

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

Ecole Normale Supérieure d'Enseignement Technologique

المدرسة العليا لأستاذة التعليم التكنولوجي بسكيكدة

Département de Physique et Chimie

قسم الفيزياء والكيمياء



Mémoire de fin d'étude

مذكرة التخرج

En vue de l'obtention du diplôme : Professeur d'enseignement moyen

لنيل شهادة : أستاذ التعليم المتوسط

التخصص: فيزياء

Spécialité : Physique

من إعداد :

عاشوري كوثر

زوايمية أسماء

الموضوع

إزالة صبغة خضراء الملاشيت من المحاليل باستخدام

الكربون المنشط الطبيعي

لجنة المناقشة:

رئيسا

م.ع.أ.ت.سكيكدة

شباح كوثر

الأستاذ

مشرفا

م.ع.أ.ت.سكيكدة

يحياوي أحمد عبد الرحيم

الأستاذ

ممتحنا

م.ع.أ.ت.سكيكدة

بوجدير إعتدال

الأستاذ

Promotion دفعة 2025

شكر و عرفان :

تم اعداد عمل هذه المذكرة بمخبر الكيمياء بالمدرسة العليا لأساتذة التعليم التكنولوجي بسكيكدة تحت إدارة مديرها الدكتور "بوجعدار جمال" فليقبل منا جزيل الشكر و العرفان .

بعد الانتهاء من هذا العمل لا يسعنا الا أن نتقدم بجزيل الشكر و عظيم الامتتان الى استاذنا الفاضل المؤطر الدكتور "يحياوي احمد عبد الرحيم" الذي تفضل بالإشراف على هذا العمل حيث قدم لنا كل النصائح و التوجيهات و الارشادات طيلة فترة الاعداد، فله منا جزيل الشكر و التقدير .

نتوجه بجزيل الشكر الى الدكتورة "شباح كوثر" أستاذة بالمدرسة العليا للأساتذة بسكيكدة لقبولها تقييم هذا العمل بترأسها لجنة المناقشة .

كما نتوجه بالامتتان الى الدكتورة "بوجدير اعتدال" أستاذة بالمدرسة العليا بسكيكدة على قبولها مناقشة هذه المذكرة .

و في الاخير لا ننسى أن نشكر كل الأساتذة الذين اشرفوا على تدريسنا طيلة أربعة سنوات كاملة، راجين من المولى أن يحفظنا و اياهم و يرشدنا لما فيه خير .

إهداء " زوايمية أسماء "

"وَأَنْ لَيْسَ لِلْإِنْسَانِ إِلَّا مَا سَعَى"

الى اولائك الذين كانت دعواتهم الحانية سر هذا الوصول ، إلى من تقاسموا معي العناء ، و احتملوا
تقصيري بصبر المحبين ، و سقوني من نبع ودهم الصافي دون أن ينتظروا مقابلا ، إلى من علموني ان
الحب فعل و أن العطاء لا يوزن بكلمات بل يترجم بمواقف ، و ان التضحية الحقيقية تعاش في صمت
النبلاء ..

"إلى الوالدين العزيزين"

أنتم الحكاية الاولى ، و أنتم النهاية الجميلة لكل إنجاز ، أنتم نور أيامي في العتمة و دفء قلبي في برد
الحياة ، و دعاؤكم كان سلاحا خفيا يحملني كلما خارت قواي ، لو قدر النجاح ان يجسد لكان على هيئة
دعاء أم و رضا أب و ابتسامة صافية منكما .

"إلى إخوتي و أخواتي"

فواز ، غادة ، جنان ، صغيرتي لين ، أنتم الضحكة التي تسبق الدموع و اليد التي تمسك بي قبل السقوط
، كنتم دوما الكتف الذي أستند إليه ، ملاذا حين تضيق الأيام .

"إلى أصدقائي الحقيقيين"

رفقاء الدرب ، شركاء السهر ، من كانوا نعم المساندة و نعم الصحبة " كوثر، كوثر ، رفيدة ، براءة ،
رودينة " ، لكم كل الامتان على اللحظات التي خفتم فيها عني الحمل و جعلتم الطريق أجمل و لكم في
قلبي امتنانا لا يقاس و في الذاكرة أثر لا يزول .

إلى صديقتي التي جمعتني بها الجامعة فصارت الأقرب إلى قلبي و روعي ، محبتي لك لا توصف، و
شكري لك بحجم الفرحة الذي عشنا لحظاته معا في هذا الإنجاز " كوثر "

"إلى مناضلي و مناضلات منظمة الحركة الوطنية للطلبة الجزائريين -سكيدة-"

إليكم يا من كنتم أكثر من مجرد زملاء ، كنتم روحا واحدة تقاسمت معي الحلم و المسار ، في أحضان هذه المنظمة وجدت المعنى الحقيقي للانتماء و الدفاء الذي لا يمنحه سوى البيت ، كنتم الرفقة الصادقة و الموقف الثابت و الصوت الذي يعلو بالحق ، تعلمت منكم كيف يكون النضال بالكلمة و القول بالفعل و العطاء بلا حدود ، لكم في القلب مكان و في الذاكرة أثر لا يمحي .

فشكرا على كل لحظة صدق ، و كل وقفة دعم و كل يد امتدت حين تعثرت الخطي .

"إلى أساتذتي و كل من علمني حرفا"

لكم بصمة في هذا الإنجاز ، و لكم مني خالص الشكر و التقدير على ما غرستموه من علم و أخلاق.

" إلى كل من مر في طريقي يوما و ترك أثرا"

شكرا لكم ، فبكم اكتملت الرحلة

إهداء " عاشوري كوثر "

وآخر دعوانهم أن الحمد لله رب العالمين

في لحظة كنت أظنها بعيدة و ها أنا أعيشها، بين دفتي هذا العمل أختصر سنوات من الجد و السهر، من الحلم و التحدي.

هذه المذكرة ليست مجرد كلمات و نتائج بل هي مرآة لرحلة مليئة بالحب، بالتعب و بالامتنان. و لأن الامتنان لا يكتمل إلا حين يقال، فها أنا أهدي ثمرة هذا المشوار إلى من كانوا النور في دربي.

إلى أمي العظيمة

يا من حملت قلقي مع دعائك و احتضنت أوجاعي بصبرك و سقيت طريقي بحنانك و دعواتك التي كانت الزاد الحقيقي في كل لحظة لولاك ما كنت و لولا حبك ما وصلت. شكرا لأنك كنت الأم و الطمأنينة و السند و لأنك علمتني كيف أحب الحياة رغم قسوتها

إلى أبي العزيز

يا من كنت الصخرة التي أستند إليها كلما تعثرت و مصدر القوة كلما ضعفت. شكرا لثقتك بي، لكلماتك الموجزة و لكن العميقة، لحرصك الصامت و لفخرك الذي كنت أراه في عينيك

أهديك هذا النجاح عربون وفاء لمن علمني ألا أقبل بأقل من القمة

إلى أختي الكبرى "نوال"

أنت الحنان الذي يشبه الأم و السند الذي لا يكل. ووقوفك بجانبني في كل لحظة كان بمثابة طوق نجاه، شكرا على تشجيعك، صبرك، احتوائك و دعواتك الصادقة التي سبقتني إلى النجاح.

إلى أخي

رفيقي في القلب و البيت و المواقف، وجودك يمنحني القوة و الاطمئنان شكرا لأنك كنت سندا دون أطلب
و أخا يعتز به في كل مراحل الحياة.

إلى ملاك

الاسم وحده يكفي لتزهر الورود. يا من كنت نسمة أمل تسربت في أيامي و صوتك الصغير كان يذيب
التعب، ضحكك كانت البلم و براءتك كانت الحافز. لك مني كل الحب صغيرتي.

إلى دودو، ابن أختي

يا فرحة البيت و ضوء القلوب، كنت في أيام الدراسة مصدر ضحك و راحة شكرا لأنك دون أن تدري
كنت سببا في استمرارتي و في ابتسامتي

إلى زوج أختي

كنت أكثر من مجرد فرد في العائلة، كنت دعما صادقا و رفيقا في كل مرحلة. شكرا لوجودك الدائم و
لروحك الطيبة و لكلماتك المشجعة التي كانت ترفع من معنوياتي في أوقات اليأس
كنت أكثر من صهر كنت أخا حقيقيا

إلى صديقات القلب و العمر و الدرب أمينة، صفاء، أسماء، أميمة، إكرام، ياسمين

في كل مراحل هذا المشوار كنتن اليد التي امتدت حيث تعبت و الصوت الذي يطمئن حين تضطرب
النفس

كنتن الحضور الجميل في غياب الفرح و كنتن النسمة التي خفت عني ثقل الأيام. لم تكن صداقتنا
صدفة، بل كانت نعمة نعمة أدركت معناها الحقيقي في لحظات الانكسار قبل لحظات الفرح. شكرا
لصدقن، لصبركن و لقلوبكن التي احتوتني كما أنا دون شرط أو قيد. هذا النجاح لا يكتب اسمي عليه
وحددي، بل يكتب بأسمائكن أيضا فأنتن جزء لا يتجزأ من هذه الرحلة

إلى صديقتي الغالية، رفيقة الدرب و شريكة اللحظات الجميلة و الصعبة لك مني كل الامتنان لمرافقتك
لي في حياتي، و مشواري الدراسي و نجاح هذا العمل "جميلتي أسماء"

و أخيراإلى نفسي

إلى تلك الفناة التي تعبت، التي وقفت في وجه التعب و الخذلان و الليالي الطويلة و لم تستسلم

شكرا لي لأنني أكملت الطريق رغم كل شيء.

شكرا لي لأنني أمنت، ثم حاولت، ثم وصلت.

أهديها هذا الإنجاز بكل فخر فقد استحققت أن تبتسم اليوم

ملخص

يعد استغلال النفايات النباتية مثل أكواز الصنوبر في تحضير الكربون النشط توجها واعدة في تقنيات معالجة المياه، نظرا لما يوفره من حلول فعالة بيئيا و اقتصاديا . يتميز الكربون النشط المحضر بخصائص فيزيائية مناسبة لامتزاز الملوثات ، خاصة الصبغات الصناعية مثل أخضر الملائيت ، مما يجعله خيارا واعدة لمعالجة المياه الملوثة سواءا بمواد عضوية أو غير عضوية .

في هذا السياق تهدف هذه الدراسة إلى تقييم قدرة الكربون النشط المحضر من أكواز الصنوبر على إزالة صبغة أخضر الملائيت من المحاليل المائية ، عبر دراسة تأثير بعض العوامل التشغيلية على كفاءة الامتزاز . يبرز هذا التوجه أهمية إعادة استخدام النفايات الزراعية من جهة و المساهمة في الحد من التلوث المائي من جهة أخرى .

الكلمات المفتاحية : الامتزاز ، الفحم النشط ، أخضر الملائيت ، أكواز الصنوبر

Résumé

L'exploitation des résidus végétaux comme les cônes de pin dans la préparation du charbon actif représente une voie prometteuse dans

Les techniques de traitement des eaux en raison de leur disponibilité de leur faible cout et de leur efficacité le charbon actif ainsi prépare présent des propriétés physico-chimiques adaptées a l'adsorption des polluants le vert malachite ce qui en fait un bon choix pour le traitement des eaux polluées quelles soient organique ou inorganiques

Dans ce contexte cette étude vise a évaluer la capacité d'adsorption du charbon actif issu des concède pin dans l'élimination du vert malachite des milieux aqueux a travers des essais expérimentaux sur différents paramètres cette orientation souligne l'intérêt de la réutilisation des déchets végétaux

agricoles d'une part et la contribution à la réduction de la pollution de l'eau d'autre part

Mots clés : adsorption, vert malachite, cônes de pin, charbon actif .

قائمة الجداول

الفصل الأول : بحث ببليوغرافي (*Etude bibliographique*)

الجدول 1-1: الفرق بين الامتزاز الفيزيائي و الكيميائي.

الجدول 1-2: أنواع المسامات و خصائصها.

الفصل الثاني : التقنيات التحريبية (*Techniques Experimentales*)

الجدول 1-2: الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأخضر الملاشيت .

الفصل الثالث : النتائج و التفسيرات (*Resultats et discussions*)

الجدول 1-3: المعلمات التي تميز حركية الامتزاز من الدرجة الأولى لأخضر الملاشيت على الكربون النشط المسحوق .

الجدول 2-3: المعلمات التي تميز حركية الامتزاز من الدرجة الثانية لأخضر الملاشيت على الكربون النشط المسحوق .

الجدول 3-3: النماذج النظرية المستخدمة لوصف منحنيات الامتزاز .

الجدول 3-4: المعلمات التي تميز كل نموذج امتصاص أخضر الملاشيت على الكربون النشط المسحوق .

قائمة الأشكال

الفصل الأول : بحث ببليوغرافي (Etude bibliographique)

- الشكل 1-1: التفاعل الكيميائي لصبغة أخضر الملاشيت.
- الشكل 1-2: مجالات وجود المادة الممتزة أثناء الامتزاز على المادة المازة.
- الشكل 1-3: تصنيف منحنيات الإيزوتارم حسب العالمان جيلز و سميث.
- الشكل 1-4: بنية أسطح المواد الصلبة لتوزيع القوى المؤثرة.
- الشكل 1-5: الكربون النشط المسحوق.
- الشكل 1-6: الكربون النشط الحبيبي.
- الشكل 1-7: الكربون النشط الاسطواني.
- الشكل 1-8: رسم تخطيطي للبنية المسامية لحبة كربون نشط و سطحه الداخلي و الخارجي .
- الشكل 1-9: جهاز تحديد المسامية.
- الشكل 1-10: صورة لشجرة و ثمار الصنوبر .

الفصل الثاني : التقنيات التحريبية (Techniques Experimentales)

- الشكل 2-1: مخاريط الصنوبر المستعملة .
- الشكل 2-2: مخطط اعداد الكربون النشط
- الشكل 2-3: منحنى معايرة اخضر الملاشيت .

الفصل الثالث : النتائج و التفسيرات (Resultats et discussions)

- الشكل 3-1: طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية لأخضر الملاشيت (5 ppm)

الشكل 3-2: تطور طيف الأشعة فوق البنفسجية المرئية للون أخضر الملائيت عند قيم مختلفة لدرجة الحموضة

الشكل 3-3: الرقم الهيدروجيني PH_{pzc} للكربون المنشط المسحوق المستخدم

الشكل 3-4: حركية الامتزاز لمون أخضر الملائيت على الكربون المنشط المسحوق

الشكل 3-5: تأثير درجة الحرارة على احتباس أخضر الملائيت بواسطة الكربون المنشط المسحوق
ppm5=[VM]

الشكل 3-6: تأثير نسبة S/l احتباس أخضر الملائيت بواسطة الكربون المنشط المسحوق

الشكل 3-7: تأثير التركيز الأولي لأخضر الملائيت بواسطة الكربون المنشط المسحوق

الشكل 3-8: احتباس أخضر الملائيت بواسطة الكربون المنشط المسحوق، حركية من الدرجة الأولى

الشكل 3-9: احتباس أخضر الملائيت بواسطة الكربون المنشط المسحوق، حركية من الدرجة الثانية

الشكل 3-10: نموذج لانجمير الخطي للاحتفاظ بلون أخضر الملائيت على مسحوق الكربون المنشط

الشكل 3-11: نموذج فروندليش الخطي للاحتفاظ بلون أخضر الملائيت على مسحوق الكربون المنشط

قائمة المختصرات

DO : الشدة الضوئية

pH : الرقم الهيدروجيني

k_1 : ثابت الرتبة الوهمية الاولى

t : زمن الامتزاز

q_t : كمية المادة الممتزة عند لحظة معينة

q_{eq} : كمية المادة الممتزة عند التوازن

k_2 : ثابت سرعة الامتزاز الرتبة الوهمية الثانية

C_0 : التركيز الابتدائي للمادة الممتزة

C_{eq} : كمية المادة الممتزة عند التوازن

Q : سعة الامتزاز عند الاتزان

x : كمية المذاب الممتز عند الاتزان

m : كتلة المادة المازة

V : حجم المحلول

R_l : عامل التوازن

T : درجة الحرارة

S/L : كتلة المادة المازة

V_{ag} : سرعة التحريك

pH_{pzc} : نقطة الشحنة الصفرية

الفهرس:

الفصل الأول: بحث بيولوجرافي

1- عموميات حول التلوث

- 03.....1-1-1- مقدمة.....
- 03.....1-2- التلوث البيئي.....
- 03.....1-2-1- مفهوم التلوث البيئي.....
- 03.....1-2-2- أنواع التلوث البيئي.....
- 05.....1-2-3- مصادر التلوث.....
- 05.....1-3- أنواع التلوث البيئي.....
- 06.....1-4- التلوث المائي.....
- 06.....1-4-1- تعريف التلوث المائي.....
- 06.....1-4-2- أنواع التلوث المائي.....
- 06.....1-4-3- ملوثات المياه.....
- 07.....1-4-4- مصادر تلوث المياه.....
- 07.....1-4-5- عواقب تلوث المياه.....

2- الأصباغ

- 08.....2-1- تعريف الأصباغ.....
- 08.....2-2- الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للأصباغ.....
- 09.....2-3- تصنيف الأصباغ.....
- 09.....2-3-1- التصنيف الكيميائي.....
- 09.....2-3-2- التصنيف حسب الاستخدام (الصبغي).....
- 09.....2-4- استخدام و تطبيقات الصبغات.....
- 09.....2-5- سمية الأصباغ و تأثيراتها البيئية و الصحية.....
- 10.....2-5-1- سمية الأصباغ على صحة الانسان.....

- 10.....2-5-2 تأثير الأصباغ على البيئة المائية.
- 11.....2-6 تقنيات معالجة النفايات الصناعية الحاوية على الأصباغ.
- 12.....2-7-2 الصبغة المدروسة (أخضر الملائيت) (أخضر الملائيت).
- 12.....2-7-1-1 تعريف صبغة أخضر الملائيت.
- 12.....2-7-2 خصائص و استخدامات أخضر الملائيت.
- 13.....2-7-3 عمليات إزالة الصبغة.

3- الامتزاز

- 14.....3-1-1 تاريخ الامتزاز.
- 14.....3-2-1 تعريف الامتزاز.
- 15.....3-3-1 أنواع الامتزاز.
- 15.....3-3-1-1 الامتزاز الفيزيائي.
- 15.....3-3-2-1 الامتزاز الكيميائي.
- 15.....3-3-3-1 نقاط الاختلاف بين الامتزاز الفيزيائي و الكيميائي.
- 16.....3-4-1 وصف الية الامتزاز.
- 17.....3-5-1 العوامل المؤثرة على الامتزاز.
- 17.....3-5-1-1 عوامل خاصة بالماز.
- 17.....3-5-2-1 عوامل خاصة بالممتز.
- 17.....3-5-3-1 عوامل مرتبطة بفزيوكيميائية المحلول.
- 18.....3-6-1 قدرة الامتزاز.
- 19.....3-7-1 حركية الامتزاز.
- 19.....3-7-1-1 نموذج الرتبة الاولى الوهمية.
- 20.....3-7-2-1 نموذج الرتبة الثانية الوهمية.
- 20.....3-8-1 إيزوتارم الامتزاز.
- 21.....3-8-1-1 تصنيف إيزوتارم الامتزاز.
- 22.....3-8-2 نماذج إيزوتارم الامتزاز.

