شربها من الماء الملوث مباشرة، وهي [22] :

- ظهور أعراض مظاهر الحساسية الصدرية والربو وتصلب الشرايين، وظهور أعراض السرطان .
- تضخم الكبد، وظهور الأمراض الجلدية وأمراض العيون، وحوادث اضطرابات في المعدة .
- فقدان الذاكرة وبعد مظاهر التبدل والخمول .
- تدمير العناصر الوراثية في الخلايا، وتكوين أجنة مشوهة.

ورغم المآسي التي تحيط بالتعامل مع المبيدات، إلا أنه لا يمكن الاستغناء عنها كلياً، لأن ذلك يعني انتشار الحشرات والآفات بصورة مخيفة. ويمكن الامتناع عن استخدام بعض المبيدات لأكثر من 10 سنوات في بعض الأراضي، إلا أن أي نبات يزرع في هذه الأراضي ما زال يحتوي علي بقايا هذه المبيدات[22].

### I-3-3-8- التلوث المائي بالمخصبات الزراعية

أما بالنسبة للتلوث المائي بالمخصبات الزراعية، سواء كانت آزوتية أو فوسفاتية أو بوتاسية ، والتي يتزايد استخدامها نظرا لمحدودية التربة الصالحة للزراعة [4] ، والاتجاه نحو التوسع في الزراعة الكثيفة لزيادة إنتاجية الزراعة من الغذاء مع النمو المضطرد للسكان .فمثلاً ينشأ التلوث المائي بالمخصبات الزراعية في حال استخدامها بطريقة غير محسوبة، مما يؤدي إلى زيادتها عن حاجة النبات، فتذوب في مياه الري التي يتم التخلص منها في المصارف، أو تتراكم بمرور الزمن لتصل إلى المياه الجوفية التي ترتفع فيها نسبة مركبات النترات والفوسفات، كما تلعب الأمطار دورا في حمل ما تبقى منها في التربة ونقلها إلى المجاري المائية المجاورة [4].

تعد المركبات الفوسفاتية من أهم الملوثات المائية، حيث يترتب على زيادة نسبتها في المياه إلى الإضرار بحياة كثير من الكائنات الحية التي تعيش في المياه، وينجم عن الإفراط في المركبات الفوسفاتية أثارا ضارة، منها [4]

- يتصف هذا النوع من المخصبات بثباته الكيميائي، يبحث يجعله يستمر في التربة لفترة طويلة، فالنباتات والمحاصيل لا تستطيع أن تمتص كل ما يضاف منها إلى التربة. فضلاً عما تتصف به من سمية يجعل استخدامها من الأكثر ضررا على كل من يتعامل من المياه شرباً وزراعة (الإنسان والحيوان)، مما يستوجب عدم زيادة مركبات الفوسفات في مياه الشرب عن حدود معينة تقررها السلطات المحلية المعنية بالأمر.

- تعمل المركبات الفوسفاتية على النمو الزائد للطحالب وبعض النباتات المائية في المسطحات المائية المغلقة كالبحيرات، والتي تستقبل في أغلب الأحيان مياه الصرف الصحي، حتى تصل لحالة تشبع غذائي يؤدي بمرور الزمن إلى خلوها من الأكسجين، وبالتالي القضاء على ما بها من أسماك وكائنات بحرية أخرى.

تسهم مياه الصرف الزراعي ومياه الأمطار والمياه الجوفية بنسبة مركبات فوسفورية إلى المجاري

المائية تفوق بكثير تلك التي تحمله مياه الصرف الصحي والملوثات الصناعية[4].

أما التلوث المائي بمركبات النترات يعتبر من أكبر وأخطر مشكلات التلوث في العالم، ويأخذ أحد عدة

أشكال [4] :

- يؤدي الإسراف في استخدام الحمضيات النيتروجينية في التربة إلى زيادة تركيزها في المجاري المائية لودود فائض عن حاجة النباتات، وتتسرب مع مرور الوقت إلى المياه الجوفية، أو تجرفها مياه الأمطار معها إلى المجاري المائية التي يستخدمها الإنسان.
- وجود نسبة عالية من النترات في عديد من النباتات التي تستخدم في تحضير طعام الإنسان
- التوسع في استخدام مركبات النترات والنيتريت كمادة حافظة، سواء في المعلبات الغذائية، أو في بعض أنواع اللحوم المملحة والمحفوظة، انطلاقاً مما تتصف به من خواص مضادة للجراثيم وإضافتها لوناً خاصاً ورائحة مميزة.
- توجد مركبات النترات بنسبة عالية في بعض أنواع المشروبات مثل الجعة، نتيجة شمول جزء كبير من أيون النترات المستخلص من الشعير إلى أيون النيتريت السام، أثناء تحضير الشراب عن طريق التخمر.

## I-3-3-9- التلوث المائي بالمخلفات الصناعية

يُقصد بالمخلفات الصناعية كافة المخلفات المتخلفة عن الأنشطة الصناعية، خاصةً الصناعات الكيميائية والتعدين والتصنيع الغذائي. وتمثل مخلفات الصناعة خطراً حقيقياً على كافة عناصر البيئة الذي يعد الماء أهم عناصره، وقد ظهر هذا النوع من التلوث بوضوح في سبعينات القرن العشرين . وتعتبر كل من الصناعات التحويلية والصناعات التعدينية المصدران الرئيسيان لملوثات المياه بالفلزات الثقيلة والكيماويات والمنظفات الصناعية. فالمياه تستخدم في الصناعة بصفة رئيسية في تبريد وتنظيف الآلات ومعالجة المواد الخام أو الطعام وغيرها من العمليات التصنيعية المختلفة، مما ينجم عنه ذلك تلويث المياه بمستويات متباينة، ويتم تصريف كميات هائلة من المياه الصناعية يومياً [18].

يمثل التلوث بالصناعات التعدينية ذات العلاقة بإنتاج الفلزات الثقيلة (كالزئبق والرصاص والكاديوم والزنك ) مشكلة كبرى، نظراً لقدرتها على التراكم في الأنسجة الحية، خاصةً الزئبق الذي يعد أكثرها انتشاراً وأشدّها سميّة وقدرة على التراكم بالأنسجة، فضلاً عن دورها في استهلاك قدر كبير من الأكسجين يزيد 4 أمثال ما تستهلكه مخلفات الصرف الصحي، وهذا بدوره يؤدي لمزيد من قتل الكائنات الحية بالمياه التي تلقى فيها هذه المخلفات [18].

تساهم عديد من الصناعات التحويلية الأخرى في التلوث المائي، مثل الصناعات الكيميائية وعامل تكرير النفط، والصناعات الدوائية وصناعة الحديد والصلب، والصناعات الورقية والصناعات الغذائية، بجانب محطات توليد الكهرباء. وما يترتب على ذلك من الإضرار بسلسلة الغذاء، من خلال إصابة الأحياء المائية من الأسماك والثدييات بالسرطان، الذي بدوره ينتقل إلى الإنسان، فضلاً عن التأثير السلبي لهذا التلوث على إنتاجية المسطحات المائية من الأسماك. وبصفة عامة تتضح سلبيات التلوث المائي بمخلفات الصناعات التحويلية في الدول المتقدمة أكثر من الدول النامية، وخاصةً الصناعات التعدينية، بالإضافة إلى المناطق المتقدمة صناعياً مثل دول شرق آسيا [18].

كذلك يؤدي إلقاء المواد بلاستيكية في المسطحات المائية إلى قتل الأسماك والطيور والثدييات البحرية، أو إلحاق ضرر بها. فصغار السلاحف البحرية على سبيل المثال تلتهم الأكياس البلاستيكية العائمة ظناً منها إنها قناديل البحر التي تُشكل وجبات لذيذة لها، ومن ثم تموت نتيجة انسداد أمعائها بهذه الأكياس التي لا تهضم. كما أن الطيور البحرية تصطدم عن طريق الخطأ بالخيوط البلاستيكية المستعملة في أدوات صيد الأسماك، مما يتسبب في موتها خنقا.

## I-4-أنواع تلوث المياه

### I-4-1-التلوث الطبيعي

إن المخلفات العضوية وجدت في الماء منذ ظهور الكائنات الحية النباتية والحيوانية على سطح الأرض، إذ تأخذ هذه المخلفات العضوية الناتجة عن أجسام الكائنات الحية الميتة طريقها إلى الماء في كل مرة تتدفق فيها المياه الجارية، وخصوصاً عند هطول الأمطار فوق التربة والصخور والرواسب المعدنية والفضلات العضوية، ومع ذلك فربما يكون الإنسان مسؤولاً في كثير من الحالات عن زيادة التلوث الطبيعي، نتيجة لتعدياته على الطبيعة المحيطة [1].

### I-4-2-التلوث الحراري

هو من أكثر حالات التلوث يحدث نتيجة الحمم البركانية ومحطات توليد الطاقة الكهربائية، وكذلك مياه الصرف الصناعية الحارة المستعملة من أجل التبريد في المصانع والمفاعلات الحرارية و محطات تحليه المياه، وتمتاز هذه المياه بارتفاع درجة حرارتها عن المعدل العادي مما يخل بالتوازن البيئي ويحدث أضراراً، ومنه يتضاعف معدل التفاعلات الكيميائية مما يتسبب في تضرر الأسماك والنباتات وصعوبة الحركة بالمجاري المائية [1].

### I-4-3- التلوث الإشعاعي

وهو يعبر عن تركز العناصر المشعة في جسم الكائن الحي وتسبب أمراضا خطيرة. والتي قد تنتشر طبيعيا في المياه السطحية مثل الراديوم اليورانيوم، أو بشكل غير طبيعي ناتج من المخلفات الصناعية والتفجيرات النووية، وتعد المحطات الذرية والمستشفيات ومراكز الأبحاث العلمية والصناعة الكهربائية والمولدات التي تعمل بالفحم أو البترول، من أهم مصادر هذا النوع من التلوث[1].

### I-4-4- التلوث الكيميائي: و ينقسم إلى خمسة أنواع تضم مايلي :

#### I-4-4-1- التلوث الصناعي

يسبب تلوث المياه بالملوثات الكيميائية الصناعية مشاكل خطيرة على الكائنات (حيوانية، نباتية والأحياء الدقيقة)، لأنه يعتبر من أخطر أنواع التلوث، وقد برز كنتيجة طبيعية للتقدم الصناعي الهائل، وخاصة في مجال الصناعات الكيميائية.....

حيث تقوم المنشآت الصناعية بصرف مخلفاتها ونواتجها الثانوية بدون معالجة في المجاري المائية، وبالتالي تشكل خطرا حقيقيا على كل عناصر البيئة وذلك لاحتوائها على مركبات كيميائية سامة، مما يزيد خطورة. إلا أن أغلبها شديد الثبات وذو أثر طويل. ومن أهم هذه المواد نجد : الأحماض ،القواعد، المنظفات الصناعية، الأصباغ، بعض مركبات الفسفور والكثير من المعادن الثقيلة السامة مثل الرصاص و الزئبق [1].

#### I-4-4-2- التلوث بالمبيدات

تعد المبيدات المستخدمة في مكافحة الآفات الزراعية من أخطر الملوثات وأكثرها انتشارا، ويؤدي الإسراف في استخدامها إلى تلوث التربة الزراعية ، فغالبا ما يبقى جزء كبير من هذه المبيدات في التربة (نحو 15% من الكمية المستعملة)... لا يزول أثرها إلا بعد سنوات، وقد تحمل مياه الأمطار بعض هذه

المبيدات من التربة إلى المجاري المائية ، حيث تسبب أضرار كبيرة للكائنات الحية ، كذلك تمتص النباتات المزروعة جزء من هذه الملوثات، وتقوم بتخزينها في أنسجتها ، ومن ثم تنتقل إلى الحيوانات التي تتغذى على تلك النباتات[1].

#### I-4-4-3- التلوث بالأسمدة الزراعية والكيميائية

يلجأ الكثير من المزارعين إلى استخدام المخصبات الزراعية كمركبات الفوسفات، النيترات، وذلك بسبب محدودية الأراضي الزراعية الصالحة .

عند هذه المخصبات عشوائياً، وبشكل غير محسوب فإن جزء منها يبقى في التربة كأحد استخدام عوامل تلوثها، فعند سقي هذه الأراضي الزراعية المحتوية على هذه المخصبات الزراعية الزائدة عن حاجة النبات، فإن جزء منها يذوب في مياه الري، ويصل إلى المياه الجوفية، وبالتالي يزيد من نسبة كل من مركبات الفوسفات والنيترات في هذه المياه، كما تقوم مياه الأمطار بدور هام كذلك من حمل ونقلها لهاته المركبات بمساهمة مياه الصرف الصحي الزراعي والمياه الجوفية وبالتالي نقلها إلى المجاري المائية المجاورة [1].

#### I-4-4-4- التلوث بالمخلفات النفطية

ينتج من الآبار البحرية، أو تسرب البترول من بعض الآبار المجاورة لمصادر المياه، أو تلف بعض خطوط نقل المحروقات، وينتج أيضاً هذا التلوث من خلال إلقاء بعض النفايات والمخلفات البترولية في البحار والمحيطات [1].

تتلوث مياه البحار والمحيطات بخام البترول لعدة أسباب منها الحوادث البحرية التي تحدث لناقلات البترول، أو بعض الحوادث التي تقع أحيانا أثناء عمليات الحفر لاستخراجه. ويكون زيت البترول طبقة رقيقة تنتشر تدريجياً فوق سطح الماء، وتتسع رقعة هذه الطبقة مع الوقت نتيجة الرياح والأمواج، وبمجرد انتشار الزيت فوق الماء تبدأ المكونات الطيارة من الزيت في التبخر، ملوثة هواء المنطقة المحيطة وغالبا

ما تعمل بقع الزيت كمنظف وتبدأ باستخلاص كثير من المواد الكيميائية المنتشرة في مياه البحار كالمبيدات والمنظفات الصناعية [1].

#### I-4-4-5- التلوث بالأمطار الحمضية

هي الأمطار الملوثة بالغازات الحمضية خاصة أكاسيد الكبريت والتي تتحول نتيجة سلسلة من التفاعلات إلى حمض الكبريتيك، وأكاسيد النيتروجين التي بدورها تتحول إلى حامض النتريك ( ناتجة من انبعاث الغازات نتيجة عملية احتراق الوقود من الصناعات المختلفة) [25].

وتعود هذه الأحماض إلى التربة ومختلف مصادر المياه في الطبيعة، وتؤدي إلى حدوث أضرار بمياه المسطحات المائية خاصة المقفلة نتيجة رفع حموضتها مما يؤثر على الأسماك وكثير من الكائنات الحية الأخرى، ويحدث مثل هذا في الأنهار كنهر " توفدال Tovdal" بالنرويج الشهير بوجود أسماك السلمون، ولكن أصبح بفعل هذه الأمطار الحمضية لا يوجد به أسماك أو أي نوع من أنواع الكائنات الحية الأخرى، وتؤثر كذلك الأمطار الحمضية على مياه الشرب عن طريق تسببها في تآكل بعض القنوات فتزداد نسبة الرصاص في مياه الشرب وحدث ذلك في أحد خزانات مياه الشرب لولاية ماساشوستس الأمريكية، ويؤدي كذلك تآكل القنوات إلى تسرب مياه الصرف الصحي واختلاطها بمياه الشرب [25].

كما تتسبب هذه الأمطار بإذابة بعض المعادن الثقيلة والمواد السامة مثل: الرصاص، الزئبق والألمنيوم، النيترات من التربة حاملة إياها إلى الأنهار و البحار والبحيرات، وكذلك المياه الجوفية مسببة أضرار للكائنات الحية، وتؤثر على صحة الإنسان من خلال شرب هذه المياه الملوثة والتغذي على الأسماك والكائنات البحرية [25].

## I-4-5- التلوث البيولوجي

## I-4-5-1 التلوث بمياه الصرف الصحي

الصرف الصحي هو خليط مخفف من أنواع مختلفة من المخلفات من المصادر المنزلية والصناعية وغيرها، حيث تتوقف خواص ومكونات الصرف الصحي أساساً على المصادر التي تمده إذ تحتوي مياه الصرف الصحي على مواد عضوية وغير عضوية والتي قد تكون في حالة مذابة أو عالقة أو غروية [25]. ويتم التخلص من هذه المياه في الكثير من الدول عن طرق تصريفها إلى المسطحات المائية المختلفة دون معالجتها، على الرغم من خطورة هذا العمل، حيث تكون هذه المياه ملوثة بالمواد العضوية والمواد الكيميائية (كالصابون والمنظفات الصناعية) وبعض أنواع البكتيريا الضارة، بالإضافة إلى المعادن الثقيلة السامة والمركبات الهيدروكربونية [25].

ويؤدي ذلك إلى حدوث أضرار جسيمة مثل تقليل نسبة الأوكسجين في الماء والموت الجماعي للأسماك والأحياء المائية وتعفن المياه، كذلك تساهم في انتقال الكثير من مسببات الأمراض الخطيرة المتنقلة عبر المياه والتي يمكن أن تصل الإنسان وتصيبه من جراء تلوث مصادر المياه بمياه المجاري (الغير معالجة) [25]. بحيث تصمم عادة شبكات الصرف الصحي ومحطات معالجة مياه الصرف الصحي عادة لاستقبال مياه المجاري المنزلية وقسم مياه الصرف الصناعي بحيث لا تسبب هذه المياه أي أضرار لكل من الشبكة ومحطات المعالجة [26].

## I-4-5-2- التلوث بالطحالب

الطحالب هي نباتات ميكروسكوبية تعتمد على التمثيل الضوئي المبين في المعادلة التالية



يتم التفاعل في الاتجاه الأول في أشعة الشمس أما بالنسبة للاتجاه الثاني يتم في الظلام.

وهذا التفاعل يتم لإنتاج حياة نباتية جديدة وزيادة عدد الطحالب ذاتية التغذية وتستهلك ثاني أكسيد الكربون أو البيكربونات الموجودة في المحلول كمصدر للكربون وتحتاج الطحالب لتغذيتها إلى الفسفور

والنتروجين وذلك لتأمين نموها، بالإضافة الى هذا فان الطحالب تحتاج الى مقدار ضئيل من المواد المغذية الأخرى مثل المغنيزيوم والكبريت والكالسيوم ..... [26].

تحتوي المياه السطحية على الكثير من الكائنات الحية النباتية التي تغير من طبيعة المياه (الطعم، الرائحة، اللون) ونوعيتها حيث يتم حصرها فوق أسطح المياه مما يؤدي إلى انبعاث الروائح الكريهة، ومن المعروف أن صرف مياه المجاري في الأنهار والبحيرات يزيد من هذه المشكلة لأن المخلفات تعمل كسماد جيد للطحالب تزيد نموها بدرجة هائلة، كما أن للطحالب أضرار اقتصادية متمثلة في إتلاف السفن إذ تساهم في تكوين ما يعرف بإسم تلف المراكب إذ تترسب عليه هذه الطحالب بكثرة في جدران السفن (قد تصل إلى عشرات الأطنان) مما يؤدي إلى خفض سرعتها وزيادة استهلاك الوقود، ولذلك تطلّى هياكل السفن بنوعية من الطلاء تحتوي على مركبات النحاس الزئبق يعمل الأول على وقايتها من التآكل، ويعمل الثاني على حمايتها من ترسب الطحالب [25-26].

#### I-4-5-3 التلوث بالبكتريا

نظرا لفقير الماء إلى العناصر الغذائية فإن معظم البكتيريا التي تصل إلى الماء الصافي أو النقي لا تستطيع النمو فيه، غير أنها يمكن أن تعيش لفترات متفاوتة قد تصل إلى عدة شهور، أما الأنواع الممرضة فإنها لا تستطيع النمو في هذا الوسط المائي. تعتبر مياه الصرف هي المصدر الوحيد لتلوث مياه الشرب بالميكروبات الممرضة وهذه المياه إذا كان مصدرها أناسا أصحاء فإنها في الغالب لا تحتوي على ميكروبات ممرضة، أما إذا كانت ناتجة عن أشخاص مرضى فإنها تشكل مصدر خطير للعدوى، ومن أهم الأمراض هي : التيفود و البكتيريا المسؤولة عنه هي جنس السالمونيلا و الباراتفود و الدوسنتاريا و الكوليرا لذلك فان الأشخاص الذين يستعملون مياه الأنهار و البحيرات التي تلتقى فيها مياه المجاري يكونون عرضة للإصابة بعدد من الأمراض و إذا حدث ترويب من مياه المجاري الى بئر أو مصدر مائي

للشرب فإنه ينصح بأنه غير آمن للشرب، ولذلك فإنه من الطبيعي والضروري اختبار الماء ميكروبيولوجيا وكيميائيا لضمان سلامته [25-26].

### I-5- الخصائص الفيزيائية والكيميائية

من الضروري التحدث عن أسس تحديد نوعية المياه الطبيعية من حيث الخصائص الكيميائية والفيزيائية التي يجب أن تكون ضمن مستويات محددة ومقبولة من حيث المواصفات الضرورية للاستخدام البشري وتتمثل هذه الخصائص في ما يلي [27]

#### I-5-1- الخصائص الفيزيائية :

##### I-5-1-1- اللون Collor :

يمكن قياس لون مياه الصرف الصحي مخبريا بأجهزة تعمل على مبدأ الامتصاص الذري سبكترو فوتومتر، يختلف لون مياه الصرف الصناعي تبعا لنوع الصناعة، ولا يمكن لطرائق المعالجة البيولوجية إزالة اللون [21].

#### I-5-1-2- الرائحة Odora :

تتصف مياه الصرف بأنها مياه عكرة راكدة عندما تتحلل فيها مواد عضوية تكون رائحتها غير مقبولة والسبب راجع الى كبريتيد الهيدروجين الناتج من التحلل اللاهوائي للمواد العضوية [27]

تبعث الروائح عادة من الغازات المتولدة من تحلل المواد العضوية أو المواد المضافة الى مياه الصرف وقد تحتوي مياه الصرف الصناعي على مركبات ذات رائحة أو مركبات تنبعث منها رائحة أثناء عملية المعالجة [26-27].

#### I-5-1-3- درجة الحرارة : Temperature (C°)

تعتبر درجة الحرارة من أهم المؤشرات المؤثرة في عملية المعالجة وذلك لتأثيرها على التفاعلات الكيميائية وسرعتها. وكذلك تؤثر على الأحياء المائية فمثلا ارتفاع درجة الحرارة قد يؤدي إلى اختلاف في فصائل

الأسماك المتواجدة في البيئة المائية [27]. فهي عاملا مهما في التوازن البيئي، بحيث التغير المفاجئ في درجة الحرارة يعود الى طرح المخلفات الصناعية منها الكيماوية والبتروولية وبعض المعادن الأخرى [25].

### I-5-1-4- التوصيلية الكهربائية

تعرف التوصيلية الكهربائية للماء بأنها قيمة عددية تشير إلى قابلية الماء على توصيل التيار الكهربائي، وتعتمد هذه القيمة على تركيز وتكافؤ الأيونات الذائبة الموجودة في الماء وتأثير درجة حرارة الماء أثناء القياس، إذ تزداد قيمة التوصيلية الكهربائية للماء بازدياد درجات الحرارة. هناك علاقة وطيدة بين قابلية التوصيل الكهربائية والملوحة، إذ أن للملوحة أهمية كبيرة في توزيع الكائنات الحية. تحتوي المياه الطبيعية على تراكيز خفيفة من الأملاح المعدنية المتشردة وبالتالي فجميعها تشارك في الناقلية الكهربائية وتنتج الناقلية العالية عن ارتفاع نسبة الملوحة بسبب الملوثات المعدنية [25,26].

### I-5-1-5- العكارة

تعد العكارة من الخصائص الفيزيائية الأساسية للمياه وهي مقياس لمدى تشتت الضوء وانتشاره من خلال المواد العالقة مثل دقائق التربة والطين والمواد العضوية و اللاعضوية العالقة في الماء، كما يمكن أن تكون بسبب وجود البكتيريا و الطحالب وكائنات حية أخرى .

تؤثر العكارة في الأحياء المائية من خلال تقليل تحلل الضوء الذي يستغل في عملية البناء الضوئي *Photosynthesis* وهناك علاقة بين العكارة وسلامة المياه والطعم والرائحة في المياه الطبيعية غير المعالجة والمياه المرشحة المعالجة، إذ تبين أن 50% من أسباب العكارة يرجع إلى تحلل المواد العضوية [27].

**I-5-2-6-الأس الهيدروجيني (pH)**

إن تركيز الايون الهيدروجيني يعتبر احد المؤشرات لمياه الصرف الصحي, ويعتبر مجال التركيز المناسب لتواجد معظم الحياة البيولوجية صغيرا 6.5-8.5, ويمكن إن يقاس الأس الهيدروجيني مباشرة في الحقل [27].

هو أحد أهم المتغيرات التي تعطي انعكاس للعديد من العمليات الكيميائية والحياتية وتؤثر في توزيع الأحياء, تتأثر قيمة الأس الهيدروجيني بصورة رئيسة بنوعية الغازات المذابة في المياه فضلا عن أنواع الأيونات السالبة والموجبة الموجودة, كما تكون قيمته مؤشرا لوجود وتوازن ثاني أكسيد الكربون الحر والكربونات والبيكربونات, وهي دليل لصلاحية البيئة المائية للحياة. إن الانخفاض في قيمة الأس الهيدروجيني يؤدي إلى تحول المحيط المائي من متعادل وقاعدي مخفف في المياه الطبيعية غير الملوثة إلى محيط حامضي مخفف وملوث [27].

**I-5-2-7-الأكسجين المذاب**

الأوكسجين المذاب مهم للعديد من الأحياء المائية إذ أنها تعتمد عليه للاستمرار في الحياة, يتأثر تركيز الأوكسجين المذاب بدرجات الحرارة فعند ارتفاعها يقل ذوبان الأوكسجين وكذلك عند زيادتها سوف يزداد نشاط المحلات البكتيرية المستهلكة للأوكسجين. يعد تركيز الأوكسجين المذاب دليلا على حالة الجسم المائي فيمكن معرفة الكثير عن طبيعة المورد المائي من معرفة كمية الأوكسجين المذابة فيه, كما أن وجود الأوكسجين المذاب في الماء يعمل على تحلل الملوثات العضوية وتخليص الجسم المائي منها, يؤدي انعدامه في الماء إلى حدوث تحلل لا هوائي للملوثات داخل الماء منتجا غازات ضارة كغاز الميثان وغاز كبريتيد الهيدروجين وغيرها [1].

## I-5-2-الخصائص الكيميائية

## I-5-2-1-الطلب الكيميائي للأوكسجين (DCO)

يعرف بأنه مقدار الأوكسجين المستهلك من أجل أكسدة كيميائية للمواد العضوية المسببة لتلوث المياه لكل واحد لتر من المياه، هذه لا تتأثر بفعل الكائنات الحية الدقيقة وغير قابلة للتحلل البيولوجي ومثال ذلك المواد السيليلوزية.

من أجل أكسدة هذه المواد تستعمل مؤكسدات قوية مثل ثاني كرومات البوتاسيوم، وقياس DCO

يمكن الحصول على نتائج سريعة، كما أن هذه العملية لا تحتاج إلى حضن العينات [1].

يستخدم اختبار الأوكسجين المستهلك للأكسدة الكيميائية لقياس المواد العضوية في مياه الصرف

الصناعي والتي يصعب تفكيكها عن طريق البكتيريا، ويتم بأكسدة المركبات العضوية والمختزلة في مياه

الصرف بوساطة الديكرومات في وسط حمضي وبدرجة حرارة عالية [27].

ويمكن تعينه خلال ثلاث ساعات فقط بالمقارنة بالاكسجين المستهلك للأكسدة البيوكيميائية والذي

يلزم بتقديره خمسة أيام وعندما تحدد العلاقة بينهما فان قياسات الأوكسجين المستهلك للأكسدة الكيميائية

يمكن استخدامها كمؤشر لكافة عمليات التشغيل والتحكم في محطات المعالجة [27].

إن نسبة الأوكسجين المستهلك للأكسدة الكيميائية إلى الأوكسجين المستهلك للأكسدة البيوكيميائية

تتراوح بين (1.5-3%) في مياه الصرف الصناعي التي تحتوي على مواد تحلل بيولوجيا مثل صناعة

الأغذية إما مياه الصرف ذات النسب DBO-DCO اعلى من القيمة 3 فانه يمكن اعتبار إن المواد

الموجودة في العينة صعبة التحلل البيولوجي ويمكن قياس DCO لمياه الصرف الخام باستخدام جهاز

سبيكتروفوتومتر spectrophotomete ويقدر بوحدة/mg/l. [26].

**I-2-5-2- الطلب البيوكيميائي للأوكسجين ( $DBO_5$ )**

يعتبر هذا المؤشر من أكثر مؤشرات التلوث العضوية استخداما في مجال مياه الصرف الصحي وعادة ما يتكون الأوكسجين المستهلك للأكسدة البيوكيميائية للمواد العضوية، ولقياس الأوكسجين المستهلك ولقياسه يتم عمل تخفيفات لمياه الصرف بماء مشبع بالأوكسجين في زجاجات خاصة [26]. وهو عبارة عن كمية الأوكسجين المستهلكة من طرف الكائنات الحية الدقيقة الهوائية لتحليل أو تفكيك المادة العضوية مع استهلاك الأوكسجين المنحل، يتم تقدير كمية الأوكسجين المفقود بحساب  $DBO$ ، فكلما زاد الطلب البيوكيميائي للأوكسجين  $DBO$ ، كلما كانت نسبة المواد العضوية كبيرة أي زيادة نسبة تلوث المياه القذرة [25].

كما يمكن تلخيص أهدافه بما يلي:

-تحديد كمية المواد العضوية الممتلئة والقابلة للتحلل.

-معرفة قدرة الوسط على القيام بعملية التنقية الذاتية.

-تحديد درجة التلوث العضوي.

معدل  $DBO_5$  في المياه المستعملة المنزلية  $mg/l$  (150-500) [1]

**I-2-5-3-النترات ( $NO_3^-$ )**

أثبتت الأبحاث الطبية مضار النترات ( $NO_3^-$ ) على الصحة وخاصة على الأطفال بالإضافة إلى تزايد النترات ( $NO_3^-$ ) بشكل كبير في المياه الجوفية والسطحية نتيجة التوسع الكبير في استعمال الأسمدة الأزوتية والكيماوية. إن تحديد تلوث المياه بالنترات ( $NO_3^-$ ) عملية صعبة نتيجة التحولات المستمرة للأزوت ضمن حلقة متكاملة.

تعرف بحلقة الأزوت، توضح هذه الحلقة أن النترات تمثل المرحلة النهائية لأكسدة المركبات

العضوية الأزوتية ولذلك فإن وجودها في المياه الملوثة يشير إلى سير عملية التنقية الذاتية، تأتي بالنترات

المتواجدة في المياه الطبيعية بفعل جريان المياه على سطح التربة في مرحلة تشكل الأنهار، يضاف إليها النيترات القادمة مع مياه الصرف، والنيترات الناتجة عن أكسدة البكتريا للفضلات العضوية الآزوتية [27].

#### I-5-2-4- النترت ( $NO_2$ )

تمثل شوارد  $NO_2$  مرحلة انتقالية من شوارد  $NO_2$  وشوارد الأمونيوم ضمن عملية الأكسدة والإرجاع لهما، وذلك فإنها تكون متواجدة في الوسط المائي ناتجة عن إرجاع  $NO_2$  أو عن أكسدة شوارد الأمونيوم ولا يوجد مصدر طبيعي للنترت [27].

#### I-5-2-5- أرثوفوسفات: $PO_4^{3-}$

ينشأ الفوسفات في المياه السطحية من مصدر طبيعي ومصدر صناعي كالأسمدة، المنظفات الصناعية تتواجد شوارد الفوسفات في الماء بأشكال مختلفة تبعاً لقيمة pH الوسط، حيث تكون المياه الطبيعية تتراوح بين 5-8، يعتبر الفوسفات المنحل في مياه الري مادة مغذية للنباتات غير أن ارتفاع نسبته أكثر من 60mg/l يؤدي إلى تغير في بنية بعض النباتات كما أن الأسماك تتغذى بالفوسفات المنحل في المياه [27].

#### I-6- أخطار تلوث المياه

يؤدي التخلص من مياه الصرف الصناعي دون معالجة إلى إحداث تلوث كيميائي وبيولوجي وحراري في مياه الصرف الصحي أو المسطحات المياه المستقبلية لها. إن الآثار الصحية لمياه الصرف الصناعية على الإنسان غالباً ما تكون نتيجة استعمال المياه و الأغذية الملوثة.

كما إن طرحها في الأنهار والبحيرات ومياه البحار الساحلية قد يؤدي إلى تراكم بعض الملوثات الكيميائية في الإحياء المائية، التي إذا ماتت الإنسان سببت له إضرار صحية مختلفة [17].

الجدول يبين بعض مصادر الملوثات وأثرها على صحة الإنسان :

## الجدول 1: بعض مصادر الملوثات وأثارها على صحة الإنسان

المصادر	الأثر على الصحة	الملوثات
البراز الآدمي والروث الحيواني	تعتبر البكتيريا الكوليفورم دليل الكائنات المسببة للنزلات المعوية الحمى, الدوسنتاريا, الالتهاب الكبدي التيفود, الكوليرا...	TOTAL COLFROM الكوليفورم الكلي
مخلفات التآكل	تؤثر على كفاءة عمليات تعقيم المياه	العكارة Turbidity
المناجم, بقايا المبيدات, مخلفات للمعادن الصناعة عمليات الصهر	تسمم الجهاز العصبي الالتهاب الجلدي	Arsenic الزرنيخ
أعمال المناجم	يؤثر على الوظائف الكلية	Cadmium الكاديوم
الكاديوم	يؤثر على الوظائف الكلية والكبد	Chrome الكروم
صناعة معجون الأسنان والصبغة	تآكل العظام	Fluorine الفلور
التآكل من مواسير الرصاص	تدمير الجهاز العصبي شديد السمية للأطفال والحوامل	pb الرصاص
صناعة الورق	ارباك الجهاز العصبي	Hg الزئبق
المناجم, الخامات الجيولوجية	مرض الطفل الأزرق نتيجة تغيرات في الدم	NO3 النترات
مناجم, محاجر	نزلات معوية	Selenium السيلينيوم
السليسيوم	تغير لون الجلد	Silver الفضة
المبيدات للحبوب والتربة والحماية للأخشاب	الجهاز العصبي	ا ندرين ENDRIN
مبيدات أشجار الفاكهة والخضروات	الجهاز العصبي والكبد	methox chlorin ميثوكس كلور
مبيدات القطن والمحاصيل	احتمال حدوث سرطان	التكسفين TOXAPHENE
مبيدات للحشائش	التأثيرات على الوظائف الكلية والكبد	D-2.4
مبيدات الحشائش	D2.4	T-2.4.5
الوقود, المذيبات المبيدات اللدائن	السرطان	Benzene البنزين
مواد التنظيف مخلفات صناعة المبيدات	مخاطر السرطان ضرر وظائف الكبد	رابع كلوريد الكربون CCL4
المبيدات وصناعة الوقود البنزين	مخاطر السرطان	DICHLERO 1.2 ETHYLENE
مخلفات صناعة المبيدات	مخاطر السرطان	TRICHLORO ETHYLENE
ملصقات رائحة للهواء يستخدم في المبيدات	يؤثر على الجهاز العصبي	PARADICHLORO BENZEN
صناعة الأصباغ, البلاستيك, والمطاط الصناعي	الجهاز العصبي	DICHLORO ETHYLENE

صناعة مواد التعبئة للأغذية - الألياف الصناعية	السرطان	TRICHLORO ETHLYENE
مخلفات صناعة البلاستيك	السرطان	CHCL كلوريد الفينيل
المخلفات المشعة، رواسب اليورانيوم	السرطان	المواد المشعة Radioactive materials
المخلفات المشعة، الجيولوجيا	سرطان العظام	المواد المشعة راديوم 266,228 radium

### I - 7 طرق معالجة المياه الملوثة :

#### I - 7-1 طرق معالجة مياه الصرف الصحي:

#### I - 7-1-1 إزالة الفسفور من مياه المجاري بطرق بيولوجية:

في معظم مياه الصرف يزال حوالي 10 من الفسفور طبيعياً بالترسيب الأولي ما عدا الكمية الداخلة في نسيج الخلية إن الإزالة الإضافية المنجزة في المعالجة البيولوجية التقليدية هي أصغرية لأنه غالباً كل الفسفور الموجود بعد الترسيب الابتدائي يكون بشكل منحل بالإضافة إلى الفسفور المرتبط عضوياً في نسيج الخلية [26].

إن مفتاح إزالة الفسفور بيولوجياً هو تعويض الكائنات الحية إلى الظروف الهوائية واللاهوائية الاختيارية وأن هذا التعريض المتناوب يجعل امتصاص الكائنات الحية للفسفور أعلى من الطبيعي، إن الفسفور لا يستخدم فقط من أجل تركيب وبقاء الخلية ونقل الطاقة ولكن يخزن أيضاً من أجل الاستخدام اللاحق من قبل الكائنات الحية، وأن الحمأة المحتوية على الفسفور الفائض يتم التخلص منها أو تزال معالجة جانبية لتحرير الفائضة [26].

#### I - 7-1-2 إزالة النتروجين من مياه المجاري

هي عملية تتم بواسطة بكتيريا ذاتية التغذية حيث إن الطاقة اللازمة لنمو البكتيريا يتم الحصول عليها من أكسدة مركبات النتروجين وبشكل أساسي من مركبات الامونيا، ويمكن إزالة كافة أشكال النتروجين

الموجودة في مياه الصرف سواء كان النتروجين عضويا أو غير عضويا في محطات المعالجة البيولوجية والفيزيوكيميائية [26].

### I-7-1-3 طرق معالجة الثلاثية لمياه الصرف الصحي

#### 1- طرق المعالجة الثلاثية لمياه الصرف الصحي في أربع مراحل هي

• ا-مرحلة المعالجة الابتدائية

• ب-مرحلة المعالجة الثانوية البيولوجية

• ج-معالجة الحمأة

#### أ- مرحلة المعالجة الابتدائية

وتشمل إزالة المخلفات الصلبة بمختلف إجماعها، ثم ترسيب المواد الصلبة العالقة [25-27].