- 22.....3-8-2-1- نموذج لانجمير
- 23.....3-8-2-2- نموذج تمكين
- 24.....3-8-2-3- نموذج فروندليش
- 24.....3-8-2-4- نموذج برونوير - إيميت - تيلر
- 25.....3-9- تطبيقات الامتزاز
- 25.....3-10- تفسير ظاهرة الامتزاز
- 26.....3-11- ترموديناميك الامتزاز
- 27.....3-12- الفرق بين الامتزاز و الامتصاص

4- الكربون النشط

- 27.....4-1- لمحة تاريخية
- 28.....4-2- تعريف الكربون النشط
- 28.....4-3- أصل الكربون النشط
- 29.....4-4- بنية الكربون النشط
- 29.....4-5- أشكال الكربون النشط
- 31.....4-6- نسيج الكربون النشط
- 32.....4-7- خواص الكربون النشط
- 32.....4-7-1- الخواص الفيزيائية للكربون النشط
- 33.....4-7-2- الخواص الكيميائية للكربون النشط
- 33.....4-8- إنتاج الكربون النشط
- 35.....4-9- تجديد الكربون النشط
- 35.....4-10- تطبيقات الكربون النشط

5- عموميات حول شجرة الصنوبر

- 36.....5-1- تعريف شجرة الصنوبر
- 37.....5-2- التركيب الخارجي لشجرة الصنوبر
- 37.....5-3- التركيب الداخلي لشجرة الصنوبر

- 38.....4-5- العناصر الغذائية التي تحتاجها شجرة الصنوبر.....38
- 38.....5-5- أماكن تواجد شجرة الصنوبر.....38
- 39.....6-5- تكييف شجرة الصنوبر.....39
- 39.....7-5- أهمية شجرة الصنوبر.....39
- 40.....8-5- أهم الدول المنتجة لنبات الصنوبر.....40

الفصل الثاني: التقنيات التجريبية

- 41.....1- اختيار الصبغة.....41
- 43.....2- التعريف بثمار شجرة الصنوبر.....43
- 43.....3- المواد الكيميائية و الأجهزة المستخدمة.....43
- 44.....4- تحضير المحاليل.....44
- 45.....5- تحضير المادة الخام.....45
- 47.....6- الجهاز التجريبي.....47
- 47.....7- وضع التحليل.....47
- 47.....1-7- قياس الرقم الهيدروجيني.....47
- 47.....2-7- التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية/ المرئية.....47
- 48.....3-7- المعايرة.....48

الفصل الثالث: النتائج و التفسيرات

- 50.....1- الدراسة الطيفية للصبغة في الأوساط الحامضية و القاعدية و الطبيعية.....50
- 51.....2- تحديد الرقم الهيدروجيني للكربون النشط الذي تم استخدامه.....51
- 52.....3- دراسة تأثير الزمن على الامتصاص.....52
- 53.....4- دراسة تأثير الملون على مسحوق الفحم النشط.....53
- 53.....1-4- تأثير درجة الحرارة.....53
- 55.....2-4- تأثير النسبة (S/L).....55
- 56.....3-4- تأثير التراكيز الابتدائية للملون.....56

- 5- حركية الامتزاز.....57
- 5-1- الحركية من الدرجة الأولى.....57
- 5-2- الحركية من الدرجة الثانية.....57
- 6- دراسة إيزوتارم الامتزاز.....59

مقدمة عامة

Introduction Générale

مقدمة عامة

الماء من أهم العناصر الموجودة في الطبيعة و التي تحافظ على بقاء الكائن الحي، و يعد من أهم نعم الخالق سبحانه و تعالى على الكائنات الحية، فهو أساس الحياة و عصبها [1]

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

الأصباغ أحد أهم المخلفات الصناعية الكيميائية للماء، و من بين المواد العضوية المتعددة الملوثة لأنظمة المائية و ذلك بسبب أهميتها و استخدامها الواسع في العديد من القطاعات الصناعية مثل صناعة الورق، المنسوجات، الجلود و في الصناعات الغذائية. [4،5] فقد وجد أن الكثير من المواد الأولية المستخدمة في تحضير الأصباغ تعد من المواد السامة [5]، حيث تكون لها تأثيرات على حياة الإنسان و الحيوان و النباتات. و بالتالي يعتبر التخلص من مثل هكذا مركبات من المحاليل المائية من العمليات الصعبة . [6]

العديد من الدراسات أجريت في السنوات الماضية تم من خلالها تطوير مجموعة متنوعة من الطرق و التقنيات الفيزيائية و الكيميائية و البيولوجية للحد من تلوث المياه و للتخلص من هذه الأصباغ، تشمل هذه التقنيات: عمليات الترسيب، الامتزاز، الفصل الغشائي، الأكسدة الكيميائية، التبادل الأيوني، المعالجة الهوائية و اللاهوائية و غيرها .

إن الامتزاز هو التقنية المستخدمة على نطاق واسع و الموصي بها لمعالجة النفايات السائلة كالأصباغ إذ يعد الامتزاز على المادة المازة من أكثر الوسائل الواعدة و الفعالة من الناحية التقنية ، و مع ذلك فإن غالبا ما تكون التكلفة عالية لبعض المازات عائقا أمام تطبيق هذه العملية ، إلا أن ظاهرة الامتزاز على الكربون النشط تملك قدرة عالية لإزالة المركبات العضوية و اللاعضوية بالإضافة إلى إمكانية تجديد هذه

المادة المازة المسامية، فهي ملائمة و مناسبة تماما لمحاربة تلوث الماء و ذلك من خلال ترقيّة المخلفات الطبيعية لإنتاجها [4،3]

في السنوات الأخيرة اهتم العديد من الباحثين بدراسة تصنيع الكربون النشط من المخلفات الطبيعية المتاحة محليا و منخفضة التكلفة، مثل: قشور الجوز و اللوز، قشور الأرز، نوى الفواكه ، أكواز الصنوبر، فنجد في الجزائر إنتاج كميات كبيرة من الصنوبر حيث تعد حبة الصنوبر من الموارد الطبيعية القيمة إلا أنها غالبا ما تهمل أو تستغل بشكل محدود رغم إمكاناتها الكبيرة في الصناعات الغذائية و التجميلية و الدوائية، و مع ذلك من المرجح أن يكون لهذه المنتجات الثانوية مصلحة اقتصادية. [7]

ضمن هذا الإطار ، تهدف هذه الدراسة الى تقييم فعالية الامتزاز باستخدام دعامة طبيعية نباتية المنشأ (مادة حيوية ماصة) هي مسحوق الفحم النشط المستخلص من أكواز الصنوبر لاحتجاز صبغ كاتيونى و هو أخضر الملاشيت ، ستدرس تأثيرات عدة عوامل أهمها : التركيز الابتدائي للصبغ ، كتلة المادة الداعمة ، درجة الحرارة .

من أجل تحقيق هذا الهدف، قسمت هذه المذكرة إلى 3 فصول:

الفصل الأول: بحث بيبلوغرافي.

الفصل الثاني: التقنيات التجريبية.

الفصل الثالث: النتائج و التفسيرات .

الفصل الأول :

بحث بيبلوغرافي (Etude bibliographique)

1-عموميات حول التلوث

1-1-مقدمة

التلوث البيئي أصبح من أكبر التحديات التي تواجه البشرية في العصر الحديث حيث تؤدي الأنشطة البشرية المتزايدة إلى إدخال مواد ضارة في البيئة تؤثر سلبًا على صحة الإنسان والكائنات الحية الأخرى كما تضر بالتوازن الطبيعي للنظام البيئي، يتسبب التلوث في تدهور نوعية الحياة وظهور أمراض صحية متعددة ويشكل تهديدًا للموارد الطبيعية التي تعتمد عليها المجتمعات. [8]

فالتلوث هو إدخال مواد أو طاقة ضارة إلى البيئة تؤدي إلى تغيرات في مكوناتها سواء كان الهواء أو الماء أو التربة مما يجعلها غير صالحة للاستعمال أو يقلل من فائدتها، وتتعدد مصادر التلوث بين الصناعية والزراعية والحضرية بالإضافة إلى بعض التغيرات الطبيعية التي قد تساهم في ذلك.

1-2-التلوث البيئي

1-2-1-مفهوم التلوث البيئي

التلوث هو إدخال مواد ضارة أو ملوثات إلى البيئة تؤثر سلبًا على صحة الإنسان والكائنات الحية وتلحق ضررًا بالنظام البيئي، هذه المواد قد تكون ناتجة عن أنشطة بشرية كالصناعة ووسائل النقل واستخدام المبيدات أو بسبب تغيرات طبيعية، يسبب التلوث تدهورًا في نوعية الحياة وزيادة الأمراض والمشاكل البيئية. [9]

1-2-2-أنواع الملوثات

تتنوع الملوثات التي تدخل البيئة بحسب شكلها وتركيبها ويمكن تصنيفها كالتالي: [10]

✓ الملوثات الصلبة

وهي المواد التي تكون في صورة جسيمات صلبة مثل الغبار، الرماد، الأتربة، والنفايات الصلبة المنزلية أو الصناعية، هذه الجسيمات قد تبقى عالقة في الهواء أو تترسب على الأرض والمياه وتؤدي إلى تدهور جودة الهواء والتربة والمياه.

✓ الملوثات السائلة

تشمل السوائل الملوثة التي تطرأ في المياه مثل مخلفات المصانع، والصرف الصحي، والمبيدات الزراعية التي تلوث المياه الجوفية والسطحية. هذه الملوثات تؤثر على نوعية المياه وتجعلها غير صالحة للشرب أو الاستخدامات الأخرى.

✓ الملوثات الغازية

وهي الغازات السامة التي تنبعث من مصادر مختلفة مثل عوادم السيارات والمصانع واحتراق الوقود، من أبرز هذه الغازات:

- أول أكسيد الكربون (CO) .
- ثاني أكسيد الكبريت (SO₂)
- أكاسيد النيتروجين (NOx)

هذه الغازات تؤثر سلبًا على صحة الإنسان وتسبب أمراض الجهاز التنفسي وتساهم في ظاهرة الاحتباس الحراري وتدمير طبقة الأوزون.

✓ الملوثات الكيميائية

تشمل المواد الكيميائية المختلفة التي تدخل البيئة سواء كانت عضوية مثل المبيدات الحشرية، المواد البلاستيكية، والمنظفات، أو غير عضوية مثل المعادن الثقيلة كالرصاص والزنك والكاديوم، هذه المواد غالبًا ما تكون سامة وتتراكم في السلسلة الغذائية.

✓ الملوثات البيولوجية

وهي الكائنات الحية الدقيقة مثل البكتيريا، الفيروسات، الطفيليات والفطريات التي تنتقل للمياه والتربة أو الهواء وتسبب أمراضًا مختلفة للإنسان والحيوان.

✓ الملوثات الحرارية

تنتج عن تصريف مياه ساخنة من المصانع ومحطات الطاقة إلى المسطحات المائية، مما يرفع درجة حرارة الماء ويؤثر على التوازن البيئي للكائنات الحية المائية.

1-2-3- مصادر الملوثات

- ✓ **مركبات الكربون:** بشكل رئيسي غاز أول أكسيد الكربون و غاز ثاني أكسيد الكربون، الأول يطلق من عوادم السيارات و الآخر من عملية الاحتراق التام للوقود الاحفوري.
- ✓ **مركبات الكبريت:** هذه تشمل غاز ثاني أكسيد الكبريت، غاز كبريتيد الهيدروجين و حمض الكبريتيك، في الأغلب تنبعث من احتراق الوقود الاحفوري (الفحم)، محطات توليد الطاقة (الحرارية) و الوحدات الصناعية كمحطات التكرير.
- ✓ **أكاسيد النيتروجين:** تشمل بشكل رئيسي غاز أول أكسيد النيتروجين، ثاني أكسيد النيتروجين و حمض النيتريك، و في الأغلب تنبعث من وسائل النقل، و محطات إنتاج الطاقة و الوحدات الصناعية.
- الأوزون:** موجود طبيعيًا في الغلاف الجوي العلوي لكنه يصبح ملوثًا إذا زاد تركيزه في الطبقة السفلى.
- ✓ **النفايات الصلبة:** من نفايات منزلية، مخلفات طبية، صناعية، زراعية....الخ.
- ✓ **مصادر أخرى:** تشمل حرائق الغابات، تبخر البنزين و المذيبات، التلوث الحاصل عن نفايات الفحم من احتراق ركام الخشب و الغازات. [11]

1-3-أنواع التلوث البيئي

1-3-1- تلوث الهواء

يحدث عندما تدخل مركبات ضارة إلى الغلاف الجوي مثل الغازات والأبخرة والمواد الصلبة، يؤدي إلى أمراض الجهاز التنفسي ويقلل من مناعة الجسم ويساهم في تآكل طبقة الأوزون وتغير المناخ. [12]

1-3-2- تلوث التربة

نتيجة دخول مواد غريبة تغير تركيب التربة مما يؤثر سلبيًا على صحة الإنسان والنباتات ويقلل خصوبة التربة وجودة المحاصيل الزراعية. [13]

1-3-3- تلوث المياه

يعد من أخطر أنواع التلوث نتيجة تراكم الملوثات في مصادر المياه الطبيعية ما يؤثر على صلاحية المياه للشرب والاستخدامات الزراعية والصناعية.

1-4- التلوث المائي**1-4-1- تعريف التلوث المائي**

التلوث المائي هو دخول مواد أو ملوثات كيميائية، فيزيائية، أو بيولوجية إلى مصادر المياه مثل الأنهار، البحيرات، المحيطات أو المياه الجوفية بحيث تؤدي هذه الملوثات إلى تغير في خصائص المياه الطبيعية والكيميائية والبيولوجية، مما يجعلها أقل صلاحية للاستخدامات المختلفة مثل الشرب، الزراعة والصناعة. [14]

ويمكن تعريفه أيضاً بأنه أي تغير سلبي يطرأ على جودة المياه نتيجة تأثير العوامل البشرية أو الطبيعية مما يسبب أضراراً على الكائنات الحية والبيئة بشكل عام. [14]

1-4-2- أنواع التلوث المائي

- ✓ التلوث الفيزيائي: وجود مواد معلقة تسبب تغير الماء.
- ✓ التلوث الكيميائي: تلوث الماء بمواد كيميائية تغير طعمه أو تضيف إليه سموم.
- ✓ التلوث البيولوجي: تواجد الكائنات الحية الدقيقة مثل البكتيريا والطفيليات التي تسبب أمراضاً.
- ✓ التلوث الحراري: ارتفاع درجة حرارة المياه بسبب تصريف مياه التبريد الصناعية. [15]

1-4-3- ملوثات المياه

تتعدد ملوثات المياه وتختلف مصادرها وتشمل:

✓ الملوثات العضوية

مثل الفضلات المنزلية (البراز، الدهون) ومخلفات المصانع التي تحتوي على مركبات عضوية مثل الفينولات، الهيدروكربونات، المبيدات والمنظفات، هذه الملوثات غالباً ما تكون مسؤولة عن استنزاف الأكسجين في المياه وتؤدي إلى تدهور جودة المياه وتسمم الكائنات الحية. [16]

✓ الملوثات المعدنية

وهي معادن ثقيلة مثل الرصاص، الزئبق، الكاديوم والنحاس التي تدخل إلى المياه نتيجة الأنشطة الصناعية مثل التعدين، صناعة الإلكترونيات والتعدين، هذه المعادن تكون شديدة السمية وقد تتراكم في السلسلة الغذائية مسببة أضرار صحية خطيرة للإنسان والحيوان. [16]

✓ الملوثات البيولوجية

تشمل البكتيريا، الفيروسات و الطفيليات التي تلوث المياه عادة بسبب الصرف الصحي غير المعالج أو تسرب مياه الصرف إلى مصادر المياه مما يسبب أمراضاً عديدة مثل الإسهال والتسمم الغذائي.

✓ الملوثات الفيزيائية

مثل المواد العالقة الرغوية التي تسبب تغيراً في مظهر المياه وخصائصها بالإضافة إلى التلوث الحراري الناتج عن تصريف المياه الساخنة من المصانع ما يؤثر على توازن الأكسجين ويضر بالكائنات المائية.

✓ المواد الكيميائية السامة

مثل المبيدات الحشرية، الأسمدة الزراعية والمواد الكيميائية الصناعية التي تتسرب إلى المياه مسببة تلوثاً خطيراً يؤثر على الحياة المائية وصحة الإنسان.

1-4-4- مصادر تلوث المياه

✓ المصدر الحضري: مياه الصرف الصحي المنزلية.

✓ المصدر الصناعي: مخلفات المصانع وعمليات التصنيع المختلفة.

✓ المصدر الزراعي: أسمدة ومبيدات تنتقل عبر التربة إلى المياه الجوفية والسطحية.

✓ المصدر الميكروبيولوجي: التلوث بالبكتيريا والفيروسات نتيجة سوء الصرف الصحي.

✓ المصدر الطبيعي: مياه الأمطار التي تحمل معها الملوثات من الجو والتربة. [16]

1-4-5- عواقب تلوث المياه

✓ الصحية: أمراض متعددة نتيجة شرب أو استخدام مياه ملوثة. [16]

- ✓ الزراعية: تدهور التربة والمحاصيل بسبب الري بمياه ملوثة.
- ✓ البيئية: موت الكائنات الحية وتدهور النظام البيئي المائي.
- ✓ الصناعية: تأثير سلبي على العمليات الصناعية التي تعتمد على مياه نقية.

2-الأصباغ

2-1- تعريف الأصباغ

تُعد الأصباغ مركبات كيميائية عضوية تُستخدم لإضفاء اللون على مختلف المواد، وتتجاوز أهميتها الجانب الجمالي لتؤدي دورًا وظيفيًا أساسه التفاعل الكيميائي والفيزيائي مع الألياف. تعتمد قدرة الصبغة على الالتصاق بالسطح المستهدف على قوة الروابط المتشكلة وهو ما يشكل تحديًا في عمليات الصباغة والمعالجة خاصة في الصناعات النسيجية، لضمان جودة المنتجات المصبوغة يجب أن تتمتع الأصباغ بمجموعة من الخصائص منها مقاومة التآكل، ثبات اللون أمام الضوء و المذيبات والمواد الكيميائية إضافة إلى قدرتها على مقاومة العوامل الميكروبية. [17]

2-2- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأصباغ

تتميز الأصباغ بقدرتها على امتصاص الضوء ضمن الطيف المرئي (بين 380 و 750 نانومتر) ويعود ذلك إلى وجود مجموعات كيميائية تعرف بحامل اللون أو المجموعة اللونية الكروموفورات (Chromophores)، وهي المسؤولة عن امتصاص الضوء وإضفاء اللون، تحتوي جزيئات الأصباغ أيضًا على مجموعات داعمة تُعرف بالمصباغ أو الأوكسوكرومات (Auxochromes) التي تعزز من شدة اللون وتساعد في ارتباط الجزيء بالألياف. [18]

كما تحتوي الأصباغ عادة على هياكل عطرية مترافقة، كحلقات البنزين و تؤدي إلى توسيع النظام المترافق للإلكترونات مما يقلل من طاقة الروابط ويزيد امتصاص الضوء، وبالتالي يظهر اللون عند أطوال موجية أطول. يؤدي ذلك إلى إنتاج ألوان داكنة وعميقة خاصة عند وجود مجموعات مانحة للإلكترونات مثل الأمينو ($-NH_2$) أو الهيدروكسي ($-OH$). [19]

2-3- تصنيف الأصباغ

تتميز الأصباغ بتنوع هائل في تركيبها و يمكن تصنيفها بعدة أساليب، فمن الممكن تقسيمها بناء على تركيبها الكيميائي أو وفقا لطريقة استخدامها على مواد مختلفة مثل المنسوجات، الورق، الجلود، البلاستيك و غيرها. [20,21]

2-3-1- التصنيف الكيميائي

يعتمد هذا التصنيف على التركيب الكيميائي للصبغات، حيث تصنف بناء على نوع من المجموعة اللونية المعروفة بالمجموعة الكروموفورية، و التي تمثل الجزء المسؤول عن تلوين الجزيء. [22]

2-3-2- التصنيف حسب الاستخدام (الصبغي)

هذا التصنيف يعرف باسم المجموعات الأنكسوكرومية، و يكتسب أهمية كبيرة عند التعامل مع الصبغات التي يفضل تصنيفها حسب طريقة استخدامها. يعتمد هذا التصنيف بشكل رئيسي على قدرة الصبغة على الذوبان داخل محلول الصبغ، و مدى تفاعلها مع أنواع الألياف المختلفة، بالإضافة إلى كيفية تثبيتها على هذه الألياف. تتفاوت قوة التثبيت بين الصبغة و السطح الملون بناء على نوع الرابطة الكيميائية التي تجمعهما، سواء كانت أيونية أو هيدروجينية أو رابطة فان دير فال أو رابطة تساهمية. [23,22]

2-4- استخدام و تطبيقات الصبغيات

تستخدم الأصباغ على نطاق واسع في صناعة النسيج و المدابع، صناعة البلاستيك، صناعة الأدوية، الورق، مستحضرات التجميل و الصابون. و بالتالي تظل صناعة النسيج المستهلك الأكبر للأصباغ. [24]

2-5- سمية الأصباغ وتأثيراتها البيئية والصحية

تُعد الأصباغ من المركبات العضوية المعقدة التي يصعب تحليلها بواسطة الكائنات الحية الدقيقة مما يجعلها من الملوثات البيئية الخطيرة فهي ليست فقط مصدراً لتلوث المياه والترربة بل تمثل تهديداً كبيراً للصحة العامة.

2-5-1 - سمية الأصباغ على صحة الإنسان [25]

تُظهر الأصباغ الصناعية مجموعة واسعة من التأثيرات السلبية على صحة الإنسان نوجزها فيما يلي:

- ✓ تهيج الجلد والتهاباته: تسبب الأصباغ الأمنية تهيجًا جلدًا قد يتطور إلى التهابات مزمنة.
- ✓ الأكزيما والتقرحات: تصنيع الأصباغ من مركبات ثلاثي فينيل ميثان قد يؤدي إلى ظهور الأكزيما والتقرحات الجلدية.
- ✓ أمراض سرطانية: تحتوي بعض الأصباغ الاصطناعية على أمينات مسرطنة قد تسبب أورامًا في الجهاز البولي، خاصة المثانة.
- ✓ أصباغ الآزو مرتبطة أيضًا بظهور الأورام الخبيثة لدى البشر.
- ✓ ردود فعل تحسسية: مثل الطفح الجلدي، الربو، والتهاب الأنف نتيجة التعرض للمواد مثل الترتازين.
- ✓ الأصباغ القائمة على الزرنيخ: مثل الزرنيخ النحاسي تسبب مشاكل في الجهاز الهضمي (غثيان، إسهال) وقد تؤدي إلى تهيج الجلد والأغشية المخاطية فضلًا عن السرطان الرئوي (مثل الورم الحبيبي الرئوي).

2-5-2 - تأثير الأصباغ على البيئة المائية

تشكل الأصباغ الصناعية تهديدًا بيئيًا خطيرًا خصوصًا عند تصريفها في المياه من خلال نفايات

مصانع النسيج:

- ✓ تؤدي إلى التدمير المباشر للتنوع البيولوجي المائي.
- ✓ تسبب تغييرًا في مستويات الأوكسجين الذائب (DO) و الكربون العضوي الذائب (DOC) مما يعيق عمليات التهوية الطبيعية.
- ✓ تؤثر سلبيًا على عملية التمثيل الضوئي في الكائنات المائية.
- ✓ تؤدي إلى انخفاض النشاط الحيوي للطحالب حتى في التركيزات المنخفضة.

2-6- تقنيات معالجة النفايات الصناعية الحاوية على الأصباغ

نظرًا لتعقيد تركيب مياه الصرف الصناعي يُعتمد على معالجة متعددة المراحل تبدأ عادة بالمعالجة المسبقة لإزالة الملوثات غير الذائبة تليها المعالجات الفيزيائية الكيميائية، والبيولوجية، تنقسم التقنيات إلى ثلاث فئات رئيسية:

✓ الطرق الكيميائية

- الأكسدة الكيميائية: باستخدام بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) ، الكلور (Cl_2) أو الأوزون (O_3)
- راتنجات التبادل الأيوني: لفصل المركبات العضوية والملوثات المعدنية.
- طرق تكوين المعقدات: للتفاعل مع الأصباغ وتغيير خواصها الكيميائية. [26]

✓ الطرق الفيزيائية

- الامتزاز: فعال جدًا في إزالة الملوثات ومنخفض التكلفة نسبيًا ويتأثر بالخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة.
- الترسيب: يتم غالبًا بالدمج مع طرق كيميائية لإنتاج جزيئات تحتوي على الصبغة، ولكن يعاب عليه إنتاج كميات كبيرة من الطين.
- التعويم: يتم باستخدام فقاعات الغاز مع مواد فعالة سطحيًا لفصل الأصباغ.
- التخثر: يتم بتغيير درجة الحموضة أو بإضافة مواد مخثرة لفصل الملوثات.
- الفصل الغشائي: تقنية فعالة لإنتاج مياه عالية الجودة، تستخدم الأغشية لفصل الملوثات الدقيقة. [26]

✓ الطرق البيولوجية

تعتمد على الكائنات الحية الدقيقة لتحليل المواد العضوية:

- البكتيريا والخمائر: فعالة في إزالة الألوان من المياه الملوثة.
- الطحالب: يمكن لبعض أنواعها تحليل أصباغ الآزوت واستخدامها كمصدر للكربون.
- الفطريات (خصوصًا الفطر الأبيض): أظهرت قدرة عالية على إزالة الأصباغ وتُعد خيارًا اقتصاديًا واعدًا. [26]

2-7-7- الصبغة المدروسة (أخضر الملاشيت)

2-7-7-1- تعريف صبغة أخضر الملاشيت *Vert De malachite*

الأخضر الملاشيت هو صبغة صناعية من نوع ثلاثي فينيل الميثان، اشتهر باستخدامه في مكافحة الفطريات نظرا لتكلفته المنخفضة و فعاليته العالية و قد استخدم على نطاق واسع في مزارع الأسماك خاصة في الصين لعلاج أمراض مثل السابروليجنيا.

رغم فعالية هذا المركب إلا أن الدراسات منذ سبعينات القرن الماضي بدأت تكشف عن مخاطره الصحية مثل كونه مادة مسرطنة و مسببة للطفرات إضافة إلى احتمالية تأثيره على نمو الأجنحة و تشوهاتها، هذه المخاوف دفعت وزارة الصناعة الصينية إلى حظره رسميا عام 2001 كما اتخذت بلدان أخرى مثل كندا و دول الاتحاد الأوروبي خطوات مماثلة لمنع استخدامه في الصناعات الغذائية و المائية و رغم هذه القيود القانونية لا يزال أخضر الملاشيت يستخدم بطرق غير مشروعة في بعض الدول بسبب رخص سعره و سهولة الحصول عليه، الأسوأ من ذلك أن بعض التجار يستخدمونه في منتجات غذائية كالخضراوات و العصائر لتحسين مظهرها ما يشكل خطرا إضافيا على صحة المستهلكين.[27]

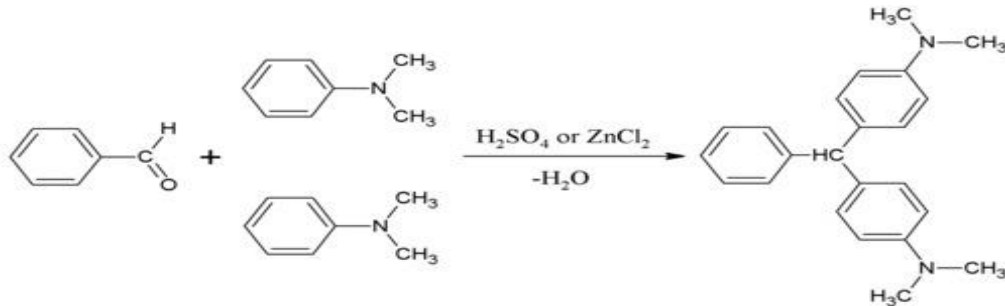
تم رصد هذه المادة في بيئات مائية عديدة من بينها بحيرة دونغنينغ في الصين و مزارع تقليدية بمقاطعة قوانغدونغ كما لوحظ توفره في ولايات هندية جنوبية على شكل مسحوق يباع على أنه روث بقري أخضر.

تشير البحوث الحديثة إلى أن وجود هذه المادة بتركيزات تتراوح بين 0.1 و 10 ملغ/ لتر قد يسبب أضرارا صحية جسيمة. وفقا للمعايير المخبرية الدولية، فإن الحد الأدنى المسموح به في المركبات الغذائية هو 2 ميكروغرام/ غرام.[28]

2-7-7-2- خصائص و استخدامات أخضر الملاشيت

يعرف أخضر الملاشيت، و الذي يشار إليه أيضا بالأخضر الماسي و الأخضر الأنيليني، بأنه صبغة كاتيونية تنتمي إلى فئة ثلاثي فينيل الميثان، و يتميز بقدرته العالية على الذوبان في الماء و كتلته الجزيئية البالغة 927.02 غ/ مول، يتميز هذا المركب بمظهره البلوري الصلب و لونه الأخضر الداكن.[29]

يتم تصنيع هذا الصباغ عبر تفاعل كيميائي يتضمن دمج جزئي واحد من البنزالديهايد مع اثنين من جزيئات ثنائي ميثيل أنيلين، و يتم هذا التفاعل عادة في بيئة حمضية باستخدام حمض الكبريتيك المركز أو كلوريد الزنك كعامل محفز. [30]



الشكل 1-1 : التفاعل الكيميائي لصبغة أخضر الملاشيت.

عند دخول المركب إلى جسم الحيوان يخضع لعملية أيضية تتحول من خلالها الصبغة إلى مشتقه الأبيض و يحدث هذا التحول من خلال تفاعلات الأكسدة و الاختزال، يخزن هذا المركب في أنسجة و أعضاء الكائن الحي لفترات طويلة و قد يبقى في أجسام الأسماك الصالحة للاستهلاك البشري لعدة أشهر. [30]

يعد أخضر الملاشيت صبغة اصطناعية تستخدم على نطاق واسع في مكافحة الفطريات و البكتيريا ضمن مجال تربية الأسماك و المأكولات البحرية، يتمتع هذا المركب بقدرة فعالة على علاج الأمراض و الفطريات التي تصيب الأسماك و بيضها كما يستخدم لعلاج الطفيليات التي تهاجم الجلد و الخياشيم بالإضافة إلى استخدامه في تربية الأحياء المائية، و يوظف في عدة صناعات أخرى مثل النسيج، و صناعة الجلود، القطن، الورق كما يستعمل هذا المركب في المختبرات الكيميائية كمؤشر لتحديد مدى الحموضة أو القلوية في المحاليل.

2-7-3- عمليات إزالة الصبغة

تعد نفايات صناعة النسيج المحملة بالأصباغ من أبرز مصادر التلوث نظرا لثبات هذه المركبات الكيميائية و صعوبة تحللها بيولوجيا مما يشكل خطرا كبيرا على صحة الإنسان و البيئة و خلال السنوات الأخيرة تم تطوير العديد من التقنيات لمعالجة النفايات السائلة المحتوية على الأصباغ، في هذه الدراسات نركز على تقنية بسيطة و فعالة في ان واحد و هي ظاهرة الامتزاز باستخدام الكربون النشط. [31]

3- الامتزاز

3-1- تاريخ الامتزاز

يعتبر الامتزاز جزءا لا يتجزأ من مجموعة واسعة من العمليات الفيزيائية و البيولوجية و الكيميائية، و قد لعبت هذه العملية دورا رئيسيا في التحكم بتلوث الهواء، كما أدت دورا كبيرا في تنقية المياه من الشوائب المنحلة المختلفة.

اكتشفت ظاهرة الامتزاز في النصف الثاني من القرن الثامن عشر عندما لاحظ العالم السويدي شيلي (*Chily*) في عام 1773 و العالم الفرنسي فونتانا (*Fontana*) عام 1777 امتزاز الفحم للغازات ، لاحقا في عام 1875 قام العالم الروسي فوتيس (*Fotis*) بدراسة امتزاز الفحم للمواد العضوية في المحاليل المائية، و في بداية القرن العشرين طبقت تقنية الامتزاز في صناعة أقنعة الغاز الواقية حيث تم استخدام الفحم النشط لامتزاز أبخرة المواد السامة خصوصا في الحرب العالمية الاولى.

و بعدها دخل تطبيق هذه التكنولوجيا في مجالات واسعة من الصناعة و التحليل الكهربائي و أول من استخدم الامتزاز في تحليل مزيج من المواد هو العالم الروسي تسفيت (*Tesfat*) في عام 1903 حيث استعمل مواد مازة لفصل مركبات ملونة فعالة حيويا.

كما عرف مصطلح (*Sorption*) في عام 1909 من قبل العالم (*J. W. McBain*) وذلك لوصف الانتقال الانتقائي لسطح صلب و/أو إلى داخل هذا السطح، كما يعبر عن امتزاز الغازات عبر السوائل و/أو امتزاز السوائل عبر اغشية غير مسامية .

و حاليا يجري التركيز على عملية الامتزاز لفعاليتها و اقتصاديتها في معالجة مياه الصرف الصحي و الصناعي و تحسين نوعية المياه الطبيعية. [32]

3-2- تعريف الامتزاز

الامتزاز هو ظاهرة فيزيوكيميائية تحدث عموما لمواد سائلة أو غازية تكون في احتكاك مع مادة صلبة حيث تجذب المواد الممتزة من طرف الذرات السطحية للمادة الصلبة (الماز). [33]

3-3- أنواع الامتزاز

التفاعلات بين المادة المازة و الممتزة تجعل من الممكن تحديد نوعين من الامتزاز ويصنفان حسب نوع و قوة الروابط المتشكلة (ضعيفة أو قوية) و هما الامتزاز الفيزيائي و الكيميائي. [34]

3-3-1- الامتزاز الفيزيائي

القوى المسؤولة عن تجاذب الجزيئات في هذه الحالة هي القوى الفيزيائية الطبيعية (قوى فاندر والس)، يحدث الامتزاز الفيزيائي عند درجات الحرارة المنخفضة في الغالب تكون أقل من درجة غليان المادة الممتزة مصحوبا بحرارة امتزاز أقل من 20 Kcal/mol . [35]

هذا النوع عكوس (وجود حالة توازن ترموديناميكية بين الامتزاز و الانتزاز (تحرر الجزيئات من السطح))، يتميز بعدة طبقات من الجزيئات لا تتغير بنيتها الكيميائية و لا يتطلب شروط خاصة فيمكن أن يحدث امتزاز على نفس المادة مهما كانت الظروف لأن الجزيئات لا ترتبط كيميائيا بذرات السطح و لكنها تشغل مساحة منه، و يمكن لهذه الجزيئات أن تتحرك ضمن مساحة محددة، هذه القدرة أقل من قدرتها على الحركة في الحالة السائلة.

3-3-2- الامتزاز الكيميائي

هذا النوع غير عكوس، الروابط المتشكلة بين المادة المازة و الممتزة تكون إما أيونية أو تساهمية و يكون مصحوبا بحرارة امتزاز أكبر من 20 Kcal/mol . [35]

تتكون من الامتزاز الكيميائي طبقة واحدة فقط كأقصى حد، فالعناصر التي تتميز هي التي تكون مرتبطة مباشرة بالسطح الصلب، يعتمد على نوع المادة الممتزة، نوع السطح و الظروف الملائمة. يمتاز بالتنوع و يستعمل كمحفز للتفاعلات الكيميائية خاصة في المجال الصناعي غير أنه يحتاج الى طاقة تنشيط مناسبة تكون في الأغلب في أقل من طاقة تنشيط التفاعل. [36]

3-3-3- نقاط الاختلاف بين الامتزاز الفيزيائي و الكيميائي

تعتبر الأشعة الحمراء هي الطريقة المثلى للفرقة بين الامتزاز الفيزيائي و الكيميائي حيث ينشأ طيف الأشعة الحمراء نتيجة لاهتزاز الذرات داخل الجزيء، فعند امتزاز الجزيء فيزيائيا فإن طيف الأشعة

الحمراء يبدي انزياحات قليلة عن الطيف الذي يظهر للجزيء و هو في الحالة الحرة حيث تحدث ازاحة للطيف لا تتعدى 1%، أما في حالة الامتزاز الكيميائي فان شكل طيف الامتزاز يختلف كلياً عن الطيف في حالة الجزيء الحر إذ نحصل على طيف جديد من شدة الامتزاز. [32]

ويبين الجدول الفروق الأساسية بين الامتزاز الفيزيائي و الكيميائي :

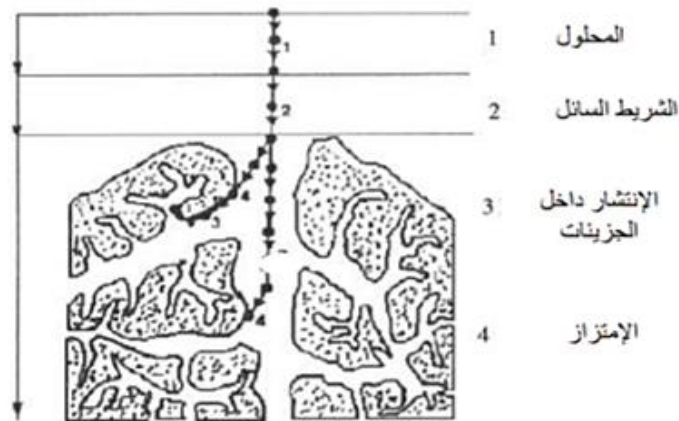
الامتزاز الكيميائي	الامتزاز الفيزيائي	الخاصية
روابط كيميائية (تساهمية/أيونية)	قوى فان دير فال	نوع الروابط
مرتفعة نسبياً	منخفضة	درجة الحرارة
عالية ($20Kcal/mol <$)	منخفضة ($20Kcal/mol >$)	حرارة الامتزاز
طبقة واحدة فقط	متعددة	عدد الطبقات
غير عكوس	عكوس	عكوسية التفاعل
أبطأ نسبياً	سريعة	سرعة الامتزاز
التحفيز ، المعالجة الكيميائية	فصل فيزيائي ، تنقية مياه	تطبيقات رئيسية

الجدول 1-1: الفرق بين الامتزاز الفيزيائي و الكيميائي

3-4- وصف الية الامتزاز

يعتبر الامتزاز على الفحم النشط من أكثر الطرق المستخدمة لمعالجة المياه أو الهواء من المواد و الغازات الملوثة سواء العضوية أو غير العضوية، تتم العملية بفضل وجود تفاعلات نوعية بين السطح و المواد الممتزة، و بصفة عامة يتم انتقال المادة من الطور المائع (غاز او سائل) إلى السطح الصلب مرورا بعدة مراحل: [37]

- ✓ انتشار المادة الممتزة من المرحلة السائلة الخارجية إلى الموجودة في محيط سطح المادة المازة.
- ✓ انتشار خارجي لحبيبات المادة (انتقال المادة الممتزة من خلال شريط السائل إلى سطح الحبيبات)
- ✓ انتقال داخل الحبيبات للمادة (انتقال المادة في التركيب المسامي للسطح الخارجي للحبيبات نحو المواقع النشطة)
- ✓ تفاعل الامتزاز عند الاتصال بالمواقع النشطة، بمجرد الامتصاص يعتبر الجزيء غير متحرك.



الشكل 1-2: مجالات وجود المادة الممتزة أثناء الامتزاز على المادة المازة.

3-5-العوامل المؤثرة على الامتزاز

تتأثر ظاهرة الامتزاز بالعوامل التالية: [39,38]

3-5-1-عوامل خاصة بالماز

تزداد قدرة الامتزاز في اتجاه مباشر مع السطح النوعي للمادة المازة لأن حركية التفاعل تتأثر بحجم المسامات شكلها و توزيعها.

3-5-2-عوامل خاصة بالممتز

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

✓ **القطبية:** المذاب (المادة الممتزة) القطبي يكون أكثر ألفة بالنسبة للمذيب أو للمادة المازة الأكثر قطبية.

✓ **الكتلة الجزيئية:** بصورة عامة إن زيادة الكتلة الجزيئية للمادة الممتزة تؤدي إلى زيادة سعة الامتزاز.

3-5-3-عوامل مرتبطة لفيزيوكيميائية المحلول

تتأثر ظاهرة الامتزاز بالعوامل الفيزيوكيميائية التالية:

✓ درجة الحرارة

الامتزاز الفيزيائي هو ناشر للحرارة لذلك فإن معدل الامتزاز أفضل في درجات الحرارة المنخفضة، عندما يكون الامتزاز الكيميائي ماصا للحرارة تكون درجة الحرارة المرتفعة مواتية لمسار العملية. [40]

✓ الرقم الهيدروجيني

اي اختلاف في الرقم الهيدروجيني pH لصالح انخفاض قابلية ذوبان الامتزاز في مذيب معين ، سيؤدي إلى زيادة في معدل الامتزاز [40].

✓ تركيز المواد الاخرى

وجود عدة مركبات في المحلول يخلق منافسة بينها وبين المواد المراد معالجتها و في حالة ما إذا كان تركيزها معتبرا فانه يمكن للمركبات الكبيرة أن تتموضع عند المسام الكبيرة مما يعمل كحاجز للمسام الأصغر و ينتج عنه نقص في السطح النوعي و بالتالي في المردود.

✓ زمن التلامس بين الماز و الممتز

يعرف بزمن الاتزان و هو الزمن الذي يحصل خلاله التوازن بين المادة الممتزة و المادة المازة.