#### ب-المعالجة البيولوجية

تعد المعالجة البيولوجية لمياه المجاري أو الصرف الصحي من أكثر المراحل المعالجة أهمية والتي ينبغي استخدامها في معالجة المياه داخل المحطات، التي تهدف إلى أكسدة المواد العضوية المتنوعة الموجودة داخل مياه المجاري وتحويلها إلى عناصر مستقرة يمكن فصلها بسهولة ومعالجتها على حدى، وبالتالي إنتاج مياه خالية عمليا من هذا التلوث العضوي، التي تتطلب وجود الأكسجين والبكتيريا لنجاحها إضافة للدرجة الحرارة ووجود بعض المواد المساعدة. من طرق الشائعة للمعالجة البيولوجية المرشحات البيولوجية، الأقراص البيولوجية الدوارة، الحمأة المنشطة [27].

#### ج-المعالجة بالحمأة النشطة

تعد طريقة المعالجة بالحمأة المنشطة من أكثر الطرق انتشارا في الوقت الحالي، ويرجع هذا إلى فعاليتها العالي في المعالجة وتمت تسميتها بذلك الاسم لأنها تتم بإعادة جزء من الحمأة المترسبة في أحواض الترسيب الثانوية إلى حوض التهوية [27].

#### أولاً: المصافي

تقوم بحجز المواد كبيرة الحجم العالقة في المياه أو الطافية على سطحها، والتي عبارة عن قنوات

مزودة بمصافي يدوية أولية [27].

### ثانياً: أحواض التهوية

وهي تقوم بتمثيل مرحلة المعالجة البيولوجية، والهدف وراء هذه المرحلة هو تحويل المواد العضوية

الذائبة الى مواد عالقة قابلة للتسيب بحجم كبير.

يتم هذا من خلال تنشيط البكتيريا الهوائية والكائنات الحية الدقيقة بها، ويت ذلك بعد تزويدها

بالأكسجين اللازم من خلال تقلبيها المستمر [27].

### ثالثاً: أحواض أزال الرمال

- يتم القيام بتسيب الرمال والمواد غير عضوية العالقة، والتي تكون في العادة 0,2 أو أكثر وتتكون من

قنوات مزودة بمكان لتجمع الرمال [27].

### رابعاً: أحواض الترسيب

يتم بها الترسيب للمواد الصلبة العالقة في المياه، والتي تم تكوينها داخل قنوات التهوية، وهو ما إلا حماة

منشطة تقليدية [27].

### I-7-2-4 المعالجة الفيزيائية والميكانيكية

• -التصفية: تتم عن طريق التصفية على غرابيل حديدية وذات فتحات ضيقة للغاية، وعلى ثلاث

مراحل تمر من خلالها مياه الصرف الصحي، وهذا بهدف التخلص من كل الشوائب الكبيرة العالقة

بها الناتجة عن سلوكيات الإنسان الخاطئة [27].

• الترسيب:

تتم هذه الخطوة من اجل التخلص من كل ما هو عضوي ويشوب المياه، حيث يتم استخراج الملوثات الصلبة

من المياه حيث يتم استخراج الملوثات الصلبة من المياه لتتم معالجتها في المرحلة التالية لاهوائياً، وهذا

لإنتاج الغاز الحيوي والسماد الطبيعي منها [27].

## • -القشط:

يتم في هذه المرحلة التخلص من الزيوت العائمة أو المواد الدهنية الطافية على سطح المياه [27]

**I-7-2-5-مرحلة المعالجة الكيميائية**

في هذه المرحلة يتم تعقيم المياه المعالجة بواسطة الكلور والأشعة فوق البنفسجية، التي تمنع نمو وتكاثر البكتيريا بها مرة أخرى ويتم إضافة وحدات معالجة كيميائية حتى يتم التخلص من العناصر الخطرة مثل البرون، وهذا بالإضافة الى وحدة خاصة للتقليل من نسبة الاملاح الموجودة في المياه، حيث تقوم هذه الوحدة على نظام التناضح العكسي المستخدم في عمليات التحلية لياه البحار [27].

**I-7-2-2-طرق المعالجة لمياه الصرف الصناعي****I-7-2-1-المعالجة الابتدائية لمياه الصرف الصناعي****I-7-2-1-1-المصافي**

توضع مصافي خشنة و ناعمة قبل أحواض التوازن و التجانس عند تصميم محطات معالجة مياه الصرف الصناعي و الهدف منها حماية محطات الضخ و تجهيزات وحدات المعالجة التي تلي حوض التجانس و تتراوح إبعاد الفتحات بين 6-50 مم للمصافي الخشنة و اقل من 6مم بالنسبة للمصافي الناعمة وان نوع المصافي يتم تحديده بناء على نوعية المواد المراد إزالتها، و يمكن أن تنظف المصافي يدويا أو أوتوماتيكيا أو بالاثنين معا و يفضل أن تكون المصافي مصنوعة من مادة الستانلس ستيل الصناعي المقاوم للحموض والأسس [25].

**I-7-2-1-2-المصافي الطبلية الدوارة**

تعتبر المصافي الطبلية الدوارة من العناصر المهمة والأساسية في وحدات معالجة الصرف الصناعي، وخصوصا عند معالجة مياه صرف المذابح والمصابغ بالإضافة الى معامل الورق، لان مياه صرف هذه الصناعات تحتوي على مواد معلقة غير منحلة تراكيز عالية وحجوم كبيرة [27].

**I-7-2-1-3- إزالة الزيوت والشحوم**

توجد الزيوت والشحوم والدهون في مياه الصرف المنزلي والصرف الصناعي أيضا ومنها ما هو منحل ومنها ما هو طاف وهي ذات منشأ حيواني أو نباتي أو معدني، ومن الضروري جدا إزالتها قبل تصريفها الى شبكة الصرف الصحي أو الصناعي وان تعذر ذلك يجب إنشاء أحواض فصل لزيوت والشحوم والدهون، يمكن إن تحدث أيضا في حوض التجانس [27].

**I-7-2-2- المعالجة الفيزيوكيميائية لمياه الصرف الصناعي**

تستخدم المعالجة الفيزيوكيميائية لمياه الصرف الصناعية بشكل واسع وذلك لتميزها الكبير عن المعالجة البيولوجية، كتحمل السمية وصغر المساحة التي تشغلها ولسهولة التحكم بها، وتشمل المعالجة الفيزيوكيميائية على ثلاث عمليات رئيسية وهي الترسيب والتخثير وتشكيل الندف، وتقنيات المعالجة الفيزيوكيميائية تتطور بشكل متسارع [27].

**I-7-2-3- طرق المعالجة الفيزيائية و الميكانيكية**

هي طرق المعالجة التي تعتمد على القوى الطبيعية والفيزيائية، وكانت هذه الطرق أول الطرق المستخدمة في معالجة مياه الصرف ومازالت، وتشمل العديد من العمليات، وأهمها || عمليات الفصل والتصفية، والترسيب، والفلترية وعمليات فصل الزيوت والتهوية اللازمة للمعالجة البيولوجية [1, 25].

**I-7-2-4- طرق المعالجة الكيميائية**

تشتمل طرق المعالجة الكيميائية لمياه الصرف الصناعي على إضافة كيمياويات، وتعتمد على حدوث تفاعلات كيميائية من اجل التخلص من أو تحويل الملوثات الى مواد يسهل فصلها، ومن أكثر الطرق الكيميائية في هذا المجال، الترسيب، الامتزاز [1, 25].

تتم المعالجة بالترسيب الكيميائي من خلال تكوين راسب كيميائي، وفي معظم الأحيان يحتوي هذا الراسب على المكونات التي تفاعلات مع المواد الكيميائية المضافة الى جانب المكونات الأخرى التي قد تفصل أثناء الترسيب [1, 25].

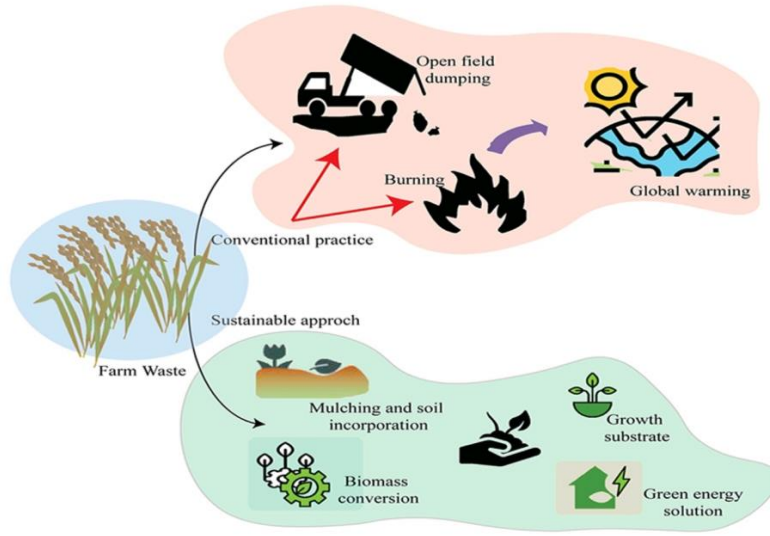
إما الامتزاز فيعتمد على قوة الجذب بين الأجسام للتخلص من مركبات معينة من خلال التصاقها بسطح المواد الصلبة [25,1].

## الفصل الثاني

# المخلفات الزراعية وإعادة تدويرها

يولد نظام الإنتاج الزراعي العالمي كمية كبيرة من النفايات الصلبة، تُسبب الإدارة الغير سليمة لهذه النفايات تلوثاً بيئياً يسبب خسائر إقتصادية ومشاكل صحية [28].

وبالتالي، هناك حاجة ملحة لتصميم وتطوير تقنيات إدارة الـ *AW* الصديقة للبيئة والفعالة من حيث التكلفة والمقبولة اجتماعياً. الشكل (01-II) [28].



الشكل (01-II) مخطط يوضح دورة الـ *AW*.

2-II مفهوم المخلفات (النفايات) (*The concept of waste*):

❖ في اللغة الإنجليزية

عرفت النفاية "*Wastes*" في قاموس أكسفورد بأنها: "المواد عديمة القيمة التي يتم التخلص منها [29]. كما عرفت كذلك بأنها "المواد التي نتجت عن استخدام شيء ما، والتي لم تعد لها أي حاجة، فيتم التخلص منها [29].

### ❖ عرفت الـWHO النفاية

على أنها "الأشياء التي أصبح صاحبها لا يريد لها في مكان ووقت ما، والتي أصبحت ليست لها أهمية أو قيمة وهي بذلك تعتبر عديمة القيمة [29].

كما عرفت بأنها: "المواد أو الأشياء التي توقف الناس عن استخدامها وينوون التخلص منها، أو التي يتم التخلص منها، لذلك فإن أعمالنا ونشاطاتنا اليومية ينتج عنها بعض النفايات، والنفايات قد تكون مواد صلبة أو سائلة، ويمكن تصنيفها بناءً على الخطورة الناتجة عنها [29].

وهناك من عرفها بأنها " مواد صلبة، سائلة أو غازية ليست لها قيمة ظاهرة أو أهمية اقتصادية أو منفعة من وجهة نظر مخلفيها سواء كانوا مستهلكين أو منتجي سلع أو قائمين على الصناعة، وهي تؤثر على سلامة البيئة وصحة الإنسان والنظافة العامة إذا تراكمت، ولم يتم التخلص منها بطريقة سليمة مما يؤثر طردياً على عمليات التنمية بكافة جوانبها [29].

وعليه فالنفايات عموماً مادة مستهلكة ناتجة عن نشاط والتي بسبب خصائصها الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية، تصبح عديمة الفائدة، ولهذا يتم إهمالها والتخلص منها [29].

### ❖ التعريف البيئي

من وجهة نظر بيئية تشكل النفاية خطراً ابتداءً من الوقت الذي تحدث فيه علاقة بينها وبين البيئة، هذه العلاقة يمكن أن تكون مباشرة أو نتيجة للمعالجة [29].

### 3-II تعريف الـ (AW)

توجد عدة مفاهيم لـ AW :

#### ✓ المفهوم الأول

تعرف الـ AW بصورة عامة على أنها كل ما ينتج بصورة عرضية أو ثانوية خلال عمليات إنتاج المحاصيل الحقلية سواء أثناء الحصاد أو أثناء الإعداد للتسويق أو التصنيع لهذه المحاصيل

[30] [31].

✓ المفهوم الثاني

كما تعرف الـ *AW* الحقلية بأنها عبارة عن الأجزاء المتبقية بعد حصاد المحاصيل الزراعية [30]

[31].

✓ المفهوم الثالث

الـ *AW* هي "منتجات ثانوية داخل منظومة الإنتاج الزراعي التي يجب تعظيم الاستفادة منها بتحويلها الى أسمدة عضوية أو أعلاف أو غذاء للإنسان أو طاقة نظيفة أو تصنيعها لتحقيق الزراعة الأفقية النظيفة وحماية البيئة من التلوث وتحسين المنتجات الزراعية وتوفير فرص عمالة بالقطاع الزراعي وبالتالي تحسين الوضع الاقتصادي والبيئي ورفع المستوى الصحي والاجتماعي بالريف [30] [32].

✓ المفهوم الرابع

تعرف الـ *AW* بأنها بقايا من زراعة ومعالجة المواد الخام للمنتجات الزراعية والمنتجات المرتبطة بها مثل الفواكه والخضروات واللحوم والدواجن ومنتجات الألبان ومصايد الأسماك والمحاصيل. إنها المخرجات غير المنتجة للإنتاج والمعالجة وتجهيز المنتجات الزراعية التي قد تحتوي على مواد يمكن ان تفيد الإنسان ولكن قيمتها الاقتصادية اقل من تكلفة الجمع والنقل والمعالجة للاستخدام المفيد الآمن [33].



الشكل (II-02): صور توضح بعض أنواع الـ *AW*. [34]

4-II تكوين المخلفات الزراعية (*Composition of AW*)

تصنف النفايات الناتجة عن الأنشطة الزراعية على أنها كتلة حيوية *ligno-cellulosic* على شكل معقدات وتتكون من تركيبات جزيئية مثل *cellulose*، *lignin*، *hemicellulose*، ورماد بعض المستخلصات بشكل أساسي البروتين. أثناء التحلل تتحلل هياكل النفايات أولاً إلى مونومرات بسيطة استعداداً لتحويلها إلى أشكال مختلفة [35].

تعتبر نسبة *cellulose* هي الأكثر في الـ *AW* مقارنة بـ *hemicellulose* [35]

▪ السليلوز (*cellulose*)

هو عنصر هيكلي مهم للكتلة الحيوية *Lignocellulosic* وهو عبارة عن عديد *polysaccharide* الصلب، الليفي، الذي لا يمكن اختراقه، مرصوفة في شكل سلسلة مرتبة في حزام من الألياف الدقيقة للحفاظ على استقرار بنية النبات [35].

يتم تحديد الاستقرار الميكانيكي والقوة والبصمة الكيميائية للكتلة الحيوية من خلال خصائصه

[35]. *cellulosic*

▪ اللجنين (*Lignin*)

هو جزء لا يتجزأ من النبات ويأتي في المرتبة الثانية بعد *cellulose*، يخضع تكوين جدران الخلايا والصلابة ومقاومة الماء والهجوم الفيزيائي والكيميائي والميكروبي لمحتوى *lignin* في مياه الكتلة الحيوية الخشبية [35].

يساعد النبات في توصيل المياه من التربة ويوفر الدعم الهيكلي للنباتات النامية. تتكون معظم

الـ *AW* وبقايا المحاصيل من: *cellulose* 50-35%، *Hemicellulose* 35-20%

, *Lignin* 20-15%، مستخلصات (*protein, ash*). [35].

■ هيميسيلولوز (*Hemicellulose*)

هو التركيب العشوائي غير المتجانس للسكريات المتفرعة الموجودة في السليلوز والاتصال الرئيسي بين السليلوز واللجنين [35].

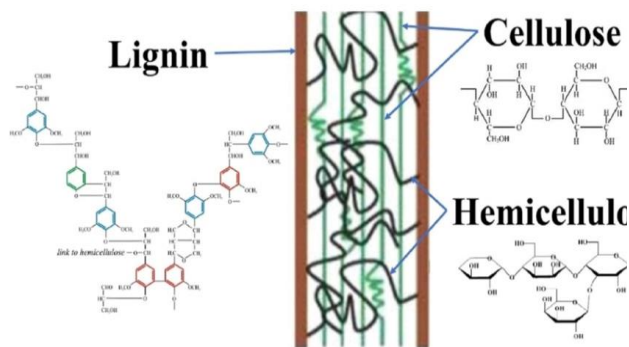
مشتق من مجموعة غير متجانسة من السكريات مثل *d-xylose, d-mannose, d-galactose* ويتكون من *arabans, xylans, galactans*... الخ [35].

لا يذوب *Hemicelluloses* في محلول مائي ولكنه يذوب بسهولة في المحاليل القلوية والأحماض الضعيفة والأوساط الإنزيمية [35].

لديه قوة ميكانيكية أقل من *cellulose* وهو عرضة بسهولة للهجمات الكيميائية

يتم تحديد إمكانية تحويل الكتلة الحيوية الى وقود حيوي إلى حد كبير من خلال محتواها من

*hemicellulose*. الشكل (03-II) [35].



الشكل (03-II): مخطط يوضح أهم المكونات الرئيسية لـ *AW*.

## 5-II مصادر المخلفات الزراعية (Sources of AW)

لوضع استراتيجيات محددة في الموقع أو خارج الموقع لإدارة ومعالجة الـ AW يجب أن يكون هناك فهم واضح لمصدر وكمية ونوع الـ AW التي يتم حصرها [36].

### 1-5-II بقايا المحاصيل

تعتبر بقايا المحاصيل مثل أوراق الشجر والأرز والقمح والشوفان وقش الشعير وقرون البذور بعضاً من النفايات المتولدة في الحقول الزراعية، ومن المتوقع أن يصل إنتاج بقايا المحاصيل  $2802 Mtn/y$  على مستوى العالم، جزء صغير فقط من مخلفات محاصيل القمح والذرة والأرز يستخدم في إنتاج البيو إيثانول الحيوي أو علف الحيوانات في جميع أنحاء العالم ويتم التخلص من الباقي، الأمر الذي من المتوقع أن يؤثر قضايا تتعلق بالبيئة والصحة وسيؤخر الاستدامة الزراعية [36].

### 2-5-II نفايات الماشية

تعد مياه الصرف (المياه المستعملة في المزارع، والسماذ السائل)، و نفايات (المسالك البولية)، والسماذ الصلب (روث المزارع)، هي الأشكال الثلاثة الرئيسية لنفايات الماشية يتم إنتاج روث الحيواني في القطاع الزراعي الأوروبي بمعدل  $1500 Mtn/y$  من بين هذه النفايات يمثل روث أي فضلات الماشية  $1284 M tn$  بينما يمثل روث الخنازير  $295 M tn$ .

السماذ يلوث البيئة بإطلاق ثاني أكسيد الكربون (18%) والميثان (57%) [36].

### 3-5-II النفايات الزراعية الصناعية

هي فئة أخرى من الـ AW التي تشكل المنتجات الثانوية الناتجة عن صناعات تجهيز الأغذية. يشمل ذلك دبس السكر وثفل قصب السكر من الصناعات التحويلية للسكر وقشر الأرز والخضروات وقشر الفاكهة والثفل (المانجو، التفاح بقايا النشاء وقشر البيض... الخ) ما يقارب  $180.73 tn/Mm^2$  من ثفل قصب السكر يتم الحصول عليها كل عام في جميع أنحاء العالم وقد يصل هذا الرقم إلى  $221 tn/Mm^2$  بحلول عام 2024 [36].

زيت النخيل يتم إنتاجه من قبل مصانع زيوت الطعام الرائدة في العالم، كما تنتج الصناعات الغذائية القائمة على البستنة كميات هائلة من النفايات مثل قشر الفاكهة والبذور والثفل (برتقال، مانجو، البطيخ، الموز، جوز الهند، التفاح، الأناناس... الخ) [36].

## 4-5-II مخلفات تربية الأحياء المائية

أدى النمو في عدد سكان العالم أيضاً إلى زيادة الطلب على الأسماك. الاستزراع المائي هو نتيجة لنظام تكثيف الزراعة ومن المتوقع أن يوفر ما يقرب من ثلثي الأسماك المخطط استهلاكها عالمياً بحلول عام 2030، مما يجعلها مجالاً زراعياً سريع النمو [36].

تربية الأحياء المائية هي مبادرة تساهم في تحقيق الأمن الغذائي وإخماد المتطلبات الغذائية [36].

ومع ذلك فإن نمو تربية الأحياء المائية وزيادة تلوث المياه وإنتاج نفايات الأعلاف عندما تفوق الكمية المحدودة لها تصبح قضية خطيرة وتشكل تهديداً للبيئة ويعيق استدامة تربية الأحياء المائية [36].

العلف غير المستخدم وفضلات الأسماك هي أساس مصادر المخلفات الصلبة في تربية الأحياء

المائية والنفايات الضارة للغاية للأسماك. الشكل (04-II) [36].



الشكل (04-II): مخطط يوضح مصادر مختلفة لـ AW.

يمكن أن تزيد المغذيات من التعكر وتعزيز الميكروبات والطحالب مما يجعل المياه غير صالحة للأسماك نفسها [36].

## 6-II أنواع المخلفات الزراعية (types of AW)

توجد عدة أنواع من الـ AW :

### 1-6-II المخلفات الحقلية

وهي جميع المخلفات التي تنتج على مستوى الحقل وتقسّم إلى [30]

#### 1-1-6-II مخلفات حقلية نباتية من أصل نباتي (مخلفات محاصيل)

وهي جميع المخلفات التي تنتج أثناء حصاد أو جمع أو ضم المحاصيل الحقلية أو أثناء إعدادها للتسويق ومعظم هذه المخلفات تنتج على مستوى الحقل ولدى الفلاحين ويمثل هذا النوع من المخلفات الكم الأكبر من الـ AW على الإطلاق، وجميع هذه المخلفات من هذا النوع فقيرة في البروتين وفي قيمتها الغذائية إذا استخدمت بصورتها الخام في تغذية الحيوان ومن هذه المخلفات "قش الأرز، أتبان القمح، الشعير، الفول، العدس، البرسيم، الحمص، حطب الذرة وعروش نباتات المحاصيل البستانية والخضر [30] [32].

#### 2-1-6-II مخلفات حقلية من أصل حيواني (مخلفات حيوانية)

وهي عبارة عن فضلات الحيوانات والدواجن خلال تواجدها بالمزارع أو محطات الإنتاج وتشمل "فضلات الحيوانات (روث الحيوان)، وفرشة الدواجن [30] [32].

وتتميز هذه المخلفات بارتفاع محتواها من البروتين الخام حيث تصل نسبته إلى حوالي 20% وإن كان أكثر من نصف العناصر الموجودة بالمخلفات مواد غير بروتينية مما يحد من استخدام هذه المخلفات في أعلاف الدواجن وإن كان يمكن استخدامها في أعلاف المجترات [30] [32].

### 2-6-II مخلفات التصنيع الزراعي

وهي كل ما ينتج بصورة عرضية أو ثانوية أثناء عمليات حفظ أو تصنيع المحاصيل الزراعية للأغراض المختلفة سواء كانت هذه المحاصيل نباتية أو حيوانية وتشمل هذه المخلفات

أنواع عديدة منها [30] [32].

#### 1-2-6-II مخلفات التصنيع الزراعي نباتية المصدر

مثل مخلفات المعاصر ومصانع استخلاص الزيوت، ومخلفات المطاحن، مخلفات صناعة السكر والنشاء والبطاطم [30] [32].

## II-6-2-2 مخلفات التصنيع الزراعي حيوانية المصدر

وتشمل مخلفات المجازر، والعظام والقرون والحوافر مسحوق اللحوم، والريش، ومخلفات مصانع

الألبان ومنتجاتها ومخلفات حفظ وتصنيع الأسماك [30] [32].

## II-6-3 مخلفات مختلطة

وهي عبارة عن مخلفات مختلفة ومتنوعة ناتجة من المطاعم وأسواق الجملة، وهذه المخلفات تحتوي

على قيم غذائية وتخضع لعوامل كثيرة [32].



الشكل (II-05): مخطط يوضح تصنيف AW [37]

## II-7-7 تأثير النفايات الزراعية الصلبة على صحة الانسان والبيئة (Influence of agricultural solidwaste on humanhealth and environment)

### II-7-1 الفيضانات

أحد الأسباب الرئيسية للفيضانات هو انسداد المجاري المائية. يتم حظر الممرات المائية في المقام الأول عندما يقوم البشر بالبناء على الممرات المائية أو عندما يتم سد القنوات أو المجاري المائية بسبب النفايات الصلبة. في البيئة الزراعية، يمكن أن يؤدي الرمي العشوائي للـ AW الصلبة إلى انسداد الممرات المائية والذي يؤدي عند حدوث ذلك الى فيضانات قد تؤدي إلى خسائر في الأرواح والممتلكات [34].

**II-7-2 الأثار الصحية والبيئية الناشئة عن الحرق العشوائي للنفايات المتولدة**  
أدى إلقاء الـAW الصلبة وحرقتها بشكل عشوائي الى تلوث وتهديد لحياة الإنسان بالإضافة إلى مشاكل بيئية أخرى، مما يستدعي اهتماما عالميا، على الرغم من أنه يمكن إعادة تدوير هذه النفايات لتحسين خصوبة التربة، لكونها غنية بالمغذيات اللازمة للإنتاج الزراعي المستدام[34].

**II-7-3 الأمن الغذائي والمخلفات الزراعية الصلبة**  
ارتبط النمو السكاني المستمر بزيادة الأنشطة الزراعية مما أدى إلى زيادة إنتاج الـAW الصلبة. يوجد حاليا حوالي 7.5b شخص حول العالم ولا يزال جزء كبير من هؤلاء السكان لا يملكون ما يكفي من الطعام لتناوله[34].

## **II-8 الأساليب والتقنيات المستخدمة في معالجة المخلفات الزراعية وتدويرها** *(Methods and techniques used in the treatment and recycling of AW)*

**II-8-1 مفهوم إعادة التدوير**  
هي عملية إعادة تصنيع واستخدام للمخلفات او إعادة تدوير إعادة استخدام المخلفات لإنتاج منتجات أخرى أقل جودة من المنتج الأصلي والغاية من إعادة الإستخدام هو التقليل من حجم هذه المخلفات وبالتالي التقليل من تراكمها في البيئة. وتتم هذه العملية عن طريق تصنيف وفصل المخلفات على أساس المواد الخام الموجودة فيها ومن ثم إعادة تصنيع كل مادة على حدى[38].

## **II-8-2 المعايير والاعتبارات الأساسية لاختيار التقنيات المناسبة لمعالجة المخلفات وتدويرها**

عند اختيار التقنيات الخاصة بإعادة استخدام الـAW يجب مراعات العوامل التالية[39].

- مراعات التقنية المستخدمة للنواحي الفنية وأهمها سهولة الفهم والتطبيق خاصة بالنسبة للمزارعين، مع إمكانية تطبيقها بالحقل أو المزرعة وذلك تبعا لطبيعة انتشار المخلفات ومحددات جمعها ونقلها إلى مراكز التصنيع الى جانب كمياتها وموسميتها.
- مراعات الطبيعة الموسمية لإنتاج المخلفات حيث تقتضي أن تكون الطرق المرتبطة بالاستفادة من هذه المخلفات مجهزة للعمل الموسمي أو معدة لمعاملة المخلفات وإعدادها للحفظ لأجل الإستفادة منها على فترات أطول.

- مراعات ضرورة التركيز على التقنيات التي تتكامل فيما بينها لإنتاج عدة منتجات من المخلفات بحيث يتم تقليل حجم النفايات الناتجة عنها وغير المستفاد بها لأقل حد ممكن وتكون متصالحة مع البيئة.
- من المفضل الإستفادة من الـ *AW* بتحويلها (عبر الحيوان) الى بروتين حيواني ذو قيمة غذائية عالية.
- وعند استيراد تقنية من الخارج ينبغي مراعات اختيار التقنية التي يمكن توطئتها. إضافة الى مدى حاجتها للعامله وتأثيرها على الأنشطة الإنتاجية الرئيسية بالمزرعة أو الحقل.

### II-8-3 التقنيات المستخدمة في جمع وتجهيز المخلفات الزراعية

#### II-8-3-1 الجمع اليدوي

تحدد عملية الجمع بشكل أساسي بوفرة اليد العاملة في الأسر الريفية وارتباطها بإعداد الأرض للمحصول التالي، ثم إمكانية توفير العمالة التي يمكن نقلها لهذا الغرض [39].

تتم عملية الجمع في المقام الأول بغرض دراس المحصول، وبذلك تتوفر مخلفات هذا المحصول في موقع معين يمكن تزويده بوحدة التقطيع أو الطحن، التي يمكن تركيبها على جرار آلة الدراس بعد الانتهاء من الدراس أو على أي جرار آخر يمكن توفره، لكي تتم عملية التقطيع والطحن جنباً إلى جنب مع عملية الدراس، وبذلك يمكن نقل التبن المطحون بأنواعه المختلفة مباشرة الى مراكز التصنيع [39].

#### II-8-3-2 الجمع الآلي

يتم استخدام آلة جمع الأتبان المربوطة خلف آلة الحصاد الذاتية، وتقوم برفع بقايا المحصول الناتجة من الحصاد الآلي. كما في حالة القمح أو الفول السوداني، وضغطها وكبسها في صورة بالات بأشكال وأبعاد تحددها عملية التخزين. تتميز هذه البالات ارتفاع كثافتها الظاهرية وإنتظام شكل أبعادها، الأمر الذي يجعلها سهلة التداول وزيادة جدواها الاقتصادية [39].

#### II-8-3-3 التقطيع والطحن

تتم عملية تقطيع وطحن الـ *AW* باستخدام وحدات تعمل بعمود الإدارة الخلفي للجرار الزراعي، وتتراوح قدرتها بين 40-80 حصاناً، وتكون سعتها الإنتاجية من  $0.5-2 \text{ tn/h}$

في الأنواع البدائية يتم تقليص هذه الوحدات إما يدويا بالكامل، حيث يجب تجنب الإصابات الجسمانية نتيجة هذا العمل، أو أن يتم التقليص شبه اليدوي بأن تطرح المواد أو المخلفات المطلوب تقطيعها وطحنها على سير ناقل يقوم بدوره بتلقيص الألة، وبذلك يتجنب القدر الأكبر من الأخطار [39].

ويتبين أن الوصول إلى نهاية مرحلة التقطيع والطحن يعني تجاوز المرحلة الحرجة التي قد تعوق إمكانية استخدام أي من المخلفات [39].

### II-8-3-4 النقل

تعني الوصول إلى درجة معينة من الكثافة النوعية لمخلفات تختلف تماما عن حالتها الحقلية، ويمكن أثناء عملية الطحن أن ترفع المواد المطحونة بذات وحدة الطحن مباشرة إلى المقطورات التي تقوم بنقلها إلى مراكز التصنيع وحرصا على عدم تكس المواد المطحونة في مراكز التصنيع وتفيداً لتعرضها للحرارة بسبب التكدس، ولخفض تكلفة النقل ورفع كفاءة الوحدات المستخدمة، يمكن تعبئة هذه المواد في عبوات بلاستيكية يمكن التحكم في تداولها بصورة أكفأ [39].

في حالة التداول اليدوي يفضل ألا يزيد وزن البالة عن 25kg في موقع التقطيع والطحن وذلك لتسهيل عملية نقلها وتحميلها [39].

هذا ويتم حزم البالات أثناء الكبس باستخدام حبال مصنوعة من الياق نباتية [39].

### II-8-3-5 التخزين

عند وصول المواد إلى موقع التصنيع، يجب توفير المكان المناسب لتخزينها والحفاظ عليها من العوامل الجوية المختلفة، وذلك بتغطيتها بالمشمعات لتجنب ارتفاع نسبة الرطوبة فيها ومنع نمو الفطريات. كما يجب ترك مسافات كافية بين الأكوام أو البالات قليلا للأخطار في حالة نشوب حريق، وبالتالي تقليل فرصة انتقاله من جزء لآخر [39].

### II-8-4 التقنيات المستخدمة في معالجة المخلفات الزراعية:

#### II-8-4-1 المعاملة الميكانيكية

تبدأ الاستفادة من المخلفات الزراعية بعملية الجمع من الحقول، وهذا يتطلب إنقاص حجمها، ورفع وزنها أي رفع كثافتها النوعية، فإذا علم أن كثافة غالبية الـ  $AW$  تتراوح بين

الموجودة عليها المخلفات في الحقل، ومن أبسط الوسائل المستخدمة في ذلك هي تقطيع أجزائها وطحنها في أقرب موقع لتواجدها ويتوفر ذلك في أبسط الأحوال بوحدات تقطيع طحن تعمل بعمود الإدارة الخلفي للجرار الزراعي [39].

تسهل عملية الطحن كبس المخلفات في شكل مكعبات أو حبيبات أو بشكل أسطواني ويمكن استخدامها مباشرة كوقود بقيمة حرارية عالية أو تحويلها إلى فحم صناعي بعد كربنتها وتحويلها إلى مسحوق فحم يعاد إنتاجه في صورة مكعبات فحم أو حبيبات أو أشكال أسطوانية [39].

#### II-8-4-2 المعاملة الكيماوية

ومن أمثلها استخدام الأمونيا في تفكيك وحدات الألياف أو المواد الرابطة والصمغية من الخلايا النباتية وبالطبع يمكن استخدام مواد أخرى كيماوية أكثر فاعلية، ولكن من عيوبها الأثر الجانبي لاستخدامها، مثل ما يحدث في حالة استخدام (NaOH). وبنفس القدر تحتاج هذه المعالجة إلى تقطيع وطحن مبدئي حتى يتساوى التأثير الكيماوي للمادة المستخدمة على أجزاء الألياف والخلايا [39].

#### II-8-4-3 المعاملة البيولوجية

وتعتمد أساسا على استخدام أنواع معينة من البكتيريا والخمائر لها القدرة على إفراز إنزيمات تقوم بهضم المواد اللاصقة بين وحدات الألياف أو الخلايا النباتية، وبالتالي تصبح المخلفات أسهل في استخدامها كغذاء لمجموعات أخرى من البكتيريا. وتعتمد دقة الاستفادة من المعالجة البيولوجية على عدة عوامل منها درجة الحموضة والحرارة ونسبة تركيز الأكسجين في الوسط المائي الذي تتم فيه المعالجة البيولوجية، بالإضافة إلى عوامل أخرى مثل عدد مرات تغيير الوسط المائي، ونسبة المادة المطلوب معالجتها بالنسبة لوسط المعالجة [39].

من عيوب هذه الطريقة محدودية الإنتاج والمسطحات الكبيرة التي تحتاجها والمنشآت التي يجب أن تتوفر فيها [39].

## 9-II طرق الاستفادة من المخلفات الزراعية (Ways to benefit from AW)

### 1-9-II إنتاج السماد العضوي

السماد العضوي هو عبارة عن الناتج من التحلل الحيوي (البيولوجي) للمادة العضوية سواء كانت من أصل نباتي أو حيواني، بفعل البكتيريا وبعض الكائنات الدقيقة النافعة تحت ظروف بيئية معينة من الدفء والرطوبة والتهوية الجيدة [38].

تتلخص طريقة تحضير السماد العضوي كالآتي [40].

- يتم تحديد مساحة الكومة على أساس أن الطن يحتاج إلى مساحة تساوي  $m^2(2*3)$ .
- تدلك الأرض جيداً ثم تحفر قناة حولها بعرض  $20\text{cm}$  وعمق  $10\text{cm}$ .
- توضع طبقة مخلفات بسمك  $cm(50-60)$  ثم يوضع فوقها طبقة من المخلفات الحيوانية بسمك  $cm(10-15)$ .
- تكرر العملية السابقة مع الرش بالماء حتى تصل الكومة إلى ارتفاع  $m(1.5-2)$ .
- ترطب الكومة بعد ذلك مرة كل أسبوع في فصل الشتاء 2-3 مرات في فصل الصيف.
- تقلب الكومة كل 2-3 أسبوع.
- تترك الكومة لمدة 5 أشهر ثم يتم استخدامها.

### 2-9-II إنتاج الأعلاف الحيوانية

يعتبر توفير المواد العلفية من الأمور المهمة لتنمية الإنتاج الحيواني، وتعتبر الـ  $AW$  منخفضة القيمة الغذائية ومن طرق المتبعة لحل هذه المشكلة خلط الـ  $AW$  بالمركبات النيتروجينية غير البروتينية وغيرها من مواد مغذية. نتج عن هذا الأسلوب فوائد أخرى إضافة إلى توفير الأعلاف والتي أطلق عليها الأعلاف غير التقليدية حيث يساهم ذلك في تقليل تلوث البيئة [40].

يوجد العديد من التكنولوجيات التي يمكن من خلالها تحويل الـ  $AW$  إلى أعلاف غير تقليدية بعد إضافة العناصر المغذية لها وهي:

#### • استخدام المغذيات السائلة

تعتمد على المولاس وهو عبارة عن (91%) يوريا، (5،2%) مصدر معدني للفسفور والكبريت وأملاح معدنية نادرة وفيتامين  $D, A$  مع مقدار من الماء حوالي (5%) وتتم هذه العملية بتسخين الماء وإذابة الكمية اللازمة من اليوريا في كمية معلومة من الماء ويذاب مخلوط الأملاح المعدنية بالفيتامينات بنفس الطريقة على حدة ثم تضاف جميعاً إلى  $4\text{ tn}$  من المولاس الخام في جهاز الخلط، وبعد عشر دقائق يخزن

المغذي السائل، وترجع أهمية هذه التكنولوجيا الى أن العلف الذي يضاف إليه هذا المحلول يمد الحيوان بما ينقصه من أملاح وفيتامينات وبروتين خام ويمكن القول أن كل نصف l من المولاس تعادل تقريبا نصف Kg من العلف المركز [40].

• قوالب المولاس (Molasses) الصلبة

يتم تصنيع قوالب المولاس كبديل للمغذيات السائلة لتسهيل توزيعه على صغار المربين ويتكون هذا القالب من (40-60)% مولاس و(10-20)% يوريا، وملح الطعام بنسبة (5-10)% إضافة مواد كيميائية تساعد على تجميد القالب الى درجة الصلابة وهذه التكنولوجيا لها مزايا غذائية واقتصادية حيث يتم استخدام 20% يوريا، كما أن لعق الحيوان لهذه القولية على فترات طوال اليوم يضمن إمداد الحيوان بكميات صغيرة منتظمة من العناصر الغذائية وهي تنشيط بكتيريا الكرش. الشكل (II-06). [40].



الشكل (II-06): صور قوالب المولاس الصلبة.