3-6- قدرة الامتزاز

هو مقياس لمدى قدرة مادة معينة على جذب و احتجاز المواد (عادة الجزيئات أو الايونات) من وسط معين مثل الغاز أو السائل على سطحها، و تتم هذه العملية عندما تلتصق جزيئات مادة المذابة أو الغازات بجزيئات سطح المادة الممتزة مما يؤدي إلى تجمع هذه المواد على السطح بدلا من أن تبقى في الوسط.

قدرة الامتزاز تعتمد على عوامل عدة منها:

✓ الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمادة الممتزة (مثل المساحة السطحية و النشاط الكيميائي).

✓ التركيز: كمية المواد التي تكون موجودة في الوسط.

✓ درجة الحرارة: حيث يمكن أن تؤثر على كمية الامتزاز.

✓ الضغط: في حالة الغازات يمكن أن يؤثر الضغط على قدرة الامتزاز.

3-7-3- حركية الامتزاز

تتم دراسة حركية الامتزاز بهدف معرفة ميكانيكية عملية الامتزاز التي لها أهمية كبرى في معرف كفاءة المادة الماز و هناك العديد من النماذج المستخدمة في هذه الدراسة [40]، من بينها:

- نموذج الرتبة الاولى الوهمية (*Modèle du pseudo premier ordre*):
- نموذج الرتبة الثانية الوهمية (*Modèle du pseudo deuxième ordre*):

3-7-3-1- نموذج الرتبة الاولى الوهمية

في عام 1898، اقترح العالم لاجرغن *lagergren* نموذج حركي من الدرجة الأولى عبر عنه بالعلاقة التالية [41]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t)$$

حيث:

k_1 : ثابت الرتبة الاولى الوهمية (min^{-1}).

t : زمن الامتزاز (min).

q_t : كمية المادة الممتزة عند لحظة معينة (mg/g).

q_{eq} : كمية المادة الممتزة عند التوازن (mg/g).

يمكن أن تأخذ المعادلة الشكل:

$$\frac{dq_t}{q_e - q_t} = k_1 dt$$

تكامل المعادلة يعطي:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e - k_1)^2$$

3-7-2- نموذج الرتبة الثانية الوهمية

يشير الى وجود امتزاز كيميائي تبادل أيوني على سبيل المثال بين الجزيء الممتز و الماز الصلب،

يتم تمثيله بالعلاقة التالية: [41]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2$$

حيث:

k_2 : ثابت سرعة الامتزاز الرتبة الثانية الوهمية (min^{-1})

t : زمن الامتزاز (min)

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

q_{eq} : كمية المادة الممتزة المرجعية عند الاتزان (mg/g)

يمكن ان تأخذ المعادلة الشكل:

$$\frac{dq_t}{(q_{eq} - q_t)^2} = k_2 dt$$

تكامل المعادلة يعطي:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t$$

3-8- ايزوتارم الامتزاز

الايزوتارم تفاعل يحدث عند ثبوت درجة الحرارة، يطلق هذا الاسم على العلاقة الرياضية التي تربط

بين المتغيرات في التفاعل أو المنحنى الممثل لها. ايزوتارم الامتزاز يعرف بأنه منحنى يمثل العلاقة بين

كمية المادة الممتزة على سطح المادة بدلالة تركيز الاتزان للمادة في المحلول (المادة الممتزة) إذا كانت

في الحالة السائلة أو بدلالة الضغط اذا كان الممتز في الحالة الغازية.

يتم الحصول على مثل هذا المنحنى من نتائج الاختبارات المخبرية التي اجريت في درجة حرارة ثابتة،، للقيام بذلك يتم ادخال كميات معروفة من الممتزات في كميات المياه المراد معالجتها و بعد وقت اتصال معين يتم قياس التركيز المذاب المتبقي في المحلول، يمكن تحديد الكمية الممتزة عند التوازن بالعلاقة: [42]

$$Q = \frac{(c_0 - c_{eq})V}{m} = \frac{x}{m}$$

حيث ان:

c_0 : تركيز الابتدائي للمادة الممتزة $(\frac{mg}{l})$.

c_{eq} : كمية المادة الممتزة عند التوازن $(\frac{mg}{l})$.

Q : كمية المادة الممتزة في حالة توازن على سطح المادة المازة (سعة الامتزاز عند الاتزان) $(\frac{mg}{g})$.

x : كمية المذاب الممتز عند الاتزان (mg) .

m : كتلة المادة المازة (g) .

v : حجم المحلول (l) .

3-8-1- تصنيف ايزوترم الامتزاز

تم تصنيف ايزوتارم الامتزاز بواسطة جيلز (Giles) و اخرون إلى اربع فئات رئيسية: [43]

✓ ايزوتارم النوع C:

يكون على شكل خط مستقيم، يتم الحصول على هذا النوع من المنحنى عندما تكون هناك منافسة بين المذيب و المذاب لاحتلال مواقع الممتزات

✓ ايزوتارم النوع L :

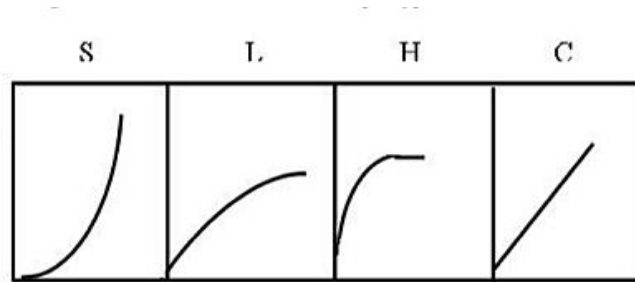
هو الاكثر شيوعا، يوجد هذا السلوك في الحالة التي يكون فيها الامتزاز ضعيفا و عندما تكون جزيئات الممتزات مستوية.

✓ ايزوتارم النوع H :

يتم الحصول عليه عندما يكون هناك امتصاص كيميائي للمذاب.

✓ ايزوتارم النوع S:

يتم الحصول عليه عندما تثبت جزيئات المذاب بالمادة الصلبة فقط من خلال مجموعة واحدة.



الشكل 1-3- تصنيف منحنيات الإيزوتارم حسب العالمان جيلز و سميث

3-8-2- نماذج ايزوتارم الامتزاز

3-8-2-1- نموذج لانجمير

أول من اقترح علاقة بين كمية الغاز الممتز و ضغط التوازن هو العالم لانجمير سنة 1915 م وأكدته سنة 1916م، يستخدم هذا النموذج لتفسير الإيزوتارم من النوع I أو الصنف L اي في حالة امتزاز كيميائي او فيزيائي ذو طبقة واحدة

أسس هذا النموذج على عدة فرضيات منها:

- ✓ يتم تشكيل طبقة ممتزة واحدة فقط تكون غير متحركة .
- ✓ حرارة الامتزاز لا تتعلق بالكمية الممتزة .
- ✓ لا توجد تفاعلات بين الجزيئات في الحالة الممتزة مع بعضها البعض .
- ✓ عدد المواقع محدودة و تكون المواقع متساوية الطاقة و السطح المتجانس .
- ✓ خلال التوازن يتساوى معدل الامتزاز على السطح V_b مع معدل تحرير الجزيئات الممتزة V_f .
- ✓ كل جزيئة تمتز على موقع معين.

شكل الاتزان الديناميكي للامتزاز حسب لانجمير:

في حالة امتزاز المحاليل تعطى الكمية الممتزة Q بدلالة التركيز c_e من الشكل:

$$Q = \frac{bQ_m c_{eq}}{1 + b c_{eq}}$$

c_{eq} : تركيز المحلول عند التوازن (mg/l)

تعطى المعادلة الخطية لهذا النموذج من الشكل:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{bQ_m} \cdot \frac{1}{c_{eq}}$$

برسم منحنى $\frac{1}{Q}$ بدلالة $\frac{1}{c_e}$ نحصل على مستقيم ميله $\frac{1}{bQ_m}$ و يقطع محور الترتيب في النقطة $\frac{1}{Q}$ و منه يمكن

الحصول على ثوابت التوازن b و Q_m . [44]

من مميزات ايزوتارم لانجمير أنه يمكن التعبير عنه بمعامل دون وحدة يدعى بعامل الفصل أو عامل

التوازن R_l ، تفيدنا قيمته في معرفة نوع التوازن القائم بين الطور السائل و الصلب و يعطى بالعلاقة

التالية: [43]

$$R_l = \frac{1}{(1 + b c_0)}$$

R_l	نوع التوازن
$R_l > 1$	غير مؤيد
$R_l = 1$	خطي
$0 < R_l < 1$	مؤيد
$R_l = 0$	غير عكوس

3-8-2-2- نموذج تمكين

أسس تمكين سنة 1941 النموذج الذي يحمل اسمه، و الذي يعبر عنه بالعلاقة التالية [44]:

$$q_{eq} = \frac{RT}{b_{T_m}} \ln A_{T_m} c_e$$

الشكل الخطي لنموذج تمكين يعطى بالشكل التالي:

$$q_e = B_{T_m} \ln A_{T_m} + A_{T_m} c_e$$

A_{T_m} : ثابت تمكين (L/g)

B_{T_m} : ثابت تمكين المرتبط بحرارة الامتزاز (J/mol)

R : ثابت الغازات المثالية ($8.314 J/mol.K$)

T : درجة الحرارة (K)

3-2-8-3 - نموذج فروندلش

بشكل عام عندما تكون الكميات الممتزة منخفضة جدا يطبق نموذج فروندلش، و يتم التعبير عنه

بالعلاقة التالية:

$$Q_{ads} = k \cdot q_{eq}^{\frac{1}{n}}$$

يتم تحديد ثوابت الامتزاز المميزة K و n على التوالي من الدالة خطية لنموذج فروندلش التالي:

$$\log Q_{ads} = \log k + n \cdot \log c_{eq}$$

3-2-8-4 - نموذج برونوير، إيميت وتيلر

هو نموذج يعتمد ايضا على امتزاز جزيئات الغاز، و العلاقة التي تمثل هذا النموذج هي كما يلي [44]:

$$\frac{p}{v \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c - 1}{V_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0}$$

حيث:

p : ضغط التوازن (atm) .

v : حجم الغاز الممتز عند الضغط p (l) .

p_0 : ضغط البخار المشبع (*atm*) .

V_m : حجم الممتزات المطلوبة لتكوين طبقة أحادية كاملة (l) .

c : ثابت مرتبط بالخصائص الديناميكية الحرارية للنظام صلب-غاز .

3-9- تطبيقات الامتزاز

✓ تطبيقات في الطور السائل

تصنف تطبيقات امتزاز الطور السائل إلى مجالين لفصل المواد الكيميائية:

• مجال معالجة المحاليل المخففة

في هذا النوع من العلاج يجب التمييز بين التخلص من المواد المذابة التي تعتبر شوائب وهو مجال تنقية المذيبات بالامتزاز أو استعادة المواد المذابة وهو مجال الاستخلاص بالامتزاز، لهذا الغرض التطبيقات الصناعية عديدة وأهمها: معالجة المياه، تغير لون العصائر السكرية، تنقية المنتجات البترولية والدهون الحيوانية والنباتية.

• مجال تجزئة المخاليط السائلة

هناك عدد قليل من العمليات الصناعية التي تسمح بالتجزئة على نطاق واسع عن طريق الامتزاز من خلائط مهمة اقتصاديا كالمنتجات البترولية، فإن الكروماتوغرافيا السائلة عالية الاداء (*HPLC*) تحتل المرتبة الاولى من حيث كفاءتها و أدائها. [45]

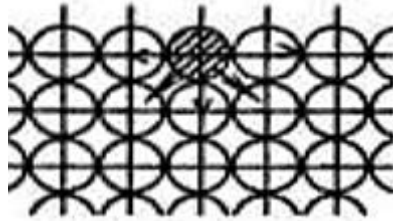
✓ تطبيقات في الطور الغازي

أهم التطبيقات في هذا الطور تتعلق بالتجفيف وتنقية الغازات [46].

3-10- تفسير ظاهرة الامتزاز

إن الجزيئات التي تكون على سطح المادة الصلبة تكون خاضعة لقوى غير متساوية على عكس الجزيئات الداخلية التي تخضع لقوى متساوية مما يجعل محصلة القوى معدومة، لذا فإن الجزيئات على

السطح تميل إلى الارتباط مع الجزيئات الأخرى القريبة منها بحثا عن التوازن و الاستقرار حيث أن ارتباطها يجعلها مقيدة و ينقص من درجة حرارتها. [43]



الشكل 1-4: بنية أسطح المواد الصلبة لتوزيع القوى المؤثرة

3-11- ترموديناميك الامتزاز

يترافق اختلاف أو تحويل النظام مع اختلاف في الطاقة الحرة في حالة تفاعل امتزاز الجزيئات على السطح، حيث يمكن كتابة الاختلاف العام للطاقة الحرة ΔG° الناتجة عن معادلة جيبس بالشكل التالي:

$$\Delta G^\circ_{ads} = \Delta H^\circ_{ads} - T \Delta S^\circ_{ads}$$

تسمح لنا العلاقة الديناميكية الحرارية المرتبطة بعلاقة Vant'Hoff بالوصول إلى المعادلة:

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

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

حيث:

ΔG° : الاختلاف في الطاقة الحرة (KJ/mol)

ΔH° : الاختلاف في الانطالبي. (KJ/mol)

ΔS° : الاختلاف في الانتروبي. (KJ/mol)

K_c : ثابت توزيع الامتزاز.

3-12- الفرق بين الامتزاز و الامتصاص

الامتزاز يختلف عن الامتصاص، في الامتزاز تتجمع جزيئات المادة الممتزة على السطح فقط بينما في عملية الامتصاص تتداخل الجزيئات الماصة و الممتصة كما في حالة امتصاص الاسفنج للماء، إن التمييز بين الامتزاز و الامتصاص لا يكون واضحا دائما لذلك يستخدم المصطلح الاستشراب (Sorptions) و هو يدل على كل من العمليتين و اذا كانت العملية ذات تأثيرات سطحية يفضل استخدام مصطلح الامتزاز. [43]

4-الكربون النشط

4-1-لمحة تاريخية

عرف الإنسان الفحم النشط منذ ما يزيد عن 3500 سنة، حيث استخدمت خواصه الامتزازية لتنقية المياه من قبل القدماء المصريين سنة 1550 ق م، كما استعمل أيضا من طرف أبقراط (Hippocrate) سنة 400 ق م و بلين (Pline) سنة 50 ق م لأغراض طبية ، إلا أن تطبيقاته عرفت تطورا كبيرا منذ القرن 18 بعد ظهور تقنيات جديدة لتحضيره من مصادر متنوعة (خشب، عضام ، قشور ...) ، حيث استخدم في المجال الصناعي سنة 1794 م بإنجلترا لإزالة اللون من السوائل السكرية للحصول على السكر الأبيض، و في سنة 1862 م قام العام جون ستان هاوس (Stenhouse John) بالاستفادة منه في صناعة الأقمعة المضادة للغازات السامة التي استعملت فيما بعد في الحرب العالمية الأولى (1914 م - 1918 م).

تطور إنتاجه في بداية القرن العشرين بفضل جهود و أعمال العالم أوسترايكو (Ostreijko) الذي اكتشف الطرق الأساسية لتحضيره و تنشيطه فيزيائيا و كيميائيا (1900 م ، 1902 م) [47]، و تطورت استعمالاته في عملية الإمتزاز تاريخيا على النحو التالي :

• إزالة الكلور سنة 1936 م.

• إزالة اللون و الرائحة سنة 1955 م.

• إزالة المواد العضوية المنحلة سنة 1970 م.

• الترشيح البيولوجي 1976 م .

و في سنة 1988 م قدر إنتاجه بحوالي 400 ألف طن في كل أنحاء العالم، و لقد كان يستعمل قديما كوقود أما حاليا فيستعمل بناءا على خصائصه المميزة في صناعة الأقطاب و كمصدر للألياف الكربونية و كمحفز و مادة أولية لتحضير المواد المازة تحت شكل كربون منشط [47] .

4-2- تعريف الكربون النشط

هو مادة ذات لون أسود تكون صلبة و عديمة الطعم و تتميز بدرجة عالية من المسامية و له سطح اتصال داخلي كبير جدا، و هو أيضا إسم لعائلة كبيرة من المواد الفحمية ليس لها تركيب كيميائي معين و يمكن تصنيعه من عدة مواد و بطرق مختلفة، هذا المنتج قادر على امتزاز مجموعة واسعة من المواد على سطحه الداخلي، و تسمى هذه المواد بالمتتر [48] .

و بمعناه الواسع عبارة عن مادة كربونية ذات بنية مسامية غير متبلورة [49]، و تمتلك مساحة سطحية داخلية و خارجية كبيرة، مما تجعله مادة فعالة اتجاه إمتزاز المواد الكيميائية من أوساطها [50] .

4-3- أصل الكربون النشط

إن جودة الكربون النشط تتأثر بالمادة الأولية و طريقة المعالجة المطبقة [51]، و يمكن تحويل العديد من النفايات الناتجة عن الأنشطة الزراعية و الصناعية إلى كربون نشط مع قدرة امتزاز عالية و بتكلفة منخفضة [52] و هذا الأخير يتم إنتاجه من مصادر مختلفة نذكر منها:

•المخلفات النفطية الثقيلة ، نفايات السيارات (الاطارات التالفة...)

•فحم الكوك، الخشب، قصب السكر .

•قشور جوز الهند، قشور اللوز، بقايا القهوة .

•نوى الفواكه (المشمش، الخوخ، الكرز)، بقايا الزيتون... الخ

إضافة إلى ثمرة الصنوبر و التي اخترنا استخدامها في هذه الدراسة .

4-4-بنية الكربون النشط

إن الكربون المنشط يقدم بنية غير متبلورة مع بنية مجهرية مسامية، تحتوي على وحدات هيكلية أساسية قريبة من وحدات الغرافيت النقي. في الواقع يتكون التركيب البلوري لهذه الأخيرة من مجموعة من طبقات مستوية من ذرات الكربون، مماثلة لحلقات عطرية [53].

• **بنيته النسيجية** : تعرف البنية النسيجية لأي مادة صلبة انطلاقاً من الخصائص الفيزيائية لها كالبنية المسامية و السطح النوعي ، و يحدد نوع المسام انطلاقاً من تصنيف (Dubinin) للحجم حيث ميز 3 أصناف من المسامات و ذلك حسب قطرها [54]:

• مسامات دقيقة قطرها أقل من 2nm .

• مسامات متوسطة قطرها محصور بين 2nm و 50nm .

• مسامات كبيرة قطرها أكبر من 50nm .

صنف المسام	مسامات دقيقة	مسامات متوسطة	مسامات كبيرة
القطر (nm)	<2	2-50	>50
الحجم (l/mg)	0.015-0.5	1.8-2	0.2-0.8
السطح النوعي (m ² /g)	95% من السطح الكلي	25-75	0.5-2

الجدول 1-2: أنواع المسامات و خصائصها

4-5-أشكال الكربون النشط

الكربون النشط يتوفر على أشكال مختلفة، يتم اختيارها بناءً على طبيعة التطبيق المطلوب سواء كان لمعالجة السوائل أو الغازات، و فيما يلي الأشكال الرئيسية للكربون النشط:

✓ الكربون النشط المسحوق (CAP)

عبارة عن كربون منشط مطحون، حجم جسيماته أقل من 1 mm و متوسط القطر يتراوح بين (0.15-0.25 mm) يستخدم عادة في تطبيقات المرحلة السائلة كإزالة الدهون و الزيوت و السوائل

العضوية و التحضيرات الدوائية[9]، كما يستخدم بشكل أفضل لمعالجة السوائل من الملوثات المسؤولة عن اللون، الذوق و الرائحة، من سلبياته أنه يصعب التعامل معه و استعادته[56].



الشكل 1-5: الكربون النشط المسحوق

✓ الكربون النشط الحبيبي (CAG)

هذا الصنف من الكربون النشط يكون حجم دقائقه أكبر نسبيا و كذلك مساحته الخارجية صغيرة مقارنة مع الكربون النشط بشكل مسحوق، و يتراوح حجم دقائقه بين (1.5-2.5 mm) تستخدم هذه الدقائق لمعالجة المياه و ازالة الروائح، فصل مكونات نظام التدفق و امتزاز المواد الغازية و الابخرة. [57].