• إنتاج السيلاج

السيلاج:

هو علف أخضر محفوظ بمعزل عن الهواء، والحفظ يتم بواسطة عمليات التخمر حيث ينتج عن التنفس والتخمرات اللاهوائية الكحول والأحماض العضوية التي تزيد من حموضة العلف الى درجة توقف عوامل الفساد [40].

خطوات عمل السيلاج [40].

- يتم حصاد المحصول الذي سيتم تحويله الى سيلاج بحيث يحتوي على نسبة عالية من الرطوبة.
- يتم تقطيع النباتات بأطوال لا تزيد عن 5cm.
- يتم وضع المحصول في صورة طبقات سمك كل طبقة 30cm وارتفاع 2m.
- تكبس الكومة جيداً.
- يضاف المولاس لكل طبقة بمعدل 15l مضاف اليه 15l ماء لكل tn .
- تغطي الكومة بالبلاستيك مع وضع أثقال على سطح الكومة.
- يتم فتح الكومة بعد شهرين وتغذية الحيوان على السيلاج تدريجياً. الشكل (07-II) [40].



الشكل(07-II): صورة توضح طريقة عمل السيلاج.

### 3-9-II إنتاج الطاقة من الـ AW

تستخدم عمليات الاستخراج في الغالب النفايات كمصدر لإنتاج الوقود الحيوي

الوقود الحيوي هو مصدر للطاقة المتجددة، وبالتالي يمكن استخدامه كبديل للوقود الأحفوري التقليدي يعد استخدام الـ AW لإنتاج الوقود الحيوي طريقة أفضل لاستخدام الأراضي الزراعية يتم إنتاج الوقود الحيوي من خلال العمليات البيولوجية المعاصرة مثل الزراعة والهضم اللاهوائي، الوقود الحيوي هو مجموعة واسعة من أنواع الوقود المشتقة من الكتلة الحيوية أو المواد النباتية والمخلفات الحيوانية [41].

### 4-9-II إنتاج الايثانول من الـ AW

في السنوات الأخيرة أدت جهود البحث والتطوير المتزايدة الى الإنتاج التجاري للإيثانول باعتباره الوقود

البيولوجي الواعد من مصادر متجددة [41].

## 5-9-II مجال إنتاج البيو غاز وسماده إنتاج الغاز الحيوي (Biogaz)

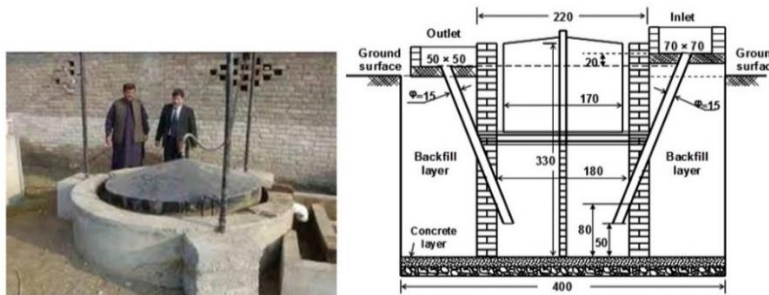
تعتمد تكنولوجيا البيو غاز على التخمر اللاهوائي للمخلفات الصلبة والسائلة وتقوم على معالجة مخلفات الصرف الصحي والـ AW النباتية والحيوانية والقمامة بطريقة إقتصادية وأمنة صحياً لإنتاج غاز الميثان. والبيو غاز خليط من غاز الميثان وثنائي أكسيد الكربون مع مجموعة من الغازات الأخرى. والبيو غاز غاز غير سام عديم اللون وله رائحة ويمكن استخدامه بشكل مباشر في أعمال الطهي [32].

### سماد البيو غاز

سماد البيو غاز يتخلق بعد إنتاج الغاز وهو غني في محتواه من المادة العضوية والعناصر السمادية الكبرى والصغرى كما يحتوي على الفيتامينات، ويكون أيضاً خالياً من الميكروبات واليرقات والبويضات وبذور الحشائش، كما يستخدم كمصدر لعلف الحيوان والطيور المنزلية لاحتوائه على نسبة عالية من المواد البروتينية، ويتكون سماد البيو غاز من طبقتين أحدهما سائلة والأخرى صلبة، وينتج البيو غاز من المخلفات الحيوانية مثل روث الماشية وسماد الدواجن وروث الأغنام والماعز، والجمال ومخلفات الطيور، وكذلك من المخلفات النباتية مثل حطب الذرة والقطن وقش الأرز وعروش الخضر والثمار التالفة، وكذلك من مخلفات الصرف الصحي والقمامة ومخلفات المطابخ ومخلفات المجازر والحشائش [32].

تتكون وحدة البيو غاز وسماده من أربع أجزاء رئيسية هي مخمر - خزان الغاز - حوض التغذية بالمخلفات - حوض استقبال السماد وهذه الأجزاء جميعها مصنعة من الطوب والاسمنت والرمل.

الشكل (08-II) [1.40]



الشكل (08-II): مخطط مخمر أسطواني من النوع الهندي مزود بخزان معدني لتجميع الغاز.

## 6-9-II الخرسانة والاسمنت

ومن مميزات تصنيع خرسانة وإسمنت من إعادة تدوير الـ *AW* [31]

- تعويض النقص في مواد البناء التقليدية بسبب محدودية الموارد الطبيعية المتاحة.
- الطاقة المستهولة لإنتاج مواد البناء التقليدية تلوث الهواء والماء والأرض.
- تلبية الطلب المتزايد على مواد البناء ذات الكفاءة في استخدام الطاقة هناك حاجة إلى اعتماد تكنولوجيا فعالة من حيث التكلفة ومناسبة بيئياً ورفع مستوى التقنيات التقليدية مع المواد المحلية المتاحة.

## 7-9-II الطوب

الطوب بعد دراسات عديدة لخواص المخلفات الزراعية أجريت تجارب لاكتشاف ما إذا كان رماد قصب السكر (هو منتج ثانوي ينشأ بعد سحق قصب السكر) *sugarcane bagasse ash (SBA)* يمكن أن يكون من المواد الخام الرئيسية لنوع جديد من الطوب أكثر كفاءة واستدامة للطاقة [31].

تقنية الاستخدام

خلط نسب مختلفة من رماد قصب السكر المحجر الغبار *quarrydust (QD)* والجير *lime (L)* لخلق المنتج الأمثل، والمعروف باسم الطوب *SBA-L Brick*. كتلة خفيفة الوزن كفاءة في استخدام الطاقة.

الشكل (09-II) [1.31]

مميزاته [31]

- أقل استهلاك للطاقة.
- تكلفة قليلة مقارنة بأي منتج طوب آخر.



الشكل (09-II): صور توضح تقنية تصنيع الطوب من تدوير الـ *AW*.

## 8-9-II مواد ماصة في إزالة المعادن الثقيلة

تنتج كميات كبيرة من المعادن الثقيلة نتيجة التصنيع والتوسع الحضري، مما يترتب عليه تلوث مصادر المياه والتربة والهواء، وبالتالي إضرار بصحة الإنسان والبيئة. من هذا المنطلق، يعدّ استخدام النفايات الزراعية بديلاً فعالاً وبتكلفة منخفضة لمعالجة النفايات السائلة التي تحتوي على المعادن الثقيلة، عن طريق عملية الامتزاز [42].

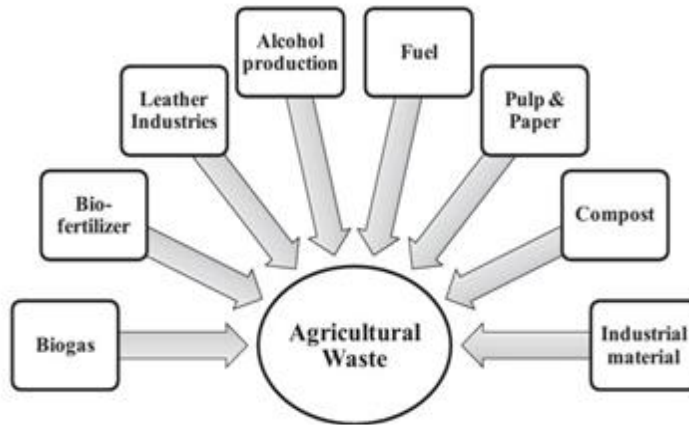
بعض النفايات الزراعية المستخدمة للتخلص من المعادن الثقيلة هي قفل قصب السكر، قشر الأرز، نشارة الخشب، وقشر جوز الهند [42].

## 9-9-II الانحلال الحراري

في هذه العملية يتم تسخين المخلفات الزراعية الى درجة حرارة  $C^{\circ}(400-600)$  في غياب الأكسجين مما يؤدي الى تكوين فحم [42].

ينتج عن الانحلال الحراري للـ AW زيتا وفحما وغازاً منخفض القيمة للتدفئة.

الشكل (10-II). [42].



الشكل (10-II): مخطط يوضح إدارة الـ AW.

**10-II العائد الاقتصادي و البيئي من إعادة تدوير المخلفات الزراعية (Economic  
return from recycling agricultural waste)**

- تخفيض معدلات التلوث البيئي الناشئ عن حرق البقايا النباتية.
- تخفيض معدلات استخدام الأسمدة الصناعية.

زيادة دخل الفلاح نتيجة لزيادة إنتاجية الأراضي وتخفيض معدلات استخدام الأسمدة. المعدنية والصناعية وكذلك انخفاض معدلات استخدام المبيدات

## الفصل الثالث

### الكربون النشط

يعود استخدام الكربون لفترة طويلة، قبل استخدام ما نسميه اليوم بالكربون النشط (الذي له بنية مسامية متطورة للغاية)، تم استخدام الفحم الخشبي أو الفحم الحجري أو ببساطة مادة كربونية مفككة جزئياً كمادة ماصة.

يعود تاريخ أول الحالات المسجلة لإنتاج الفحم النشط إلى:

- 3750 ق.م استخدم كل من المصريين والسومريين الفحم الخشبي للتقليل من استخدامات خامات النحاس والزنك والقصدير في صناعة البرونز، وأيضاً كوقود لا يدخن.
- 1550 ق.م تم العثور على أول دليل على الاستخدام الطبي للكربون في طيبة (اليونان) في وثيقة بردية.
- في وقت لاحق أوصى أبقرات (400 ق.م) بضرورة تصفية المياه باستخدام فخار الخشب قبل الإستهلاك، من أجل القضاء على الطعم السيئ والرائحة ومنع العديد من الأمراض وكذلك فيما يتعلق بمعالجة مياه الشرب قديماً [44]
- أظهرت الأبحاث الحديثة أن مياه الشرب كانت مخزنة في براميل خشبية متفحمة على متن السفن الفينيقية ابتداءً من عام 450 ق.م واستمرت حتى القرن الثامن عشر كوسيلة إمداد المياه الصالحة للشرب في الرحلات عبر المحيط الأطلسي.
- 1793 م تم الإبلاغ عن أول تطبيق للكربون النشط كمادة ماصة للمرحلة الغازية عندما قام *AD, when Dr. D.M. Keh* بتطبيق *woodchar* من أجل تخفيف الروائح المنبعثة من الغرغرينا.
- 1794 م أول تطبيق للكربون النشط في القطاع الصناعي في إنجلترا عندما تم استخدامه كعامل إزالة اللون في تصنيع السكر حيث ظل هذا التطبيق سراً.
- 1812 م (18 عاماً) ظهرت أول براءة اختراع في بريطانيا العظمى.
- 1817 م أول براءة اختراع للتجديد الحراري للكربون النشط.
- 1841 م تم تطوير عمليات مستمرة لتصنيع وتجديد الفحم العظمي في ألمانيا حدث أول تطبيق لمرحلة غازية واسعة النطاق خلال القرن التاسع عشر.
- 1854 م أمر عمدة لندن بتركيب مرشحات الفحم الخشبي في جميع أنظمة تهوية المجاري لإزالة الروائح الكريهة.

- 1872م تم استخدام أقنعة الغاز مع مرشحات الكربون في الصناعات الكيميائية لمنع استنشاق أبخرة الزئبق.
- 1881م تم استخدام مصطلح "الامتزاز" لأول مرة بواسطة *Kayser*.
- 1901م حصل *R. von Ostrejko* على براءة اختراع طريقتين مختلفتين لإنتاج الكربون النشط (التنشيط الكيميائي - التنشيط الحراري أو الفيزيائي).
- 1910م حصل *Sauer* و *Wijnberg* على حقوق براءة اختراع وكانا أول من طبق الكربون النشط في صناعة السكر.
- 1914م تم إنتاج الكربون كيميائياً في جمهورية التشيك باستخدام نجارة الخشب.

### 2-III الكربون النشط (*Activated Carbon*)

#### ✓ المفهوم الأول

الكربون النشط عبارة عن مواد ماصة كربونية مسامية، يُمكن إزالة مجموعة كبيرة ومتنوعة من المواد المذابة العضوية من الماء ومياه الصرف الصحيين طريق الإمتزاز على الكربون النشط، ويُمكن أيضاً من إزالة بعض المواد المذابة غير العضوية بهذه الطريقة.

يحتوي الكربون النشط على مساحة سطح امتزاز  $(500-1500)m^2.g^{-1}$  بينما يتراوح حجم المسام ما بين  $(0.7-1.8)cm^3.g^{-1}$  ويستخدم في شكل كربون نشط مسحوق أو كربون نشط حبيبي [44].

#### ✓ المفهوم الثاني

الكربون النشط بمعناه الأوسع هو مصطلح يتضمن نطاقاً واسعاً من المواد الكربونية التي تظهر درجة عالية من المسامية ومساحة السطح البينية الممتدة، يتم الحصول عليها عن طريق الإحتراق أو الإحتراق الجزئي أو التحلل الحراري لمجموعة متنوعة من المواد الكربونية [45].

#### ✓ المفهوم الثالث

الكربون النشط هو مصطلح شائع يستخدم لمجموعة من المواد الماصة التي لها هياكل مسامية داخلية كبيرة تجعل الكربون أكثر امتصاصاً.

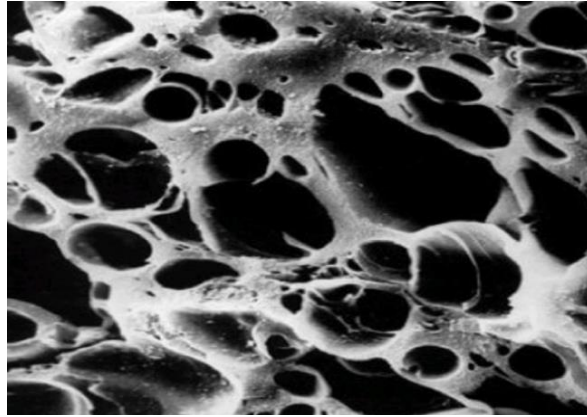
يتم تصنيع الكربون النشط وفقاً لبراءات الاختراع *the Ostrejkos* لعامي (1900) و(1902) في كل عام يتم تصنيع ما يقرب من  $150000tn/M m^2$  من مسحوق الكربون النشط، بالإضافة إلى مائة وخمسين ألف طن متري من الحبيبات وثلاثين ألف طن متري من الكريات/القضبان [46].

✓ المفهوم الرابع

الكربون النشط هو مادة لها مسامية عالية وقدرات امتصاص ممتازة مما يجعلها واحدة من أكثر الممتزات استخداما في مختلف الصناعات يتم إنتاجه عادة من مواد غنية بالكربون مثل الفحم وقشور جوز الهند وإطارات النفايات والنفايات البيولوجية[47].

✓ المفهوم الخامس

يعرف الكربون النشط المعروف أيضا بالفحم النشط بشكل أساسي على أنه مادة صلبة مسامية كربونية سوداء ذات مساحة سطح محددة عالية وتوزيع معقول لحجم المسام ودرجة عالية من التفاعل السطحي[48]



الشكل(III-01) : صورة توضح الكربون النشط [49].

**III-3 تحضير الكربون النشط (Preparation of activated carbon)**

**III-3-1 المواد الخام**

فيما يتعلق بالمواد الخام، فإن الميزة الأساسية للكربون النشط هي حقيقة أنه يمكن الحصول عليه عمليا من أي مادة خام تحتوي على الكربون اعتمادا على تكوين المادة الخام فإن بعض المواد الخام الأكثر استخداما للحصول على الكربون النشط هي الفحم البيتوميني العظام، قشور جوز الهند والخوخ

والشمش وحفر الزيتون وبقايا البنزين والخشب والكتلة الحيوية للنفايات الزراعية وإطارات السيارات البالية ومنتجات الحرق... الخ [50].

### III-3-2 عمليات تصنيع الكربون النشط

كربنة المادة الخام الكربونية تتم عند درجة حرارة تقل عن  $800^{\circ}C$  ( $400-600^{\circ}C$ ) في جو خامل وتنشيط المنتج المتفحم وبالتالي يمكن تحويل جميع المواد الكربونية إلى كربون نشط على الرغم من اختلاف خصائص المنتج النهائي، اعتمادا على طبيعة المادة الخام المستخدمة وطبيعة العامل المنشط وظروف عملية الكربنة والتنشيط [45].

### III-3-2-1 الكربنة

أثناء عملية الكربنة يتم التخلص من معظم العناصر غير الكربونية مثل الأكسجين والهيدروجين والنيتروجين كأشكال غازية متطايرة عن طريق التحلل الحراري للمواد الأولية حيث تتجمع ذرات الكربون الأولية المتبقية في أكوام صفائح عطرية مسطحة مترابطة بطريقة عشوائية يتم ترتيب هذه الأوراق العطرية بشكل غير منتظم مما يترك فجوات خالية تؤدي هذه الفجوات إلى ظهور المسام مما يجعل الكربون النشط ممتاز ممتاز. تم تطوير وتعزيز هيكل المسام هذا فحم المتفحم بشكل أكبر أثناء عملية التنشيط [45].

### III-3-2-2 التنشيط

عملية التنشيط يتم فيها تحويل المادة الخام المتفحمة إلى شكل يحتوي على أكبر عدد ممكن من المسام الموزعة عشوائيا بأحجام وأشكال مختلفة، مما يؤدي إلى ظهور سطح ممتد وعالي للغاية. يتم تنشيط الفحم عادة في وجود الهواء أو ثاني أكسيد الكربون أو بخار الماء في نطاق  $(800-900)^{\circ}C$ .

ينتج عن هذا أكسدة بعض المناطق داخل الفحم تفضيلا عن مناطق أخرى، بحيث يحدث نقش تفضيلي مع استمرار الاحتراق ينتج عن هذا تكوين سطح داخلي كبير، والذي قد يصل في بعض الحالات إلى  $2500m^2/g$  [45].

### III-4 طرق انتاج الكربون النشط من نفايات الكتلة الحيوية (Methods for producing activated carbon from biomass waste)

#### III-4-1 التنشيط الفيزيائي

عادة ما يكون التنشيط الفيزيائي عملية من خطوتين تتضمن الكربنة المادة الكربونية عند درجات حرارة معتدلة ثم تنشيط الفحم الناتج عند درجة حرارة عالية ( $800C^{\circ}$ ) في وجود غازات مؤكسدة مناسبة مثل البخار والكربون ونيتروجين او هواء او مزيج من هذه الغازات، يستخدم غاز ثنائي أكسيد الكربون عادة باعتباره غاز تنشيط نظرا لطبيعته النظيفة فهو سهل الإدارة ويسمح أيضا بالتحكم بشكل افضل.

خطوة التنشيط كمرحلة أولى على سبيل المثال بتسخين عينة الكتلة الحيوية من درجة حرارة الغرفة الى  $140C^{\circ}$  لمدة (10min) وزيادة درجة الحرارة الى  $1000C^{\circ}$  (تم الاحتفاظ بها لمدة 30min) في وجود غاز  $N_2$ .

بالنسبة للمرحلة الثانية تم الحفاظ على درجة الحرارة عند  $1000C^{\circ}$  في وجود بخار وخليط  $N_2$  لمدة (10min).

ينتج الكربون النشط باستخدام مرحلتين من التنشيط الفيزيائي حيث تم تسخين العينة من-275)  $400C^{\circ}$  للمرحلة الأولى وتليها التسخين عند  $850C^{\circ}$  مع وجود غاز النيتروجين للمرحلة التالية [51].

#### III-4-2 التنشيط الكيميائي

يتم إجراء خطوة التنشيط الكيميائي عن طريق تنفيذ خطوات الكربنة والتنشيط في نفس الوقت وذلك بخلط عامل تنشيط كيميائي مثل عوامل التجفيف والمؤكسدات مباشرة في المادة الأولية.

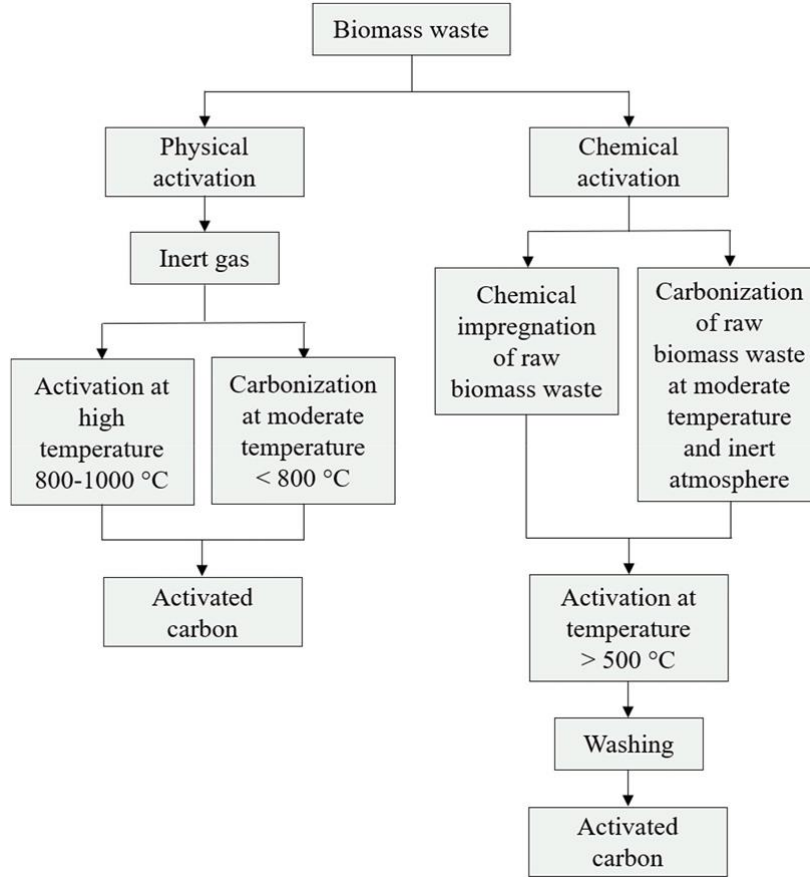
يتمتع هذا النوع من إجراءات التنشيط بالعديد من المزايا مثل القدرة على الإكمال في عملية واحدة عند درجة حرارة منخفضة مما ينتج عنه إنتاج الكربون النشط بشكل أفضل مع عدد أكبر من المسام ويمكن استعادة الكربون الذي يحتوي على الكواشف الكيميائية المستخدمة في هذه الخطوة لتقليل الآثار والأضرار على البيئة مثل التخثث في البيئة المائية بسبب تصريف المواد الكيميائية الضارة.

عوامل التنشيط شائعة الاستخدام هي كلوريد الزنك وحمض الفوسفوريك وهيدروكسيد البوتاسيوم .

هذه العوامل الكيميائية تستخدم عادة لتشريب (تلقيح) نفايات الكتلة الحيوية متبوعة بخطوة الكربنة أو يتم تفحيم نفايات الكتلة الحيوية أولاً ثم يتم تشريبها بالمواد الكيميائية. عادة يتم إجراء خطوة

التنشيط الكيميائي في درجات حرارة أعلى من  $500^{\circ}\text{C}$  تليها خطوة الغسيل لإزالة بقايا المواد

الكيميائية من نفايات الكتلة الحيوية المتفحمة. الشكل (III-02). [51].



شكل (III-02): مخطط يوضح ظروف العملية المتضمنة

### III-5 أنواع الكربون النشط (Types of activated carbon)

#### III-5-1 الكربون النشط المسحوق PAC

يتكون PAC من جزيئات الكربون المسحوقة أو المطحونة بحيث (95-100)% منها تمر عبر

غربال معين يبلغ  $0.297\text{mm}$  وفقاً لمعيار جمعية أعمال المياه الأمريكية أو  $0.177\text{mm}$  وفقاً

للمواصفات ASTM D5158.

يتم إنتاج PAC بشكل عام من الخشب على شكل نشارة الخشب، ويتراوح متوسط حجم الجسيمات

لـ PAC بين  $(15-25)\mu\text{m}$ .

تجد PAC تطبيقاً واسعاً في معالجة كل من مياه الشرب ومياه الصرف الصحي. [44].

### III-5-2 الكربون النشط الحبيبي GAC

عادة ما يكون GAC على شكل حبيبات مطحونة من الفحم أو القشرة، يمكن أيضاً تحضير GAC عن طريق تحبيب المساحيق المسحوقة، حيث تتراوح أحجام جزيئات GAC من

$(0,2-5) mm$ .

تم تحديد GAC بأحجام شبكية مثل 8/20، 20/40، 8/30 لتطبيقات المرحلة السائلة و 4/6 أو 4/8 أو 4/10 لتطبيقات مرحلة البخار، في نطاق 12/42 مفيدة شبكة مفيدة لامتصاص الطور السائل.

تستخدم مرشحات GAC على نطاق واسع في عمليات تنقية مياه الشرب والمياه الجوفية ومياه الصرف كخطوة معالجة متقدمة خاصة لإزالة المركبات العضوية السامة [44].

### III-6 معقدات السطح الأوكسجينية (Oxygen Surface Complexes)

يتميز سطح الكربون النشط بامتلاكه نسبة من المواقع الفعالة غير المشبعة عند حافة الطبقات الغرافيتية وكذلك فإن وجود العناصر الهجينية (O,S,N) تقدم مواقع فعالة على سطح

الكربون، ويكون المحتوى الأوكسجيني على شكل مجاميع كربونية أوكسجينية ويمكن الحصول

عليها بخطوات أكسدة انتقائية تعتمد على نوع الأكسدة ويمكن خلق مجاميع قاعدية أو حامضية على سطح الكربون [52].

هنالك مجموعة كبيرة من الغازات التي يمكن أن تُمتز على سطح الكربون النشط امتزازاً فيزيائياً كالنتروجين، على عكس الامتزاز الكيميائي للأوكسجين الذي يصعب إزالته من السطح وتتم الإزالة عادة بالتسخين الشديد لطرده الأوكسجين على شكل أكاسيد  $CO_2$ ،  $CO$  وتؤدي هذه الإزالة إلى خسارة في الكربون، إذ ينتج من اتحاد الأوكسجين مع الكربون معقدات ذات الصيغة  $(C_xO_y)$ .

وهناك عدد من الطرق التي يمكن من خلالها تكوين معقدات السطح الأوكسجينية ويمكن تقسيم هذه الطرق إلى:

- طرق تستخدم غازات مؤكسدة مثل الأوكسجين وبخار الماء و  $CO_2$ ، وأكاسيد النتروجين.
- طرق تستخدم المحاليل المؤكسدة مثل برمنغنات البوتاسيوم في وسط حامضي، وحمض النتريك، ومزيج من حمض النتريك والكبريتيك وماء الكلور.

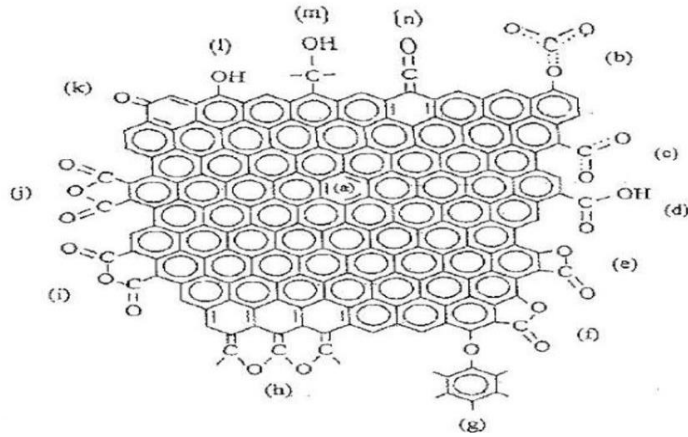
تلعب مجاميع السطح الأوكسجينية دوراً مهماً في عمليات الامتزاز وفي بعض الأحيان يتم إضافة مجاميع السطح الأوكسجينية لأغراض محددة (كإضافتها لغرض امتزاز مادة بصورة أفضل) وتكون مجاميع السطح الأوكسجينية بأشكال كاربونية، هيدروكسيلية، فينولية، هيدروكسيلية، لاكتونية، كيتونية وغيرها [53].

تقسم معقدات السطح الأوكسجينية إلى نوعين رئيسيين هما:

✓ أكاسيد حامضية والتي تتكون عند تعرض سطح الكربون إلى غاز الأوكسجين عند درجة حرارة تتراوح بين  $200-500^{\circ}C$  أو بفعل المحاليل المؤكسدة، ويسمى هذا النوع من الأكاسيد *L-Carbon*.

أكاسيد قاعدية وتتكون عند تعرض الكربون إلى غاز الأوكسجين أثناء عملية التبريد في درجات حرارة مختلفة بعد عملية التنشيط، وتسمى *H-Carbon* [53].

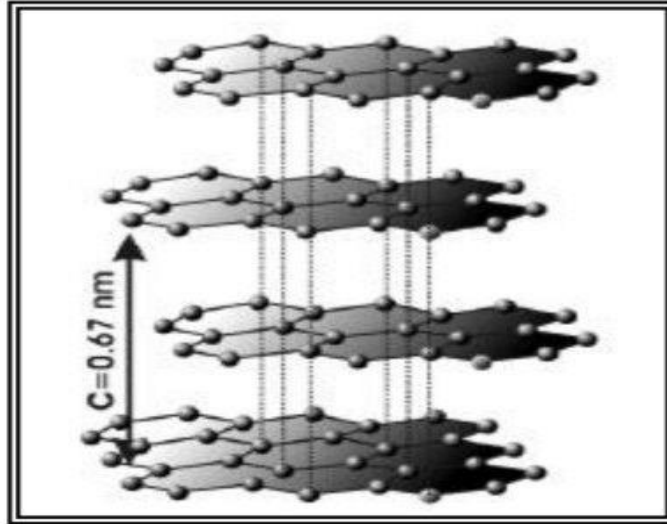
حيث يوضح الشكل (03-III) عدد من التراكييب المقترحة والمتوقعة المتكونة على سطح الكربون النشط [54].



الشكل (03-III): مجاميع السطح الأوكسجينية التي يحتمل وجودها على سطح الكربون النشط  
 (a) aromatic c=c stretching; (b) and (c) carboxyl-carbonates; (d) carboxylic acid;  
 (e) lactone (4-membered ring); (f) lactone (5-membered ring); (g) ether bridge;  
 (h) cyclic ether; (i) cyclic anhydride (5-membered ring); (j) cyclic anhydride (6-  
 membered ring); (k) quinone; (l) phenol; (m) alcohol; and (n) ketone.

### 7-III التركيب الجزيئي والبلوري للكربون النشط ( Structure Partical and ) (Crystalline of the Activated Carbon)

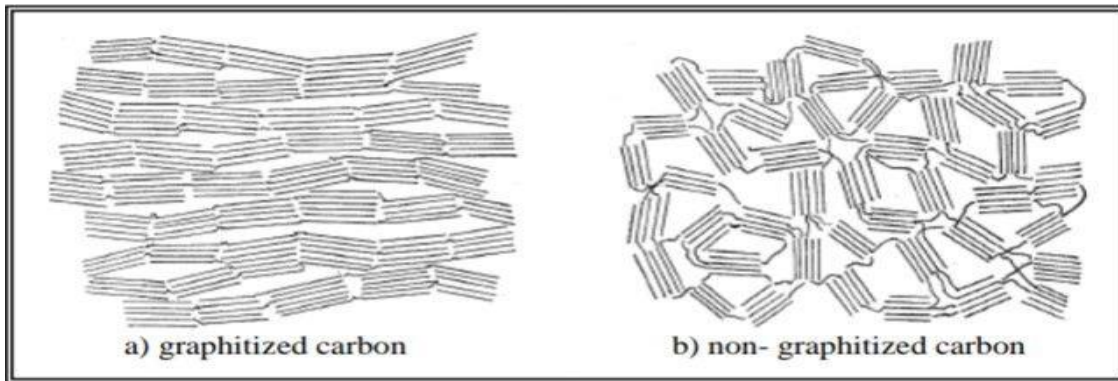
يتشابه التركيب الجزيئي والبلوري لكل من الكربون النشط والغرافيت من حيث عدد الطبقات إذا أن كل طبقة بحد ذاتها مكونة من حلقات سداسية مندمجة مع بعضها والمسافة بين طبقة وأخرى تتراوح بين  $3.34-3.35$  Å كما يوضح الشكل (III-04) [55].



الشكل (III-04): تركيب الغرافيت .

كما يوجد تركيب معين للكربون النشط بنوعيه المتشابه والمختلف عن تركيب الغرافيت كما هو

مبين في الشكل (III-05) [55].



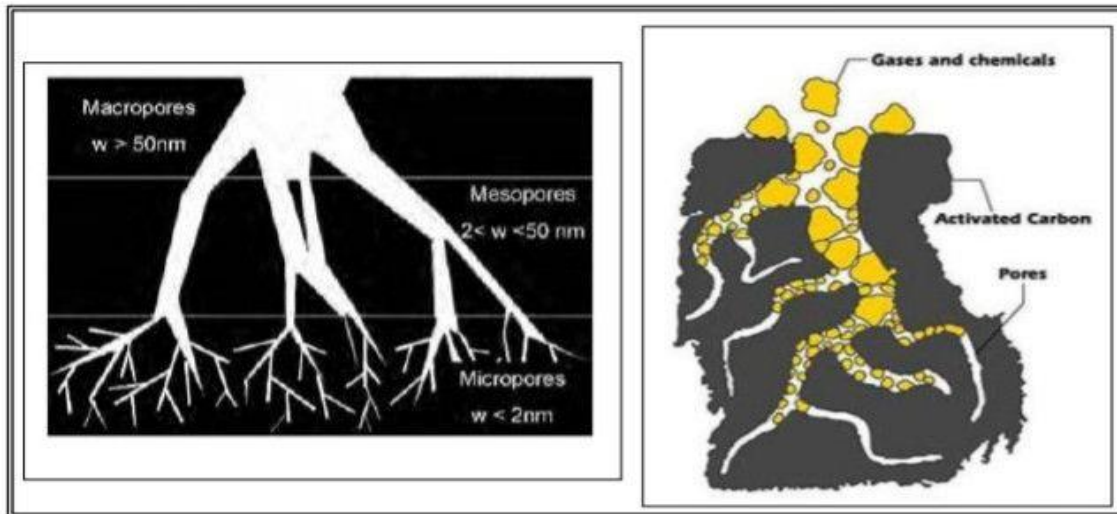
الشكل (III-05): تركيب الكربون النشط بنوعيه .

وقد أوضحت دراسات عدة أن الكربون النشط غير منتظم (غير بلوري) بسبب عدم التجانس في طول الرابطة (C-C) على سطح البلورة والتي تنهدم وتنهار خلال عملية التنشيط التي تتم تحت

ظروف قاسية تؤدي إلى تكسير الروابط أي من خلال الانقلاب من الحالة المنتظمة البلورية إلى الحالة الغير بلورية منتجة بذلك مركباً يحتوي على تراكيب مسامية ذات مساحة سطحية كبيرة. ويمكن تقسيم التراكيب المسامية في الكربون النشط إلى ثلاثة أقسام كما يوضح الجدول والاشكال الآتية. جدول(III-01). [55].

جدول (III-01): تصنيف المسامات في الكربون النشط .

نوع المسامات	القطر
المسامات الدقيقة <i>Micro pores</i>	$<2\text{nm}$ ( $20\text{A}^\circ$ )
المسامات الانتقالية <i>Meso pores</i>	$50-2\text{nm}$ ( $500-20\text{A}^\circ$ )
المسامات الكبيرة <i>Macro pores</i>	$>50\text{nm}$ ( $>500\text{A}^\circ$ )



الشكل (III-06): صور توضح تركيب المسامات في الكربون النشط [56].

### 8-III طرق إعادة التنشيط (*Reactivating Methods*)

أهم صفة في استعمال الكربون النشط كمادة مازة هي إمكانية استعادة فعالية الجزء المستخدم منه بطرق عملية بسيطة وغير مكلفة ومن هذه الطرق

### III-8-1 إعادة التنشيط الحراري

تتم هذه العملية من خلال تسخين الكربون النشط المستهلك في فرن دوار خاص عند درجات حرارة تتراوح ما بين (870-980) °C مدة 30min مع إمرار تيار من بخار الماء، وهذه الطريقة تكون مفيدة في حالة الكربون المستخدم في معالجة مياه الصرف الصحي [57].

### III-8-2 إعادة التنشيط البخاري

تستخدم هذه الطريقة حالة كون المادة الممتازة تتطاير بسهولة من على سطح الكربون النشط، وتتم هذه الطريقة بإمرار البخار خلال عمود الكربون (Carbon Bed)، إذ يحصل تطاير للمواد العضوية الممتازة مع بخار الماء [58].

### III-8-3 إعادة التنشيط الكيميائية والمذيبات

يتم في هذه الطريقة غسل الكربون النشط المستهلك بمواد كيميائية أو بأحد المذيبات العضوية مثل استخدام نترات البنزين، وتمتاز هذه الطريقة بإمكانية استخدامها لتجديد حبيبات الكربون النشط عدة مرات مع فقدان القليل من سعة الامتزاز [59].

### III-8-4 إعادة التنشيط الكهروكيميائية

إن إعادة التنشيط الكهروكيميائية للكربون النشط المستهلك هو ممكن عملياً على نطاق المخبر كما تم تحقيق كفاءة تجديد تصل إلى 80% للكربون المحمل بالفينول أو المواد العضوية الطبيعية [60].

### III-8-5 إعادة التنشيط باستخدام الموجات فوق الصوتية

تتم بتسليط الموجات فوق الصوتية لإعادة تنشيط حبيبات الكربون المستهلك ففي دراسة قام بها Lim [61] وجماعته حيث تم تسليط موجات فوق صوتية بحدود (20K Hz) لتجديد الكربون النشط الحبيبي (GAC) المحمل بثلاثي كلوروايثيلين (TCE) ولمدة ساعة وكانت كفاءة التجديد حوالي (34-43)%. وهي مشابهة للنتائج التي أعطتها إعادة التنشيط الكيميائية والحرارية [62].