الشكل 1-6: الكربون النشط الحبيبي

✓ الكربون النشط الاسطواني (CAS)

يحضر هذا الصنف من قذف كمية من الكربون النشط بشكل مسحوق داخل شكل اسطواني فتنج كتلة من الكربون النشط بقطر يتراوح بين (0.8-1.30 mm) و يستخدم في تطبيقات الامتزاز في الطور الغازي [58].



الشكل 1-7: الكربون المنشط الاسطواني

4-6: نسيج الكربون المنشط

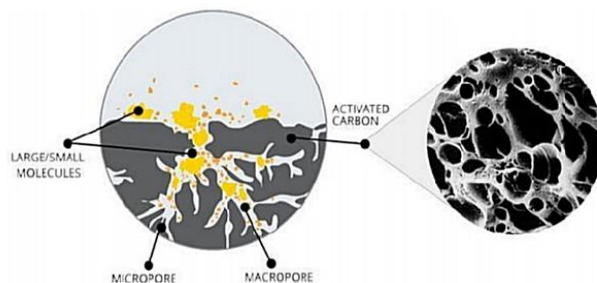
النسيج البلوري للكربون المنشط يعرف بأنه الشكل الهندسي الذي يتكون من تركيب الدقائق المجهرية و المسامات في ذرة الكربون المنشط، و يعتمد هذا الأخير على نوعية المادة التي يحضر منها و تقنية التحضير، و يميز أساسا بالسطح النوعي و المسامية [59].

✓ السطح النوعي

هو المساحة المتطورة من طرف الكربون المنشط و التي تأخذ بعين الاعتبار كل التجاوزات الموجودة في المحور الجزيئي، و التي تسند إلى وحدة كتلة الكربون المنشط التي تصل إلى $(3000g/m^2)$ [59]

✓ المسامية

تمثل جزء الفراغ الموجود في الكربون المنشط و الذي يمكن أن يصل إلى (80 %) ، و تعتمد على أبعاد المسامات و توزعها [60].



الشكل 1-8: رسم تخطيطي للبنية المسامية لحبة كربون نشط و سطحه الداخلي و الخارجي

4-7- خواص الكربون المنشط

ترتكز كفاءة الامتزاز على خواص الكربون المنشط الفيزيائية و الكيميائية ، و على طبيعة و تركيز المادة الملوثة المراد ازلتها و درجة الحموضة ، و وقت التماس بين الكربون المنشط و المادة الملوثة [61] .
و يتميز الكربون المنشط بالخواص الفيزيائية و الكيميائية التالية :

4-7-1: الخواص الفيزيائية للكربون المنشط [47]

• قياس أبعاد الحبيبات (*Granulométrie*)

يعني قياس أبعاد حبيبات الكربون، حيث أنه تحتوي عينة واحدة من الكربون المنشط على حبيبات مختلفة الأبعاد، لأن هذه الأبعاد تؤثر على شدة الامتزاز.

• السطح النوعي (*spécifique acesurf*)

عرف على أنه السطح الذي تتموضع فيه كتلة المادة الصلبة حيث أنه هناك علاقة طردية بين السطح النوعي للمادة الصلبة و المسامية، تقدر ب م²/غ.

• المسامية (*porosité*)

بنية الكربون المنشط مثل بنية الغرافيت، فهي تظهر كطبقات مستوية لذرات الكربون المنتظمة سداسية الشكل، هذه البنية مسؤولة عن تحديد مسامات الكربون المنشط، يتم تحديد المسامية باستخدام جهاز يسمى *.POROSIMETER*



الشكل 1-9: جهاز تحديد المسامية

• الرطوبة و احتواء الرماد: (*Humidité et Teneur en cendres*)

هاذان البعدان مهمان و يجب مراعاتهما في اختيار الكربون النشط، لأنه اذا كانت الرطوبة المنتشرة اقل من 5% في حين احتواء الرماد يكون منعما (اي اقل من 10%) فإن الدلالة الحمضية (pH) تصل الى قيم عالية مما يؤدي الى تسرب كربونات الماء على الكربون و بالتالي انخفاض قدرة الامتزاز .

4-7-2: الخواص الكيميائية للكربون النشط

تعتمد الخواص الكيميائية للكربون النشط أساسا على قدرة امتزازه و المادة الممتزة، و في بعض الدول الاوربية كفرنسا تستعمل الدلالة *FINAD* للتعبير عن قدرته لامتزاز المواد و هي الفينول (*F*)، اليود (*I*)، الفينازون (*A*)، المنظفات (*D*)، اندول (*N*)، و تحدد غالبا بالدلالة *FND* :

- دلالة الفينول : يستخدم لتقدير فعالية الكربون المنشط في معالجة ملوثات الذوق و الروائح .
- دلالة اليود : يستعمل لتحديد فعالية الكربون النشط لتنتقية المركبات ذات الكتل الجزيئية الضعيفة [62] .

4-8- إنتاج الكربون النشط

مبدأ انتاج الكربون النشط يكمن في الحصول على مصفوفة كربونية مسامية من المواد العضوية التي تحتوي في البداية على الكربون [63]، حيث يحضر من مواد أولية ذات محتوى كربوني عالي و نسبة منخفضة من المركبات غير العضوية، باستعمال طرق و معالجات كيميائية و التي تتمثل أساسا في المعالجة الحرارية (الكربنة) لإزالة الهيدروجين المرتبط بذرات الكربون في المادة الأولية، و تجرى بعد ذلك عملية التنشيط للكربون الناتج [64].

✓ الكربنة

هي الانحلال الحراري للمادة الأولية تحت جو محكم (غياب الاكسجين) أو تيار من غاز النتروجين عند درجات حرارة أقل من 800 درجة مئوية، يتم إجراء الكربنة بشكل عام بسرعة عالية بما يكفي لتقليل الاتصال بين المنتجات الكربونية و المتطايرة [65].

لا تؤدي الكربنة البسيطة إلى منتجات ذات قدرة إمتزاز عالية لأنها تعطي إمتزازات ذات بنية مسامية محدودة (سطح محدد يبلغ حوالي 10 mg/m^2) حيث يمتد الهيكل المسامي اثناء عملية التنشيط [65].

✓ التنشيط

إن الهدف من عملية التنشيط هو تعزيز حجم المسام و توسيع أقطرها التي تنشأ أثناء عملية الكربنة بالإضافة إلى تشكيل مسام جديدة، و ينقسم بدوره إلى طريقتين رئيسيتين هما [66] :

• التنشيط الفيزيائي

يعتمد على تفحيم المادة الاولية عند درجات حرارة قريبة من 800 درجة مئوية في جو خامل و من ثم تغويز ناتج التفحيم بغاز مؤكسد مثل بخار الماء أو ثاني أكسيد الكربون او الاكسجين أو خليط من هذه الغازات [66].

• التنشيط الكيميائي

يتم بنقع المادة الأولية في محلول لكاشف التنشيط نازع للماء مثل حامض الفوسفوريك المركز أو كلوريد الزنك أو البوتاسيوم و أملاح المغنيزيوم و الصوديوم و كربونات البوتاسيوم و غيرها، ثم معالجة المادة المنقوعة حراريا في معزل عن الهواء في مجال درجة حرارة 400-600 درجة مئوية تبعا لكاشف التنشيط المستخدم [66].

يفضل استخدام هذا النوع من التنشيط عندما تكون المادة الاولية من اصل نباتي، لاقى التنشيط الكيميائي حديثا اهتماما كبيرا و ذلك لأنه يتميز عن التنشيط الفيزيائي بعدة مميزات من بينها [66] :

- مرحلة المعالجة الحرارية تتطلب زمنا أقل و درجات حرارة منخفضة .
- المرود الكربوني يكن أعلى من التنشيط الفيزيائي و بحدود % 30 .
- يؤدي إلى تطوير جيد للبنية المسامية .

بعد التنشيط، يكتسب الكربون المنشط بنية متعددة المسام (مسامية) المسام لها أشكال و أبعاد مختلفة.

يعتمد التوزيع المسامي على طبيعة المادة الأولية و طبيعة المنشط و ظروف التفاعل و درجة الحرارة خلال هذه المرحلة [65].

4-9- تجديد الكربون النشط

الكربون النشط مادة غير مكلفة إذا حضرت من مواد محلية غير مستغلة في ميادين أخرى و نظرا لإمكانية معالجته بعد استخدامه (تجديده) وجدت بعض الطرق و من تلك الطرق المستعملة نجد أربعة طرق هي [61]:

• **معالجة بالتبخير** : تستعمل هذه الطريقة في حالة كون المواد الممتزة قابلة للتبخير، و تستعمل لفتح الانسدادات و ازالة الجراثيم على سطح الكربون النشط.

• **معالجة حرارية** : و تتم بمعالجة الكربون المنشط حراريا عند $T = 600C^{\circ}$ هذه العملية تستعمل كفحم او محرق للمواد العضوية الممتزة على الكربون المنشط و هي المستعملة بكثرة نتيجة لفعاليتها الجيدة في تجديد الكربون المنشط .

• **معالجة كيميائية** : في هذه الطريقة يستعمل محلول (حمض كلور الهيدروجين مخفف ب 22%) في درجة حرارة $T = 100C^{\circ}$ و هذا للتخلص من بقايا الاحتراق الناتجة عن حرق المواد العضوية الممتزة على الكربون المنشط .

• **معالجة بيولوجية** : تستعمل هذه الطريقة للتخلص من البكتيريا الممتزة على سطح الكربون المنشط، و هي قليلة الاستعمال.

4-10: تطبيقات الكربون النشط

يعتبر الكربون المنشط مادة فريدة من نوعها نظرا لتمييزها بسطح نوعي كبير، و لبنيتها المسامية، و لخصائص الامتزاز التي تتمتع بها اضافة إلى درجة تفاعل سطحها العالية.

و من أهم تطبيقاته نذكر :

• إزالة الرائحة و الطعم و اللون بالإضافة إلى إزالة الشوائب العضوية الغير مرغوب فيها من المياه المعالجة الناتجة عن معالجة المياه المنزلية و الزراعية [67] .

- التحكم بتلوث الهواء عن طريق إزالة الغازات و الابخرة الضارة و إزالة بعض الملوثات المعقدة مثل المبيدات و الفينول و الزيوت المعدنية، كما يستخدم بشكل فعال لأغراض العزل [68].
- يستخدم في مجالات صناعة الأقمعة الواقية من الغازات و كبسولات الفضاء و الطاقة النووية [68].
- يستخدم في إزالة المركبات العضوية المتطايرة من غرف التنظيف الجاف و الدهان و في تنظيف و اعادة تأهيل المواقع الملوثة [68].
- امتزاز الغازات و الابخرة مثل امتزاز غاز الامونيا [69] .
- إزالة الامونيا من حمض الخليك [70].
- يستخدم في ازالة أيون الزئبق من المحلول المائي [71]

5-عموميات حول شجرة الصنوبر

5-1-تعريف شجرة الصنوبر

تعد شجرة الصنوبر (بالإنجليزية PINE) من الأشجار دائمة الخضرة و التي تنتمي الى عائلة الصنوبرية و تندرج تحت رتبة الصنوبريات و يوجد اكثر من 115 نوعا من شجرة الصنوبر في العالم [72]

و هناك حوالي 20 نوعا من الصنوبر التي تنتج حبوبا كبيرة بقدر كافي لتستحق الحصاد , و هناك انواع اخرى من الصنوبر تكون حبوبها صالحة للأكل , و لكنها صغيرة جدا لتكون ذات قيمة كبيرة كغذاء للإنسان. [72]



الشكل 1-10: صورة لشجرة و ثمار الصنوبر

5-2- التركيب الخارجي لشجرة الصنوبر

يتباين ارتفاع شجرة الصنوبر بين 10 - 18م, و يمكن وصف التركيب الخارجي لشجرة الصنوبر كما

يلي: [73]

- ✓ **الجذع**: تمتلك جذع اسطواني هرمي الشكل يتميز بصلابته و تغطيه طبقة من اللحاء.
- ✓ **الفروع**: تحتوي شجرة الصنوبر على نوعين من الفروع, الفروع الرئيسية تنمو عليها الاوراق الابرية, و اوراق اسفل البراعم القزمة بشكل غير محدود, و الفروع الثانوية التي تنفرع من الفروع الرئيسية بطول يتراوح بين 1-2 سم و تحتوي على ورقتين و ليس لها براعم قمعية.
- ✓ **الاوراق**: تحتوي شجرة الصنوبر على نوعين من الاوراق, الاوراق الصغيرة ذات اللون البني و التي تمتلك أغشية واقية و هي الاوراق التي تتساقط عندما يصل الفرع الى مرحلة النضج, اما النوع الاخر فهو اوراق طويلة خضراء اللون و ابرية الشكل, و التي تنمو في مجموعات عند قمة البراعم.
- ✓ **الجذر**: تمتلك شجرة الصنوبر جذرا قويا قادرا على اختراق الصخور و الارض الصلبة, و مع تقدم الشجرة في العمر ينمو الجذر ليصبح اقوى و أعرض, كما تمتلك الشجرة جذورا جانبية فرعية ينمو عليها فطريات المايكورايزال.

5-3- التركيب الداخلي لشجرة الصنوبر

يمكن وصف التركيب الداخلي لشجرة الصنوبر برؤية المقطع العرضي لجذعها الرئيسي, و يمكن

تلخيص تركيب الانسجة الداخلية للجذع كما يأتي: [73]

- ✓ **البشرة:** و هي الطبقة السطحية الخارجية التي تغطي الجذع, و تتكون من طبقة واحدة من الخلايا الحشوية الانبوية.
- ✓ **طبقة تحت الجلد:** هي الطبقة الواقعة اسفل البشرة, و تتكون من عدة طبقات من الخلايا المتصلبة.
- ✓ **القشرة:** تتكون القشرة من عدة طبقات من الخلايا الحشوية, بالإضافة الى عدد كبير من القنوات الراتنجية, و كل طبقة من الراتنج مسؤولة عن افراز الخلايا الظاهرية المحيطة بقناة الراتنج.
- ✓ **الاديم الباطن:** هو طبقة واحدة من الخلايا الحشوية و يوجد في المنطقة الخارجية للنسيج المحيطي.
- ✓ **النسيج المحيطي:** يتكون من عدة طبقات من الخلايا الحشوية, و يوجد خارج حلقة الحزم الوعائية.
- ✓ **الحزم الوعائية:** هي مجموعة من الحزم الجانبية المفتوحة و المرتبطة مع بعضها البعض و المرتبة على شكل حلقة و يكون النسيج الخشبي فيها موجه نحو الب.
- ✓ **اللب:** يتكون اللب من كتلة من الخلايا الحشوية.
- ✓ **أشعة اللب:** هي شريط ضيق يتكون من مجموعة من الخلايا, التي تمتد من اللب في اتجاه الخارج بين الحزم الوعائية. [73]

5-4-العناصر الغذائية التي تحتاجها شجرة الصنوبر

تحتاج شجرة الصنوبر مجموعة من العناصر الغذائية الاساسية لتنمو بشكل جيد, و من هذه العناصر نذكر النيتروجين, الفوسفور و البوتاسيوم بالإضافة الى مجموعة من العناصر الغذائية التي تحتاجها بكميات اقل مثل: الكالسيوم, المغنيزيوم و الكبريت. [74]

5-5-أماكن تواجد شجرة الصنوبر

تفضل أشجار الصنوبر النمو في المناطق التي تكون تربتها رملية جيدة التصريف [75], و يعد الموطن الاصلي لأشجار الصنوبر في الجزء الشمالي للكورة الارضية و الذي يتمتع بمناخ معتدل الحرارة و لكنها تنتشر في جميع أنحاء العالم [76].

5-6- تكيف شجرة السنوبر

تمتلك شجرة السنوبر مجموعة من الخصائص التي جعلتها تتكيف مع الظروف التي تعيش فيها و منها ما يأتي:[77]

- شكل شجرة السنوبر

- الأوراق

- تجميد خارج الخلية

5-7- أهمية شجرة السنوبر

تكن أهميتها فيما يأتي[78]:

✓ الأخشاب

تعطي الانواع المختلفة من شجرة السنوبر اخاب ذات جودة مختلفة, فالخشب ذو الجودة العالية يستخدم في صناعة الاثاث المنزلي باهظ الثمن, بينما يستخدم الخشب ذو الجودة المتوسطة في البناء, اما الخشب قليل الجودة فيستخدم في صناعة صناديق التعبئة و التغليف و في الصناعات الورقية .

✓ الزيت

يستخرج الزيت من اغصان و اوراق و اقماع اشجار السنوبر, و يمتلك هذا الزيت خصائص مضادة للبكتيريا تعالج بعض الامراض الجلدية مثل : الجرب, كما أن زيت السنوبر مطهر الفطريات و العفن, و يتميز الزيت برائحة عطرية مميزة لذلك فإنه يستخدم في صناعة العطور, و زيوت المساج و المستحضرات التجميلية.

✓ حبوب السنوبر

تستخدم حبوب السنوبر البيضاء الناعمة في الطهي و الخبز, فهي مليئة بالفيتامينات مثل الفيتامين أ

و ج.

✓ الأهمية الطبية

تساعد بذور الصنوبر على علاج بعض الامراض الصدرية من السعال و التهاب الشعب الهوائية, كما أن لها دور فعال في مقاومة مرض الانفلونزا و نزلات البرد.

5-8- أهم الدول المنتجة لنبات الصنوبر

يعد الصنوبر من اغلى المكسرات في العالم, و يتجاوز سعر الكيلو منه عالميا نحو 60 دولارا و يتم استخدامه على نطاق واسع في مختلف بلدان العالم , و قدر الانتاج العالمي في السنوات العشر الماضية حوالي 22.850 طن , حيث تعتبر الصين تنتج 30% ما يجعلها اكبر منتج و مصدر, المنتجون الرئيسيون الاخرون هم كوريا الشمالية و افغانستان و ايطاليا و باكستان الذين ينتجون ما يقارب 70% من النتاج العالمي.[76]

الفصل الثاني:

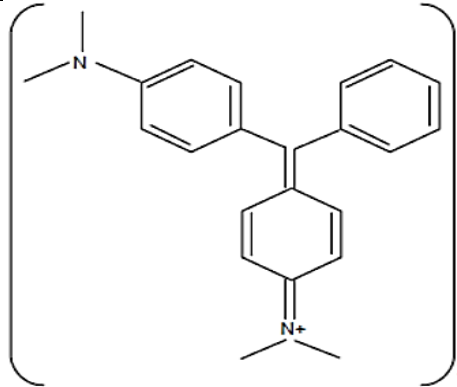
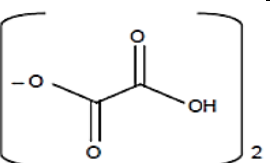
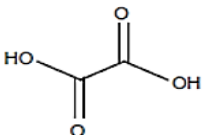
التقنيات التحريبية (Techniques Experimentales)

في هذا الفصل سنقوم بوصف الطرق التجريبية و التحليلية المستخدمة خلال الدراسة و المتمثلة في دراسة تجريبية حول امتصاص صبغة أخضر الملاشيت (Vert de malachite) على الكربون النشط المسحوق باستعمال أوراق ثمار شجرة الصنوبر.

1-اختيار الصبغة

لاختيار الصبغة لا بد من اتباع المعايير التالية :

- الذوبانية في الماء .
- قابلية الامتزاز على الكربون النشط.
- ضغط بخار منخفض جدا أو معدوم.
- امكانية تحليلها طيفيا باستخدام جهاز المطياف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية / المرئية.
- ثباتية عالية و دائمة.

أخضر الملاشيت	الاسم الشائع
  	الهيكل
$C_{52}H_{54}N_4O_{12}$	الصيغة التجريبية
4-[(4-diméthylaminophényl)-phényl méthyl]- N,N-diméthyl-aniline	الاسم الكيميائي
927.02 g/mol	الكتلة المولية
400-500 kg/m ²	الكثافة
ثلاثي فينيل ميثان	الصف
قاعدى	التأين
216 nm	أقصى امتصاص
درجة الحموضة من 0.2 الى 1.8 اصفر درجة الحموضة من 11.5 الى 13.2 أزرق مخضر 13.2 > عديم اللون	الألوان
بلورات خضراء داكنة	المظهر
عديم الرائحة	الرائحة
119 g/l في الماء عند 20 درجة مئوية	الذوبان في الماء
ضعيف	التطاير
المنسوجات	الفائدة

الجدول 1-2: الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأخضر الملاشيت

2-التعريف بثمار شجرة الصنوبر

ثمار شجرة الصنوبر هي أكواز شجرة الصنوبر (المعروفة أيضا بالمخاريط الصنوبرية)، و هي هياكل خشبية مخروطية الشكل تحتوي على بذور الصنوبر، تختلف هذه الثمار في الحجم و الشكل بين أنواع الصنوبر المختلفة، لكنها عموما تتكون من قشور متراكبة تفتح عندما تنضج لإطلاق البذور.