### III-9 استخدامات الكربون النشط (Uses of Activated Carbon) [63].

- يساعد على التحكم في انبعاث بخار البنزين والروائح الأخرى.
- يتم استخدامه كفلتر لتنقية الهواء.

- يعمل على امتصاص المكونات الضارة للتبغ و يعمل كمرشحات للسجائر.
- يستخدم كمحفز أو داعم للمحفز.
- استخدم في إزالة الزئبق والكاديوم وأيونات الرصاص من المحلول المائي.
- يستعمل في محلول مائي لإزالة المعادن الثقيلة السامة والايون

### III-10-تعريف المعادن الثقيلة

المعادن الثقيلة هي تلك العناصر التي تملك عددا ذريا أكبر من (20) وكثافة أكبر من  $5\text{g}/\text{cm}^3$ . المعادن الثقيلة هي عناصر طبيعية من قشرة الأرض، لا يمكن أن تتحلل أو تتكسر بدرجة حرارة صغيرة وهي مجموعة مختلفة جدا عن العناصر المعدنية أخرى، ويمكن أيضا أن تأتي في عدد من الأشكال المركبة المختلفة بعضها معادن أساسية والبعض منها معروف بأنه سام ومن السمات الخاصة أن جميع المعادن الثقيلة موجودة بشكل طبيعي في التربة لأنها غير قابلة لتحلل في الطبيعة [64].

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



الشكل (III-07): أنواع المعادن الثقيلة [64].

### III-10-1-تصنيف المعادن الثقيلة

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

• المعادن الأساسية:

هي المعادن الضرورية للكائنات الحية ولا يمكن الاستغناء عنها حيث تشارك في العديد من العمليات الخلوية مثل التفاعلات الأيضية أو التفاعلات الإنزيمية وقد تصبح سامة عندما يتجاوز التركيز عتبة معينه وهذه في حالة النحاس (Cu) والزنك (Zn) والحديد (Fe) [64].

• المعادن السامة:

لها طابع ملوث وتأثيرات سامة للكائنات الحية حتى عند تراكيز منخفضة، وليس لهم أي إفادة للخلية. وهذا في حالة الرصاص (Pb) والزرنيق (Hg) والكاديوم (Cd) [64].

الجدول (III-02): تصنيف بعض المعادن الثقيلة حسب الكثافة والسمية [64].

المعدن	النبات	الحيوان	الكثافة
Cd	T	T	8.65
Cr	/	E	7.20
Cu	ET	ET	8.92
Ni	T	E	8.9
Pb	T	T	11.34
Zn	ET	E	7.14
Mn	ET	E	7.20
أساسية وسامة عند ارتفاع كثافتها = ET الأساسية = E سام T =			

III-10-2-مصادر العناصر الثقيلة في البيئة المائية

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

المصادر الطبيعية

تنتقل المعادن الثقيلة إلى البيئة المائية بطريقه طبيعية من خلال العمليات جيولوجيا ومنها العمليات التعرية، وتوجد بشكل طبيعي في الصخور و / أو الرواسب محيطية. غالبًا ما يتم تجميد المعادن الثقيلة ذات

الأصل الطبيعي في أشكال خاملة نسبيًا، يتم إدخالها في المحيط الحيوي عن طريق النشاط البركاني، أو زحزحة القارات، أو عن طريق حرائق الغابات [65].

### المصادر البشرية

توجد معادن ناتجة عن مداخلات بشرية في أشكال كيميائية تفاعلية إلى حد ما وبالتالي تحمل مخاطر أعلى بكثير من المعادن موجودة طبيعيًا والتي غالبًا ما توجد في أشكال خاملة نسبيًا [65].

### المصادر الرئيسية البشرية هي:

- أنشطة البتروكيماويات.

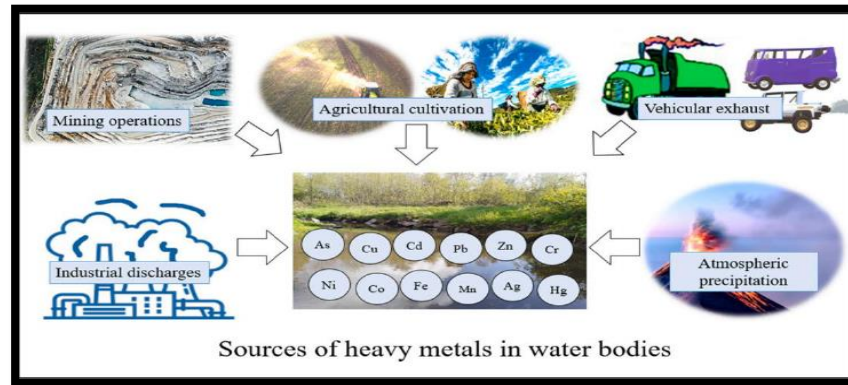
- استخدام الوقود الأحفوري.

- وسائل النقل.

- حرق النفايات.

- النفايات الحضرية.

- أنشطة التعدين [65].



الشكل (III-08): توضيح مصادر مختلفة من المعادن الثقيلة في المسطحات المائية [65].

### III-10-3- أشكال العناصر الثقيلة في البيئة المائية

توجد العناصر الثقيلة في البيئة المائية على ثلاثة أشكال

• العناصر الثقيلة الذائبة:

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

• العناصر الثقيلة الدقائقية:

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

• العناصر الثقيلة في الرواسب القاعية:

وتتضمن كلا من:

-العناصر المتبادلة :

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

-العناصر المتبقية :

وهي العناصر التي تدخل ضمن التراكيب السليكية أو الشبكية للرواسب القاعية، وعند الوصول هذه العناصر إلى الأجسام المائية إما عن طريق انجراف التربة أو عن طريق الغبار [65].

### III-10-4- الانبعاثات الطبيعية والبشرية من المعادن الثقيلة

بعد تحرر المعادن الثقيلة من المصادر المختلفة (طبيعية أو بشرية المنشأ)، فإنها تتفرق في جميع أقسام البيئة الطبيعية بما في ذلك الأنواع الحية. حيث البشر على اتصال مع جميع النظم البيئية، لذلك يمكن أن يتعرضوا لهذه الملوثات بطرق مختلفة، سواء من الغذاء (نباتي أو حيواني) أو مباشرة من الطبيعة (الهواء، التربة، الماء) [65].

## III-10-5-تلوث المياه بالمعادن الثقيلة

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

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

- الشكل الكيميائي الأولي للمعدن.
- نفاذية التربة وباطن التربة.
- مسامية التربة.
- الأس الهيدروجيني: في بيئة حمضية، قد تذوب المعادن، بينما في وسط قلوي، يمكن أن تشكل هيدروكسيدات معدنية.
- النشاط البيولوجي: بعض الكائنات الحية الدقيقة لديها القدرة على ابتلاع المعادن، بينما يذوبها الآخرون عن طريق التولد الحمضي [65].

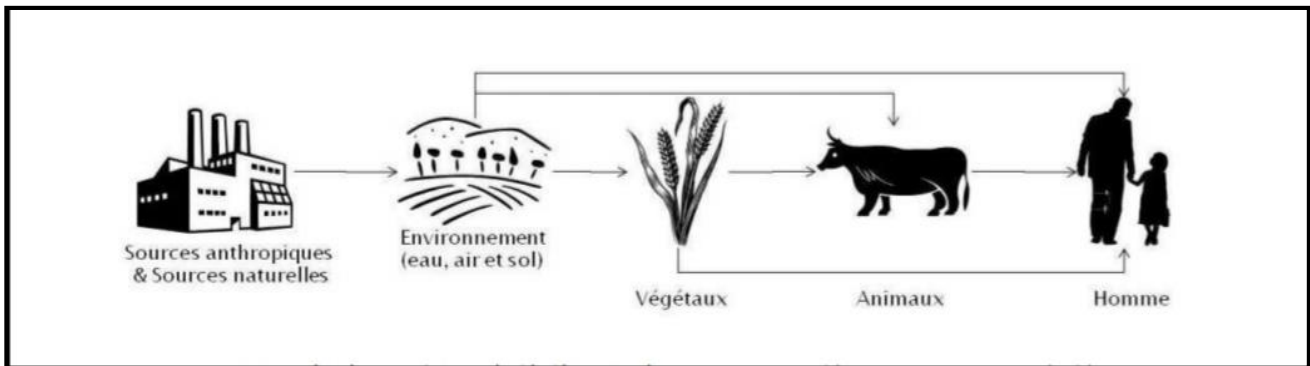
## III-10-6-التراكم الحيوي للمعادن الثقيلة

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

الاستيعاب: ويعرف بامتصاص الملوثات الناتجة عن التعرض الداخلي.

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

**التضخيم الحيوي:** إنه تداول الملوثات في البيئات الغذائية، تتغذى الأنواع على الكائنات التي ركزت الملوثات في كائناتها وبالتالي تتأثر الأنواع أيضا بالملوثات، وبهذه الطريقة ينتقل الملوث من نوع إلى آخر يسمى التضخيم [65].



الشكل (III-09): دورة مبسطة توضح انتقال المعادن الثقيلة في البيئة [65].

### III-10-7-سمية المعادن الثقيلة

بشكل عام، ترجع سمية أيونات المعادن لأنظمة الثدييات إلى التفاعل الكيميائي للأيونات مع البروتينات الهيكلية الخلوية والإنزيمات ونظام الغشاء. عادة ما تكون الأعضاء المستهدفة لسمية المعادن هي الأعضاء التي تتراكم فيها أعلى تركيزات المعدن في الجسم الحي. غالبًا ما يعتمد على مسار التعرض والمركب الكيميائي للمعدن، حيث كل معدن له خصائص فريدة وخصائص فيزيائية كيميائية تضيف على آليات عمله السمية المحددة [65].

الجدول (III-03): الحدود المسموحة لأيونات المعادن الثقيلة في المياه الملوثة وتأثيرها على الصحة [65].

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

النحاس	-	1300	على المدى الطويل يسبب تهيج بالأنف والفم والعين صداع والألم بالمعدة الدوخة والاسهال
--------	---	------	--

## الفصل الرابع

# تقنية النانو وتطبيقاتها

1-IV - مقدمة

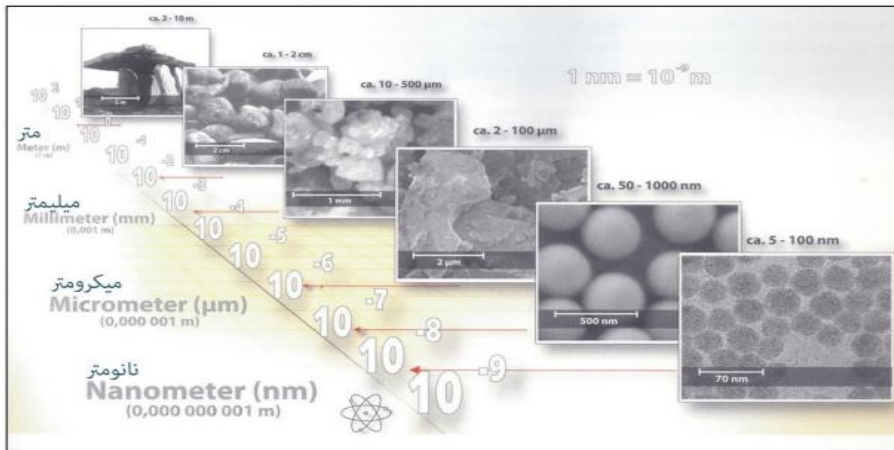
يمثل علم النانو وتقنياته اليوم مجالاً لأكثر الأبحاث الواعدة في علوم المادة، فلقد أحدث هذا الاول ثورة علمية مذهلة جاذبة للاهتمام، ثورة جعلتنا نغوص في عالم النانو بعيدا عن عالم الذرات، الجزيئات وعالم الماكرو.

نظراً للخصائص الفيزيائية والكيميائية المميز والفريدة من نوعها لهاته الجسيمات متناهية الصغر والتي جعلتها في حيز الابحاث والتطوير في استراتيجيات تركيبها وكذا تطبيقها في العديد من مجالات الحياة تبعا لحجمها، شكلها وفعاليتها مقارنة بالمواد الأخرى الغير نانوية.

2-IV. المقصود بالنانو

يقصد بالنانو الشيء الصغير جدا او الدقيق بحجمه (متناهي الصغر)، ظهرت كلمة نانو "Nano" في العصر اليوناني، وهي مشتقة من كلمة نانوس "Nanos" وتعني بالانجليزية "dwarf" أي القزم وفي مجال العلوم يعني النانو جزءا من المليار من المتر وبلغة الأرقام ( $10^{-9}$  م) [66].

يستخدم مصطلح النانو حاليا من أجل الدلالة على اختصاصات تقنية التي غالبا ما تكون في كيمياء السطوح أو صناعة شبه الموصلات، أما وحدة النانومتر فتستخدم لوصف أطوال الموجة وكذلك في قياس الجزيئات والإلكترونات في النواة الصغيرة جدا، كما في الشكل ادناه



الشكل (01-IV): مقياس النانو من المتر إلى النانومتر [67]

## IV-3. علم النانو

هو العلم الذي يدرس ويهتم بالتعامل مع المواد على مستواها الذري والجزيئي التي لا يتجاوز قياسها 100 نانومتر، ويعمل على تصنيف الجزيئات والذرات ودراسة خصائصها المميزة، ودراسة الظواهر المرتبطة في تصغير حجمها بهدف تفسيرها، وهو ما يكشف أسرار المواد وتفاعلاتها وسبب امتالكها لخصائص ومواصفات مختلفة عن تلك السائدة على نطاق أوسع [68].

## IV-4. تقنية النانو

هي التقنية التي تعطينا القدرة على التحكم المباشر في المواد، ويعتمد مفهومها أيضا الجسيمات التي يقل حجمها عن 100 نانومتر التي تعطى للمادة خصائص وسلوكيات جديدة، وذلك بتصنيعها، مراقبتها، قياسها، ودراسة خصائصها [69].

أو هي تطبيق لمختلف العلوم الاحيائية، والحيوية، الصيدلية، الكيمائية، الطبية، الكيمائية والهندسية، وتسخيرها لتصميم وصناعة أدوات ومعدات في مقياس لا يتجاوز 100 نانومتر عبر تجميع المكونات الأساسية (ذرات) للمواد، وحيث إن كل المواد مكونة من ذرات مترابطة وفق ترتيب معين، فإن استبدال ذرة عنصر بذرة عنصر آخر تنتج مواد أخرى مختلفة [70].

## IV-1.4. مبادئ تقنية النانو

هناك العديد من المبادئ التي تميز تقنية النانو عن التقنيات المعروفة لدينا وهو ما جعلها سببا لاهتمام العلماء بالوصول إلى هذا الحجم النانوي، نذكر منها [69].

- إمكانية التحكم بتحريك الذرات منفرد بدقة وإعادة ترتيبها مما يتيح بناء أي مادة لأن الذرة هي وحدة البناء لكل المواد وهو ما يجعل خصائصها أفضل.

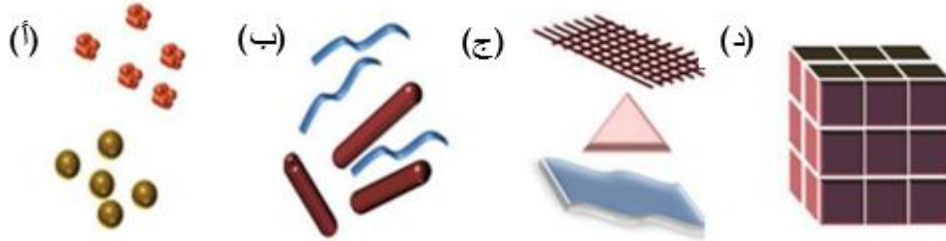
- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة عند مقياس النانو متر تختلف عن خصائص نفس المادة عند مقياسها الطبيعي وهو ما جعل منها محل استفادة في الكثير من المجالات التطبيقية.

- تعتمد تقنية النانو على مبادئ الفيزياء والكيمياء والاحياء وغيرها وبالتالي ربط العلوم ببعضها.

## IV-5. المواد النانوية

هي عبارة عن مواد صغيرة جدا التي يتم تحضيرها مخبريا أو تلك المتواجدة في الطبيعة والتي تتراوح مقاييس أبعاد حبيباتها الداخلية بين 1 و 100 نانومتر، أحجام ومقاييس هاته المواد جعلتها تسلك سلوكيات مغايرة للمواد التقليدية كبيرة الحجم التي تزيد أبعادها عن 100 نانو، مما أكسبها صفات وخصال شديدة التميز لا توجد في المواد التقليدية [71].

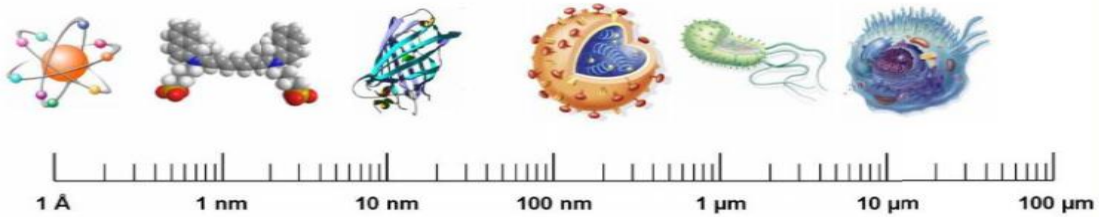
تصنف المواد النانوية بحسب أبعادها الى أربعة أصناف وهي: صفرية الابعاد، بعد واحد، بعدين وثلاثية أبعاد [72]. الشكل (2.I) يوضح أهم التصنيفات للمواد النانوية.



الشكل (IV-02): تصنيف المواد النانوية. (أ) صفرية الابعاد، (ب) بعد واحد، (ج) بعدين و(د) ثلاثية الابعاد [72]

## IV-6. الجسيمات النانوية

عبارة عن تجمع ذري أو جزيئي يتراوح عددها من بضع ذرات أو جزيئات إلى بضعة آلاف، تشكل بعدا واحدا على الأقل بين 1 و 100 نانومتر. هذا التعريف يستبعد بالتالي الكائنات التي يتراوح أصغر أبعادها بين 100 و 1000 نانومتر. هاته الجسيمات، على الرغم من حجمها النانومتري، يشار إليها على أنها ميكرومترية. وهي بشكل أساسي في نطاق الحجم المقابل للبروتينات [68] (الشكل 3.I).



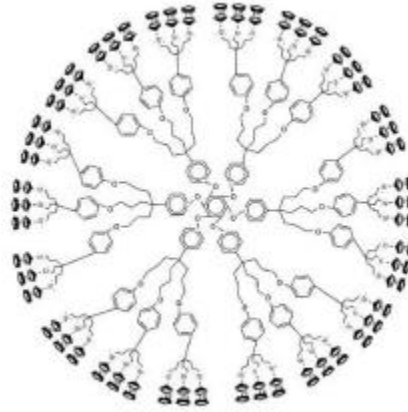
الشكل (IV-03): أحجام الهياكل الكيميائية والبيولوجية في مقياس النانو [73]

**IV-1.6.1. تصنيف الجسيمات النانوية**

تصنف الجسيمات النانوية حسب تركيبها الكيميائي إلى ثلاث فئات: جسيمات نانوية عضوية وجسيمات النانوية غير عضوية وجسيمات نانوية أساسها الكربون.

**IV-1.1.6. جسيمات نانوية عضوية**

يمكن تحضير العديد من الجسيمات النانوية العضوية أو كما تعرف بالبوليمرات الشائعة كالأسلاك النانوية. كما تم تصنيع هياكل جديدة التي تمثل فئة جديدة من البوليمرات ذات الهيكل المتحكم به والأبعاد النانومترية. هذه الجسيمات قابلة للتحلل، غير سامة، حساسة للإشعاع الحراري والكهرومغناطيسي مثل الحرارة والضوء [74].



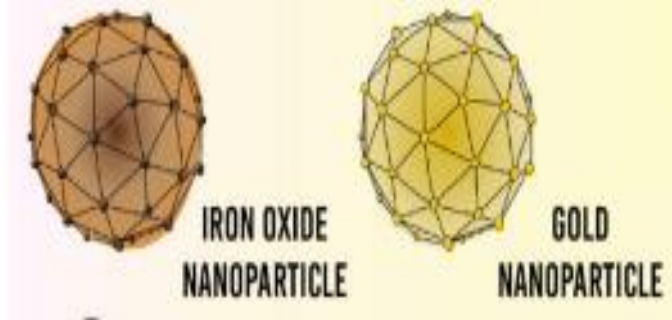
الشكل (IV-04) : مثال لبوليمر عضوي مثال لبوليمر عضوي [74]

**IV-2.1.6. جسيمات نانوية غير عضوية**

هي جسيمات تخلق تماما من الكربون. يتم تصنيف الجسيمات النانوية انطلاقا من المعادن وأكاسيد المعادن التي صنعت منها.

- انطلاقا من المعادن: الجسيمات النانوية التي يتم تصنيعها من المعادن إما عن طريق طرق مدمرة أو بناءة [75]. تُستخدم الجسيمات النانوية المعدنية (الذهب، النحاس، السيليكون، الحديد، الفضة، إلخ) على نطاق واسع نظرا لخصائصها العديدة كطبيعة السطح، حجم المسام، الهياكل البلورية وغير المتبلورة، الأشكال الكروية والأسطوانية، الألوان، والاستجابة والحساسية للعوامل البيئية [76].

- انطلاقاً من أكاسيد المعادن: يتم تصنيع الجسيمات النانوية القائمة على أكسيد المعدن لتعديل خصائص الجسيمات النانوية ذات الأساس المعدني الخاصة بكل منها، على سبيل المثال، تتأكسد الجسيمات النانوية من الحديد (Fe) على الفور إلى أكسيد الحديد ( $Fe_2O_3$ ) في وجود الأكسجين في درجة حرارة الغرفة التي تزيد من تفاعلها مقارنة بجزيئات الحديد النانوية. يتم تصنيع الجسيمات النانوية لأكاسيد المعادن بشكل أساسي بسبب زيادة تفاعلها وكفاءتها وخصائصها الاستثنائية [77].



الشكل (IV-05): مثال لجسيمات نانوية غير عضوية لمعدن الذهب وأكسيد الحديد [78]

#### IV-3.1.6. جسيمات نانوية كربونية

تُعرف الجسيمات النانوية المكونة بالكامل من الكربون بأنها ذات أساس كربوني. يمكن تصنيفها إلى الفوليرينات، والجرافين، وأنابيب الكربون النانوية، وألياف الكربون النانوية وأسود الكربون وأحياناً الكربون المنشط بحجم النانو [79].

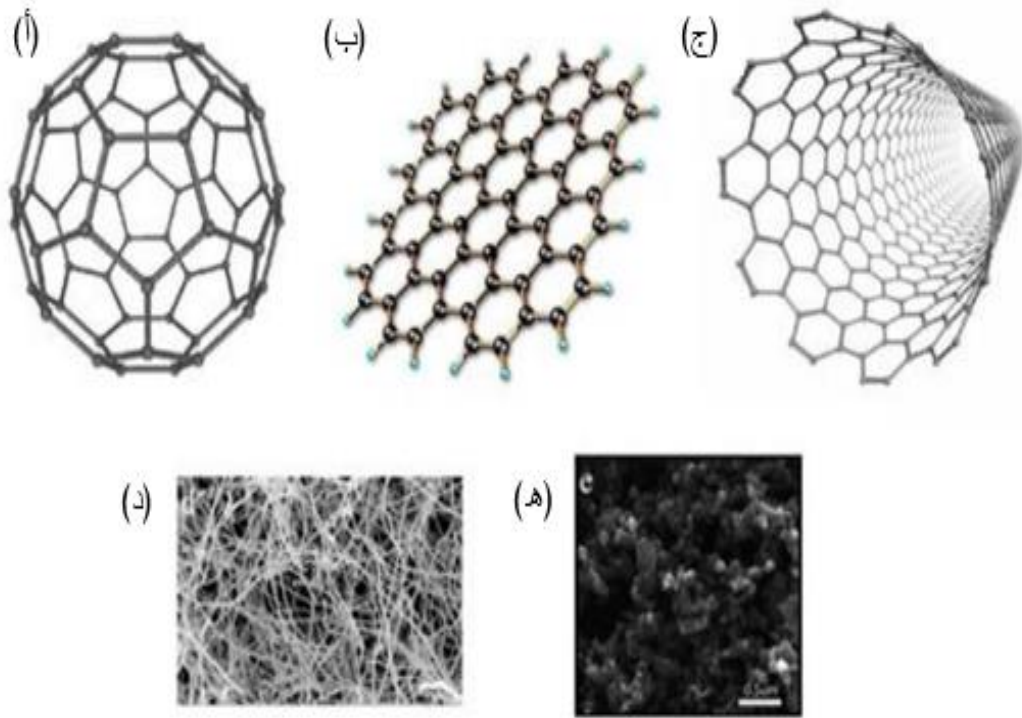
- الفوليرينات ( $C_{60}$ ): هو جزيء كربون كروي الشكل يحتوي على 60 ذرة كربون متماسكة معاً، تشبه كرة القدم مع 12 شكلاً خماسياً و 20 شكلاً سداسياً. تشكل حوالي 28 إلى 1500 ذرة كربون بنية كروية بأقطار تصل إلى 8.2 نانومتر [80].

- الجرافين: عبارة عن شبكة شعرية سداسية الشكل على شكل قرص العسل تتكون من ذرات الكربون في سطح مستو ثنائي الأبعاد. عموماً، يبلغ سمك لوح الجرافين حوالي 1 نانومتر [81].

- الأنابيب النانوية الكربونية: هي شكل بلوري جديد من الكربون. وهي عبارة عن جرافين نانوي مع شبكة قرص العسل من ذرات الكربون في أسطوانات مجوفة لتشكل أنابيب نانوية بأقطار منخفضة تصل إلى 0.7 نانومتر لطبقة واحدة. ويمكن فتح أو إغلاق كل طرف بنصف جزيء من الفوليرين [82].

- ألياف الكربون النانوية: تُستخدم نفس صفائح الجرافين النانوية لإنتاج ألياف الكربون النانوية، ولكن يتم لفها في شكل مخروط أو كوب بدلاً من الأنابيب الأسطوانية العادية [68].

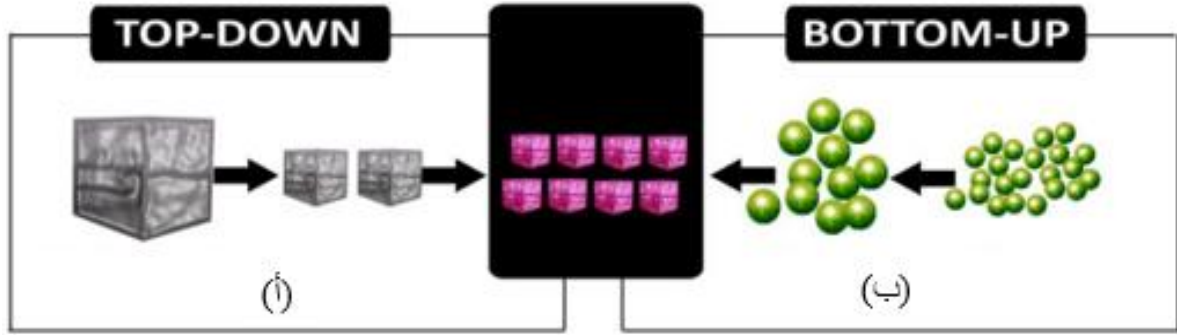
- أسود الكربون: مادة غير متبلورة تتكون من الكربون، بشكل عام كروية الشكل بأقطار من 20 إلى 70 نانومتر. يكون التفاعل بين الجسيمات مرتفعاً جداً لدرجة أنها ترتبط في مجاميع وتتكون حوالي 500 نانومتر من التكتلات [74].



الشكل (6-IV): جسيمات نانوية كربونية (أ) الفوليرينات (ب) الجرافين (ج) الأنابيب النانوية الكربونية (د) ألياف الكربون النانوية (هـ) أسود الكربون [74]

#### IV-7. طرق تخليق الجسيمات النانوية

على الرغم من وجود العديد من الطرق والأساليب المستخدمة في تصنيع وتخليق المواد النانوية بمختلف أصنافها وبدرجات متفاوتة من الجودة، السرعة والتكلفة فإن كل هذه الطرق يمكن إدراجها تحت اثنين من الأساليب التقنية هما: تقنية الهبوط من أعلى إلى أسفل (Top-down Approach) وتقنية الصعود من أسفل إلى أعلى كما في الشكل ادناه (Bottom-up Approach).

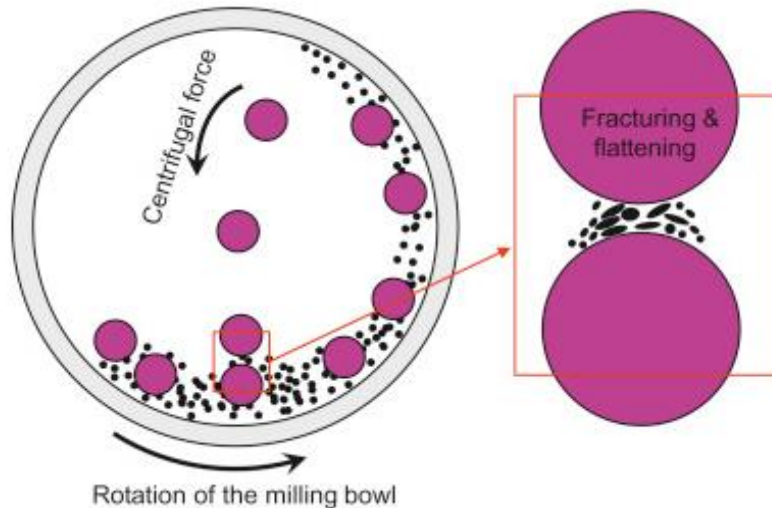


الشكل (7-IV): طرق تخليق الجسيمات النانوية (أ) تقنية الهبوط من أعلى الى أسفل (ب) وتقنية العصور من أسفل الى أعلى [69]

#### 1.7.-IV. تقنية الهبوط من أعلى الى أسفل (Top-down Approach)

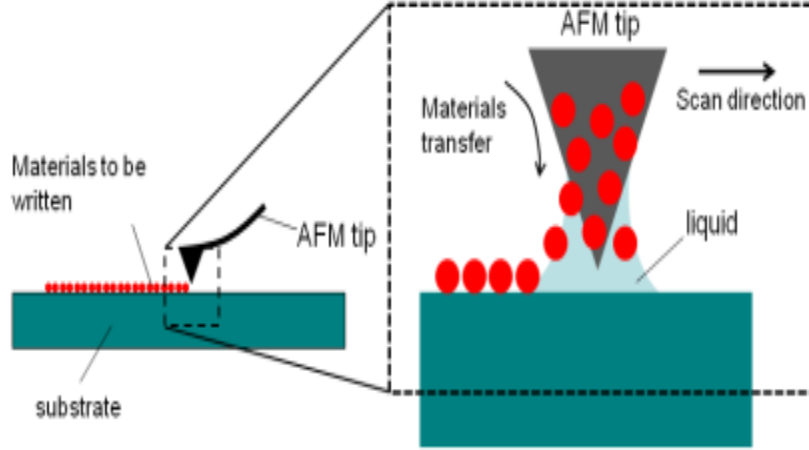
مادة البداية عبارة عن نفس المادة التي يتم تصنيعها، والتي يتم تقسيمها إلى أجزاء أو إلى جسيمات نانومترية عند تطبيق مصدر للطاقة. يمكن أن تكون هاته الطاقة المطبقة ميكانيكية أو كيميائية أو حرارية، أو يمكن أن تكون ايضا شكلاً آخر من أشكال الطاقة مثل إشعاع الليزر [83].

- **الطحن الميكانيكي:** هو الأكثر استخداماً لإنتاج الجسيمات النانوية المختلفة. يتم استخدام الطحن الميكانيكي لطحن الجسيمات النانوية وما بعدها أثناء التوليف حيث يتم طحن العناصر المختلفة في جو خامل لتقليل حجم الجسيمات [84].



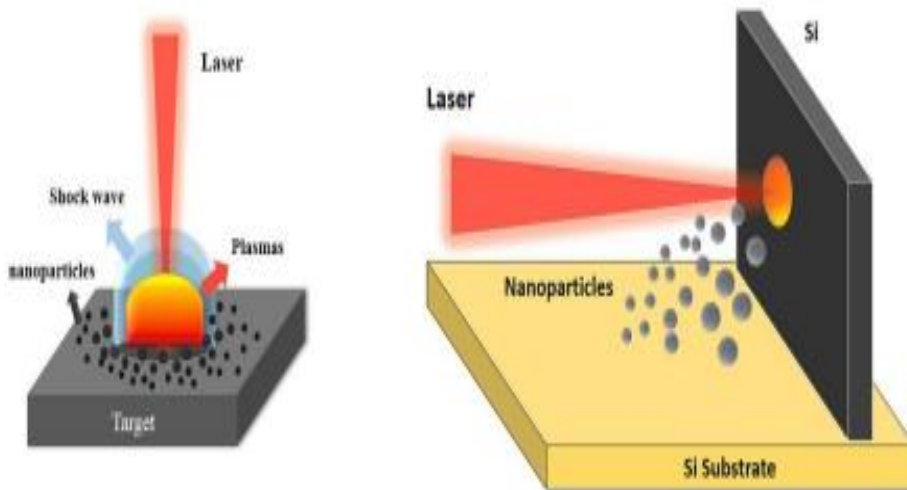
الشكل (8-IV): رسم تخطيطي لحركة الكرة وخليط المسحوق في تقنية الطحن الميكانيكي [85].

- الطباعة الحجرية النانوية: هي دراسة تصنيع هياكل المقاييس النانوية ذات بُعد واحد على الأقل في نطاق الحجم من 1 إلى 100 نانومتر. هناك العديد منها على سبيل المثال البصمة الضوئية وشعاع الإلكترون [86].



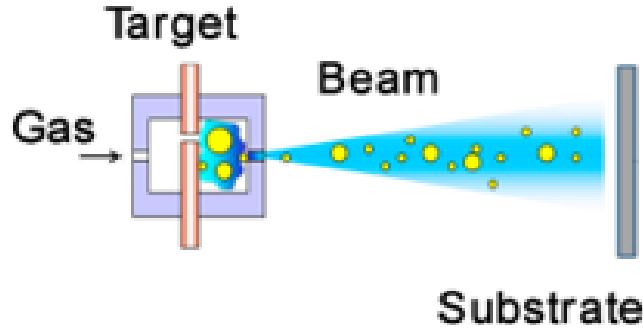
الشكل (9-IV): رسم تخطيطي للطباعة الحجرية النانوية بقلم الغمس [86].

- الاستئصال بالليزر: يعد تخليق الاجتثاث بالليزر في المحلول طريقة شائعة لإنتاج الجسيمات النانوية من المذيبات المختلفة. يؤدي تشعيع المعدن المغمور في محلول سائل بواسطة شعاع الليزر إلى إنتاج جسيمات نانوية [87].



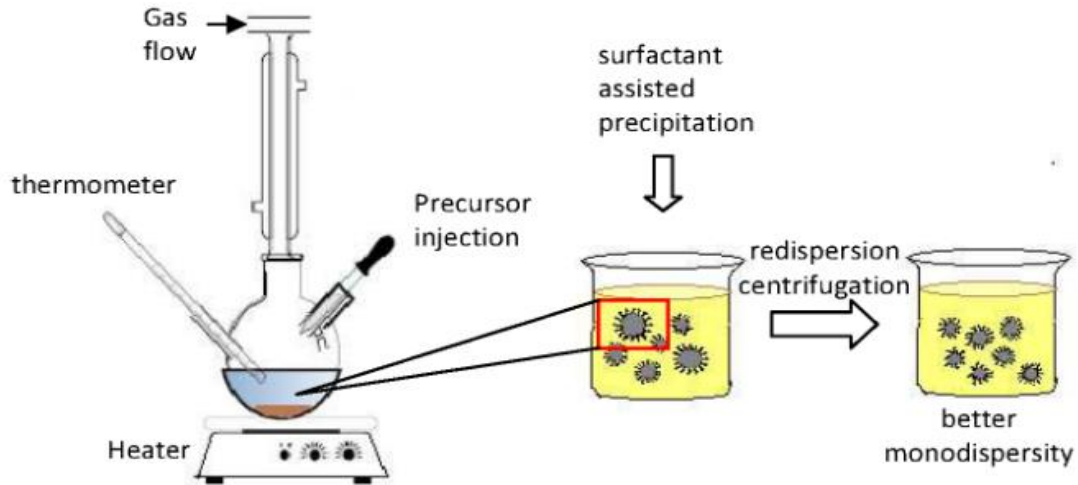
الشكل (10-IV): رسم تخطيطي لتصنيع الجسيمات النانوية عن طريق الليزر [88].

- الرش: هو ترسب الجسيمات النانوية على سطح عن طريق إخراج الجزيئات منه عن طريق الاصطدام بالأيونات [89].



الشكل (11-IV): رسم تخطيطي لتصنيع الجسيمات النانوية عن طريق الرش من مصدر غازي [90].

- التحلل الحراري: هو تحلل كيميائي ماص للحرارة ناتج عن الحرارة التي تكسر الروابط الكيميائية في المركب [76].

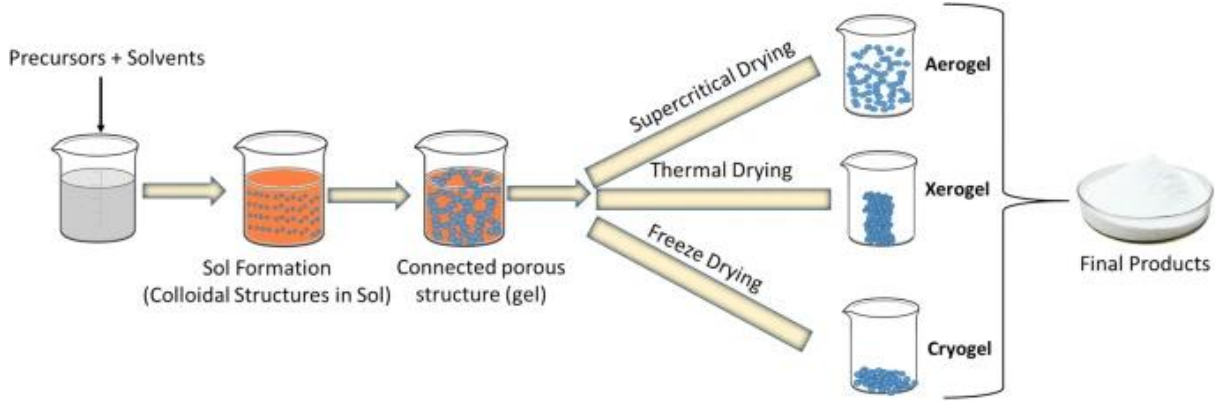


الشكل (12-IV): رسم تخطيطي لتصنيع الجسيمات النانوية عن طريق التحليل الحراري [91].

#### IV-2.7- تقنية الصعود من أسفل الى أعلى (Bottom-up Approach):

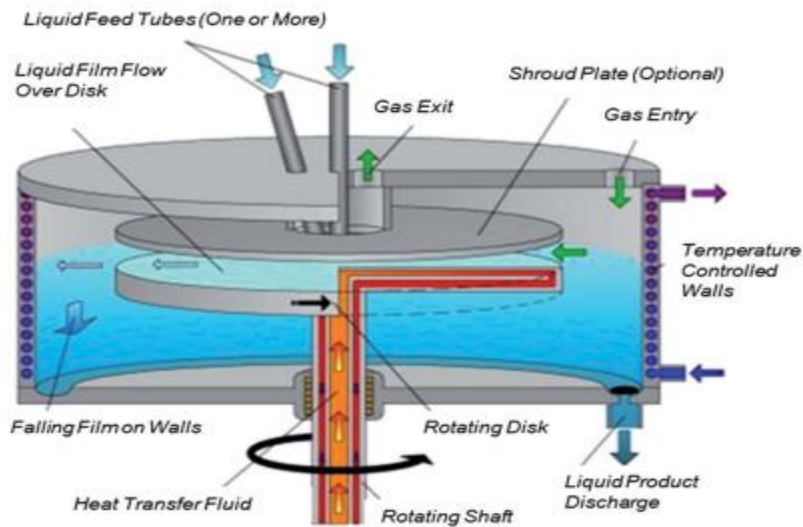
هي تقنية التي تتجمع فيه المكونات الأصغر ذات الأبعاد الذرية أو الجزيئية معاً، وفقاً لمبدأ فيزيائي طبيعي أو قوة دافعة مطبقة خارجياً، لإحداث أنظمة أكبر وأكثر تنظيماً وتشكيل مواد نانوية [92].

- سول-جل: حيث الصول هو محلول غرواني من المواد الصلبة المعلقة في مرحلة سائلة أما الجل فهو جزيء صلب مغمور في مذيب. وهي الطريقة الأكثر تفضيلاً ضمن تقنيات الصعود من أسفل إلى أعلى بسبب بساطتها ولأن معظم الجسيمات النانوية يمكن تصنيعها من هذه الطريقة. أكاسيد المعادن والكلوريدات هي المتفاعلات الأولية الأكثر استخداماً في هاته الطريقة [93].



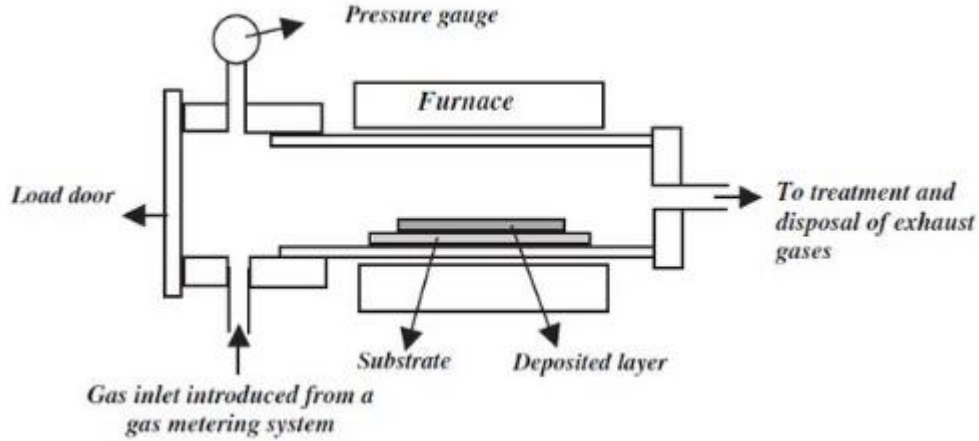
الشكل (IV-13): رسم تخطيطي لتصنيع الجسيمات النانوية عن طريق تقنية صول-جل [113].

- الدوران: يتم تصنيع الجسيمات النانوية عن طريق الغزل بواسطة مفاعل قرص دوار (spinning disc reactor). يحتوي على قرص دوار داخل غرفة/مفاعل حيث يمكن التحكم في المعاملات الفيزيائية مثل درجة الحرارة. يُملأ المفاعل عموماً بالنيتروجين أو الغازات الخاملة الأخرى لإزالة الأكسجين بالداخل وتجنب التفاعلات الكيميائية [94].



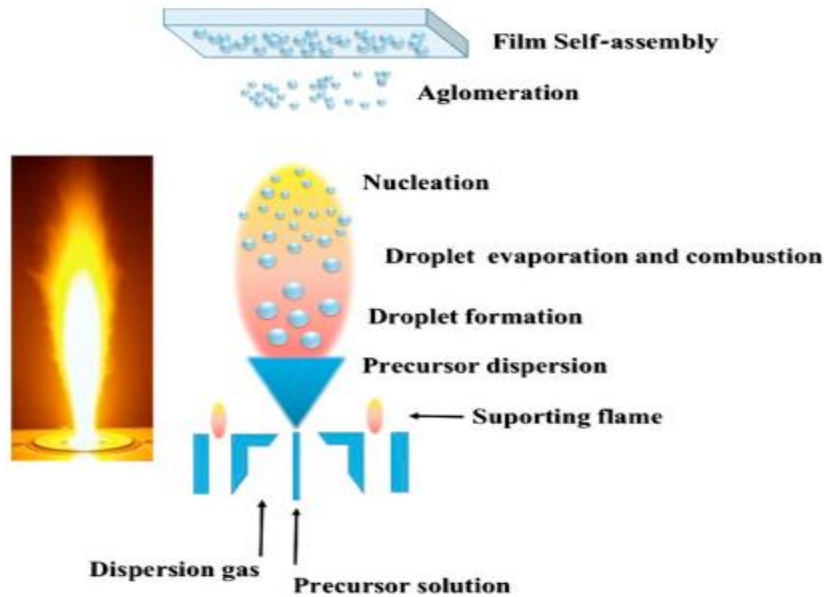
الشكل (IV-14): رسم تخطيطي لمفاعل قرص دوار الخاص بتصنيع الجسيمات النانوية [95].

- الترسيب الكيميائي للبخار: هو ترسب طبقة رقيقة من المواد المتفاعلة الغازية على ركيزة. يتم الترسيب في غرفة تفاعل عند درجة حرارة معينة عن طريق دمج جزيئات الغاز. يحدث التفاعل الكيميائي عندما تتلامس الركيزة الساخنة مع الغاز المدمج [79].



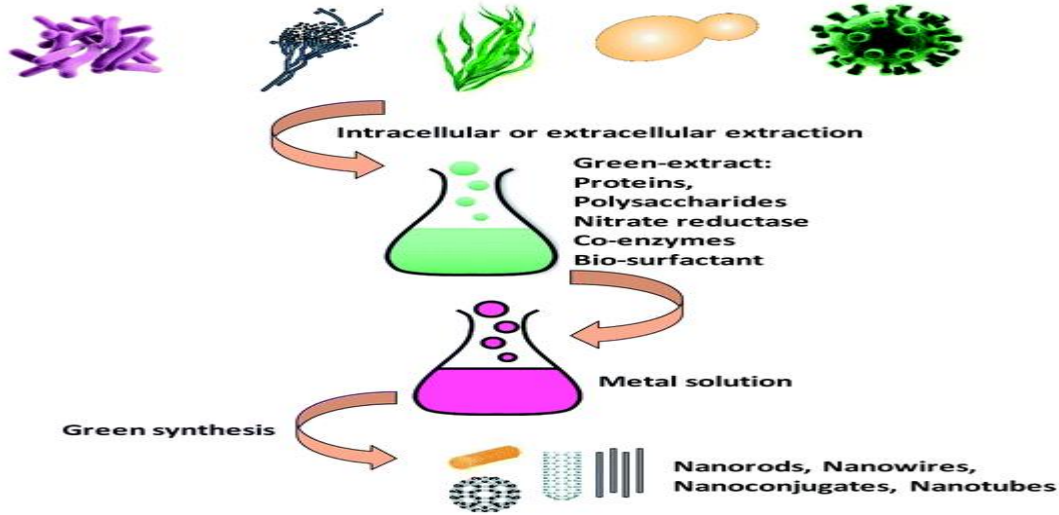
الشكل (15-IV): رسم تخطيطي لتقنية الترسيب الكيميائي للبخار الخاص بتصنيع الجسيمات النانوية [97].

- التحلل الحراري: هو العملية الأكثر استخدامًا لإنتاج الجسيمات النانوية على نطاق واسع، إذ يتم فيها حرق المواد الأولية بواسطة اللهب. المادة الأولية هي إما سائل أو بخار توضع في الفرن حيث يتم تغذيتها عند ضغط عالٍ من خلال ثقب صغير حيث تحترق [98].



الشكل (16-IV): رسم تخطيطي لتقنية التحلل الحراري الخاص بتصنيع الجسيمات النانوية [99].

- التخليق الحيوي: هو نهج صديق للبيئة لتخليق يستخدم البكتيريا، والمستخلصات النباتية، والفطريات، وما إلى ذلك جنباً إلى جنب مع المتفاعلات الأولية لإنتاج جسيمات نانوية غير سامة وقابلة للتحلل ذات خصائص فريدة ومحسنة [100].



الشكل (IV-17): رسم تخطيطي لتقنية التخليق الحيوي الخاص بتصنيع الجسيمات النانوية [100].

الجدول (IV-01): فئات الجسيمات النانوية المصنعة من الطرق المختلفة [74]

التقنية	الطريقة	الجسيمات النانوية
الهبوط من أعلى الى أسفل	الطحن الميكانيكي	أساسها المعادن، الأكسيد والبوليمر
	الطباعة الحجرية النانوية	أساسها المعادن
	الاستئصال بالليزر	أساسها الكربون وأكسيد المعادن
	الرش	أساسها المعادن
	التحلل الحراري	أساسها الكربون وأكسيد المعادن
الصعود من أسفل الى أعلى	سول-جل	أساسها الكربون، المعادن وأكسيد المعادن
	الدوران	أساسها البوليمرات العضوية
	الترسيب الكيميائي للبخار	أساسها الكربون والمعادن

التحلل الحراري	أساسها الكربون وأكسيد المعادن
التخليق الحيوي	أساسها البوليمرات العضوية والمعادن

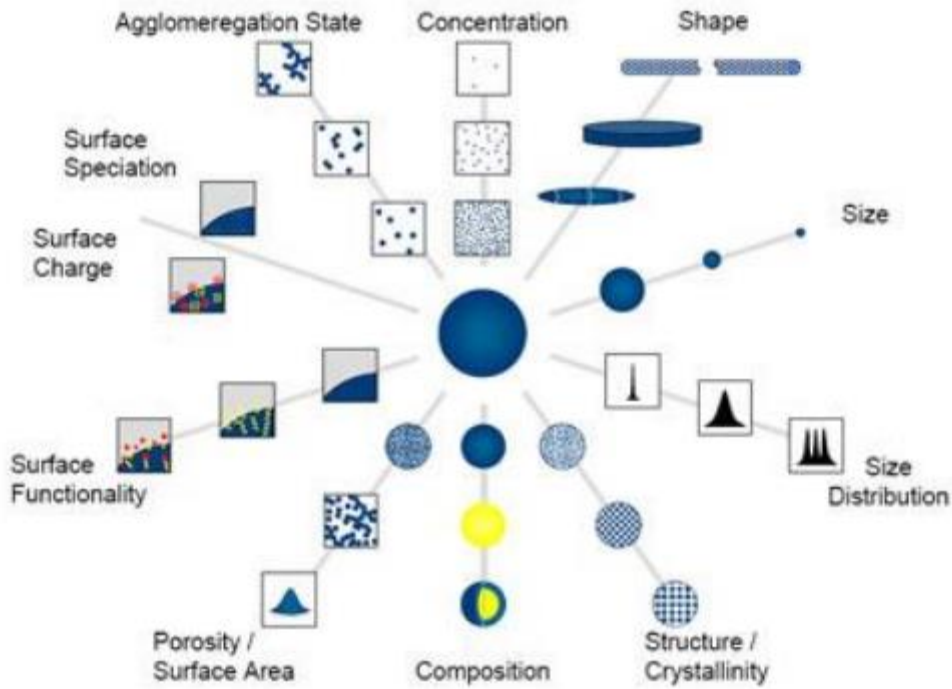
#### 8.IV. الخصائص الفيزيوكيميائية للجسيمات النانوية

للجسيمات النانوية خصائص فيزيائية وكيميائية مختلفة مثل مساحة السطح الكبيرة، القوة الميكانيكية، النشاط البصري والتفاعل الكيميائي ما يجعلها فريدة ومناسبة للتطبيقات المختلفة.

تشمل الخصائص الفيزيائية البصرية مثل لون الجسيمات النانوية، واختراق الضوء، وقدرات الامتصاص والانعكاس، والامتصاص القوي للأشعة فوق البنفسجية [74]. ويشمل أيضًا الخواص الميكانيكية مثل معامل المرونة، الصلابة، الإجهاد، الالتصاق والاحتكاك [101]. وكذا الخصائص المغناطيسية باختلاف طرق التصنيع والتوزيع الإلكتروني الغير المتكافئ للجسيمات [102]. ولها خاصية توصيل حرارية محسنة بشكل كبير مقارنة بالتقليدية [103]. أما الخصائص الكيميائية فتشمل الاستقرار والحساسية لعوامل مثل الرطوبة والغلاف الجوي والحرارة والضوء [74].






#### 9.-IV. تشخيص وتوصيف الجسيمات النانوية

يتم توصيف الجسيمات النانوية من قبل تقنيات القياس المختلفة الملخصة في الشكل والجدول ادناه.



الشكل (IV-18): تشخيص الجسيمات النانوية [104].

الجدول (IV-02): طرق توصيف الجسيمات النانوية في الحالة الصلبة، السائلة والغازية [74]

تشخيص	صلب	سائل	غاز
الحجم	 Electron microscope	 Photon correlation spectroscopy	 Scanning Mobility Particle Sizer
	 Electron microscope		 Scanning Mobility Particle Sizer

Optical  
particle counter

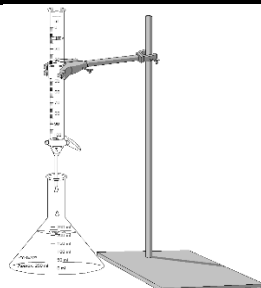


Centrifuge

Laser diffraction



Differential Mobility  
analyser



Simple  
titration



Brunauer-  
Emmett-Teller  
model

مساحة  
السطح



Scanning Mobility  
Particle Sizer



Nuclear Magnetic  
Resonance Spectroscopy



Differential Mobility  
analyser



Zeta potential

شحنة  
السطح



Electron microscope

مرفولوج  
يا السطح



Chemical analysis by  
spectrometric



Mass spectrometry



Atomic emission  
spectroscopy



X-ray Photoelectron  
Spectroscopy

التركيبية



Ion  
Chromatography



Condensation Particle  
Counter

التركيز



Powder X-ray

التبلور

- الحجم: يتم قياس حجم الجسيمات وتوزيعها بشكل شائع باستخدام المجهر الإلكتروني. تُستخدم صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) والمجهر الإلكتروني النافذ (TEM) لقياس الجسيمات والعناقيد بينما تُستخدم طرق حيود الليزر لقياس العينات السائبة في المرحلة الصلبة حيث يحدد حجم وتوزيع الجسيم وما إذا كان يندرج تحت المقياس النانوي أو الميكرومتر [105].

- **مساحة السطح:** تعد مساحة السطح عاملاً مهماً في توصيف الجسيمات النانوية. مساحة سطح الجسيمات النانوية بالنسبة إلى الحجم لها تأثير كبير على الخصائص الفيزيائية والكيميائية وكذلك الاداء. يتم قياس مساحة السطح بشكل أكثر شيوعاً باستخدام تحليل بروننور-ايميت-تيلر (BET) وكذا المعايرة البسيطة كافية لتحليل مساحة سطح الجسيمات في الطور السائل. ويتم أيضاً استخدام التحليل الطيفي بالرنين (NMR)[74].

- **شحنة السطح:** تحدد شحنة السطح أو شحنة الجسيم النانوي تفاعلاته مع المحيط والوسط. وبشكل عام، يتم استخدام مقياس جهد زيتا (Zetapotential) لقياس الشحنات السطحية واستقرار تشتتها في محلول [105].

- **مرفولوجيا السطح:** تمتلك الجسيمات النانوية أشكالاً وبنى سطحية مختلفة تلعب دوراً رئيسياً في إعطائها خصائص معينة. تشتمل بعض الأشكال على أشكال كروية، مسطحة، أسطوانية، أنبوبية، مخروطية وغير منتظمة، وقد يكون السطح بلوري أو غير المتبلور. يتم تحديد السطح بشكل عام بواسطة تقنيات التصوير بالمجهر الإلكتروني [106].

- **التركيبية:** يحدد التركيب الكيميائي درجة نقاء الجسيمات النانوية. قد يؤدي وجود عناصر ثانوية أعلى أو عناصر غير مرغوبة في الجسيمات النانوية إلى تقليل كفاءتها ويؤدي أيضاً إلى تفاعل ثانوي. عادة ما يتم إجراء قياس التركيب عن طريق التحليل الطيفي للإلكترون بالأشعة السينية (XPS) [107].

- **التركيز:** يتم قياس تركيز الجسيمات النانوية في المرحلة الغازية لتحديد حجم الهواء أو الغاز. تركيز وحجم وتوزيع الجسيمات النانوية في وحدة حجم من الهواء أو الغاز يحدد الأداء أو كفاءته. عادة ما يتم إجراء قياسات التركيز من خلال عداد جزيئات التكثيف (CPC) [74].

- **التبلور:** يتم دراسة ترتيب الذرات والجزيئات في المواد الصلبة البلورية. وذلك بواسطة مسح الأشعة السينية أو الإلكترون أو حيود النيوترون لتحديد الترتيب الهيكلي [108].

# الجزء التطبيقي

## الفصل الخامس

### المواد والطرق



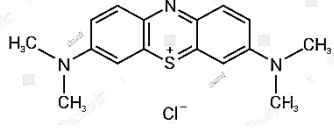
## V- المواد والطرق

## V-1- المواد الكيميائية

الجدول (V-01):المواد الكيميائية المستعملة

Reagents	Chemical formula	(%) Purity	Supplier
Sodium chloride	<b>NaCl</b>	99	Sigma-Aldrich
Methylene blue	<b>C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S</b>	100	Sigma-Aldrich
Nitric acid	<b>HNO<sub>3</sub></b>	65	Sigma-Aldrich
Hydrochloric acid	<b>HCl</b>	37	Sigma-Aldrich
Sodium hydroxide	<b>NaOH</b>	99	Sigma-Aldrich
Sodium chlorite	<b>NaClO<sub>2</sub></b>	99	Sigma-Aldrich
Sodium bicarbonate	<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	99	Sigma-Aldrich
Phosphoric acid	<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	85	Sigma-Aldrich
Sodium carbonate	<b>NaHCO<sub>3</sub></b>	99	Sigma-Aldrich
Ferric nitrate	<b>Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>		Sigma-Aldrich
Calcium chloride	<b>Cacl<sub>2</sub></b>		Sigma-Aldrich

## جدول يوضح خصائص ازرق الميثيلين

<b>Raw formula</b>	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
<b>IUPAC name</b>	5,5- indigo sulfonate de di-sodium
<b>Molar Masse (g mol<sup>-1</sup>)</b>	319.85
<b>Solubility (25°C)</b>	10 g L <sup>-1</sup>
<b><math>\lambda_{max}</math>(nm)</b>	664
	<p style="text-align: center;">■ Methylene blue</p> 

## 2-V- الاجهزة والمعدات

<b>Accuracy</b>	<b>The manufacturing company</b>	<b>Devices</b>
1000-100	Hanna instruments, France	<b>Magnetic mixer</b>
$\pm 0,05$ Ph	Hanna Instruments, France	<b>pH meter</b>
0,0001 mg	OHAUS, Switzerland	<b>(balance)</b>
بدقة $64 \times 128$	LC-INSTRUMENT	<b>Spectrophotometer</b>
\	Protoxrd, Michigan USA	<b>FTIR BTS 150</b>
HITACHI UHR FE-SEM SU8000 Series	HITACHI High Technology, Japan	<b>(SEM)</b>

اقصى درجة حرارة 300 درجة مئوية	Labo and co, France	(Oven)
تحت الغاز/الفراغ ودرجة حرارة تصل إلى 1800 درجة مئوية	Nabertherm, Germany	(Pyrolysis in a tube furnace)

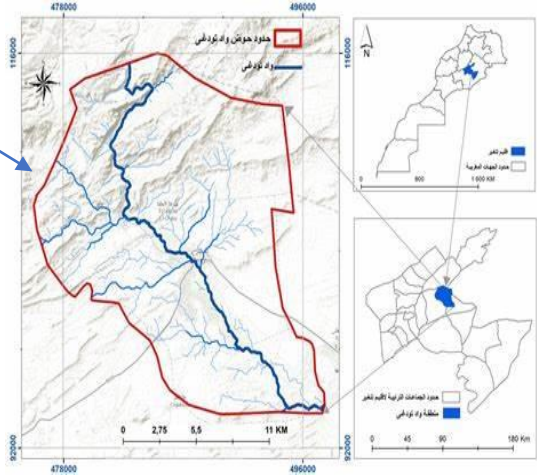
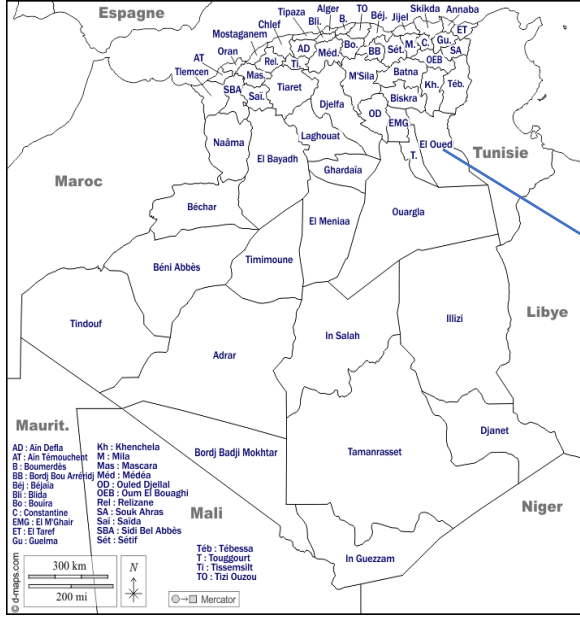
## 3-V-المعدات والزجاجيات

The manufacturing company	Accuracy	Laboratory glassware
LABO-MODERNE Benelux, Belgium	$\Delta V= 5 \text{ mL}$	Beaker (10-500ml)
LABO-MODERNE Benelux, Belgium	-	Eriemeyer (50-1000ml)
LABO-MODERNE Benelux, Belgium	$\Delta V= 0,1 \text{ mL}$	Flask volumetric(50-1000ml)
LABO-MODERNE Benelux, Belgium	$\Delta V= 2 \text{ mL}$	Funnel
LABO-MODERNE Benelux, Belgium	$\Delta V= 0,05 \text{ mL}$	Buret
LABO-MODERNE Benelux, Belgium	-	Evaporating dish
LABO-MODERNE Benelux, Belgium	-	Watch glass

## 4-V- موقع الدراسة

تم جمع قشور الفول السوداني في سبتمبر 2022 من المزارع في منطقة طريفواي، دائرة حاسي خليفة ولاية (الوادي) في جنوب شرق الجزائر التي تقع بين خطوط الطول ودوائر العرض المبينة في الجدول ادناه والتي تتميز بمناخ شبه جاف حيث ان صيفه حار جدا وشتاءه البارد

Latitude Circles	Longitudes
00 11 007 N	20 27 33E



الشكل (01-V): خريطة منطقة الدراسة [109].

5-V-تحضير العينات Peanuts Shell

1-5-V- التصنيف العلمي [110] .

النوع	<i>Peanuts Shell</i>
النطاق	حقيقيات النوى (Eukaryotes)
المملكة	النباتات
الشعبة	مستورات البذور
الطائفة	ثنائيات الفلقة

الرتبة	الفوليات
الفصيلة	البقولية
الجنس	<i>Arachis</i>

الفول السوداني نبات فصلي عشبي ذو أزهار صفراء من عائلة البقوليات، وهو نبات ذاتي التلقيح يبلغ إرتفاعه من 30-70 سم له ثمار تحت الأرض تتراوح دوره خضرته من 90-150 يوم

### V-5-2- البذور

يتكون الجراب من بذره الى خمس هذه الاخيرة تتكون من غلاف زهري وهي من ذوات الفلقتين الملتئتين بالدهن بالإضافة الى جنين سهل تمييزه 2,0-2 غ زيادة على احتواءها على بروتين غني بالمغنزيوم والبوتاسيوم والحديد والفسفور والفاتيمينات [110].

### V-5-3-انواع *Peanuts Shell*

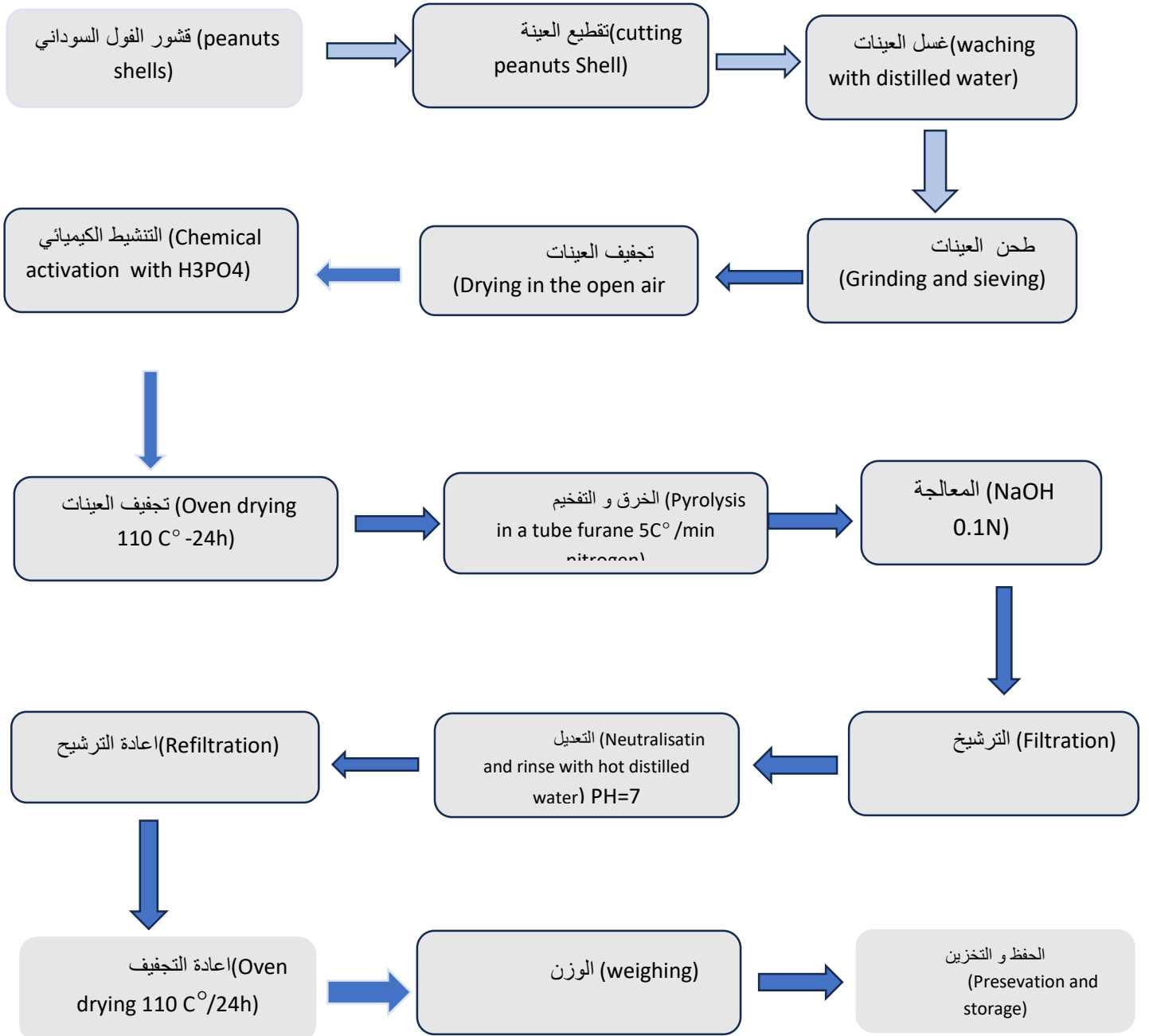
ينقسم الفول السوداني الى فئتين رئيسيتين من حيث طبيعة النمو والعمر، من حيث الوضعية وطبيعة النمو هناك سيقان زاحفة وذات سيقان قائمة اما بالنسبة للعمر هناك فول سوداني ذو سته أشهر يمتاز بوفره إنتاجه وطعمه الجيد وذو ثلاث أشهر يمتاز بثماره الممتلئة ورطوبه قشرته وسهولة جنيه وأشجاره الصغيرة [110].

### V-5-4- المحتويات الكيميائية *Peanuts Shell* [110].

المكون	(%) Purity
الألياف الخام	1.14
الدهون	46.22
البروتين الخام	25.20
الكربوهيدرات	21.26
الرماد	2.57

0.087	الكالسيوم
0,29	الفسفور
17.7	السكريات

## 6-V- تحضير العينة



**1-6-V - تحضير العينة [115-113-111]**

لتحضير الكربون المنشط عن طريق التنشيط الكيميائي والفيزيائي من قشور *peanuts Shell* التي تمت زراعتها محلياً في منطقة الدبيلة ولاية الوادي [113-111].  
العينات المدروسة تم الحصول عليها حسب الموقع اعلاه حيث تم وزن كمية مقدارها من الفول السوداني

**2-6-V-تقطيع العينات**

تم تقطيع العينات بدون طحنها ليتسنى لنا تنقيتها بشكل جيد

**3-6-V-غسل العينات**

تم غسل العينات بالماء المقطرو تم تكرار عملية الغسل عدة مرات

**4-6-V- طحن العينات**

تم طحن العينات للحصول على حبيبات بقطر (0.1mm)

**5-6-V- تجفيف العينات**

على اوراق ماصة للرطوبة تم نشر الكميات المطحونة وتعريضها الى اشعة الشمس لمدة 24h.

**6-6-V- التنشيط الكيميائي**

تمت عملية التنشيط باستعمال  $H_3PO_4$  كعامل منشط حيث اخذنا كتل ( 2/1 ، 1/1 ، 1 / 0,5 ) ( g/g ) من

( PS/  $H_3PO_4$  ) وعملية المزج بالنسب الموضحة ثم تترك الخلائط 24h في درجة حرارة  $25C^\circ$

**7-6-V- تجفيف العينات**

تم تجفيف العينات في المجفف لم 24h تحت درجة حرارة  $105C^\circ$

**8-6-V- الحرق والتفحيم**

تم تحويل العينات بعد ذلك الى الفرن أنبوبي الأفقي (tube furnace) تحت تيار من النيتروجين. حيث كان معدل التسخين وتدفق النيتروجين  $5\text{C}^\circ/\text{min}$  و  $200\text{ml}/\text{min}$  على التوالي. عند  $(300\text{C}^\circ, 500\text{C}^\circ)$ ، في فترات زمنية  $(2\text{h}, 3\text{h}, 4\text{h})$  تُركت البوتقات داخل الفرن لمدة  $24\text{h}$  لتبرد إلى درجة حرارة قياسية.

**9-6-V- المعالجة**

استخرجت العينات من الفرن ثم قمنا بوضعها في محلول ( $\text{NaOH } 0,1\text{N}$ ) لمدة  $2\text{h}$

**10-6-V- ترشيح العينات**

تم ترشيح العينات وحصلنا على راسب اسود

**11-6-V- تعديل العينات**

نقوم بغسل الراسب الاسود بماء مقطر مكرر التقطير الساخن جدا ويتم قياس pH حتى الحصول على  $(\text{PH}=7)$

**12-6-V- اعادة الترشيح**

بعد عملية التعديل للماء الناتج نقوم بترشيح الراسب ليتم تجفيفه

**13-6-V- اعادة التجفيف**

نتبع خطوات التجفيف المتبعة سابقا في العنصر **7-6-V**

**14-6-V- الوزن**

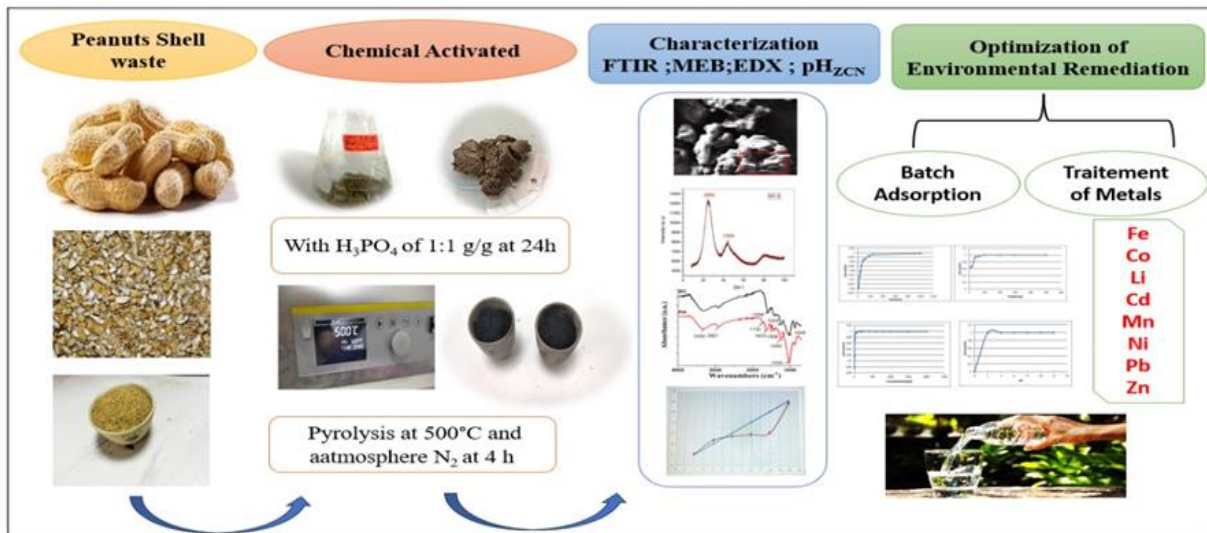
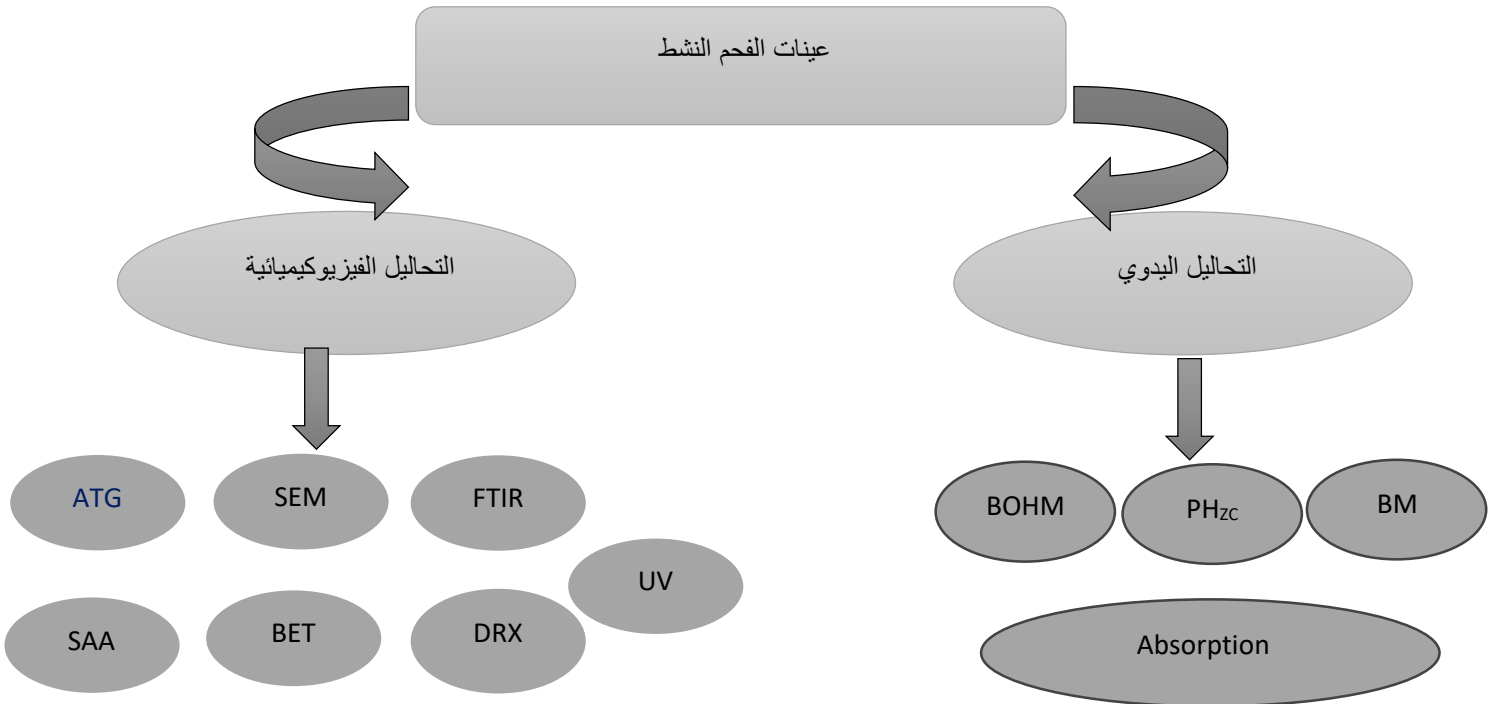
تم وزن العينات بدقة  $10^{-4}$  حسب مردود العملية

15-6-V- الحفظ والتخزين

تم حفظ وتخزين عينات الفحم النشط في اكياس معقمة وبعيدة على الرطوبة.