موقع احضار ثمار الصنوبر كان من ساحة الاقامة الجامعية عزابة 01 ببلدية عزابة - سكيكدة في أكتوبر 2024 .



الشكل 2-1: مخاريط الصنوبر المستعملة

3-المواد الكيميائية و الأجهزة المستخدمة

•المواد الكيميائية :

- هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)
- أخضر الملاشيت
- كلوريد الصوديوم (NaCl)
- الفحم النشط على شكل مسحوق
- حمض الكبريتيك (H_2SO_4) بتركيز 98%
- حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) بكثافة $d=1.71$
- الماء المقطر

•الأجهزة و الأدوات المستخدمة :

- طاحونة كهربائية
- مجفف

- جهاز قياس pH
- مقياس حرارة
- أنابيب اختبار
- ميزان تحليلي
- حوجلات عيارية
- ملعقة (سباتولا)
- كؤوس (بيشر)
- محرك حراري
- محرك مغناطيسي
- بوتقات
- جهاز مطيافية UV - Visible
- فرن كهربائي Moufle
- جهاز الترشيح
- ورق ترشيح
- خلية كوارتز
- زجاجة رش
- مكثف

4-تحضير المحاليل

تم تحضير المحلول الاساسي لأخضر الملائشيت بإذابة 100ppm (100 جزء من المليون) من ملحه في الماء المقطر و تم ذلك كما يلي :

$$100 \text{ mg} \rightarrow 1000 \text{ ml}$$

$$10 \text{ mg} \rightarrow 100 \text{ ml}$$

في حوجلة عيارية ذات سعة 100 ملل نضع 10 غرامات من الملون ، نحرك جيدا حتى يذوب ثم نكمل بالماء المقطر حتى الخط العياري.

تم تحضير ستة محاليل فرعية للتحليل في حوجلة عيارية ذات سعة 25 ملل عن طريق تخفيف المحلول الام بالتتابع الى التراكيز المطلوبة كما يلي :

$$C \times V = C1 \times V1 \quad \text{لدينا :}$$

$$C = 100 \text{ ppm} , C1 = 2 \text{ ppm} , V1 = 25 \text{ ml} , V = ?$$

$$V = \frac{C1 \times V1}{C}$$

التركيز التي تم تحضيرها هي :

$$C1 = 0.5ppm , C2 = 1ppm , C3 = 2ppm , C4 = 3ppm , C5 = 4ppm ,$$

$$C6 = 5 ppm$$

الحجوم المأخوذة من المحلول الأم لتحضير المحاليل الفرعية بالترتيب :

$$V1 = 0.125ml , V2 = 0.25 ml , V3 = 1.5ml , V4 = 1.75 ml , V5 = 1ml ,$$

$$V6 = 1.25 ml$$

لتحضير المحلول الاوّل نضع في حوالة عيارية ذات سعة 25 ملل حجم 0.5 ملل من المحلول الأساسي، نضيف الماء المقطر نحرك جيدا ثم نكمل حتى الحجم العياري، و هكذا حتى نكمل باقي المحاليل .

كما تم انشاء منحنى معايرة يوضح الكثافات الضوئية (DO) المقاسة عند اقصى أطوال موجية لامتصاص اللون، و ذلك حسب التركيز الابتدائية بهدف تحديد التركيز المتبقية .

5-تحضير المادة الخام

تم فصل الوريقات من ثمار شجرة الصنوبر و قطعت إلى أجزاء صغيرة حوالي (1 سم) ثم بعد ذلك غسلت بالماء الجاري عدة مرات ثم بالماء المقطر لإزالة الشوائب ثم وضعت في المجفف عند (100°C) لمدة 24 ساعة . بعد التجفيف طحنت المادة و تم سحقها و نخلها باستخدام المناخل القياسية، كان قطر الجسيمات المختارة في حدود 2 ملم.

بعد عملية الغربلة نقوم بغسل العينات للمرة الثانية غسلًا جيدًا بالماء المقطر لتفادي و نزع أي شوائب ناجمة عن عمليتي السحق و الغربلة، ثم نقوم بتجفيفها في المجفف لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة 100°C.

✓ تنشيط المادة الخام

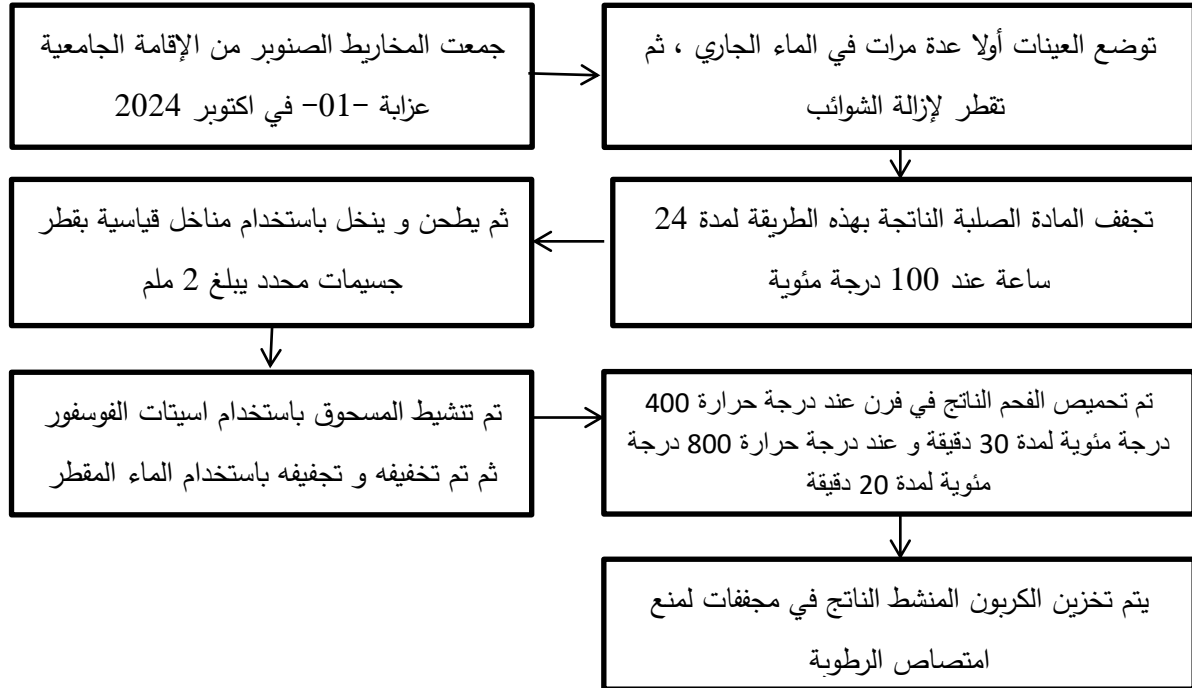
بعد عملية التجفيف مباشرة نأخذ العينات و نخضعها للمعالجة الكيميائية و ذلك بنقعها في محلول حمض الفوسفوريك H_3PO_4 المغلي بنسبة 30 % لمدة ساعتين ثم نقعها في نفس المحلول لمدة 24 ساعة ، بعد ذلك نقوم بغسل العينات بالماء المقطر حتى يصبح الوسط متعادل ، ثم نقوم بتجفيفها مرة أخرى لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة 100 C° .

✓ كربنة المادة

بعد عملية التنشيط مباشرة نأخذ العينات و نقوم بحرقها في فرن تحت درجة الحرارة المختارة (400 C°) و لمدة 30 دقيقة ، و عند (800 C°) لمدة 20 دقيقة . و في الأخير نغسل العينة بالماء المقطر ثم تجفف و هكذا نكون قد تحصلنا على الكربون النشط، و الذي سيتم استخدامه لاحقا كمادة مازة لإزالة الصبغة من المحاليل المائية.

يخزن الكربون النشط الناتج في مجففات لتجنب امتصاص الرطوبة.

مخطط إعداد الكربون النشط



الشكل 2-2: مخطط اعداد الكربون النشط

6-الجهاز التجريبي

✓ اختبارات الامتزاز

في تجربة الامتزاز يتضمن البروتوكول التجريبي المراحل التالية:

- تحضير محاليل أخضر الملاشيت.
- ادخال الدعامة (مسحوق الكربون النشط) في ارلنماير المختلفة.
- التحريك بسرعة 250 دورة/دقيقة في درجة حرارة الغرفة .
- تم اخذ العينات في اوقات التفاعل المطلوبة و تصفيتها بواسطة جهاز الترشيح.
- تحليل المحلول المرشح بواسطة جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية / المرئية (UV/Vis)

7-الأساليب التحليلية

7-1-قياس الرقم الهيدروجيني

تم قياس درجة حموضة المحاليل باستخدام مقياس درجة حموضة قائم على معالج دقيق ، تم معايرة الجهاز باستخدام محاليل منظمة ذات درجة حموضة 4.7 و 10، المحاليل المدروسة تم تعديل درجة حموضتها إلى قيم مختلفة باستخدام حمض الكبريت H_2SO_4 (2N) و هيدروكسيد الصوديوم NaOH (2N)

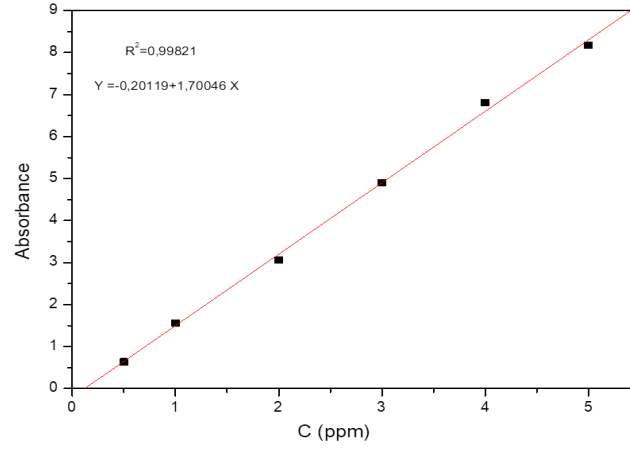
7-2-التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية/المرئية

استخدمنا مقياسا طيفيا يسمح لنا بقياس الكثافات الضوئية مباشرة تجرى التحليلات على مقياس طيفي يتم التحكم فيه بواسطة الكمبيوتر (SHIMADZU UV – 3600 PLUS) يتم الحصول على أطوال الموجات القصوى مباشرة باستخدام المسح التلقائي بين 200 و 800 نانومتر يتم استخدام خلية الكوارتز ذات المسار البصري 1 سم، تم حساب التركيزات المتبقية باستخدام منحنى المعايرة.

3-7 المعايير

تمت المعايرة باستخدام طريقة بسيطة تتضمن تحضير سلسلة من المحاليل ذات تراكيز محددة، ثم يتم تحليلها بواسطة جهاز المطياف الضوئي، بنفس الطريقة نطبق هذه المعايرة على طريقتي الامتصاص و التحليل الضوئي .

في التحليل الضوئي يمثل منحنى المعايرة العلاقة بين الكثافة الضوئية (DO) عند أقصى طول موجي للامتصاص و التركيز المتعلق به (C بال ppm).



الشكل 2-3: منحنى معايرة أخضر الملائية

الفصل الثالث :

النتائج و التفسيرات (Resultats et discussions)

في هذا الجزء سنقوم بعرض نتائج دراسة امتصاص صبغة أخضر الملاشيت (*Vert De malachite*) باستخدام فحم نشط على شكل مسحوق .

لتحقيق هذا الهدف قمنا بعدة خطوات متتالية :

1- دراسة طيف الامتصاص للصبغة في ثلاث حالات مختلفة و هي : وسط حمضي ، وسط طبيعي ووسط قاعدي .

2- تحديد قيمة الرقم الهيدروجيني (pH_{pzc}) للحم النشط على شكل مسحوق و هي القيمة التي يكون فيها سطح الفحم متعادل الشحنة ، و سنستعمل هذه المادة بعد ذلك كدعامة لامتصاص الصبغة .

4- دراسة زمن الاتصال .

5-دراسة تأثير بعض المعايير مثل : التركيز الاولي للصبغة ، النسبة (S/L)، تأثير درجة الحرارة .

6- ترتيب حركية الامتزاز .

7- دراسة خطوط تساوي درجة الامتزاز .

1- الدراسة الطيفية للصبغة في الاوساط الحامضية و القاعدية و الطبيعية

قمنا بدراسة طيف الامتصاص لصبغة أخضر الملاشيت في محلول مائي بتركيز (5ppm) فوجدنا أن ال pH الطبيعي قيمته حوالي 5,05 النتيجة اظهرت ثلاث قمم للامتصاص :
القمة الرئيسية عند طول موجي 615 نانومتر، القمة الثانية عند 425 نانومتر، القمة الثالثة و الأضعف عند 316 نانومتر.

لمعرفة تأثير الرقم الهيدروجيني على الصبغة قمنا بقياس طيف الامتصاص عند قيم مختلفة (1.86 - 2,82 - 10,9 - 11,36) فوجدنا أن التغير في الرقم الهيدروجيني يؤثر بشكل واضح على شكل الطيف :

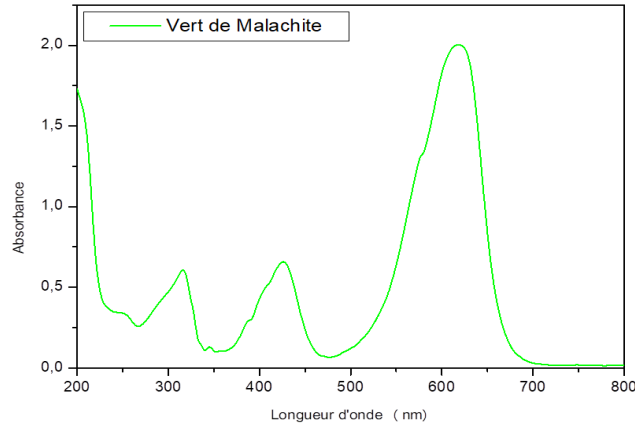
✓ عند وسط أقل من $pH = 2,82$ ، أي عند $pH = 1,86$ (وسط حامضي جدا) نلاحظ انخفاضا واضحا في شدة الامتصاص عند 615 نانومتر .

هذا يدل على أن الصبغة بدأت تفقد لونها جزئيا السبب في ذلك أن التركيب الكيميائي لأخضر الملاشيت في الأوساط الحمضية يتأثر و يتغير مما يقلل من قدرته على امتصاص الضوء .

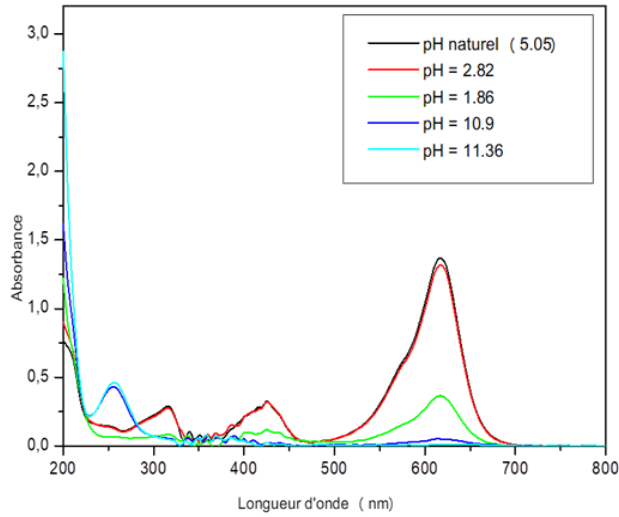
✓ عند $pH = 5,05$ الامتصاص عند 615 نانومتر يكون قوي جدا و هذا هو الوضع المثالي الذي تظهر فيه الصبغة لونها الواضح ، و في هذا الوسط يكون التركيب الكيميائي للصبغة مستقر .

✓ عند $pH = 10,9$ و $pH = 11,36$ (وسط قاعدي)

نلاحظ انخفاضا كبير جدا في الامتصاص عند 615 نانومتر، هذا يعني أن الصبغة فقدت لونها تقريبا بالكامل و السبب أنه في الوسط القاعدي أخضر الملاشيت يتحول كيميائيا إلى شكل آخر عديم اللون.



الشكل 3-1: طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية لأخضر الملاشيت (5 ppm) في المحلول المائي.



الشكل 3-2: تطور طيف الأشعة فوق البنفسجية المرئية لملون أخضر الملاشيت عند قيم مختلفة لدرجة الحموضة.

2- تحديد الرقم الهيدروجيني للكربون النشط الذي سيتم استخدامه

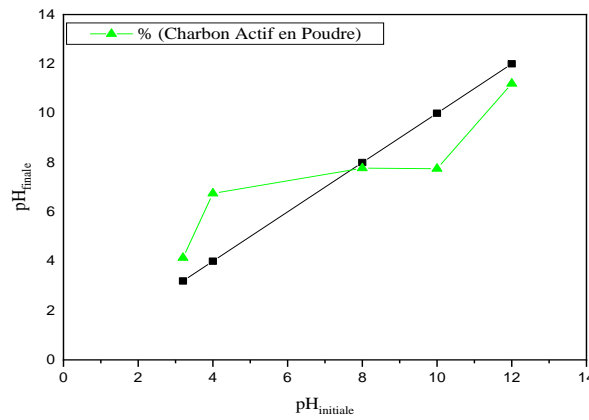
يوجد رقم هيدروجيني pH تصبح عنده شحنة سطح المادة المازة (السطح الخارجي للفحم) متعادلة كهربائياً في المحلول، أي أن مجموع الشحنات السطحية يصبح صفراً، يعرف هذا الرقم الهيدروجيني بـ "نقطة الشحنة الصفرية" (pH_{pzc}) ، و لتحديد هذه القيمة استخدمت طريقة تعرف باسم "طريقة التوازن

الانجرافي (*equilibrium drift*) التي تقوم على ملامسة 0,1 غرام من الكربون النشط المسحوق بمحلول كلوريد الصوديوم ($NaCl$) بتركيز $0.2mol/l$ عند درجات pH مختلفة (من 2 الى 14) و قد تم تعديل قيم ال pH باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم ($2N$) $NaOH$ و حمض الكبريتيك $H_2 SO_4$ ($2N$) مع التحريك المغناطيسي لمدة 24 ساعة .

ثم تمت تصفية المعلق عبر ورق ترشيح و تم قياس ال pH النهائي للمحلول، تحدد قيمة pH_{pzc} عند النقطة التي تتقاطع فيها المنحنيات (النهائي pH = الابتدائي pH)

إذا كانت قيمة pH المحلول أقل من pH_{pzc} ، فإن المجموعات الوظيفية تكون مزيلة للبروتون مما يجعل السطح سالب الشحنة و يكون أكثر قدرة على جذب الايونات الموجبة .

و قد اظهرت التجربة أن الفحم النشط المستخدم في هذه الدراسة يمتلك قيمة pH_{pzc} تبلغ 7.70 كما هو موضح.



الشكل 3-3: الرقم الهيدروجيني (pH_{pzc}) للكربون النشط المسحوق المستخدم

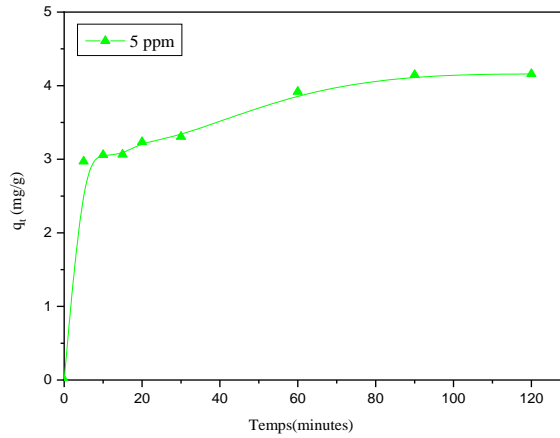
3- دراسة تأثير الزمن على الامتزاز

من أجل معرفة تركيز المادة الملونة المتبقية في المحلول بعد الامتزاز، تم استعمال جهاز $UV/Visible$ والذي يسمح بقياس هذه التراكيز في أوقات مختلفة أثناء التجربة.