ويتم اخضاع العينات الناتجة للتحاليل اللازمة وفق المخطط التالي

15-6-V- مخطط التحاليل الكيميائية والفيزيائية للعينات المدروسة



الشكل (02-V): طريقة تحضير كربون نشط من PS

**1-4-6-V تحضير حديد وكالسيوم الكربون الوظيفي**

نقوم بوزن 80,8g من  $Fe(NO_3)_3$  ونضعها في 100 ml من ماء مقطر فائق النقاوة وعند الحصول على المحلول نضيف 5g من الفحم النشط المحضر سابقا مع التحريك المستمر لمدة 24 h بعد ذلك نقوم بترشيحها ووضعها في مجفف في درجة حرارة  $100\text{ C}^\circ$  [114].

**2-4-6-V تحضير كالسيوم الكربون الوظيفي**

نقوم بوزن 22,2g من  $(CaCl_2)$  ونضعها في 100 ml من ماء مقطر فائق النقاوة وعند الحصول على المحلول نضيف 5g من الفحم النشط المحضر سابقا مع التحريك المستمر لمدة 24 h بعد ذلك نقوم بترشيحها ووضعها في مجفف في درجة حرارة  $100\text{ C}^\circ$  [114].

**7-V طرق التحاليل****1-7-V التحاليل الفيزيائية والكيميائية**

لتحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكربون النشط استخدمت عدة طرق وهي: الشحنة الصفريية  $pH_{pzc}$  تقنية انعراج الأشعة السينية DRX، وتقنية الأشعة السينية DRX، ومطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر بتحول فوري FTIR، والمجهر الإلكتروني الماسح MEB، ومطيافية طاقة التشتت الأشعة السينية EDX، بالإضافة إلى التصنيف الحجمي للحبيبات عن طريق حيود الليزر والتحليل الحراري الكتلّي والتفاضل ATG، معايرة مساحة الاسطح Boehm, BET.

**1-1-7-V تحديد مؤشر أزرق الميثيلين MB**

يعتبر أزرق الميثيلين صبغة كاتيونية، تؤخذ على أنها ملوث نموذجي. في الواقع، مؤشر أزرق الميثيلين هو العامل الأكثر إثارة للاهتمام عن فكرة قوة الممتزات مقابل الجزيئات السميكة (القطر  $nm \leq 5$ ) من الناحية العملية، يتم تحضير المحلول عن طريق إذابة كميات من الصبغة في الماء المقطر. يتيح اختبار BM إمكانية تحديد المسامية الكبيرة للكربون النشط. حيث الرقم الهيدروجيني الطبيعي لمحلول MB هو 6,8.

على المستوى العملي، يتم تحديد مؤشر MB بإضافة 0.020 mg من الكربون المنشط إلى 25mg من محلول MB بتركيز 20 mg/l. بعد ذلك، تم تقليب العينات لمدة 12 h. بعد ترشيح المعلق ويتم تحديد التركيز المتبقي في MB عن طريق القياس الطيفي [115].

يتم تحديد مؤشر MB المعبر عنه الكربون المنشط من العلاقات التالية

$$\text{Indice de BM} = \frac{(C_i - C_e) * V}{m}$$

حيث:

$C_i$ : التراكيز الأولية لمحلول MB

$C_e$ : التراكيز المتبقية لمحلول MB

$V$ : حجم محلول MB

$m$ : كتلة الكربون المنشط

### V-7-1-2- الرقم الهيدروجيني عند نقطة الشحن صفر ( $pH_{ZCN}$ )

أجريت هذه الطريقة لتحديد  $pH_{ZC}$  للكربون المنشط (نقطة الشحن الصفرية) هو  $pH$  عندما تكون الشحنة في سطح الكربون المنشط صفراً. يمكن وصف إجراء طريقة انجراف  $pH$  على النحو التالي:

تم تحضير سلسلة من زجاجيات تحتوي على 25 ml من NaCl تركيزه 0.01 N تم تعديل قيم الرقم الهيدروجيني الخاصة بهم في نطاق بين 2 و 12 باستخدام محلول HCl 0.01N و NaOH 0.01N. ثم قياس الرقم الهيدروجيني للمحاليل الأولية بجهاز  $pH$  meter وتسجيله على أنه  $pH_{initial}$ . بعد الوصول إلى قيمة ثابتة لـ  $pH_{initial}$ ، تمت إضافة 0.1 mg من عينة الكربون المنشط إلى كل Erlenmeyer ثم رجها لمدة 48h. بعد ، تم قياس الرقم الهيدروجيني للمحلول باستخدام  $pH$  meter وتسجيله على أنه  $pH_{final}$ .  $pH_{ZC}$  لعينة الكربون المنشط هي النقطة التي يكون فيها  $pH_{initial} = pH_{final}$  [115].

### V-7-1-3- طريقة المعايرة BOEHM

تم تحديد وظائف أسطح المواد المدروسة بواسطة طريقة المعايرة. يتضمن هذا الأسلوب الأحماض وفقاً لصفاتهم الحمضية مع انتقائية ( $NaHCO_3$  و  $Na_2CO_3$  و NaOH). حيث تم تحديد الوظائف الأساسية بمحلول حمض (HCl) بتركيز 0.05M كما يوضحه الجدول ادناه [116]

الجدول (03-V): رسم تخطيطي مبسط لجرعة وصلات الأسطح. [116]

Surface function
Acides carboxylic $n(\text{RCOOH}) = n(\text{NaHCO}_3)$
Lactonics $n(\text{RCOOR}') = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) - n(\text{NaHCO}_3)$
Phenolics $n(\text{ArOH}) = n(\text{NaOH}) - n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$

تمت إضافة كتلة من 150mg من الكربون المنشط إلى 5 ml من قواعد التراكيز الثلاثة المذكورة أعلاه 0.05M. تقلب لمدة 24 h في درجة حرارة الغرفة. ثم نقوم بترشيحها، ثم نضيف 5 ml من المحاليل التي رشحت سابقا. إلى 10 ml من حمض HCl تركيزه 0.05M إلى كل ترشيح من NaOH و  $\text{NaHCO}_3$ ، بينما تمت إضافة 15 ml من حمض HCl تركيزه 0.05M إلى ترشيح  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . تمت معايرته بـ NaOH (0.05M).

يتم حساب كمية المجموعات المختلفة للأسطح (Lactonics Phenols Acides carboxylic) باختلاف الكمية المحسوبة لوظيفة السطح المتفاعل ( $n_{CSF}$ ). NaOH يتفاعل مع كل المجموعات السطحية. يتفاعل  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  مع المجموعات carboxylic و Lactonics والفرق بين  $n_{CSF}$  المقاس بـ NaOH و ( $n_{CSF}$ ) المقاس بـ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  سيشير إلى عدد الفينولات على السطح.

نظرًا لأن  $\text{NaHCO}_3$  يتفاعل فقط مع carboxylic groups، فإن الفرق بين  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{NaHCO}_3$  هو عدد المجموعات اللاكتونية. تم العثور على عدد مجموعات Acides carboxylic مباشرة من تفاعل  $\text{NaHCO}_3$ .

$$n_{CSF} = \frac{1}{m} \left[ 2[B]V_B - \frac{V_B}{V_p} ([HCl]V_{HCl} - [NaOH]V_{NaOH}) \right] \quad \text{Eq. V. 1}$$

$$n_{CSF} = \frac{1}{m} \left[ [B]V_B - \frac{V_B}{V_p} ([HCl]V_{HCl} - [NaOH]V_{NaOH}) \right] \quad \text{Eq. V. 2}$$

$V_B$ : التركيز على القاعدة الأساسية.

$V_p$ : حجم الترشيح مأخوذ من  $V_B$ .

تم تحديد الكمية الإجمالية للمواقع الأساسية باستخدام محلول HCl تركيزه 0,05M. وتتم المعايرة باستخدام NaOH تركيزه 0.05 M

$$\text{totale basic groups} = \frac{1}{m} [[\text{HCl}]_0 V_A - [\text{NaOH}] V_{\text{NaOH}}] \quad \text{Eq. V. 3}$$

#### 4-1-7-V- تحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR

يعتبر التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء أحد أهم فروع علم الطيف الغير الهدام وهو يتدرج تحت أنواع تفاعل الإشعاع مع المادة ويشمل مجموعة من التقنيات أبرزها مطيافية الإمتصاص تستخدم هذه التقنية للكشف عن تركيب الجزيئات في حالاتها العادية وتحديد الروابط الكيميائية الداخلة في التراكيب الجزيئية للمواد العضوية ولا عضوية البلورية والغير البلورية

تم إجراء تحليل كمي للكربون النشط من خلال الحصول على أطياف نفاذية FTIR لعينات الكربون باستخدام KBr. أجريت التقنية بوضع مسحوق عينة PS المحضرة المطحونة ثم تم تسوية سطح المسحوق باستخدام قضيب الضغط المرفق بالعينة بشكل مثالي على شكل حبيبات رفيعة وشفافة نطاق الامتصاص يتراوح بين  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  كما في الشكل (03-V) في الملاحق

#### 5-1-7-V- تحليل المسح بالمجهر الإلكتروني SEM

التشخيص بواسطة المجهر الإلكتروني المساح هو عملية سريعة جدا توفر معلومات عن تضاريس الأسطح في شكل صورة مضيئة تتيح هذه التقنية أيضا معلومات عن بنية العينة وملمسها وحجمها وشكلها من الجسيمات، تم تحديد الخصائص المورفولوجية لعينات الكربون النشط من خلال (SEM)، تم تثبيت العينات على حوامل باستخدام مادة لاصقة موصلة ثم تم طلائها بطبقة من الذهب لمدة دقيقة واحدة من خلال ترسيب شعاع الأيونات. تم إجراء الملاحظات عند جهد تسارع يبلغ 3.00 KV عبر ترددات مختلفة كما في الشكل (04-V) في الملاحق

#### 6-1-7-V- مطيافية طاقة التشتت للأشعة السينية (EDX)

المجهر الإلكتروني المساح MEB هو جهاز تحليل يمكنه تقديم معلومات حول تضاريس السطح ولكن عند استخدامه في وضع EDX يسمح بتحديد التركيب الكيميائي الأولي وتوزيع العناصر الكيميائية على مجال معين في العينة التي تم تحليلها.

**7-1-7-V- التحليل الحراري الوزني TGA**

يُعتبر هذا النوع من التحاليل الحرارية وسيلة لمراقبة التغيرات في الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد أثناء زيادة درجة الحرارة بمعدل ثابت. يتم تنفيذ هذه العملية لفهم تأثيرات التغيرات الحرارية على المواد، حيث يمكن أيضاً ملاحظة التفاعلات الكيميائية أو مراقبة زمن التفاعل مع الاحتفاظ بدرجة الحرارة ثابتة، كما يمكن متابعة فقد الوزن بشكل ثابت. يمكن أن يكون هذا في الوزن عبارة عن فقدان كتلة (إنبعث ابخرة) أو زيادة الكتلة (تثبيت غازات) يعتمد اختيار برنامج درجة الحرارة على نوع المعلومات تم إجراء التحليل الحراري الوزني للكربون النشط. بكمية قدرها 10mg من شبكات التيار المتردد تحت النيتروجين بمعدل تدفق 100ml/min ومعدل تسخين 10C/min في درجة الحرارة القياسية إلى 900 C كما في الشكل (5-V) في الملاحق

**8-1-7-V- تحليل حيود الأشعة السينية XRD**

تشغل الأشعة السينية منطقة الطيف الكهرومغناطيسي بين الأشعة غاما و الأشعة فوق البنفسجية وتمتد أطوال موجاتها بين  $[0.01-100] \text{ \AA}$  تستخدم هذه الأشعة على نطاق واسع في الفيزياء والطب والصناعة وتحظى بتطبيقات متنوعة وفعالة في هذه المجالات. قمنا بطحن العينة المدروسة و بعد ذلك وضعنا العينة في حامل يجعلها على شكل قرص دائري سميك الشكل ثم نثبتها عن طريق تغطيتها بصفيحة زجاجية وعلى أساس أن الزجاج ذو بنية غير بلورية. تم تسجيل (XRD) لعينات التيار المتردد في نطاق  $2\theta$  من  $0-80^\circ$  باستخدام مسحوق (Panalytical X'pert) بسرعة مسح  $0.013^\circ \text{ min}^{-1}$  وتشغيلها عند تيار أنبوب 40KV وتيار أنبوب 30 mA مع إشعاع  $(\lambda = 1.540598 \text{ \AA})$ . كما في الشكل (6-V) في الملاحق

**9-1-7-V- السطح المحدد والمسامية بطريقة BET**

تم إجراء التوصيف النسيجي للعينات بواسطة معادلة الامتصاص لغاز النيتروجين عند 77k باستخدام محلل مساحة السطح Micromeritics ASAP 2020. تم تحديد مساحة السطح ( $S_{BET}$ )، بواسطة معادلة الامتصاص لغاز النيتروجين باستخدام معادلة Braomar-imit-tilr (BET). تم تعريف حجم المسام الكلي على أنه حجم النيتروجين السائل المقابل للكمية الممتصة عند ضغط نسبي  $P/P_0 = 0.99$ . قبل القياس، تم إزالة الغاز من العينة (حوالي 40mg) عند  $300C^0$  لمدة 8h كما في الشكل (07-V) في الملاحق.

**10-1-7-V- مطياف الامتصاص الذري AAS**

يعد أداة مرنة ومتعددة الاستخدامات تقدم مجموعة واسعة من التطبيقات بفضل مبدل الرذاذ الأوتوماتيكي، يجمع contrAA® 800 D بين تقنيات أفران اللهب والهيدريد HydrEA والجرافيت في جهاز واحد، بما في ذلك AA® الصلب.

بالإضافة إلى ذلك، فهو يوفر جميع فوائد قياس طيف الامتصاص الذري عالي الدقة من المصدر المستمر في تصميم مضغوط لمزيد من المعلومات حول تقنية المصدر المستمر عالي الدقة، يمكن قياس مصدر ضوء واحد لجميع العناصر وكل عنصر وكل خط في أي وقت، حتى النطاقات الجزيئية .

**11-1-7-V- المطياف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية UV**

المطياف الضوئي (Spectrophotometer) هو جهاز يستخدم لقياس امتصاص أو انتقال الضوء عبر مادة أو محلول لتحديد تركيزها أو دراسة تركيبها الكيميائي. يعمل الجهاز على مبدأ مرور الضوء من مصدر ضوئي عبر موشور أو شبكة حيود لتفكيكه إلى أطوال موجية محددة، ثم يُمرر هذا الضوء عبر العينة الموضوعة في خلية شفافة. تقوم جزيئات المادة بامتصاص جزء من الضوء اعتمادًا على تركيبها، ويتم قياس شدة الضوء النافذ بعد مروره بالعينة باستخدام كاشف ضوئي مثل أنبوب ضوئي مضاعف أو مستشعر ثنائي. يتم حساب نسبة الامتصاص باستخدام قانون بير لامبرت، الذي يربط الامتصاص بتركيز المادة وطول المسار الضوئي. يُستخدم المطياف الضوئي بشكل واسع في تحديد تركيز المواد في المحاليل، ودراسة التفاعلات الكيميائية، وتحليل الألوان في مجالات متعددة مثل الكيمياء التحليلية، الصناعات الدوائية والبيئة.

**3-7-V- التركيب الكيميائي للمادة الخام**

تم إجراء تحليلات المواد الكيميائية على الكتلة الحيوية المستخدمة وفقًا للطرق القياسية. يتم وصف الإجراءات التجريبية لكل تحليل في الأقسام التالية.

**1-2-7-V-مستوى الرطوبة taux humidité**

يتم تحديده بعد أن تعرضت العينة ذات الكتلة "m<sub>0</sub>" للجفاف في فرن عند 105C<sup>0</sup> والتقليب مدة 12 h. محتوى الرطوبة هو نسبة الكتلة النهائية إلى الكتلة الأولية [116,115].

وتحسب على النحو التالي:

$$H\% = \left( \frac{m_1}{m_0} \right) \times 100$$

**1-2-7-V- taux cendre معدل الرماد**

يتم تحديده بالطريقة الكلاسيكية ، يتم تجفيف كتلة معينة  $m_1$  من المادة في الفرن عند  $105C^0$ . توضع العينة في فرن على حرارة  $750C^0$  لمدة 6h. محتوى الرماد هو النسبة مضروبة في 100 من كتلة العينة بعد الحرق  $m_2$  إلى الكتلة بعد التبخر [116,115].

$$C\% = \left( \frac{m_1}{m_0} \right) \times 100$$

$m_0$ : الكتلة الأولية للمادة

$m_1$ : الكتلة بعد التسخين

**2-2-7-V- محتوى Hollocellulose**

تم تحديد محتوى الهولوسليلوز من مسحوق قشور الفول السوداني باستخدام طريقة Wise ، يتم غمر كتلة معينة  $m_1$  من المادة في 160ml من الماء مع كمية 1.5mg من  $(NaClO)_2$  و 0,5 مل من حمض الأسيتيك الجليدي. يُغلى الخليط ويُستمر في التقليب لمدة ساعة، مع إضافة كميات متساوية من  $(NaClO)_2$  وحمض الخليك الجليدي في كل مرة حتى تصبح بقايا المادة بيضاء تمامًا.

بعد الترشيح والغسل بالماء المقطر تجفف البقايا الناتجة عند  $105C^0$  في فرن لمدة 12h.

تحسب كتلة المنتج المتحصل عليه تحدد بالمتري [116,115].

$$\% \text{ Hollocellulose content} = \left( \frac{m_2 - m_1}{m_1} \right) \times 100$$

حيث:

$m_1$ : الكتلة الأولية للمنتج

$m_2$ : الكتلة النهائية بعد الاستخراج

**3-2-7-V- معدل Cellulose  $\alpha$** 

يتم إدخال كتلة 2g من الهولوسليلوز في ورق نضيف 10ml من درجة حرارة 17,5 ٪ من درجة الحرارة من  $20C^0$ . التقليب برفق لمدة دقيقتين مع قضيب زجاجي.

بعد 5 دقائق على عكس 5ml من 17,5 soda solé ٪. مزجها ثم تركها ترتاح لمدة 30min . بعد ذلك، ضفنا 33ml من الماء المقطر، تركها . بعد 1h، ترشح محتويات الدورق، ثم تغسل البقايا بـ 100ml من

3،8% NaOH ، يشطف بالماء المقطر. يغسل ب 15ml من حمض الخليك بنسبة 10% وتحييد البقايا جيدا بالماء المقطر حتى pH=7.  
تجفف البقايا في الفرن لمدة 24h في 103°C. من أجل أخذ الكتلة النهائية، يتم تبريدها في مجفف [116,115].

$$\% \text{ Cellulose} = \frac{\text{masse du résidu sec(g)}}{\text{masse d' holocellulose (g)}} \times 100$$

#### 4-2-7-V- معدل هيميسليلوز hémicellulose

يستعيد المرشح الناتج عن فصل ألفا السليلوز وهولوسليلوز لاستخراج الهيميسليلوز بمعادلة حمض الأسيتيك. على استخدام الطرد المركزي لاستعادته بإغلاق الإيثانول. يحدد الكتلة بعد التجفيف (Cm203T- [116,115] 99).

#### 5-3-7-V- مستوى lignine

هذا هو التحديد بواسطة طريقة كلاسون لمادة اللجنين غير القابلة للذوبان في محلول مائي من حمض الكبريتيك وفقاً لمعيار 06-T222 om.  
كمية من مادة التين الشوكي في درجة الحرارة المحيطة. بعد ذلك، ضع العينة في ورق ثم أضف كمية من الماء المقطر للحصول على محلول مخفف بنسبة 3%. يوضع الخليط في الغليان ويوضع تحت التكثيف الراجع لمدة 6h. يتم غسل المتبقي النهائي وتجفيفه في الفرن عند 105°C تبريده في مجفف [116,115].

$$\text{محتوى اللجنين} = (\% \text{ من المخلفات الجافة (mg) / كتلة مخزون الاختبار (mg)}) * 100$$

**3-7-V-3- تأثيرات *Peanuts shells* في امتزاز**

دراسة الامتزاز في وضع الدفعة تمت دراسة عوامل مختلفة مثل تأثير الرقم الهيدروجيني، كتلة الممتزات، وقت الاتصال، درجة الحرارة وتركيز الامتزاز.  
-تحضير محلول الميثيلين الأزرق (200mg/l) pH=6.9 .  
-الكربون المنشط pH=5.2 (T500.R1/1. D4h).  
-شحنة سطح الميثيلين الأزرق (إيجابية)

**1-3-7-V- تأثير الكتلة**

تم إجراء دراسة تأثير الكتلة الممتزة عن طريق تغيير كتلة الكربون المنشط من 10 mg إلى 100 في 10ml من محلول MB ( $200\text{mg l}^{-1}$ ) عند الرقم الهيدروجيني الطبيعي للمحلول (pH = 6.9). يتم الاحتفاظ بالمحاليل مع التحريك لمدة 12h ، ثم يتم طردها وتصفيتها. يتم تحديد التركيز المتبقي للمرشح بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية. يتم الحصول على دراسة الكتلة الممتزة باستخدام عرض رسومي للكمية الممتزة (1- mg) كدالة للكتلة الممتزة [116,115].

**2-3-7-V- تأثير الرقم الهيدروجيني**

تمت دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني عن طريق ضبط الرقم الهيدروجيني بين 2 و 12 بإضافة محلول NaOH أو HCl بتركيز ( $0.1\text{ mol l}^{-1}$ ). تمت إضافة كمية من المادة المازة قدرها 100mg إلى حجم (10ml) من محلول MB ( $200\text{mg l}^{-1}$ ، pH = 6.9) عند درجة حرارة  $25\text{C}^0$  محضرة عند قيم pH المختارة.

تُنرك العينات مع التحريك لمدة 12h. تم بعد ذلك طرد العينات وتحديد تركيز MB بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية. يتم الحصول على دراسة pH باستخدام عرض رسومي للكمية الممتزة ( $\text{mg g}^{-1}$ ) كدالة للـ pH [116,115].

**3-3-7-V- تأثير الزمن**

قمنا بدراسة تأثير زمن الاتصال على امتزاز MB. وتم اتباع نفس الخطوات الموضحة سابقاً. تمت إضافة كتلة من الكربون المنشط بمقدار 100mg إلى حجم 10ml من محلول MB ( $200\text{mg l}^{-1}$ ، pH = 6.9) عند درجة حرارة  $25\text{C}^0$ . تم تقليب المحاليل لمدة (15-30-45-60-90-120-180-240-1000 min). بعد الترشيح، تم تحديد التركيزات المتبقية من المرشح بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية. [116,115].

**3-3-7-V- تأثير التركيز**

تحضير التراكيز الأولية من MB ( $1^{-1} \text{mg/l}$ ) 4-8-12-16-20-50-100-150-200-250-400-600-800-1000-1500 و 2000). . تمت إضافة كتلة من الكربون المنشط قدرها 100 mg إلى 10ml من محلول MB ( $1^{-1} \text{mg/l}$ ، pH = 6.9) عند درجة حرارة  $25^{\circ}\text{C}$ . يتم تقليب المحلول لمدة 1h. بعد الترشيح، تم تحديد التركيزات المتبقية من المرشح بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية. [116,115].

**4-3-7-V- تأثير درجة الحرارة**

قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز حيث تراوحت بين  $0^{\circ}\text{C}$  (15-25-35 إلى 45). يتم ملامسة كتلة 100 mg من الكربون النشط مع 10ml من محلول MB بتركيز مختلفة (4-12-20-50-100-200-400-600 إلى 1000  $1^{-1} \text{mg/l}$ ، pH = 6.9). تم رج العينات عند درجات حرارة مختلفة في حمام مائي للتحكم في درجة الحرارة لمدة 1h. بعد الترشيح، تم تحديد التراكيز المتبقية من المرشح بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية. [116,115].

**5-3-7-V- تأثير متساوي الحرارة**

اجريت الاختبارات الامتزاز مع تغيير التركيز الأولي للقرمز النيلي (10، 20.30، 40، 50، 60.70، 80، 100، 150، 200، 300، 500 ملغم / لتر) ودرجة الحرارة (15، 15، 200، 300، 500  $\text{mg/l}$ ). يتم استخدام كتلة ممتزة قدرها 0.01 mg لكل اختبار [116,115].

**6-3-7-V- تأثير الحركية**

في حجم 10ml من محلول MB ( $1^{-1} \text{mg/l}$ )، وضعنا كتلة قدرها 0.01mg من الكربون النشط. ويتم الامتزاز عند درجة حرارة قياسية لفترات مختلفة (20، 40، 60، 90، 120، 800 دقيقة). لكل اختبار يتم تحديد التركيز المتبقي من MB على النحو الوارد أعلاه. يتم الحصول على حركية الامتزاز باستخدام عرض رسومي للكمية الممتزة ( $\text{mg/g}$ ) كدالة للوقت (min) [116,115].

## 8-V- إزالة المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي المختلطة

بعد الحصول على نتائج إيجابية باستخدام MB، أجرينا هذه الدراسة الميدانية على مياه الصرف الصحي المختلطة (الصناعية والمنزلية)، حيث قمنا باختبار كميات مختلفة من الفحم النشط النانوي المحضر (10، 20) mg وإذابتها في حجم ثابت قدره 20ml من المياه الملوثة (مياه الصرف الصحي من محطة ONA بورقلة ) التي سبق تحليلها كما هو موضح في الجدول.

الجدول (4-V): قيم تراكيز المعادن في مياه الصرف قبل وبعد الامتصاص بجهاز AAS لمدة 24 h

Metals	Concentration\  before(+/-)	Concentration after(10mg) (+/-)	Concentration after(20mg) (+/-)
Fe	0,5172	0,0289	0,2052
Co	0,0324	0,0127	0,0087
Li	0,4233	0,2691	0,1557
Cd	0,0478	0,0368	0,0033
Mn	0,0385	0,0295	0,0221
Ni	0,0842	0,0685	0,0527
Pb	0,0997	0,0609	0,0309
Zn	0, 09969	0,0720	0,0173

**الجزء التطبيقي**  
**الفصل السادس**  
**تحليل النتائج ومناقشتها**

## IV-النتائج ومناقشتها

## 1-IV- التحاليل الفيزيائية والكيميائية

## 1-IV- دراسة التركيب الكيميائي وتحليل العناصر ل ACPS

Composition	C	O	H	N	S
Peanuts shells (%)	46.06	44.82	5.76	1.37	1.23

Composition	C	O	H	N	S
AC(PS) (%)	76.63	3.71	1.94	0.42	0.19

تشير التحليلات الكيميائية إلى أن كلتا المادتين تحتويان على مستويات عالية نسبياً من الكربون والأكسجين والهيدروجين، بالإضافة إلى عناصر كيميائية أخرى مثل الكبريت والنيروجين بنسب أقل وبمقارنة المادة الخام مع AC، نرى زيادة في محتوى الكربون لتصل إلى حوالي 76%. ويصاحب هذه الزيادة انخفاض في مستويات N و O. ويرجع ذلك أساساً إلى خروج المركبات المتطايرة أثناء التحلل الحراري. وتوضح هذه النتائج بوضوح أنه يمكن استخدام هذه المواد كمواد خام لإعداد AC

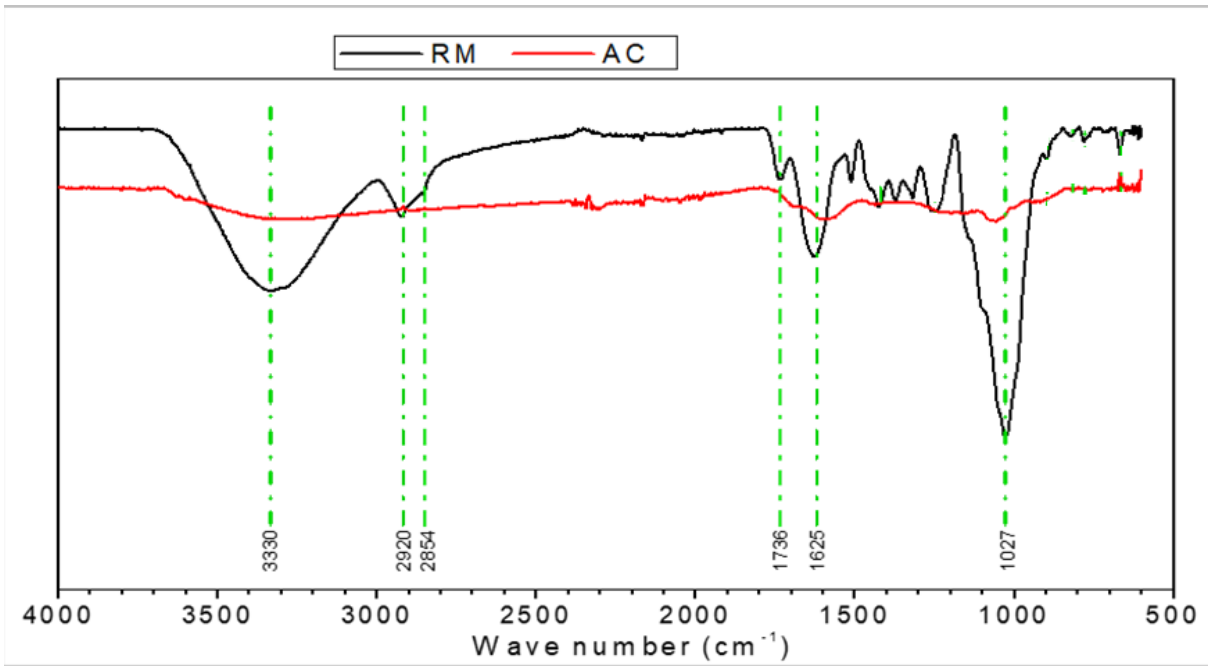
## الجدول يوضح التركيب الكيميائي ل ACPS

Composition	Peanuts shell
Moisture content (%)	6.3
Ash content (%)	7.08
Holocellulose (%)	46.19
Klason lignin (%)	29.78

تم إجراء التركيب الكيميائي لقشور الفول السوداني باستخدام بروتوكولات موحدة قياسية وتم تجميع النتائج التي تم الحصول عليها في الجدول اعلاه وفي ضوء النتائج التي تم الحصول عليها، لها مستوى الرطوبة تقريباً (6.3%). محتوى الرماد في قشور PS (7.08%) (Nitraria retusa). معدل الهولوسيلولوز في الموجود في قشور (46.19%) وبعض النباتات السنوية يحتوي على محتوى أعلى من كلاسون ليجنين (29.78%) (فإن هذه القيمة مماثلة لتلك الخاصة بالنباتات السنوية)

#### IV-1-1-تحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء

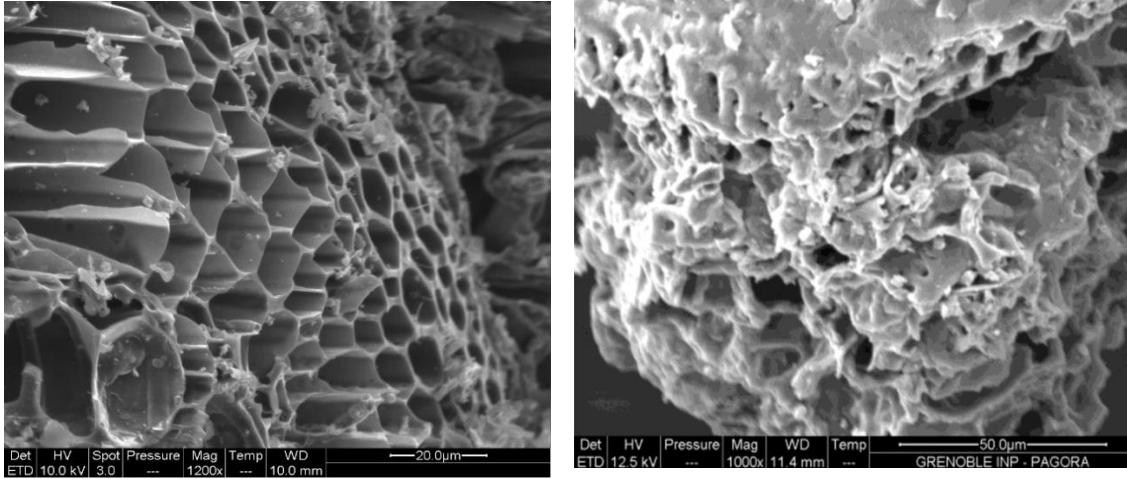
أظهر طيف FT-IR للكربون المنشط الشكل (IV-1) أن المجموعات الحمضية أكبر من المجموعات القاعدية، وهو ما يتفق مع pHZCN 5.2. أكد وجود هذه المجموعات الوظيفية الهيدروكسيلية للكحوليات أو الكربوكسيلية أو الفينولات إلى نطاق عريض يتركز عند  $3330 \text{ cm}^{-1}$ . تتوافق النطاقات عند  $1705 \text{ cm}^{-1}$  و  $1610 \text{ cm}^{-1}$  مع اهتزازات الرابطة  $C = O$  و  $C = C$  على التوالي [115].



الشكل (IV-1) تحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء

## IV-1-2- تحليل المسح بالمجهر الالكتروني

## يوضح الشكلين (3-4) التحليل



الشكل (3-IV) تحليل المجهر الالكتروني AC

الشكل (2-IV) تحليل المجهر الالكتروني PS

تُظهر صور SEM الشكل (3-IV) أن الكربون المنشط الذي تم الحصول عليه له بنية مسامية للغاية مع مسام مفتوحة على شكل حواف حادة وحادة. المسام ذات البنية المختلفة على سطح الكربون المنشط أعطت قنوات لجزيئات الممتزات للمرور عبر تجاويف سطح الكربون. حيث ان التصوير الفوتوغرافي بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للكربون المنشط المحضر.

يبدو أن الشكل السطحي يحتوي على حبيبات ذات مساحة سطحية كبيرة وشكل غير محدد يحتوي على تجاويف ونسيج مسامي رقيق وغير منتظم، مما قد يشير إلى أن مسامية المادة تنتج عن الهجوم للكاشف أثناء التنشيط (3-IV) [119,118].

وفقاً (الشكل 1ب)، يتكون الكربون من جزيئات دقيقة للغاية ذات هياكل مسامية هرمية وصفائح

كربونية غرافيتية

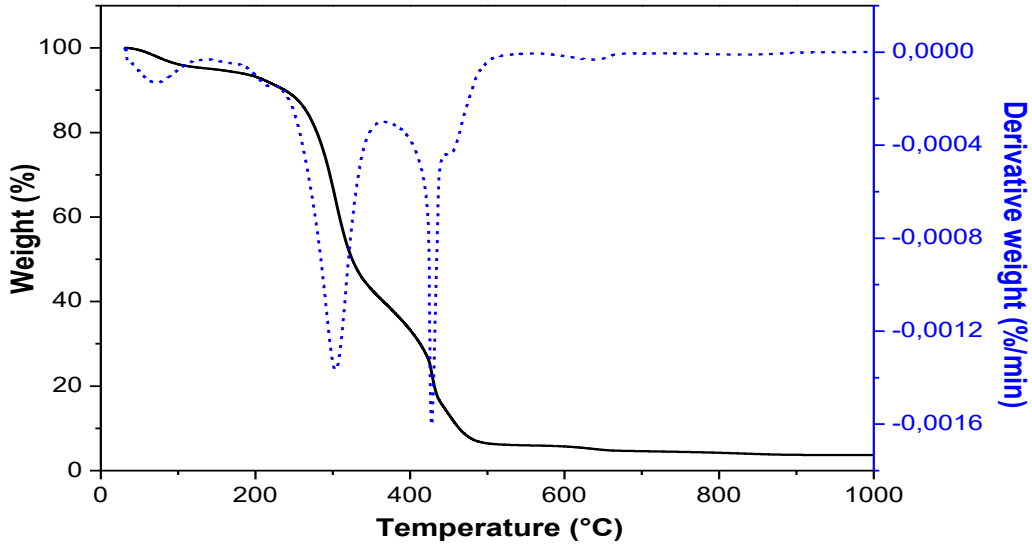
يراقب تحليل SEM أيضاً وجود موصلات لـ AC وخلايا التدرج لـ PS. بعد معالجة القلوية، من الواضح أن المسام الجديدة تتشكل على سطح الفحم. يتم تثبيت كليشيات SEM على الشاشة التي يعرض فيها ACPS بنية تقع في المركز مع ثقوب مفتوحة ثقوب. ينطبق هذا أيضاً على (PS) AC، مع ملاحظة تحسن المسامية [115].

ووفقاً لنتائج المجهر الإلكتروني الماسح الشكل (3-IV)، يتبين ان الكربون يتكون من جزيئات دقيقة للغاية ذات هياكل مسامية هرمية وصفائح كربونية جرافيتية [119].

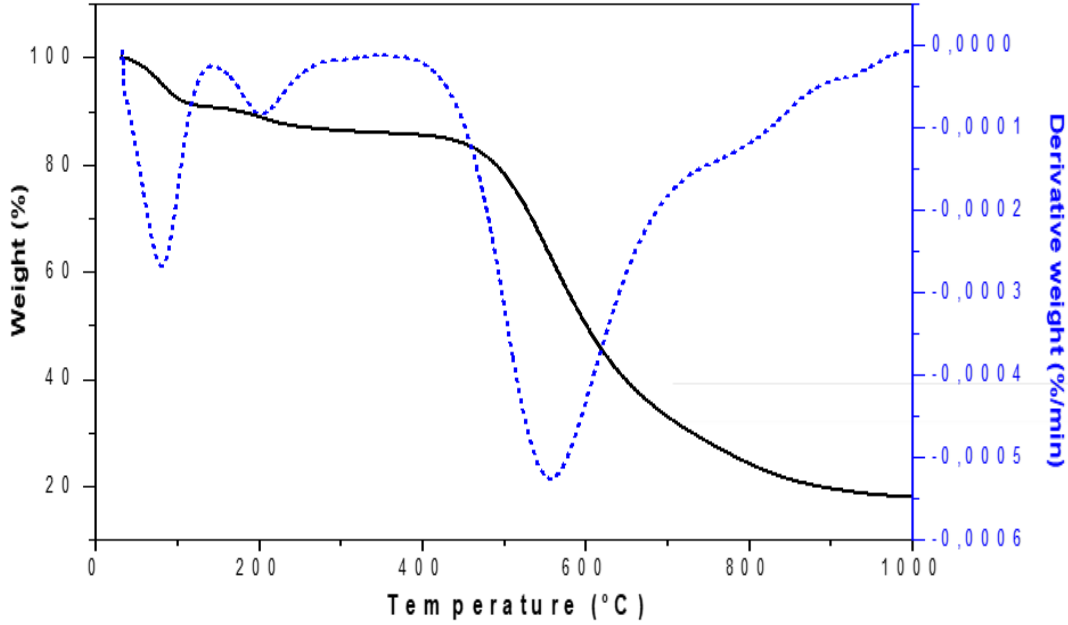
### 3-1-IV- التحليل الحراري الوزني

تم إجراء تحليل قياس الوزن الحراري (TGA) للمادتين تحت تدفق الهواء المضغوط والنتروجين مع تغيير درجة الحرارة.