تم تطبيق ما يعرف بطريقة " الدفعات " (*méthode chBat*) حيث قمنا بخلط 0.1 غرام من الفحم النشط مع 5 ppm من الصبغة " اخضر الملاشيت " في حجم 100 ملل من المحلول .

الغرض من هذا الجزء هو تحديد الزمن اللازم للوصول إلى التوازن في الامتزاز و الذي يمثل اللحظة التي يتوقف فيها الفحم عن امتزاز كميات اضافية من الصبغة .

الشكل يوضح أن الامتزاز كان في البداية سريعاً، لكنه بدأ يتباطأ تدريجياً إلى أن استقر، وجد أن زمن التوازن هو 60 دقيقة حيث تم خلاله إزالة حوالي 70.4% من الصبغة من المحلول، كما أن تمديد المدة إلى 120 دقيقة لم يؤدي إلى تحسن كبير في نسبة إزالة الملون .



الشكل 3-4: حركية الامتزاز لملون اخضر الملاشيت على الكربون النشط المسحوق

([VM]=5 ppm, r=1g/l, T = 20°C, pH libre, V_{ag} = 250 tours/min)

4-دراسة امتزاز الملون على مسحوق الفحم النشط

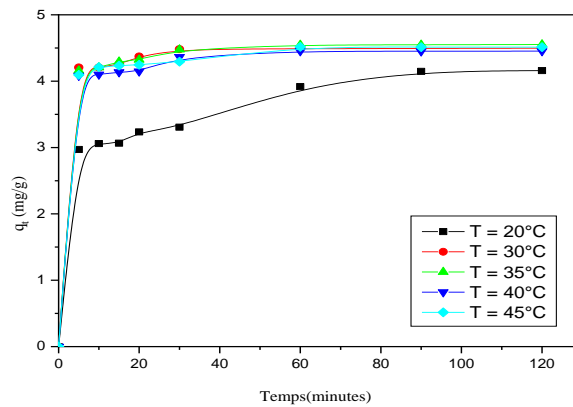
4-1-تأثير درجة الحرارة

درجة الحرارة عامل مهم في عملية الامتزاز التي عادة ما تكون ناشرة للحرارة، ولكن عدة دراسات بينت بأن العلاقة بين درجة الحرارة و الامتزاز تعتمد أساساً على الزوج المتفاعل مادة مازة- مادة ممتزة. و من أجل دراسة تأثيرها نجري التجارب عند درجات حرارة مختلفة (20،30،35،40،45) وذلك بمزج 0،1 غ من

الكربون النشط مع 100 ملل من المحلول الملون ذو تركيز 5 ppm و سرعة تحريك قدرها 250tr/min ثم تتم المتابعة الزمنية لعملية الامتزاز لتمثيل منحنى سعة الامتزاز بدلالة الزمن .

أظهرت التجربة أن لدرجة الحرارة تأثيرين رئيسيين على عملية الامتزاز. التأثير الأول يتمثل في أن ارتفاع درجة الحرارة يعزز في انتشار الجزيئات عبر الطبقة الحدودية الخارجية و المسام الداخلية للمادة الماصة، وذلك نتيجة لانخفاض لزوجة السائل، أما التأثير الثاني فيمكن في أن زيادة درجة الحرارة قد تؤثر على سعة الامتزاز نفسها، و قد استدعى ذلك تقييم الخصائص الديناميكية الحرارية للعملية، توضح المنحنيات في الشكل تأثير درجة الحرارة على كميات الصبغة الممتصة و تشير هذه المنحنيات إلى أن زيادة درجة الحرارة تعزز من احتباس صبغة أخضر الملائشيت في المادة الماصة الحيوية (الكربون المنشط المسحوق).

من خلال تحليل المنحنى، يلاحظ أن سعة الامتزاز تزداد مع ارتفاع درجة الحرارة خلال العشرين الدقيقة الأولى مما يدل على التأثير الإيجابي لدرجة الحرارة على عملية الامتزاز على الفحم النشط. من ناحية أخرى يتبين أن زمن الوصول إلى حالة التوازن ينخفض مع زيادة درجة الحرارة، على الرغم من أن هذه الزيادة لا تؤثر بشكل ملحوظ على السعة النهائية للامتزاز، يمكن تفسير هذه النتائج بأن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى تغيرات في البنية الداخلية للفحم النشط، بما في ذلك توسيع المسامات و فتح مواقع امتزاز جديدة سواء على السطح أو داخل المسامات الدقيقة عبر الطبقة الحدية للسائل.



الشكل 3-5: تأثير درجة الحرارة على احتباس أخضر الملائشيت بواسطة الكربون النشط المسحوق

$$5 \text{ ppm} = [VM]$$

$$(V_{ag} = 250 \text{ tr/min}, r = 1 \text{ g/l}, pH \text{ libre},$$

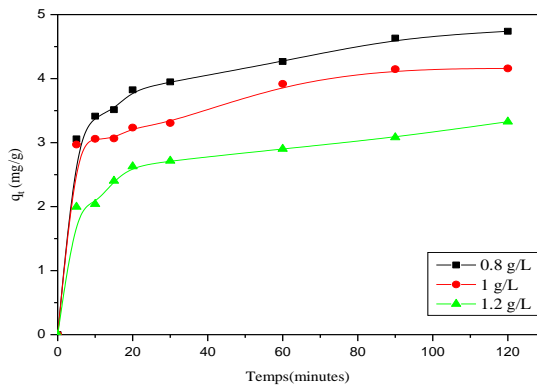
4-2- تأثير النسبة (S/L) (كتلة المادة المازة)

دراسة تأثير كتلة الفحم النشط على عملية امتزاز الملونات ضرورية من أجل اختيار الكمية الدنيا من الفحم النشط، و لدراسة نوع التأثير (سلبى أو ايجابى) نأخذ كميات مختلفة من الفحم تتراوح ما بين (0.08 - 0.12) نمزجها مع (100مل) من المحلول بتركيز (5 ppm) في الشروط التجريبية .

تشير النتائج إلى أن زيادة كتلة المادة المازة في وسط التفاعل تؤثر سلبًا على سعة الاحتفاظ وبالتالي على كمية الصبغة الممتصة، بمعنى آخر يؤدي تقليل كتلة المادة الماصة إلى تحسين ملحوظ في كفاءة التثبيت.

يُعزى ذلك إلى أن تقليل الكتلة يزيد من مساحة السطح النوعية، مما يوفر عددًا أكبر من مواقع الامتزاز المتاحة، فكلما زادت مساحة السطح زادت سرعة التفاعل، حيث أن التفاعلات الكيميائية تحدث فقط على سطح المادة الصلبة، لذلك عندما تكون المادة الصلبة مقسمة إلى قطع أصغر، تكون مساحة سطحها أكبر ويصبح هناك جسيمات ظاهرة ومعرضة للتفاعل أكثر مما لو كانت المادة الصلبة قطعة واحدة كبيرة، و يحدث التفاعل بسرعة أكبر عندما تكون المادة الصلبة مقسمة إلى قطع أصغر.

بالتالي فإن تقليل الكتلة الماصة يؤدي إلى تحسين كفاءة التفاعل من خلال زيادة مساحة السطح المتاحة لمواقع الامتزاز.



الشكل 3-6: تأثير نسبة s/l على امتزاز أخضر الملائشيت بواسطة الكربون النشط المسحوق

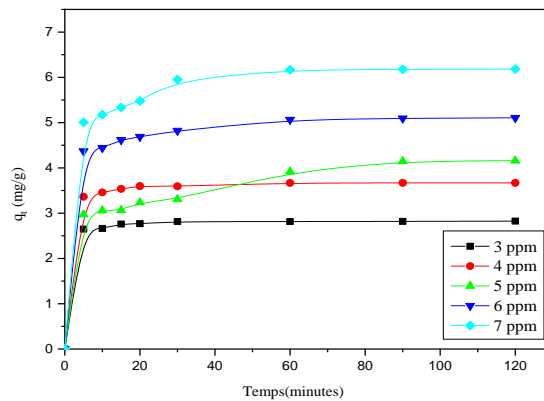
$$(V_{ag} = 250 \text{ tr/min}, pH \text{ libre}, T=20^\circ\text{C}, 5 \text{ ppm}=[VM])$$

3-4- تأثير التراكيز الابتدائية للملو:

يعد التركيز الاولي عاملا بالغ الأهمية لكفاءة الامتزاز و لإثبات تأثير تركيز الصبغة على الامتزاز اجريت تجارب بتركيزات مختلفة .

نأخذ (0.1غ) من الفحم النشط و نحافظ على باقي الشروط التجريبية ($pH = libre , T = 20^{\circ}c$ ، $V_{ag} = 250 tr/min$ ، مع تغيير التراكيز الابتدائية للملون (3 ppm, 4 ppm , 5 ppm,) ثم نقوم بمتابعة عملية امتزاز الملون فتحصلنا على النتائج الموضحة في المنحنى اسفله .

تشير النتائج إلى أن زيادة التركيز الابتدائي للركيزة يؤدي إلى ارتفاع ملحوظ في كمية المادة الممتزة على سطح الفحم النشط، يعود ذلك إلى أن ارتفاع التركيز يعزز القوة المحركة لعملية الامتزاز، نتيجة لزيادة التدرج التركيزي الذي يرتبط طرديًا مع تركيز المادة في المحلول، فعندما يكون تركيز صبغة أخضر الملاشيت مرتفعًا، يزداد عدد الجزيئات المنتقلة نحو مواقع الامتزاز على سطح جسيمات الدعم، مما يؤدي إلى تحسين كفاءة الامتزاز وزيادة سعة الامتصاص، كما يُلاحظ أن هذه الزيادة في التركيز تترافق غالبًا مع الزيادة في زمن الوصول إلى حالة التوازن.



الشكل 3-7: تأثير التركيز الأولي لأخضر الملاشيت بواسطة الكربون النشط المسحوق

$$(r=1g/l , T = 20^{\circ}C , pH libre , V_{ag} = 250 tr/min)$$

5- حركية الامتزاز

تقترح الدراسات العلمية عدة نماذج مختلفة لوصف حركية الامتزاز، في هذه الدراسة اعتمدنا على قوانين الحركية من الدرجة الاولى و الثانية :

1-5: الحركية من الدرجة الاولى

يعبر عنها بالعلاقة التالية :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

k_1 : ثابت سرعة الامتزاز من الرتبة الاولى

q_t : كمية الامتزاز عند الزمن $(\frac{mg}{g})$

q_e : كمية الامتزاز عند التوازن $(\frac{mg}{g})$

بعد التكامل و تطبيق الشروط الابتدائية تصبح المعادلة :

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

و يجب التحقق من هذه العلاقة في كل مرة يتم فيها اعتبار الحركية من الرتبة الاولى.

2-5: الحركية من الدرجة الثانية

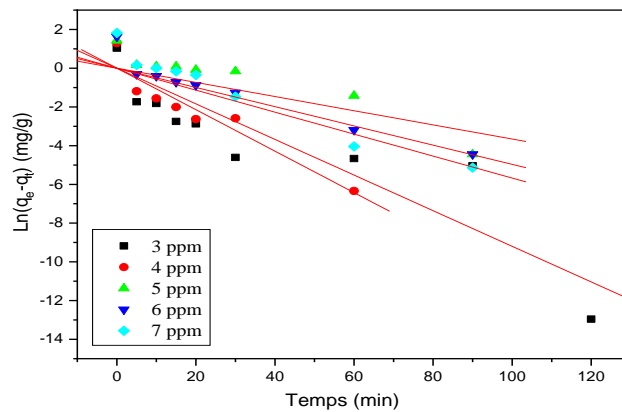
يعبر عليها بالعلاقة التالية:

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

k_2 : يمثل ثابت معدل الامتزاز من الدرجة الثانية.

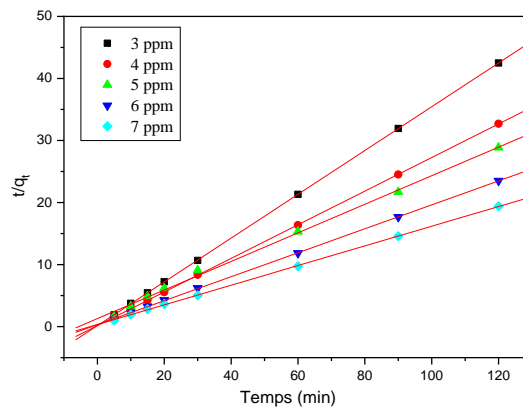
بدمج المعادلة نحصل على:

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



الشكل 3-8: إحتباس أخضر الملاشيت بواسطة الكربون المنشط المسحوق ، حركية من الدرجة الأولى

$$(r=1g/l ; T = 20^{\circ}C ; PH \text{ libre} ; V_{ag} = 250 \text{ tours}/min)$$



الشكل 3-9: إحتباس أخضر الملاشيت بواسطة الكربون المنشط المسحوق ، حركية من الدرجة الثانية

$$(r=1g/l ; T = 20^{\circ}C ; PH \text{ libre} ; V_{ag} = 250 \text{ tours}/min)$$

Support	الحركة من الدرجة الأولى 1^{er}					
	$C_0(ppm)$	$q_e(exp) (\frac{mg}{g})$	$q_e(cal) (\frac{mg}{g})$	$k_1 (min^{-1})$	R^2	Δq
الكربون	3	2,82412	0,496	0,083	0,818	2,32812
النشط	4	3,66941	0,994	0,106	0,898	2,67541
	5	4 ,15882	2,753	0,054	0,913	1,40582

المسحوق	6	5,10588	1,581	0,057	0,920	3,52488
	7	6,18235	2,611	0,073	0,955	3,57135

الجدول 3-1: المعلمات التي تميز حركية الامتزاز من الدرجة الاولى لأخضر الملاشيت على الكربون النشط المسحوق.

Support	الحركية من الدرجة الثانية 2 ^{ème}					
	$C_0(ppm)$	$q_e(exp)(\frac{mg}{g})$	$q_e(cal)(\frac{mg}{g})$	$k_1(min^{-1})$	R^2	Δq
الكربون	3	2,82412	2,83336	0,830	0,99999	0,00924
النشط	4	3,66941	3,69099	0,456	0,99999	0,02158
المسحوق	5	4,15882	4,34140	0,040	0,99743	0,18258
	6	5,10588	5,17973	0,115	0,99991	0,07385
	7	6,18235	6,30914	0,075	0,99979	0,12679

الجدول 3-2: المعلمات التي تميز حركية الامتزاز من الدرجة الثانية لأخضر الملاشيت على الكربون النشط المسحوق.

تشير نتائج الجدولين 1 و 2 مرة أخرى إلى أن عملية امتزاز صبغة أخضر الملاشيت على مسحوق الفحم النشط تتميز بوضوح بحركية من الرتبة الثانية، حيث أن معاملات التوافق R^2 المحصلة كانت أقرب إلى 1، و كانت النتائج المحسوبة أقرب ما يمكن إلى النتائج التجريبية، كما أن الفروقات Δq الأقل تم الحصول عليها من خلال تطبيق معادلات مختلفة لحركيات الامتزاز من الرتبة الثانية، مما يتفق مع البيانات التجريبية .

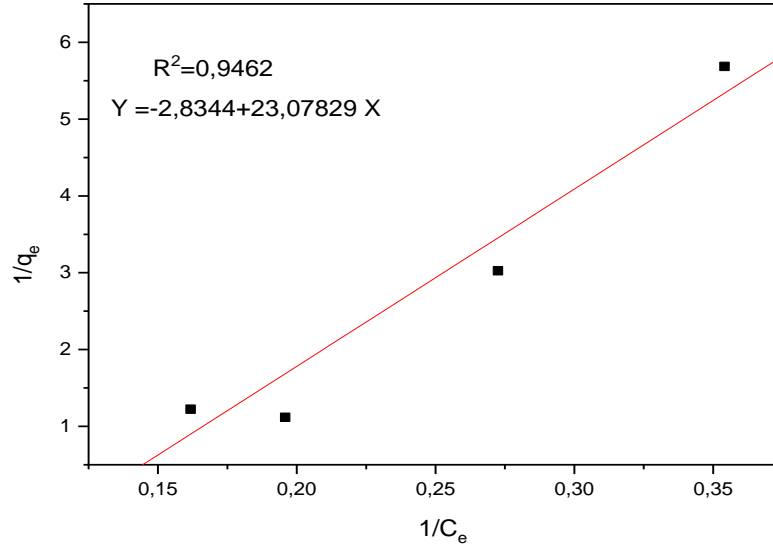
6- دراسة ايزوتارم الامتزاز (معادلة الحرارة)

تم إجراء تجارب ايزوتارمات الامتزاز باستخدام تراكيز ابتدائية مختلفة من الصبغة، مع الحفاظ على تركيز ثابت للكربون النشط بمقدار 1 غ/لتر. وقد تم تنفيذ التجارب عند درجة حرارة $20\text{ }^\circ\text{C}$ ، ومدة تلامس قدرها 120 دقيقة، ودرجة حموضة طبيعية (غير مضبوطة)، مع سرعة تحريك تبلغ 250 دورة في الدقيقة.

في هذه الدراسة تم اعتماد نموذجين نظريين شائعين لوصف سلوك الامتزاز وهي: نموذج لانجمير، نموذج فروندليش، تمت معالجة النتائج التجريبية و تحليلها باستخدام الصيغ الخطية لهذه النماذج كما هو

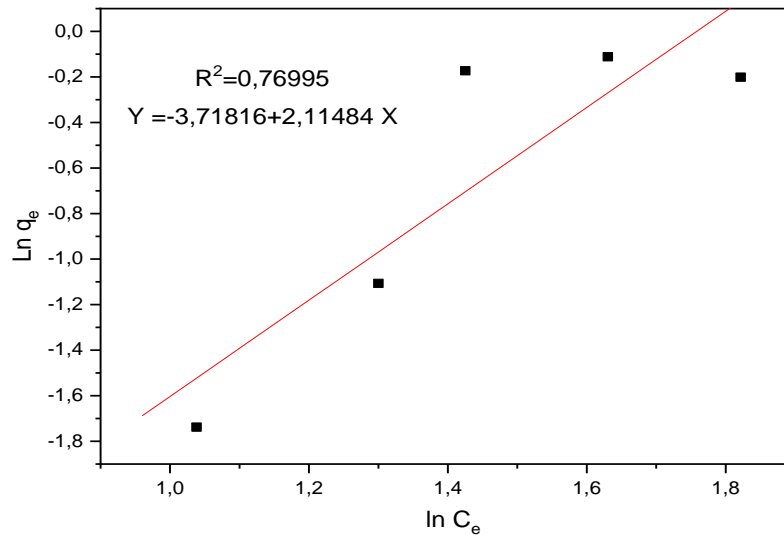
موضح في الرسوم البيانية و قد مكنا ذلك من تحديد المعلمات المميزة التي تعرف كل نموذج بهدف فهم أفضل لسلوك الامتزاز .

تم إعادة بناء هذه ايزوثرامات للتحقق من صلاحية النماذج.



الشكل 3-10: نموذج لانجمير الخطي للاحتفاظ بلون أخضر الملاشيت على مسحوق الكربون المنشط

$$(T=20C^{\circ}; r=1g/l ; pH \text{ libre} ; V_{ag} = 250 \text{ tours}/min)$$



الشكل 3-11: نموذج فروندليش الخطي للاحتفاظ بلون أخضر الملاشيت على مسحوق الكربون المنشط

$$(T=20C^{\circ} ; r=1g/l ; pH \text{ libre} ; V_{ag} = 250 \text{ tours}/min)$$

النماذج	الشكل الخطي	التطبيق
<p>Langmuir</p> $q_e = \frac{q_m a C_e}{1 + a C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m a C_e} + \frac{1}{q_m}$	<p>معادلة Langmuir تنطبق على امتزاز بطبقة واحدة على سطح يحتوي على عدد محدود من المواقع المتماثلة، لا تأخذ هذه المعادلة بعين الاعتبار التفاعلات بين الجزيئات الممتزة أو التغيرات في طاقة التفاعل مع نسبة التغطية</p>
<p>Freundlich</p> $q_e = k_f \cdot C_e^n$	$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	<p>معادلة Freundlich هي نموذج تجريبي يعتمد على الامتزاز على أسطح غير متجانسة، تستخدم لوصف الامتزاز الذي يتم بطبقة واحدة أو عدة طبقات على السطح، المواقع تكون غير متماثلة و تختلف في طاقات الارتباط.</p>

الجدول 3-3: النماذج النظرية المستخدمة لوصف منحنيات الامتزاز.