### 1-3-1-IV- التحليل الحراري الوزني للمادة الاولية (peanut shells)



الشكل (04-IV): التحليل الوزني الحراري لقشور الفول السوداني



الشكل (05-IV): التحليل الوزني الحراري للكربون المنشط

عرض المنحنيات الوزنية الحرارية والمشتقة للتحليل الوزني الحراري لـ AC-S، مما يشير إلى استقراره الحراري حتى حوالي  $460\text{ C}^0$ . يُظهر المنحنى الوزني الحراري مرحلة أولية من التحلل تحدث في نطاق درجة الحرارة من  $30\text{ C}^0$  إلى  $160\text{ C}^0$ ، والتي تحدث بسبب إطلاق الماء الممتص [120]. يمكن أن تُعزى المرحلة الثانية من التحلل، والتي تحدث في نطاق درجة الحرارة من 160 إلى حوالي  $460\text{ C}^0$ ، إلى تحلل المجموعات السطحية التي تم إنتاجها أثناء عملية التنشيط [120، 121].

يتيح التنشيط باستخدام  $\text{H}_3\text{PO}_4$  تحويل المادة الأولية إلى مادة كربونية مستقرة حرارياً [121]. يحدث أعلى مستوى من التحلل في نطاق درجة الحرارة من  $460\text{ C}^0$  إلى  $700\text{ C}^0$ . يحدث تحلل الهيكل الكربوني عند درجات حرارة تزيد عن  $700\text{ C}^0$  درجة مئوية [122].

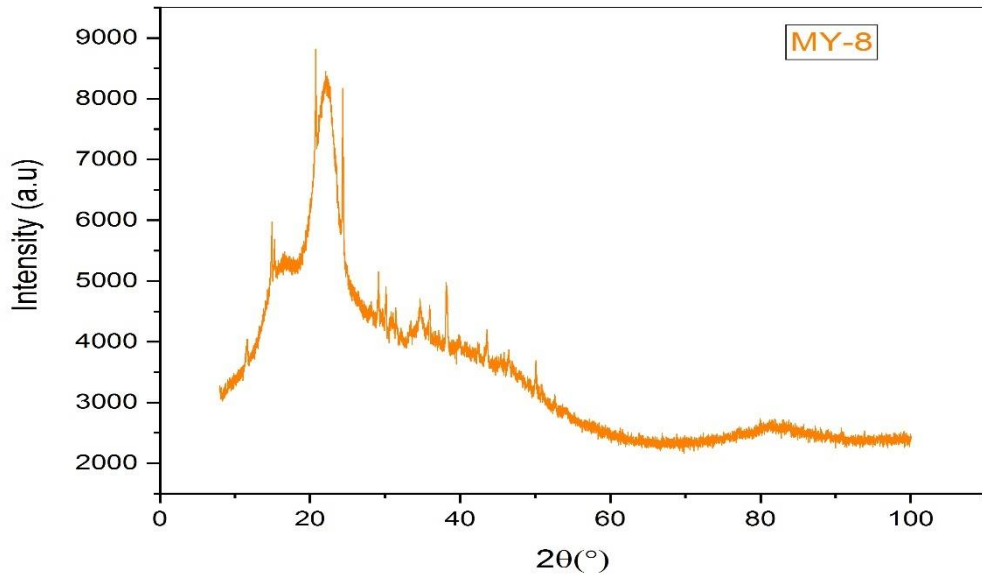
تُظهر الرسوم البيانية الحرارية للمواد الثلاثة مجالات رئيسية لتناقص المواد كدالة لدرجة الحرارة

لوحظ أول فقدان للكتلة عند درجة حرارة  $30 - 120\text{ C}^0$ ، ويتوافق فقدان الكتلة هذا مع جفاف جزيئات الماء الموجودة في المادة على شكل ماء ممتص

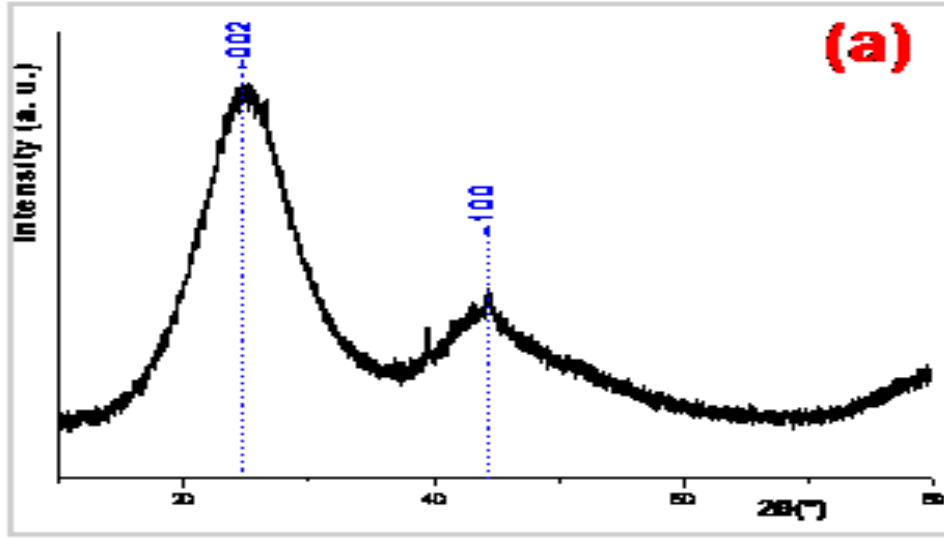
لوحظ فقدان الكتلة الثانية عند درجة حرارة تتراوح بين  $120\text{ C}^0$  إلى  $500\text{ C}^0$ . وهو يتوافق مع انخفاض كبير في الكتلة. تؤدي الزيادة في درجة الحرارة إلى تحلل السليلوز في المادة الليجنوسليلوزية وإطلاق مركبات متطايرة يتحلل السليلوز والهيميسيلولوز عند درجات حرارة عالية ( $450\text{ C}^0$ ).

يتحلل جزء من اللجنين عند درجة حرارة تصل إلى  $500\text{ C}^0$  درجة مئوية. لوحظ فقدان الكتلة الثالثة عند درجة حرارة أعلى من  $500\text{ C}^0$  درجة. وهو يتوافق مع تحلل بقية مادة اللجنين حتى درجة حرارة  $600\text{ C}^0$ . فوق درجة الحرارة هذه، يظهر الرماد ويتم الحصول على كتلة ثابتة عمليا.

#### IV-1-4- تحليل حيود الأشعة السينية



الشكل (a6-IV) الأشعة السينية *peanuts shells*



الشكل (a7-IV) الأشعة السينية للكربون المنشط المحضر من *peanuts shells*

تظهر في الشكل 7 أنماط XRD لمسحوق الكربون المنشط بواسطة  $H_3PO_4$ . وقد أظهرت هذه النتائج أنه تم الحصول على الكربون المنشط في جميع العينات حيث نلاحظ وجود القمم المميزة له عند

$\theta = 25^\circ$  و  $\theta = 45^\circ$  مع  $(0\ 0\ 1)$  و  $(2\ 0\ 0)$  كمؤشرات ميلر على التوالي ، باستثناء عينة My-8 التي تعتبر المادة الأولية بدون تسخين. ومن ناحية أخرى، أظهرت مقارنة العينات الساخنة أن My-3 هو الأفضل من حيث عدم وجود أي ذروة إضافية خاصة حمض الفوسفوريك. تؤكد هذه النتيجة إزالة حمض الفوسفوريك بالكامل من عينة My-3. وعلاوة على ذلك، فإن الطبيعة غير المتبلورة للعينات المحضرة واضحة أيضاً. يمكننا القول أن التسخين عند 500 درجة مئوية هو الشرط الأمثل للحصول على جودة من الكربون المنشط. [119,118].

ظهرت أنماط XRD لـ AC-S الشكل (7-IV) عن ذروتين للحيود عند  $\theta = 23^\circ$  و  $42.5^\circ$  درجة، مما يعزى إلى مستويي (002) و (100) من الجرافيت ذي التبلور الجيد . وبالتالي فإن هذه التبلور ستسمح للكربون بالحصول على مساحة سطحية محددة كبيرة، والتي تبلغ  $1689\ m^2/mg$ . [119,118].

للاغاية وبنية مسامية مختلفة

باستخدام معادلة شيرر (D) يمكن تقدير الحجم البلوري

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta \dots \dots \dots 14 \text{ مكافئ.}$$

0.9 في حالتنا K

تستخدم الأشعة السينية الطول الموجي

(FWHM) العرض الكامل بنصف الحد الأقصى للذروة

يتم استئناف الحجم البلوري لكل عينة ولكلا الاتجاهين (002) و (100) في الجدول 1.

هو الأصغر. ويمكن إثبات هذه النتيجة من خلال بيانات الجدول 1 My-3 - (002) D الحجم البلوري

ماتريس: My-8

درجة حرارة الحرارة My-29: T700 ،R1/1 ،D 4h و My-3: T500 ،R1/1 ،D 4h

**الجدول (a01-IV):** استئناف الحجم البلوري لكل عينة ولكلا الاتجاهين (002) و (100)

Samples	My-8	My-1	My-2	My-3	My-29	My-18	My-25
<b>D(002)/nm</b>	13.74	13.94	10.42	10.34	22.20	11.88	13.89
<b>D(100)/nm</b>	14.72	14.54	14.60	17.51	14.60	16.28	12.49
<b>Dm / (nm)</b>	14.23	14.24	12.51	13.93	18.40	14.88	15.16

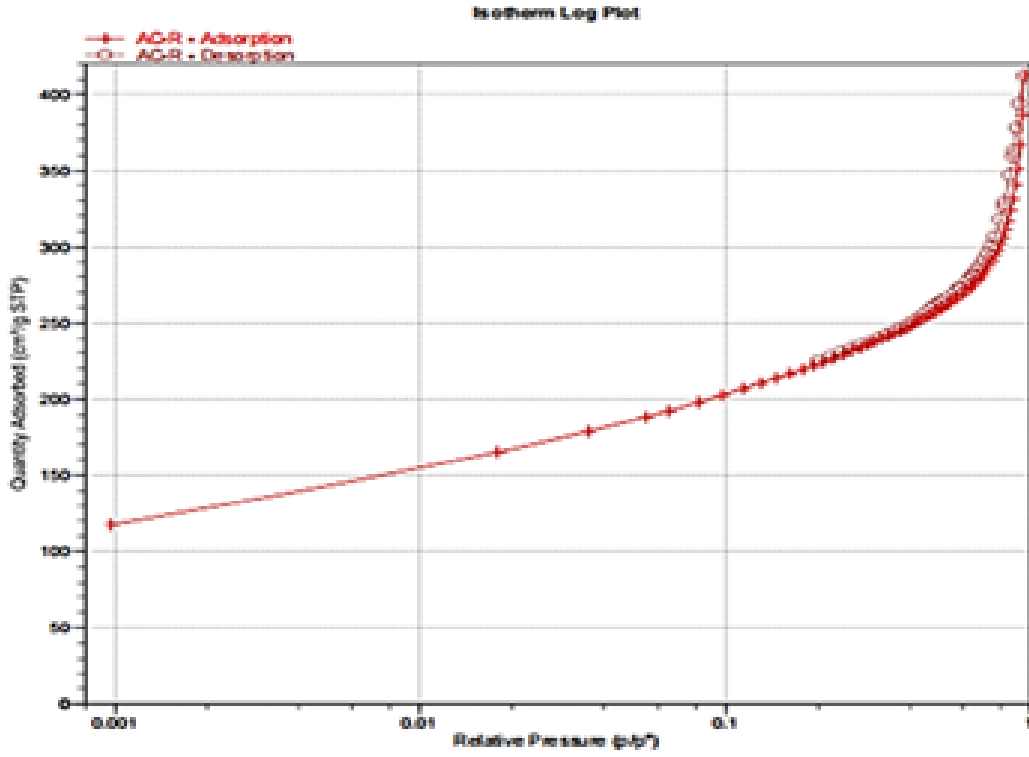
#### IV-5-1-5- السطح المحدد والمسامية بطريقة BET

يعرض الجدول 1 خصائص AC-S. تم تحديد AC-S ليكون متوسط قطر المسام  $37.65 \text{ \AA}$ . وهذا يعني أن AC-S ذو مسامية متوسطة المسام، وهو ما يبدو وكأنه بنية مناسبة لاستخدامها في امتصاص أزرق الميثيلين، وهو جزيء كبير يبلغ عرضه 7.2 أنجستروم وطوله 14.3 أنجستروم [117].

الجدول (02-IV): الخصائص السطحية لـ AC-PS

$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	1689
Average pore diameter ( $\text{\AA}$ )	37.65
Total pore volume ( $cm^3 g^{-1}$ )	0.336
Carboxylic ( $mmol g^{-1}$ )	0.400
Lactonics ( $mmol g^{-1}$ )	0.700
Phenolics ( $mmol g^{-1}$ )	0.050
Total basics ( $mmol g^{-1}$ )	0.566
$pH_{ZCN}$	5.2

وكانت المجموعات الحمضية أكبر من المجموعات الأساسية، وهو ما يتوافق مع الرقم الهيدروجيني 5.2. تجدر الإشارة إلى أن طيف FTIR أكد وجود هذه المجموعات الوظيفية. تؤدي مجموعات الهيدروكسيل من الكحولات أو الكربوكسيل أو الفينولات إلى شريط عريض مركزه 3330 سم-1. تُعزى النطاقات عند 1705 سم-1 و1610 سم-1 إلى اهتزازات الروابط C=O وC=C، على التوالي.



الشكل (05-IV): تحليل BET للكربون المنشط.

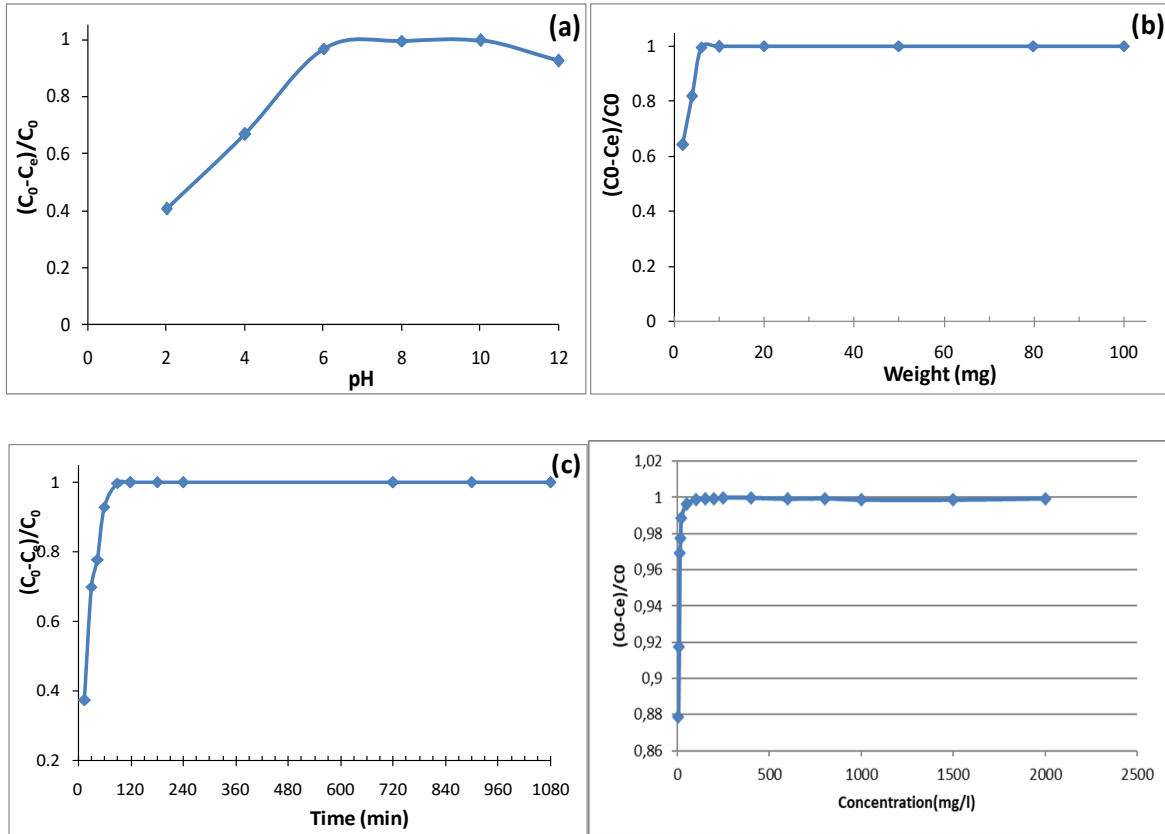
الجدول (03-IV): نتائج التحاليل السطحية لكل العينات

	إجمالي حجم المسام $\text{Cm}^3 \text{g}^{-1}$	متوسط قطر المسام ( $\text{\AA}$ )	سطح محدد $S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$
<b>T300.R1 / 2.D2h</b>	0,020	23,56	500
<b>T300.R1 / 2.D4h</b>	0,148	30,69	1259
<b>T500.R1 / 2.D4h</b>	0,737	46,20	1360
<b>D4h.1 / T500.R1</b>	0,336	34,81	1689
<b>T700.R1 / 1.D4h</b>	0,155	27,04	1575

## IV-2-دراسة امتزاز الكربون المنشط لأزرق الميثيلين

## IV-2-1- تأثير المعلمات على امتزاز MB

تمت دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني الأولي في نطاقات الرقم الهيدروجيني من 2 إلى 12 عند 25 درجة مئوية، مع جرعة ماصة ثابتة (0.1 جم) وتركيز أولي MB ( $100\text{mg/l}^{-1}$ ) (الشكل 2 a).



الشكل 6-IV: تأثيرات المعلمات على امتصاص MB على الرقم الهيدروجيني (a) AC-S؛ (ب) وزن المادة المازة؛ (ج) الوقت.

يزيد الامتزاز بشكل ملحوظ من الرقم الهيدروجيني 2 إلى 6، مع معدل إزالة يقترب من 100% (الشكل 6-IV). يظل هذا الإزالة ثابتاً حتى الرقم الهيدروجيني 10، ولكن بعد الرقم الهيدروجيني 10، يلاحظ انخفاض في الامتزاز. في الواقع، يؤثر الرقم الهيدروجيني على توزيع الشحنات بالميثيلين وعلى سطح الكربون. يبلغ الرقم الهيدروجيني للفحم 5.2، مما يعني أن الشحنة السطحية للفحم تكون موجبة عندما يكون الرقم الهيدروجيني أقل من 5.2. يبلغ  $pK_a$  لـ MB 3.8 ويمكن أن يظهر كأنواع كاتيونية (سائدة عند درجة الحموضة < 6) أو جزيئات غير منفصلة (سائدة عند درجة الحموضة أقل من 3) [123].

أدى التنافر الكهروستاتيكي الناتج عن سطح الكربون المشحون إيجابياً و MB الكاتيوني إلى الحد من قدرة الامتزاز عند قيم الرقم الهيدروجيني أقل من  $pH_{ZCN} = 5.2$ . بالإضافة إلى ذلك، في البيئة الحمضية، يحتوي المحلول على فائض من أيونات  $H^+$ ، التي تتنافس مع MB في مواقع امتصاص الكربون. يبدو أن المحلول الذي يتراوح الرقم الهيدروجيني له بين 6 و 10 هو الوسيلة المناسبة لتحقيق أقصى قدر من امتصاص الميثيل على الكربون المنشط من قشور الفول السوداني.

في نطاق الأس الهيدروجيني هذا، تصبح المادة المازة سالبة، وأكثر أنواع MB شيوعاً هي الموجبة. وهذا يجعل الجذب الكهروستاتيكي أقوى، مما يؤدي إلى قدرة إزالة أعلى. عند الرقم الهيدروجيني  $< 10$ ، يتباطأ الاحتفاظ ب MB بسبب زيادة أيونات  $OH^-$  التي تحيط به، في أعقاب قوى الجذب الكهروستاتيكية. لاحظ أن الكربون يمكن أن يحافظ على أداء الامتصاص العالي لأزرق الميثيلين في نطاق الأس الهيدروجيني من 6 إلى 10، وبما أن الرقم الهيدروجيني لمحلول MB هو 6.9، فسوف نختر هذا الرقم الهيدروجيني للفترة المتبقية من هذه الدراسة.

يوضح (الشكل IV-6b) العلاقة بين كمية AC-S المستخدمة وكفاءة إزالة MB عند  $100mg$ . وتزداد كفاءة الإزالة من 64 إلى 99.9% عندما تزيد كمية الكربون من  $2mg$  إلى  $10$ . وبعيداً عن هذه الكتلة الحرجة، فإن العائد يختلف قليلاً. وبالتالي، تم الاحتفاظ بكتلة  $10mg$  لكل  $10ml$  باعتبارها الكتلة المثالية لبقية العمل.

أدى توفر مواقع الامتصاص الفارغة على سطح AC-S في بداية عملية الامتزاز إلى أعلى إزالة لـ MB، والتي وصلت إلى 97% بعد  $30min$  (الشكل b2). نشاهد ارتفاعاً تدريجياً ومتواصلًا حتى مرور  $120min$ ، ثم يظل ثابتاً تقريباً. سيتم اعتبار وقت الاتصال البالغ  $120min$  هو وقت الاتصال الأمثل للامتزاز.

### 3-IV- دراسة حركية الامتزاز

تم إجراء الدراسة الحركية في أوقات تماس مختلفة، وتمت نمذجة النتائج التجريبية باستخدام نماذج الرتبة الأولى والثانية الزائفة. يشير  $R^2$  إلى أن نموذج الدرجة الثانية الزائفة يعكس بشكل فعال امتصاص MB (الجدول 2). يتم دعم معقولية هذا النموذج من خلال القيم المنخفضة لـ  $\Delta q$  و  $\chi^2$  و RMSE

الجدول (02-IV): الخصائص السطحية لـ AC-PS

	$q_{e-exp}$ (mg/g)	99.9
	$q_{e-cal}$ (mg/g)	102.37
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.0642
<b>Pseudo-first order</b>	$R^2$	0.8542
$\ln(q_{ads} - q_t) = \ln q_{ads} - k_1 t$	$\chi^2$	58.57
	$\Delta q$	0.3765
	RMSE	24.54
	$q_{e-cal}$ (mg/g)	101.01
	$k_2$ (g/mg min)	0.0011
<b>Pseudo-second order</b>	$R^2$	0.9994
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 \times k_2} + \frac{t}{q_e}$	$\chi^2$	55.91
	$\Delta q$	0.3587
	RMSE	23.76

## IV-3-1-متساوي الحرارة الامتزاز

تم دمج أربعة نماذج متساوية الحرارة لـ Temkin و Langmuir و Dubinin-Radushkevich و Freundlich لفحص بيانات الامتصاص المقاسة (الجدول 3).

يتفوق معامل ارتباط معادلة Langmuir على معامل النماذج الأخرى، مما يشير إلى أنه يصف بشكل كافٍ امتصاص MB (الجدول 5-IV).

علاوة على ذلك، تُظهر وظائف الخطأ المقدرة لمعادلة Langmuir قيمة أقل من تلك الخاصة بالنماذج الأخرى (الجدول 5-IV) مما يؤكد أن هذا النموذج يقدم تمثيلاً أكثر دقة للبيانات من التجارب، مما يشير إلى أن امتصاص MB كان في الأساس عملية أحادية الطبقة.

الجدول (05-IV): المعلمات متساوي الحرارة في درجات حرارة مختلفة .

Temperature (°C)		25	35	45
Langmuir	$q_{max}$ (mg/g)	219.7	172.4	138.8
	$K_L$ (L/mg)	72.2222	0.2164	0.1904
	$R_L$	0.00001-0.00069	0.00574-0.18768	0.00652-0.20798
	$R^2$	0.9876	0.9827	0.9827
	$\chi^2$	30.90	13.56	10.94
	$\Delta q$	0.0242	0.0148	0.0122
	RMSE	10.12	10.74	8.32
Freundlich	$1/n_F$	0.1405	0.2624	0.2442
	$K_F$	108.92	44.14	37.04
	$R^2$	0.8123	0.7486	0.7397
	$\chi^2$	102.13	144.17	95.59
	$\Delta q$	0.1508	0.2519	0.1901
	RMSE	29.89	36.22	26.05
	Temkin	$B$ (J/mol)	14.6024	22.2662
$A_T$ (L/g)		16992.4109	11.9327	10.1972
$R^2$		0.9481	0.8410	0.8376
$\chi^2$		34.74	55.04	40.36
$\Delta q$		0.0289	0.1682	0.1152
RMSE		15.10	20.67	16.29
Dubinin-Radushkevich		$q_{max}$ (mg/g)	209.41	150.53
	$\beta$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	0.0079	0.3229	0.4419
	$R^2$	0.9463	0.7742	0.8046
	$\chi^2$	35.34	91.02	50.78
	$\Delta q$	0.0316	0.2396	0.1511
	RMSE	19.81	30.64	20.80

تتراوح أرقام عامل الفصل عديم الأبعاد المحسوبة بين 0 و 1، مما يعكس الامتصاص الملائم. يشير المؤشر (n) في نموذج Freundlich، والذي كان أكبر من 1، إلى أن عملية فيزيائية تحكم الامتصاص. انخفض KF من 108.92 إلى 37.04 مع ارتفاع درجة الحرارة من 25°C إلى 45، مما يعني أن العملية طاردة للحرارة [115].

تقل قدرة الامتصاص لـ MB مع زيادة درجة الحرارة. تنخفض القيمة من 219.7 mgg<sup>-1</sup> إلى 138.8 مع ارتفاع درجة الحرارة إلى 45°C (الجدول 3). ومع ذلك، من الأهمية بمكان الاعتراف بأن استخدام هذه المادة له فوائد كبيرة، ليس فقط فيما يتعلق بتعزيز قيمة النفايات الزراعية، بالإضافة إلى تقليل تركيز MB في مياه الصرف الصحي. علاوة على ذلك، من الضروري الاعتراف بأن كمية الامتصاص تقل مع ارتفاع درجة الحرارة. هذا عامل حاسم يجب مراعاته عند تجديد الكربون لإعادة الاستخدام.

تبلغ قدرة امتصاص الكربون المنشط لبقشرة الفول السوداني 219.7mg/g. وقد وجد أن هذه القيمة مهمة عند مقارنتها بالقيم المذكورة لأنواع أخرى من الفحم في الأدبيات (الجدول 4). ومع ذلك، فإن هذه الكمية

الممتصة أقل من تلك التي وجدت باستخدام الكربون المنشط المشتق من *peanuts shells* (303.03 mg/g) [124].

استخدم  $H_3PO_4$  كعامل تنشيط، مما يساعد في صنع الكربون المنشط ببنية مسامية دقيقة. وهذا يعزز قدرة مادة الكربون على الامتصاص [124]. يعتبر الكربون المنشط المشتق من PS فعالاً للغاية في امتصاص MB، مما يجعله أحد أكثر المواد الماصة فعالية.

**الجدول (06-IV):** تحليل مقارن لقدرات الامتزاز لبروميد الميثيل باستخدام مختلف المواد الكربونية المشتقة.

Carbon precursor	Dose (g/L)	Uptake capacity (mg/g)
<i>Peanut shell</i> [This work]	1	219.7
<i>Spathodea campanulata</i> [125]	2	86.2
Papaya peels [126]	3	46.95
Coffee Arabica [127]	4.8	88.10
<i>Mauritia flexuosa</i> L. [128]	1	274.62
Baobab fruit shell [129]	3	113.63
<i>Dipterocarpus alatus</i> fruit [130]	0.2	269.3
Coconut shell [131]	5	156.25
Coconut Leaves [132]	1	66
Black wattle bark waste [133]	1	98.57
<i>Ficus carica</i> bast [134]	5	47.62
Coconut fibers [135]	0.2	21.3
<i>Peanut shell</i> [124]	2.4	303.03

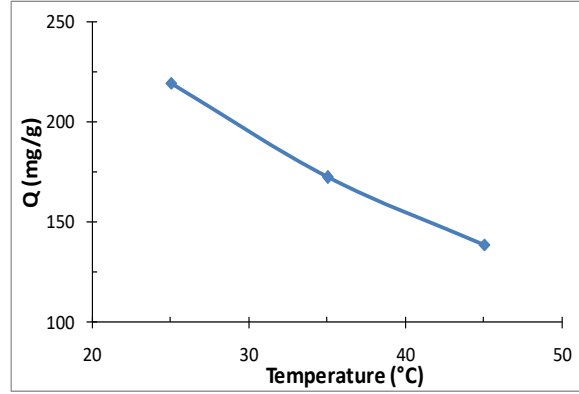
#### IV-3-2- الديناميكا الحرارية الامتزاز

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على كفاءة امتصاص الكربون لبروميد الميثيل (الشكل 3). تم حساب تغير المحتوى الحراري القياسي ( $\Delta H_0$ )، وتغير الإنتروبيا القياسي ( $\Delta S_0$ )، والطاقة الحرة لجيبس القياسية ( $\Delta G_0$ ) باستخدام المعادلات التالية [115].

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (\text{Eq. 12})$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{Eq.13})$$

يمكن تحديد  $\Delta S^0$  و  $\Delta H^0$  من خلال تحليل الرسم البياني لـ  $\ln K_L = f(1/T)$



الشكل (07-IV): تأثير درجة الحرارة على امتصاص MB

انخفضت كمية MB الممتصة من 219.7 mg/g إلى 138.8 مع ارتفاع درجة الحرارة من 25°C إلى 45 (الشكل 3). يشير هذا إلى الامتزاز الطارد للحرارة، كما تؤكد القيمة السلبية لـ  $\Delta H_0$  [136] (الجدول 5). علاوة على ذلك، تزداد قيمة  $\Delta G_0$  مع درجة الحرارة (الجدول 5)، مما يعكس أنه يتم ملاحظة امتصاص أفضل عند درجات الحرارة المنخفضة [123].

يشير الحجم السلبى لـ  $\Delta G$  kJ/mol إلى أن عملية الامتزاز أنها عملية فيزيائية تتميز بتفاعلات ضعيفة بين المجموعات الوظيفية على سطح AC-S وجزيئات MB [116]. حقيقة أن  $\Delta S_0$  سالبة (0.545KJ/mol) تعني أن هناك عشوائية أقل في السطح البيئي بين المادة المازة والمحلول عندما يلتصق MB بسطح الكربون

الجدول (07-IV): المعلمات الديناميكية الحرارية

Temperature (K)	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
298	-39.843		
308	-30.208	-201.021	-0.545
318	-29.121		

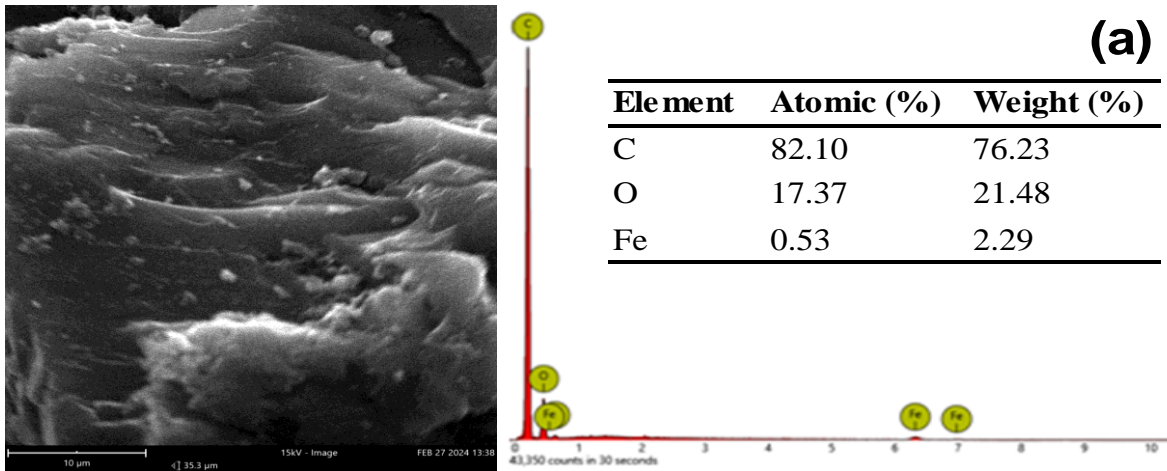
3-3-IV- الكربون المنشط الذي يعمل بـ  $Ca^{2+}$  و  $Fe^{3+}$ 

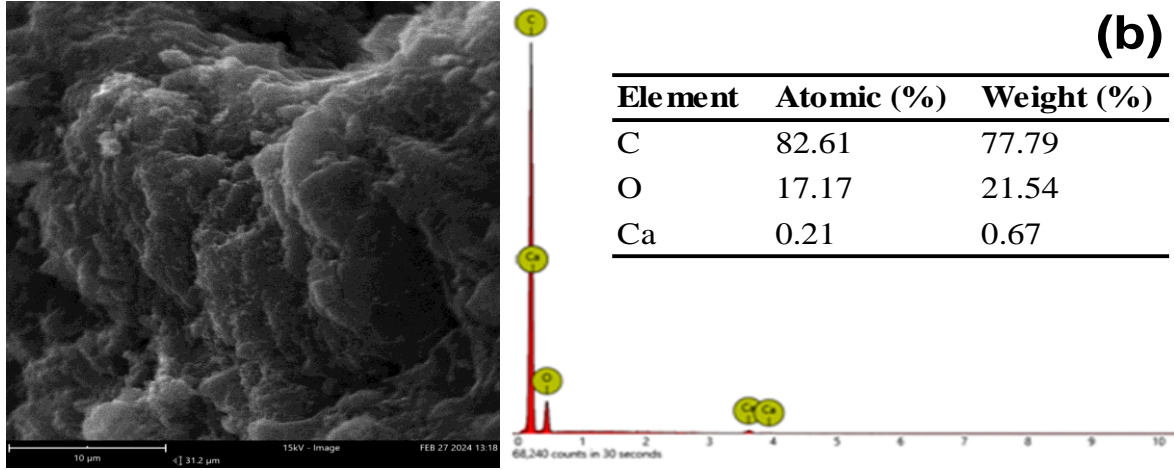
من أجل دراسة تأثير دمج  $Ca^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  في الكربون المنتج على امتزاز بروميد الميثيل، تم تصنيع الكربون المحمل بـ  $Ca^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  وتقييمها ومن ثم استخدامها لاختبار الامتزاز. وأشار تحليل الأيزوثرم لامتصاص وامتزاز النيتروجين إلى انخفاض كبير في  $S_{BET}$  بعد إدخال الحديد، مما أدى إلى انخفاض قدره 948  $m^2/mg$ . على العكس من ذلك، ينمو حجم المسام وحجمها مع الحفاظ على البنية المسامية، مع الحد الأدنى من المسام الكبيرة

الجدول (08-IV): الخصائص السطحية لـ AC-S-Fe و AC-S-Ca.

Carbon	AC-S-Fe	AC-S-Ca
$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	948	1142
Average pore diameter (Å)	51.38	51.29
Total pore volume ( $cm^3 g^{-1}$ )	0.498	0.651

تحتوي كلا المادتين في الغالب على مسام ذات أقطار تتراوح من 2 إلى 5 نانومتر، مع نسبة أصغر من الأحجام الأكبر التي تزيد عن 5 نانومتر، مما يشير إلى وجود هياكل هرمية، تتكون بشكل رئيسي من المسام المتوسطة. أكدت تحقيقات SEM-EDX وجود  $Ca^{2+}$  و  $Fe^{3+}$ ، بنسب مقابلة قدرها 2.29% بالوزن و 0.67% بالوزن (الشكل 4)





الشكل 8-IV: تحليل SEM وEDS لـ AC-S-Fe (a) و AC-S-Ca (b)

أجريت تجارب الامتزاز باستخدام AC-S-Fe و AC-S-Ca كمواد ماصة. تم تحليل البيانات التي تم الحصول عليها باستخدام النموذج الحركي من الدرجة الثانية الزائفة (الجدول 7). المعادلة (eq) تحسب قيم  $h_2$  لـ AC-S-Fe و AC-S-Ca، مما يؤدي إلى قيم أعلى بكثير مقارنة بـ AC-S. تعمل إضافة  $Ca^{2+}$  أو  $Fe^{3+}$  على تحسين بنية مسام المادة المازة، مما يجعلها أكثر ملاءمة لامتصاص MB، وبالتالي توضيح هذه الظاهرة. ونتيجة لذلك، تظهر هذه الممتزات معدلات مرتفعة من الامتزاز. زمن التوازن الموجود هو 70 دقيقة مع AC-S-Fe، بينما هو 50 دقيقة مع AC-S-Ca.

الجدول (09-IV): المعلمات الحركية من الدرجة الثانية الزائفة

$q_{e-exp}$ (mg/g)	99.99		
$q_{e-cal}$ (mg/g)	101.01		
Adsorbent	AC-S	AC-S-Fe	AC-S-Ca
$k_2$ (g/mg min)	0.0011	0.0044	0.0101
$R^2$	0.9994	0.9998	0.9999
$h_2$ (mg/g min)	11.36	74.07	102.04

#### 4-IV- إزالة المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي المختلطة

بناءا على نتائج الجدول لتراكيز المعادن الثقيلة فان الفحم النشط النانوي قد اظهر نتائج جيدة لامتزاز اهم وحسب هذه النتائج كذلك فان معالجة مخلفات لهذا الصنف رغم قلة الكمية من نموذج المعادن الثقيلة النباتي وبطريقة المعتمدة تعتبر ذات نجاعة عالية ما يشجع على توسيع هذه الدراسة وادماجها في الحلول الاقتصادية المبتكرة

## خاتمة

كخلاصة لهذه الدراسة التي انطلقت من المخلفات الزراعية قشور الفول السوداني ومن منطقة جنوب شرق الجزائر حيث تمت معالجتها معالجة كيميائية وفيزيائية مختلفة تمثلت في (الوقت, درجات الحرارة ونسب كتليه) وحضرت منها كربون نشط ان من خلاله الحصول على جسيمات ثانويه وهذا ما أثبتته أجهزة (SEM\_EDX,XRD), من خلال هاته الجسيمات التي تم تحويلها الى كربون نشط عالي الجودة ومن مصدر نباتي مصاحب للبيئة حيث أثبتت ذلك اجهزه FTIR,BET,AAS,TGA اما بالنسبة للتطبيقات فقد أثبتت كميات الكربون النشط المحضرة نجاعتها في نزع لون ازرق المثيلين مخبريا اما الدراسة الميدانية فقدنا قمنا بتجارب على نزع المعادن الثقيلة من المياه الملوثة باستعمال تراكيز مختلفة وكانت النتائج ممتازة كخلاصة لهذه التجارب نستطيع القول اننا تحصلنا على كربون نشط ذو جسيمات ثانويه مصاحبه للبيئة يمكن تجسيدها في الميادين الصناعية كبديل للمركبات ذات تركيبات معقده ومكلفة اقتصاديا.