النماذج	المعادلة	$q_m (\frac{mg}{g})$	$a (\frac{l}{m})$	$1/n (\frac{l}{g})^n$	$k_f (\frac{mg}{g})$	R^2	$\Delta Q (\frac{kJ}{mg})$
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m a C_e} + \frac{1}{q_m}$	3,71	0,012	-	-	0,946	-
Freundlich	$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	-	-	2,11	0,024	0,769	-

الجدول 3-4: المعلمات التي تميز كل نموذج امتزاز لأخضر الملاشيت على الكربون النشط المسحوق.

تلعب أشكال الامتزاز دورا مهما في تحديد السعات القصوى للامتزاز و تصميم مواد مازة جديدة لذلك كان من الضروري في هذه الدراسة تحديدها بالنسبة للدعامة المستخدمة.

تم تطوير العديد من النماذج النظرية لوصف الامتزاز, لكننا في هذا الفصل نركز على نموذجي *Langmuir* و *Freundlich* ، تمت معالجة النتائج التجريبية في البداية عبر تحويل المعادلتين إلى الشكل الخطي لتحديد الثوابت المختلفة .

تم تلخيص نتائج المعاملات في الجدول *Langmuir* ، سمحت معادلة لانجمير بتحديد سعة الامتزاز القصوى q_m ، أظهر هذا النموذج توافقا أفضل مقارنة ب *Freundlich* حيث كان معامل الارتباط R^2 ، هو الأقرب إلى الواحد 1، و هذا يشير إلى أن الامتزاز يتم على طبقة واحدة متجانسة من المواقع النشطة مع تفاعلات ثابتة بين الجزيئات الممتزة .

من جهة أخرى معادلة *Freundlich* أعطت $R^2 = 0,7699$ مع قيمة $1 < \frac{1}{n}$ و وفقا لتصنيف *Gilles*(1960) و اخرون فإن المنحنى الحراري الناتج هو من النوع $L(\frac{1}{n} < 1)$ هو نوع مميز للمادة الماصة الدقيقة المسام (نصف قطر المسام $> 20\text{Å}$) و هذا يعني تقليل عدد المواقع المتاحة يزيد من تركيز المادة الممتزة في المحلول .

إن إمتزاز أخضر الملاشيت يتم بشكل أحادي مع ضعف التفاعلات على السطح و ذلك لأنه تم تشبع الدعامة عند ملاء الطبقة الأحادية, و هو ما أشار اليه أيضا *Avom* (2001) و اخرون ، أما ثابت *Freundlich* k_f فهو يعبر عن قدرة سطح المادة الصلبة على الامتزاز ، و كلما زادت قيمته زادت كمية المادة الممتزة .

خاتمة عامة

Conclusion générale

خاتمة عامة

في ضوء ما تم التوصل إليه من نتائج خلال هذا العمل، يمكن القول إن استخدام الكربون النشط المحضر من أكواز الصنوبر يمثل خيارا واعدا و فعالا في مجال معالجة المياه الملوثة، خاصة في ظل التحديات البيئية المتزايدة المرتبطة بندرة الموارد المائية و تقاوم مستويات التلوث. لقد أثبتت الدراسة أن هذا النوع من الكربون النشط يمتاز بخصائص فيزيائية و كيميائية جيدة، من بينها المسامية العالية، السطح الفعال الكبير و القدرة الممتازة على الامتزاز، مما يجعله مؤهلا للتطبيق في إزالة مجموعة متنوعة من الملوثات، سواء كانت عضوية أو غير عضوية.

أهمية هذا البحث لا تقتصر فقط على نتائجه العلمية، بل تتجلى أيضا في الطابع البيئي و الاقتصادي له، حيث تم استغلال نفايات زراعية مهمة و متوفرة محليا و المتمثلة في أكواز الصنوبر كمادة أولية لتحضير الكربون النشط، مما يساهم في تقليل كلفة الإنتاج، و يعزز مفهوم الاقتصاد الدائري و التنمية المستدامة. إن تحويل المخلفات إلى مواد ذات قيمة مضافة يعكس وعيا بيئيا متزايدا، و يتماشى مع التوجيهات العالمية الحديثة نحو الحد من التلوث و استغلال الموارد الطبيعية المتاحة بأفضل الطرق.

من جهة أخرى، أظهرت التجارب أن عوامل مثل درجة الحرارة، تركيز المادة الملوثة و كمية الكربون النشط لها تأثير ملحوظ على كفاءة عملية الامتزاز. و هذا يشير إلى أهمية دراسة و تحسين ظروف التشغيل لتحقيق الأداء الأمثل، و يفتح المجال أمام دراسات مستقبلية أكثر عملا تهدف إلى تحسين خواص الكربون النشط من خلال التعديلات الكيميائية أو الفيزيائية، أو من خلال دمجها مع مواد أخرى لرفع كفاءته.

و بناء على ما سبق، يمكن التأكيد أن الكربون النشط المحضر من مصادر طبيعية محلية يمكن أن يكون بديلا بيئيا فعالا للمواد التجارية ذات التكلفة العالية، مما يشجع على تطوير تقنيات معالجة المياه بأساليب بسيطة و قابلة للتطبيق على نطاق واسع، خصوصا في الدول النامية التي تعاني من مشاكل بيئية و مائية متزايدة.

في الختام نأمل أن يكون هذا العمل خطوة أولى تساهم في إثراء المعرفة العلمية في هذا المجال، و أن يمثل قاعدة لبناء مشاريع بحثية أكثر تقدما في المستقبل، تهدف إلى تطوير حلول مبتكرة و مستدامة لمعالجة المياه، و تحقيق التوازن بين التقدم الصناعي و الحفاظ على البيئة.

المراجع

Les references

المراجع باللغة العربية:

- [1] وهدان أيمن غازي، الأمن المائي، دار أمجد للنشر و التوزيع، عمان، 2014
- [2] محمد عبد الكريم قعدان، الحياة الخضراء، التلوث، الطبعة العربية الأولى، العبيكان للنشر 2016
- [5] لقاء حسين علوان السامراني " دراسة تأثير موقع المعوضات على امتزاج 1،2،3- ميثيل أزو بيتا- نفثول". مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 14، العدد 2، 2009، ص 29-286.
- [6] صابر السيد منصور المسماري و اخرون، دراسة حركية امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح الفحم المنتج من بذور زيت الزيتون و المنشط بحمض الفوسفوريك، المختار للعلوم، العدد الخامس و العشرون، جامعة عمر المختار
- [8] ز. اسماعيل حسن. التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الامتزاز، درجة البكالوريوس، جامعة القادسية. 2017.
- [9] أحمد السروري (2014) ، مقدمة في كيمياء التلوث البيئي، دار النشر و التوزيع، الطبعة الاولى، ص 65،68.
- [11] الدكتور عايد راضي خنفر، مرجع سابق، ص 72،97.
- [12] د. خالد عبد الرحمان ياسين أحمد، دراسة تحليلية لمشكلة التلوث البيئي و مخاطرها على الفرد و المجتمع، جامعة أم القرى.
- [13] حمزة عبد الحليم درادكة، حمزة عبد الرزاق العلوان، مروان محمد أبو رحمة، مصطفى يوسف كافي ، السياحة البيئية، الطبعة الاولى، مكتبة المجتمع العربي للنشر، عمان الاردن، 2014، ص 24.
- [14] ع. ابراهيم، معالجة مياه الصرف الصحي لمنطقة تقرت بواسطة نباتات متقية محلية، اطروحة دكتوراه، كلية الرياضيات و علوم المادة، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2015
- [33] ع، كمرشو. استعمال كربون نشط محضر من مشتقات نخيل التمر (نواة تمر دقلة نور) في معالجة المياه المستعملة الحضرية. دراسة مقارنة أطروحة دكتوراه، كلية الرياضيات و علوم المادة، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2018.

- [34] ع، إبراهيم. معالجة مياه الصرف الصحي لمنطقة تقرت بواسطة نباتات منقية محلية. أطروحة دكتوراه، كلية الرياضيات و علوم المادة، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2015.
- [40] صابر السيد منصور المسماري و اخرون، دراسة حركية امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح الفحم المنتج من بذور زيت الزيتون و المنشط بحمض الفوسفوريك، المختار للعلوم، العدد الخامس و العشرون، جامعة عمر المختار، 2010.
- [43] د.م.م.ع. واصل، كيمياء الحفز و السطوح
- [47] ح.قوجيل، ع.حميدي ، م.بلمختار، نزع أحمر الكوشنيل و أصفر الكينولين بالامتزاز على الفحم النشط ، مذكرة نيل شهادة أستاذ تعليم ثانوي هندسة طرائق ، المدرسة العليا للأساتذة سكيكدة ، 2017
- [48] ع.ب.ب. دخيل ، ح.ف.محمد ، و.ل.ح. علوان ، تحضير فحم منشط كمادة مازة جديدة من مصادر نباتية طبيعية ، مجلة تكريت للعلوم الصرفة ، 2017
- [49] خالد عبد المجيد سويب و اخرون ، تحضير و تنشيط فحم نبات القضاض و دراسة فعاليته في امتزاز اليود من محاليله المائية ، جامعة مصراتة ، مجلة العلوم ، العدد التاسع ، ليبيا ، اغسطس 2018
- [50] محمد حجي علي البدراني ، تحضير الكربون المنشط من مصادر نباتية مختلفة باستخدام المعالجة التربوية و العلم الكيمائية ، مجلة ،المجلد 26 ، العدد 2 ، 2013 ،
- [61] سراء محمد توفيق دراسة قابلية و حركة الامتزاز بعض الصبغات العضوية على سطح مسحوق الصخور السيليسية العراقية، مجستر كيمياء دفعة 2019.
- [64] عمر موسى رمضان و اخرون، تحضير الكربون المنشط من مخلفات اشجار الكوكس باستخدام الكربنة المحورة و التنشيط الحراري الكيماوي، جامعة موصل، المجلة القطرية للكيمياء ، المجلد الثامن عشر، 2005.

المراجع باللغة الفرنسية:

[3]GNONSORO, el al, Adsorption du benzo propène sur du charbon activé a base de coques de coco provenant de cote d'ivoire, ijbacs, vol 9, no 5, 2015, p,2701–2711

[4] KARIM A. el al, Elimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de safi, Revue des sciences de l'eau journal of water science, vol 23 ;no 4 2010, p 375–388

[7]REZMA A, et al, Preparation and characterization of activated carbon monoliths from date stones by physical activation, J, TUNISIAN Chem, soc, vol 18, 2016, p 160–165

[10] A. Bouteiba, Elaboration des électrodes pb/pbO₂ par anodisation, application dans l'oxydation électro catalytique du cristal, Diplôme de Magister, Université des science et de la technologie, Mohamed Boudiaf, 2014.

[15]N .Chaouch utilisation Des sous– produits des palmier dattier dans le traitement physico Lakhdar ,Batna, 2014.

[16] A, Khalfaaoui, Etude expérimentale de l'élimination de polluant organique et inorganique par adsorption sur des matériaux naturels ; application aux peux d'Orange et de banane , thèse de doctorant , faculté des science de l'ingénieur, université mentouri, constantine, 2012

[17] MEDEKHEL, A, Adsorption du bleu méthylène par charbon actif, université Echahid Hamma lakhda–El Oued – Algérie, 2018.

[18] CHEBLI, D, Traitement des eaux usées industrielles ; Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation

avancée et un traitement biologique, Thèse de doctorat, université Ferhat Abbas–Sétif– Algérie,2012.

[19] BENAMRAOUI, F, Elimination des colorants cationiques par des charbon actifs synthétisés a partir des résidus de l’agriculture, université Ferhat Abbas–Sétif– Algérie, 2014.

[20] RANGABHASHIYAM, S, ANU, SELVARAJ,N, Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents, Journal of Environmental Chemical Engineering.1, 629–614, 2013.

[21] SHU,H–Y ;CHANG,M–C, Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV–O₃ and UV–H₂O₂ processes. Dyes and pigments, 65,25–31, 2013.

[22] HUNGER, K, Industrial dyes ; chemistry, properties, applications. John Wiley and sons,2007.

[23]DEMIRBAS, R, Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions, a review, Journal of Hazardous Materials 167,1–9, 2009.

[24] YUSEUF, R.O et SONIBARE, J.A, Characterization of textile industries effluents in kaduna, Nigeria and pollution implications, Global Nest Int.J, 6,212–221,2004.

[25] SRIVASTAVA, S, SINHA, R, ROY, D, Toxicological effects of malachite green Aquats. Toxicol. 66, 319–329, 2004.

[26] BEKCI, Z, OZVERI, C,SEKI, Y,YURDAKOC,K, Sorption of malachite green on chitosan bead, J. Hazard, Mater. 154, 254–261, 2007.10.021, 2008.

[27] XINHUI ZHOU, JIRAN ZHANG, ZHANGI PAN and DAOLIANG LI, Review of Methods for the detection and determination of Malachite Green and Leuco-Malachite Green in Aquaculture, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*.

[28] BERGWERFF, A,A, SCHERPENISSE, P, Determination of Residues of Malachite Green in Aquatic Animals. *J.Chromatogr.B*,2003.

[29] Food and Agriculture Organization of the united Nation and World Health Organization. Evaluation of certain veterinary drug residues in food. *World Health Organ Tech Rep Ser*, 1-134,2009.

[30] EC, 2004. Commission decision 2002-657-EC of 14 August 2002 on amending decision 2002-657-EC as regards the setting of minimum required performance limits residues in food of animal origin. *Official Journal of the European Union*,16-38-39.

[31] Mr ABBAS M. A Dawagreh, Environmental pollution, Al- Balqa Applied Université, Research Gate, 11 December 2017, p 36

[32] Ahluwalia, S,S, Goyal, D, 2005a. Removal of heavy metals from waste tea leaves from aqueous solution. *Eng. Life Sci.* 5,158-162.

[35] Y. J. M. Montgomery, Consulting engineers, *INS Water traitement principales and designs*, Ed. J. Wiley and sons, New York, 1985. W.J.Jr Weber ;P.Mc Ginley ; L. E. Katz ; *Water Res*, 25, 499-528, 1991 . M. A. Ferro-Garcia ; J . Rivera-Utrilla ; IBantissa-Toledd ; A. C. Moreno-Castilla ; *Langmuir*, 14, 1880-1886 , 1998. S. U. Khan , *Fundamental aspects of pollution control and environmental science*, Elsevier, New York, 5, 1980.

- [36] R. Calvet ; M. Terce ;J. C. Arvieu ; Ann. Agron, 31, 385–427, 1980.
- [37] W. J. weber ; R, M. Mc Ginley ; L. E. Katz ; J. Water, Research, 1991.
- [38] Abdal Kareem M.A Dawagreh, Environnemental Pollution, Al-Balq Applied Université, ResearchGate, 11 Décembre 2017, p 36.
- [39] N. Chaouch, utilisation des sous–produits du palmier dattier dans le traitement physico chimique des eaux polluées, Thèse doctorat, Faculté des science, University Hadj Lakhdar Batna, 2014>
- [41] GNONSORO, et al. Adsorption du benzo pyrene sur du charbon activé a base de coques de coco provenant de cote d’ivoire. Ij bacs, vol.9,no 5, 2015, p,2701–2711.
- [42]H. Giles ; D. Smith, Ageneral treatment and classification of the solute adsorption isotherme, Journal of Colloid and Interface science, 47,755–765,1974
- [44] T, Suziki, K, Ishigaki, Chem Eng Commun, 34, 134, 1985
- [45] D. Inthorm ; S, Singhtho , P. Thiravetyan ;E .Khan. Bio resour Technol ,94, 299 , 306, 2004
- [46] Bamba, D, et al, Etude comparées des methodes de prepaton du charbon actif, suivies dun teste de depollution dune eau contaminee au diuron, J,Soc. Ouest– Afr. Chim 028, 41–52, 2009
- [51] : M BOUGHAITA I ,nEssais De depollution des eaux contaminees par un compose organique par lutilisation de nouveaux biosorbants , these doctorat K universite 20 aout 1955 – skikda

- [52] : aladham R.A.F , removal of polyphenoles from olive mill wastewater using activated olivestrones , these master , an–najah national university 2012
- [53] : P.J.F harris ; Z.liu ; K. suenaga , J. phys condens matter , 20,201–362,2008
- [54] : (a) M.M. Dubinin ; uspekhi khim, 24 , 3, 1955 .(b) P.W .atkins , edited by oxford university press,8 ,123–254 ,1978
- [55] : Jaguaribe , E.E,medeiros L.L, barreto M.C.S and Araujo L.P,(2005)’’ the performance of activated carbon from sugar cane bagasse , babassu and coconut shells in removing residual chlorine’’ brazilian J.chemical engineering vol.22 no .1, pp.41–47
- [56] J. A. menendez–diaza and I. martin–gullon , instituto nacionalde carbon , CSIC ,PO box 73,33080 oviedo, spain . chemical eng . dept universidad de alicante, po box 99,03080 alicante , spain published in activated carbon surfaces in environmental remediation T. bandosz Ed. ELSEVIER, 2006,p34
- [57] LU JInyan, fevrier 2005, ETUDE comparative sur lescharbons actifs,ecole nationale du genie rural des eaux et des forets .
- [58] Pradhan S.,(2011) ,’’ production and characterization of activated carbon produced from asuitable industrial sludge ‘’ , che.eng.national institute of technology rourkela ,pp.9–16
- [59] S. F. Jabbar ,’’preparation of activated carbon by chemical activatin using Z. spina–Christi fruits nuclei as raw material ,’’ university of Thi–Qar Jornal of science , Vol. 4,pp. 97–100, 2014

[60] N. Spains, "étude comparative de l'activation chimique d'un composé ligno cellulosique local (noyaux d'olives) par le chlorure de zinc et l'hydroxyde de potassium," diplom de magistere , U.S.T.H.B, alger ;1997

[62] degrémont « mémento technique de l'eau » , huitième édition,1978

[63] KANIA.N, utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de composés organiques volatils et des procedes de catalyse dans l'eau, thèse doctorat , l'universite d'artois,22 avril 2010 ,p 15

[65] M MANOLE CREANGA.C , Procédé AD-OX D'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) , thèse doctorat , école doctorale : Transferts, dynamique des fluides, énergétique et procédés, 14 mai 2007

[66] SAMAN.M, production and characterization of activated carbon from cotton stalks and their application on adsorption of some dyes and phenols from aqueous solutions, thèse de doctorat, university of jordan. 2009

[67] vive kandame, s ; JAya , S. and lakmis , indian J. of chemistry section inorganic bio-inorganic Physical Theoretical and analytical chemistry, 387p (1999)

[68] vasilyeva G.kan Vasilyeva G.K, strijakova E.R, shea P.J " Use of activated carbon for soil bioremediation" , university of nebraska-lincon,pp3-23,(2006)

[69] : Rao ,R.S,R.S ; Baker ,R.T.K . and vannice , M.A , " catalysis letters ",(1991)P51

[70] Ahmed , S.N ; Stencel , J.M ; Derby , F .J . and boldwin , R.M , J Fuel
“ Processing Thechnology” , 34, Iss .29, P123,55(1993)

[71] Khalkhali khalkhali R.A Omid vraï R ,” Adsorption of mercuric Ion From
Aqueous solutions Using Activated Carbon “, Polish .J. Envir . St .,Vol 14 No.
2,pp.185–188,(2005)

[72] “pine”,new world encyclopedia, retrieved 5/11/2021. Edited

[73] “pinus : salient features, morphology and reproduction “, biology
educare,retrieved 5/11/2021. edited

[74] Jack S. Waverly(21/9/2017) ,”natural fertilizer for pine trees” , garden
guides, retrieved 5/11/2021/. Edited

[75] Henri Bauholz(22/11/2019), “habitats of pine trees”,Sciencing ,retrieved
5/11/2021. Edited

[76] Gloria Lotha (19/2/2020) ,”pine”, Britannica, Retrieved 5/11/2021.
Edited

[77] “ Adaptations”, bio web, retrieved 5/11/2021. edited

[78] Kevin Ann Reinhart (21/7/2017), “Pollen Vs. Seed Cones”, Sciencing,
Retrieved 5/11/2021. Edited