أظهرت نتائج هذه الدراسة إمكانية الحصول على الكربون الحمضي المنشط كيميائيا ( $H_3PO_4$ ) من قشور الفول السوداني. ويتميز الفحم النهائي بمساحة سطحية محددة تبلغ  $1689 \text{ m}^2\text{mg}^{-1}$  ، ومساحة سطحية حمضية، وبنية مسامية. يعزز حجم جسيمات المادة المازة انتشار جزيئات MB، مما يؤدي إلى قدرة امتصاص عالية، تقدر بـ  $219.7 \text{ mg/g}$  عند 25 درجة مئوية ويتم تقييمها بواسطة نموذج Langmuir في ظل ظروف التشغيل المثالية: درجة الحموضة الطبيعية، وجرعة AC-S قدرها  $1 \text{ g/l}$  ، وقت الاتصال  $120 \text{ min}$ . وتتناقص هذه القدرة مع ارتفاع درجة الحرارة. وصف نموذج الرتبة الثانية الزائفة البيانات الحركية بشكل أفضل، وأشارت البيانات الديناميكية الحرارية إلى أن امتزاز MB على AC-S كان مناسباً. يؤدي تعديل سطح AC-S إلى تسارع كبير في الامتصاص، حيث يصل إلى التوازن بعد  $50 \text{ min}$  دقيقة من التلامس في حالة AC-S-Ca.

يعد هذا النهج واعدًا جدًا لتثمين قشور الفول السوداني، التي تظل كتلة حيوية متاحة وغير مستغلة بشكل كافٍ، وتطبيقها لمعالجة المياه الملوثة، أو حتى التطبيقات الأخرى في مختلف القطاعات الصناعية.

العابد إبراهيم. معالجة مياه الصرف الصحي لمنطقة تقرت بواسطة نباتات محلية. اطروحة [1] جامعة قاصدي مرباح, ورقلة. 1422/40/21 :شهادة دكتوراه, نوقشت يوم <https://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/bitstream/123456789/8684/3/Abed-Brahim.pdf>

[2] Qingping Wu, Xiaodong Xu, Haoyao Yang, Lili Ke. Application of Nanotechnology in Wastewater Treatment, Nanoscience and Nanotechnology, 2017, 19-25.

[3] Oluranti Agboola, Patricia Popoola, Rotimi Sadiku, Samuel Eshorame Sanni, Sunday Ojo Fayomi, and Olawale Samuel Fatoba. Nanotechnology in Wastewater and the Capacity of Nanotechnology for Sustainability. Environmental Nanotechnology, Volume 3, Chapter 01, 1-45, Springer Nature Switzerland AG 2020. 10.1007@978-3-030-26672-1.pdf.

[4] Rajat Sharma, Suman Lata, Rajni Garg. Valorisation of agricultural waste and their role in green synthesis of value-added nanoparticles. Environmental Technology Reviews, 13, 1, 40-59, 2024. <https://doi.org/10.1080/21622515.2023.2283412>.

[05] الدكتور عابد راضي خنفر، التلوث البيئي (الهواء-الماء-الغذاء)، دار اليازوري العلمية للنشر والتوزيع، 2010، ص 69-70.

[6] Ghorani-Azam Adel, Riahi-Zanjani Bamdad, Balali-Mood Mahdi, "effects of air pollution on human health and practical measures for prevention in iran" US national libraryof medicine natoinal institutes of health ,retrieved 26.9.2021,edited.

[7] Devarajan Thangadurai, Jarnain Naik, Jeyabalan Sangeetha, Abdel Rahman Mohammad Said Al-Tawaha, Charles Oluwaseun Adetunji, Saher Islam. Nanomaterials from Agrowastes: Past, Present, and the Future. Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications 471-487, 2021.

[8] Mahmoud Nasrollahzadeh, Mohaddeseh Sajjadi, Siavash Irvani, Rajender S. Varma. Green-synthesized nanocatalysts and nanomaterials for water treatment: Current challenges and future perspectives. Journal of Hazardous Materials 401 (2021) 1234.

[09] احمد السروري، مقدمة في كيمياء التلوث البيئي، دار حامد للنشر و التوزيع، 2014، الطبعة الأولى ص 65-68.

[10] ODUM E.P. (1971) Fundamentals of Ecology, Philadelphia, W.B. Saunders Company, 3rd ed.

[11] La Pollution de l'Eau. La Banque Royale de Cannada, Bulletin Mensuel, 1961, Vol. 42, N° 01, Pp 1-4.

[12] موسوعة ويكيبيديا، نسبة توفر المياه النقية في قارة افريقيا، تم الاطلاع على المقال : 2023/10/ 22

[13] ر. كولاس، تلوث الماء، ترجمة :محمد يعقوب، منشورات عويدات، بيروت، 1981.

[14] محمد عبد القادر الفقي، البيئة مشاكلها وقضاياها وحمايتها من التلوث، الهيئة المصرية العامة للكتاب، القاهرة، 2006.

[15] عمر موسى رمضان، خالد احمد عبدالله الغنام و احمد عبدالكريم ذنون، " (1991) الكيمياء والتلوث الصناعي"، مطبعة دار الحكمة للطباعة والنشر، الموصل.

[16] ناظم شعلان جبار، تحليل البيانات المحاسبية عن الأداء البيئي وأثره في حماية البيئة ووقايتها من التلوث، مجلة القادسية للعلوم الإدارية والاقتصادية، كلية الإدارة والاقتصاد، جامعة القادسية، المجلد 13، العدد 4، 2011، ص 35

[17] Ricardo Beiras, Marine Pollution Chapter 1 - Basic Concepts. Sources, Fate and Effects of Pollutants in Coastal Ecosystems 2018, Pages 3-20. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813736-9.00001-5>.

[18] A. Pala, E. Tokat and H. Erkaya, (2003), "Removal of some reaction dyes from textile processing wastewater using powdered activated carbon", Processing of the First International Conference on Environmental Research and Assessment, Bucharest, Romania, pp. 114–122.

[19] T.A. Al-Banis, D.G. Hela, T.M. Sakellarides and T.G. Danis, (2000), "Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques", Global Nest., The Int. J., 2, 3, 237–241.

[20] A. Pala, E. Tokat and H. Erkaya, (2003), "Removal of some reaction dyes from textile processing wastewater using powdered activated carbon", Processing of the First International Conference on Environmental Research and Assessment, Bucharest, Romania, pp. 114–122.

[21] khaddami, A et al, (2013) " techniques for analysis of plant phenolic compounds "molecules 18(2) : 2328 – 75.

[22] م.ك. عبد العزيز، الصحة والبيئة - التلوث البيئي والخطر الداهم على صحتنا، الهيئة المصرية العامة للكتاب، القاهرة، 1999

[23] م. السيد أرناؤوط، الإنسان وتلوث البيئة، الهيئة المصرية العامة للكتاب، القاهرة، 1999.

[24] أ.م. إسلام، التلوث مشكلة العصر، سلسلة عالم المعرفة (152)، الكويت، أغسطس 1990.

[25] BACHI Oum Elkheir, Etude comparative de plusieurs procédés d'épuration des eaux usées sous un climat aride (cas de la région de Touggourt et de Ouargla), Thèse de Doctorat Sciences, soutenue le 14/06/2023, Université KASDI Merbah Ouargla

[26] Joséphine Al-Alam, Polluants organiques : analyse, application au «biomonitoring» environnemental et introduction des biopesticides (algues marines) comme alternative, Thèse de Doctorat, Soutenue le : 05 Juillet 2017, Université de Strasbourg, France.

[27] BOUMALEK Walid, Etudes des possibilités de valorisation agricole des sous-produits d'épuration et l'amélioration de la gestion des processus épuratoires d'une station d'épuration. Thèse de Doctorat (LMD), Soutenue le : 29 Novembre 2020. Ecole Nationale Polytechnique, El Harrach, Alger.

[28] Subhash Babu , Sanjay Singh Rathore , Raghavendra Singh , Sanjeev Kumar , Vinod K Singh , S K Yadav , Vivek Yadav , Rishi Raj, Deviden Yadav, Kapila Shekhawat, Owais Ali Wani. "Exploring agricultural waste biomass for energy, food and feed production and pollution mitigation: A review." Bioresource Technology (2022): 360:127566. doi: 10.1016/j.biortech.2022.127566

- [29] طارق غنيمي، مداخلة بعنوان "مفهوم النفايات من منظور بيئي اقتصادي " الملتقى الوطني الافتراضي: حول الإطار القانوني لتسيير النفايات وتداعياته على التنمية المستدامة، جامعة امحمد بوقرة بومرداس المنعقد يوم 15 جوان 2021، كنوز الحكمة للنشر والتوزيع ص12-28
- [30] ماهر خليل عيد المزرعاوي "وضع سياسة إدارة النفايات الزراعية ومعالجتها وتطبيق السياسات"، المجلة العربية للنشر العلمي، (AJSP) الاصدار 05-العدد49، 2 نوفمبر 2022، ص648-658
- [31] رحاب عبد الفتاح نصير "رؤية مستقبلية لإعادة تدوير المخلفات الزراعية ومدى تأثير تطبيقاتها على تصميم الأثاث والفراغ الداخلى"، مجلة العمارة والفنون، العدد 12، الجزء الأول، ص215-231  
DOI: 10.12816/0047871
- [32] احمد ملحة، "تدوير المخلفات الزراعية استدامة الموارد وأثرها البيئي الإيجابي"، مجلة إدارة النفايات لإفريقيا والمنطقة المغاربية والشرق الأوسط، العدد 02، افريل- جوان 2021، ص12-15
- [33] Bharagava, Ram Naresh,. Emerging Eco-Friendly Green Technologies for Wastewater Treatment. Environmental Sciences Pollution and Remediation Microorganisms for Sustainability Free Preview. Springer Edition, 2020, p336.
- [34] Isaac Oluseun Adejumo, Olufemi Adebukola Adebisi. Agricultural solid wastes: Causes, effects, and effective management. Strategies of Sustainable Solid Waste Management Intech Open, DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.93601>, 8 (2020). p1-19
- [35] Awogbemi Omojola, DaramyVandi Von Kallon. "Valorization of agricultural wastes for biofuel applications." Heliyon (2022): 18;8(10):e11117. doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e11117.
- [36] Bhupendra Koul, Yakoob Mohammad, Maulin P. Shah. "Agricultural waste management strategies for environmental sustainability." Environmental Research 206 (2022): 112285. doi: 10.1016/j.envres.2021.112285
- [37] علي عمران الزرقعة، "تقييم الوضع الراهن للمخلفات الزراعية من وجهة نظر المزارعين بمنطقة النوفلية-ليبيا"، مجلة كلية التربية-جامعة سرت، المجلد 02، العدد 03 جانفي 2023
- [38] شليحي الطاهر مزلف سعاد "أهمية تدوير النفايات العضوية كسماد فلاحي في حماية البيئة"، مجلة الاقتصاد والبيئة، المجلد 02- العدد:01(2018)، ص118-142
- [39] المنظمة العربية للتنمية الزراعية، دراسة تدوير المخلفات الزراعية للاستعمالات الصناعية ومنزلية في دول العربية، جمهورية السودان -خرطوم 2006-ص28-35
- [40] فهد ناصر الكعبيك، محمد أبو الحمد رشوان، "هندسة معالجة المخلفات الزراعية"، جامعة الملك سعود كلية علوم الأغذية والزراعة قسم الهندسة الزراعية، 2018، ص31-37
- [41] Faezeh Shir Khan, Mahdiah Mostafidi, Maryam Tamaskani Zahedi, Sergij Vambol. "Green technologies and environmental management: A new understanding and approach to the use of agricultural waste." Letters in Applied NanoBioScience 11(1):3065-3075, (2022): p3065-3075. DOI: 10.33263/LIANBS111.30653075
- [42] Mrinalini Prasad, Rajiv Ranjan, Akbar Ali, Deepika Goyal, Arti Yadav, Teg Bahadur Singh, Preksha Shrivastav, Prem Kumar Dantu. "Efficient transformation of agricultural waste in India." Contaminants in agriculture: sources, impacts and management. (2020): 271-287.
- [43] Teresa. J. Bandosz. Activated carbon surfaces in environmental remediation. Elsevier, 2006, 1st Edition, Volume 7 - January 11, 2006

- [44] Çeçen, Ferhan, and Özgür Aktas. Activated carbon for water and wastewater treatment: integration of adsorption and biological treatment. John Wiley & Sons, 2011,p.(13,16)
- [45] Bansal, Roop Chand, and MeenakshiGoyal. Activated carbon adsorption. CRC press, 2005,p (1,3,4).
- [46] Strand, Gert. "Activated carbon for purification of alcohol." Malmoe, Sweden (2001), p (4).
- [47] Muttill, Nitin, et al. "Production, Types, and Applications of Activated Carbon Derived from Waste Tyres: An Overview." Applied Sciences 13.1 (2023): 257.
- [48]Gao, Yuan, et al. "Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review." Science of the Total Environment 746 (2020): 141094.
- [49] Heidarinejad, Zoha, et al. "Methods for preparation and activation of activated carbon: a review." Environmental Chemistry Letters 18 (2020): 393-415.
- [50] Manoilova Liliya, Kamelia Ruskova,. "Activated carbon obtaining from various raw material/via chemical activation for the purpose of environmental purification–overview." Mechanization in agriculture & Conserving of the resources. Vol. 65 (2019), Issue 6, pp. 204-206
- [51]Gayathiri, Muniandy, et al. "Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism." Chemosphere (2022): 133764.
- [52] Tanabe, Yasuhiro, et al. "Effect of the size and the amount of surface functional groups of inclusions on microstructure development in furan resin-derived carbon." Carbon 2.39 (2001): 294-297.
- [53] McDougall, G. J. "The physical nature and manufacture of activated carbon." Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy 91.4 (1991): 109-120.
- [54] Rhoda Habor Gumus, Ideyonbe Okpeku. Production of Activated Carbon and Characterization from Snail Shell Waste (Helix pomatia). Advances in Chemical Engineering and Science, Vol.5 No.1, January 15, 2015.
- [55] سيماء إبراهيم خليل الطائي, (2017), "تحضير أنواع جديدة من الكربون المنشط واختبار كفاءتها من خلال امتزاز بعض الأصباغ عليها، دراسة ثيرموداينميكية وحركية"، اطروحة دكتوراه، جامعة الموصل.
- [56] Gottipati, Ramakrishna. Preparation and characterization of microporous activated carbon from biomass and its application in the removal of chromium (VI) from aqueous phase. PhD Thesis, National Institute of Technology Rourkela, Odisha, India, January 2021.
- [57] ياسين ل.ق.، (1991)، "إنتاج الكربون المنشط من مصادر نباتية"، رسالة ماجستير، جامعة الموصل، العراق.
- [58] داؤد أ. ح.، (1990)، "تحويل المخلفات المطاطية إلى كربون منشط بمفاعلتها مع عنصر الكبريت وإجراء بعض الدراسات على الكربون المحضر"، رسالة ماجستير، جامعة الموصل، العراق.

- [59] Martin, R. J., and W. J. Ng. "The repeated exhaustion and chemical regeneration of activated carbon." *Water Research* 21.8 (1987): 961-965.
- [60] Narbaitz, R. M., and A. Karimi-Jashni. "Electrochemical regeneration of granular activated carbons loaded with phenol and natural organic matter." *Environmental technology* 30.1 (2009): 27-36.
- [61] Lim, Jae-Lim, and Mitsumasa Okada. "Regeneration of granular activated carbon using ultrasound." *Ultrasonics Sonochemistry* 12.4 (2005): 277-282.
- [62] Shende, R. V., and V. V. Mahajani. "Wet oxidative regeneration of activated carbon loaded with reactive dye." *Waste Management* 22.1 (2002): 73-83.
- [63] Bubanale, Sadashiv, and M. Shivashankar. "History, method of production, structure and applications of activated carbon." *Int. J. Eng. Res* 6.06 (2017): 495-498.
- [64] Waleed Jadaa, Hamad Mohammed. Heavy Metals – Definition, Natural and Anthropogenic Sources of Releasing into Ecosystems, Toxicity, and Removal Methods – An Overview Study. *Journal of Ecological Engineering* 2023, 24(6), 249–271 <https://doi.org/10.12911/22998993/162955>.
- [65] Karvelas M., Katsoyiannis A., Samara C. Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process. *Chemosphere*. Volume 53, Issue 10, 2003, Pages 1201-1210
- [66] Teizer, J., Venugopal, M., Teizer, W., & Felkl, J. (2012). Nanotechnology and its impact on construction: bridging the gap between researchers and industry professionals. *Journal of Construction Engineering and management*, 138(5), 594-604.
- [67] Sylvia, L. (2008). Nano materials in architecture, interior architecture and design. BirkhauserVerlag AG.
- [68] Berra, D. (2020). Synthèse verte et caractérisation de nanoparticules métalliques par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera L et leur activités biologiques. Thèse de doctorat. Université El Oued.
- [69] ع. حسب الله. (2017). تطبيقات تقنية النانو (تأثير تطبيقات تقنية النانو على المواد المستخدمة في الواجبات الخارجية لمباني). رسالة للحصول على درجة الماجستير. كلية الهندسة – جامعة القاهرة.
- [70] Ahmeda, M. H. S., Ahmida, N. H. S., & Ahmeida, A. A. (2017). Introduction to nanotechnology: definition, terms, occurrence and applications in environment. *Libyan International Medical University Journal*, 2(1), 12.
- [71] Sharma, P. A. W. A. N., & Bhargava, M. A. N. I. S. H. (2013). Applications and characteristics of nanomaterials in industrial environment. *Res Dev (IJCSEIERD)*, 3(4), 63-72.
- [72] Singh, R., & Singh, R. K. (2017). A review on nanomaterials of carbon. *J. Appl. Phys*, 9, 42-57.
- [73] Goutayer, M. (2008). Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques diagnostiques ; étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence in vivo. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie, France.
- [74] Ealia, S. A. M., & Saravanakumar, M. P. (2017, November). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application.

In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 263, No. 3, p. 032019). IOP Publishing.

[75] Singh, A. K. (2015). Engineered nanoparticles: structure, properties and mechanisms of toxicity. Academic Press.

[76] Salavati-Niasari, M., Davar, F., & Mir, N. (2008). Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition. *Polyhedron*, 27(17), 3514-3518.

[77] Tai, C. Y., Tai, C. T., Chang, M. H., & Liu, H. S. (2007). Synthesis of magnesium hydroxide and oxide nanoparticles using a spinning disk reactor. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(17), 5536-5541.

[78] Lôbo, G. C., Paiva, K. L., Silva, A. L. G., Simões, M. M., Radicchi, M. A., & Bão, S. N. (2021). Nanocarriers Used in Drug Delivery to Enhance Immune System in Cancer Therapy. *Pharmaceutics*, 13(8), 1167.

[79] Bhaviripudi, S., Mile, E., Steiner, S. A., Zare, A. T., Dresselhaus, M. S., Belcher, A. M., & Kong, J. (2007). CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes from gold nanoparticle catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 129(6), 1516-1517.

[80] Sano, N., Wang, H., Alexandrou, I., Chhowalla, M., Teo, K. B. K., Amaratunga, G. A. J., & Iimura, K. (2002). Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water. *Journal of Applied Physics*, 92(5), 2783-2788.

[81] Shams, S. S., Zhang, R., & Zhu, J. (2015). Graphene synthesis: a Review. *Mater. Sci. Pol*, 33(3), 566-578.

[82] Aitken, R. J., Creely, K. S., & Tran, C. L. (2004). Nanoparticles: an occupational hygiene review (pp. 41-44). London: HSE books.

[83] Habiba, K., Makarov, V. I., Weiner, B. R., & Morell, G. (2014). Fabrication of nanomaterials by pulsed laser synthesis. *Manufacturing nanostructures*, 10, 263-292.

[84] Yadav, T. P., Yadav, R. M., & Singh, D. P. (2012). Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2(3), 22-48.

[85] Faraji, G., Kim, H. S., & Kashi, H. T. (2018). Severe plastic deformation: methods, processing and properties. Elsevier.

[86] Pimpin, A., & Srituravanich, W. (2012). Review on micro-and nanolithography techniques and their applications. *Engineering Journal*, 16(1), 37-56.

[87] Amendola, V., & Meneghetti, M. (2009). Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Physical chemistry chemical physics*, 11(20), 3805-3821.

[88] Zhou, R., Huang, T. T., & Lin, S. D. (2016, November). Synthesis of nanoparticles by pulsed laser ablation in air: A versatile means for flexible synthesis and separation. In *Advanced Laser Processing and Manufacturing* (Vol. 10018, p. 100180C). International Society for Optics and Photonics.

- [89] Shah, P., & Gavrin, A. (2006). Synthesis of nanoparticles using high-pressure sputtering for magnetic domain imaging. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 301(1), 118-123.
- [90] Benetti, G., Cavaliere, E., Banfi, F., & Gavioli, L. (2020). Antimicrobial nanostructured coatings: A gas phase deposition and magnetron sputtering perspective. *Materials*, 13(3), 784.
- [91] Umut, E. (2013). Surface modification of nanoparticles used in biomedical applications. *Modern Surface Engineering Treatments*, 20, 185-208.
- [92] Arole, V. M., & Munde, S. V. (2014). Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches-an overview. *J. Mater. Sci*, 1, 89-93.
- [93] Ramesh, S. (2013). Sol-Gel Synthesis and Characterization of Ag.
- [94] Parashar, M., Shukla, V. K., & Singh, R. (2020). Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(5), 3729-3749.
- [95] Tai, C. Y., Tai, C. T., Chang, M. H., & Liu, H. S. (2007). Synthesis of magnesium hydroxide and oxide nanoparticles using a spinning disk reactor. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(17), 5536-5541.
- [96] Pask, S. D., Nuyken, O., & Cai, Z. (2012). The spinning disk reactor: an example of a process intensification technology for polymers and particles. *Polymer Chemistry*, 3(10), 2698-2707.
- [97] Amin, S. K., Abdallah, H. A. M., Roushdy, M. H., & El-Sherbiny, S. A. (2016). An overview of production and development of ceramic membranes. *Int. J. Appl. Eng. Res*, 11(12), 7708-7721.
- [98] Kammler, H. K., Mädler, L., & Pratsinis, S. E. (2001). Flame synthesis of nanoparticles. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 24(6), 583-596.
- [99] Nunes, D., Pimentel, A., Santos, L., Barquinha, P., Pereira, L., Fortunato, E., & Martins, R. (2019). Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures. *Metal Oxide Nanostructures*, 21-57.
- [100] Hasan, S. (2015). A review on nanoparticles: their synthesis and types. *Res. J. Recent Sci*, 2277, 2502.
- [101] Guo, D., Xie, G., & Luo, J. (2013). Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications. *Journal of physics D: applied physics*, 47(1), 013001.
- [102] Qi, M., Zhang, K., Li, S., Wu, J., Pham-Huy, C., Diao, X., ... & He, H. (2016). Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: synthesis by a solvothermal process and functionalization for a magnetic targeted curcumin delivery system. *New Journal of Chemistry*, 40(5), 4480-4491.
- [103] Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian journal of chemistry*, 12(7), 908-931.
- [104] Hassellöv, M., & Kaegi, R. (2009). Analysis and characterization of manufactured nanoparticles in aquatic environments. *Environmental and human health impacts of nanotechnology*, 1.

- [105] Marsalek, R. (2014). Particle size and zeta potential of ZnO. *APCBEE procedia*, 9, 13-17.
- [106] Hodoroaba, V. D., Rades, S., & Unger, W. E. (2014). Inspection of morphology and elemental imaging of single nanoparticles by high-resolution SEM/EDX in transmission mode. *Surface and interface analysis*, 46(10-11), 945-948.
- [107] Sharma, V., & Rao, L. J. M. (2014). An overview on chemical composition, bioactivity and processing of leaves of *Cinnamomum tamala*. *Critical reviews in food science and nutrition*, 54(4), 433-448.
- [108] Yano, F., Hiraoka, A., Itoga, T., Kojima, H., Kanehori, K., & Mitsui, Y. (1996). Influence of ion-implantation on native oxidation of Si in a clean-room atmosphere. *Applied surface science*, 100, 138-142.
- [109] <https://www.axl.cefan.ulaval.ca/afrique/algeriecarte.htm/Consultted> on 23/10/2023.
- [110] Shamim Akhtar, Nauman Khalid, Iftikhar Ahmed, Hafiz Ansar, Rasul Suleria. Physicochemical Characteristics, Functional Properties, and Nutritional Benefits of Peanut Oil: A Review. *Critical Reviews In Food Science and Nutrition*. 2014; 5, 4(12):1562-75, DOI: 10.1080/10408398.2011.644353.
- [111] M.A. Nahil, P.T. Williams, Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks, *Biomass Bioenergy*, 37 (2012) 142–149.
- [112] J. Guo, A.C. Lua, Textural and chemical properties of adsorbent prepared from palm shell by phosphoric acid activation, *Mater. Chem. Phys.*, 80 (2003) 114–119.
- [113] B. Hong, G. Xue, L. Weng, X. Guo, Pretreatment of moso bamboo with dilute phosphoric acid, *BioResources*, 7 (2012) 4902–4913.
- [114] Wallace AR, Su C, Choi YK, Kan E, Sun W, *Aff.M.ASCE* (2020) Removal of Fluoride from Water Using a Calcium-Modified Dairy Manure–Derived Biochar. *J Environ Eng* 146: 04020128. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001812](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001812)
- [115] Khadhri N, Saad MK, ben Mosbah M, Moussaoui Y (2019) Batch and continuous column adsorption of indigo carmine onto activated carbon derived from date palm petiole. *J Environ Chem Eng* 7:102775. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.020>
- [116] Elhleli H, Mannai F, ben Mosbah M, Khiari R, Moussaoui Y (2020) Biocarbon Derived from *Opuntia ficus indica* for p-Nitrophenol Retention. *Processes* 8:1242. <https://doi.org/10.3390/pr8101242>
- [117] Li H, Budarin VL, Clark JH, North M, Wu X (2022) Rapid and efficient adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by hierarchically porous, activated starbons®: Mechanism and porosity dependence. *J Hazard Mater* 436:129174. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129174>

[118] Mimouni, M., et al. (2020). "Structural and Magneto-Electrical Properties of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  High  $T_c$  Superconductor Prepared by Pechini Method." **33**: 3321-3331.

[119] Zhao C, Wang X, Zhang S, Sun N, Zhou H, Wang G, Zhang Y, Zhang H, Zhao H (2020) Porous carbon nanosheets functionalized with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for capacitive removal of heavy metal ions from water. *Environ Sci Water Res Technol* 6:331–340. <https://doi.org/10.1039/C9EW00472F>

[120] Lütke SF, Igansi AV, Pegoraro L, Dotto GL, Pinto LAA, Cadaval Jr TRS (2019) Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption. *J Environ Chem Eng* 7:103396. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103396>

[121] Ziezio M, Charnas B, Jedynak K, Hawryluk M, Kucio K (2020) Preparation and characterization of activated carbons obtained from the waste materials impregnated with phosphoric acid(V). *Appl Nanosci* 10:4703–4716. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01419-6>

[122] de Oliveira GF, de Andrade RC, Trindade MAG, Andrade HMC, de Carvalho CT, (2017) Thermogravimetric and spectroscopy study (TG-DTA/FT-IR) of activated carbon from the renewable biomass source babassu, *Quim Nova* 40:284–292. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160191>

[123] Bahrami M, Amiri MJ, Rajabi S, Mahmoudi M (2024) The removal of methylene blue from aqueous solutions by polyethylene microplastics: Modeling batch adsorption using random forest regression. *Alexandria Eng J* 95:101–113. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2024.03.100>

[124] Hashem HM, El-Maghrabey M, El-Shaheny R (2024) Inclusive study of peanut shells derived activated carbon as an adsorbent for removal of lead and methylene blue from water. *Scientific Reports* 14:13515. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-63585-9>

[125] Dimbo D, Abewaa M, Adino E, Mengistu A, Takele T, Oro A, Rangaraju M (2024) Methylene blue adsorption from aqueous solution using activated carbon of *spathodea campanulata*. *Results Eng* 21:101910. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.101910>

[126] Waghmare C, Ghodmare S, Ansari K, Dehghani MH, Khan MA, Hasan MA, Islam S, Khan NA, Zahmatkesh S (2023) Experimental investigation of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  activated papaya peels for methylene blue dye removal from aqueous solution: Evaluation on optimization, kinetics, isotherm, thermodynamics, and

reusability studies. *J Environ Manage* 345:118815.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118815>

[127] Deivasigamani P, Kumar PS, Sundaraman S, Soosai MR, Renita AA, Karthikeyan M, Bektenov N, Baigenzhenov O, Venkatesan D, Kumar A (2023) Deep insights into kinetics, optimization and thermodynamic estimates of methylene blue adsorption from aqueous solution onto coffee husk (Coffee arabica) activated carbon. *Environ Res* 236:116735.

<https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116735>

[128] Pezoti Jr O, Cazetta AL, Souza IP, Bedin KC, Martins AC, Silva TL, Almeida VC (2014) Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl<sub>2</sub>-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). *J Ind Eng Chem* 20:4401–4407. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.007>

[129] Nedjai R, Alam MZ, Kabbashi NA (2021) Adsorption of methylene blue onto activated carbon developed from baobab fruit shell by chemical activation: Kinetic equilibrium studies. *IIUM Eng J* 22:31–49.

<https://doi.org/10.31436/iiumej.v22i2.1682>

[130] Patawat C, Silakate K, Chuan-Udom S, Supanchaiyamat N, Hunt AJ, Ngernyen Y (2020) Preparation of activated carbon from *Dipterocarpus alatus* fruit and its application for methylene blue adsorption. *RSC Adv* 10:21082–21091. <https://doi.org/10.1039/D0RA03427D>

[131] Yagmur HK, Kaya I (2021) Synthesis and characterization of magnetic ZnCl<sub>2</sub>-activated carbon produced from coconut shell for the adsorption of methylene blue. *J Mol Struct* 1232:130071.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130071>

[132] Abd Rashid R, Jawad AH, Azlan M, Ishak M, Kasim NN (2018) FeCl<sub>3</sub>-activated carbon developed from coconut leaves: characterization and application for methylene blue removal. *Sains Malaysiana* 47:603–610.

<http://dx.doi.org/10.17576/jsm-2018-4703-22>

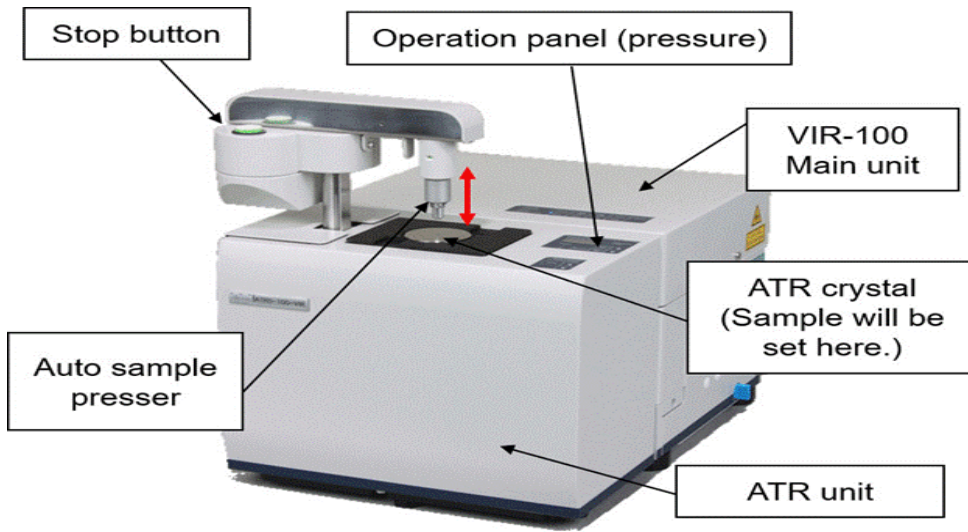
[133] Lütke SF, Igansi AV, Pegoraro L, Dotto GL, Pinto LA, Cadaval Jr TR (2019) Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption. *J Environ Chem Eng* 7:103396.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103396>

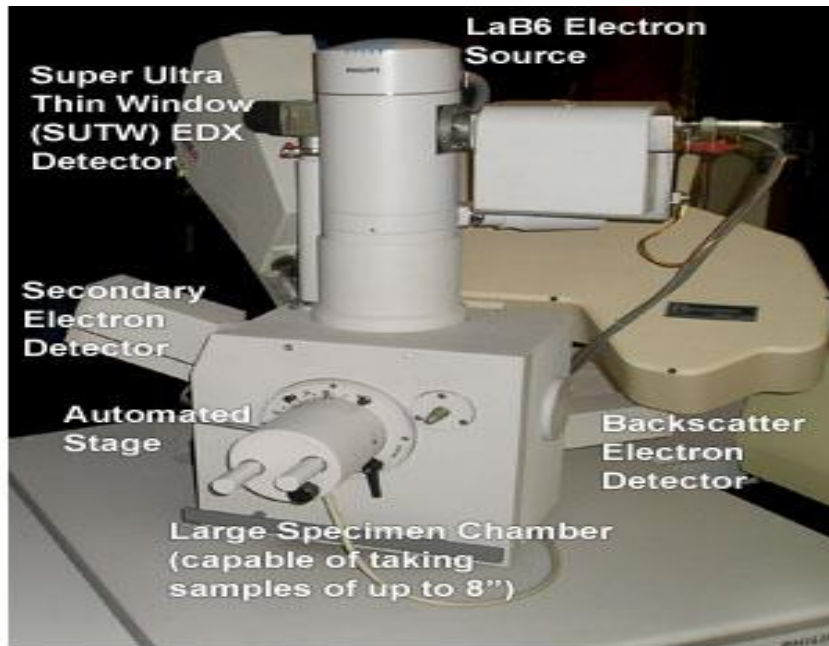
[134] Pathania D, Sharma S, Singh P (2017) Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arabian J Chem* 10:S1445–S1451. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.04.021>

[135] Zhang L, Tu L, Liang Y, Chen Q, Li Z, Li C, Wang Z, Li W (2018) Coconut-based activated carbon fibers for efficient adsorption of various organic dyes. *RSC Adv* 8:42280–42291. <https://doi.org/10.1039/C8RA08990F>

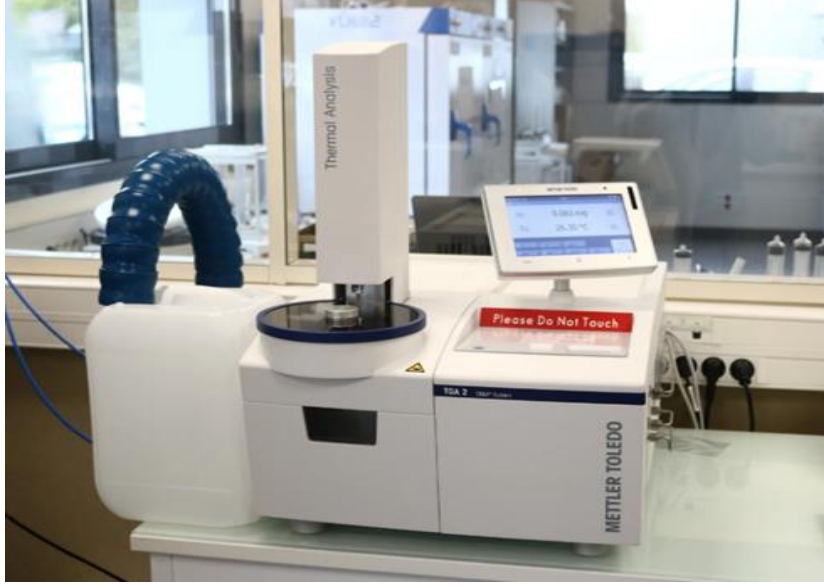
[136] Taleb F, Ben Mosbah M, Elaloui E, Moussaoui Y (2017) Adsorption of ibuprofen sodium salt onto Amberlite resin IRN-78: Kinetics, isotherm and thermodynamic investigations. *Korean J Chem Eng* 34:1141–1148. <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0012-6>



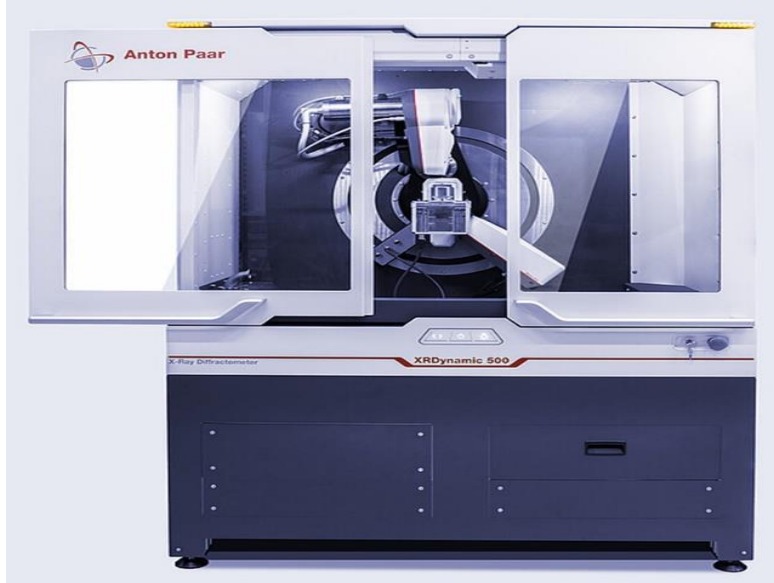
الشكل (03-V): التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء



الشكل (04-V): التحليل بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)



الشكل (5-V): التحليل الحراري الوزني



الشكل (6-V): تحليل حيود الأشعة السينية



الشكل (07-V): تحليل بروناتور إيميت وتيلر