



دولة ليبيا

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة سبها _ كلية العلوم _ قسم الكيمياء

بحث مقدم لاستكمال متطلبات الحصول على درجة البكالوريوس

بعنوان : دراسة أيزوثيرمية و ثرموديناميكية وحركية لامتزاز صبغة

الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية باستخدام الكربون المنشط المحضر من

نوى التمر

**Isothermal ,thermodynamic and kinetics study of the
adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions
using activated carbon prepared from date pits**

إعداد الطالب: أبريك محمد أبريك

تحت اشراف :

أ. منصور فرج عبدالله

أ. محمد مصباح عبد الرحيم

العام الجامعي 2023-2024

الآية القرآنية

﴿ إِنَّا فَتَحْنَا لَكَ فَتْحًا مُّبِينًا (1) لِيُغْفِرَ لَكَ اللَّهُ مَا تَقَدَّمَ مِن ذَنْبِكَ

وَمَا تَأَخَّرَ وَبِئْسَ نِعْمَتُهُ عَلَيْكَ وَيَهْدِيكَ صِرَاطًا مُسْتَقِيمًا (2)

وَيَنْصُرَكَ اللَّهُ نَصْرًا عَزِيمًا (3) ﴾

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْعَظِيمِ

سورة الفتح من الآية (1-3)

الإهداء

بدلنا أكثر من يد وقاسينا أكثر من هم وها نحن اليوم والحمد لله نطوي سهر الليالي
وتعب الأيام وخلاصة مشوارنا لهذا البحث الذي لا يسعنا إلا أن نهدي حصيلة جهدنا

هذا

إلى منارة العلم والامام المصطفي إلى الأمي الذي علم الأمة إلى سيد الخلق إلى

رسولنا الكريم

سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

إلى من سعى وشقى لأنعم بالراحة والهناء الذي لم يبخل بشيء من أجل دفعي في

طريق النجاح الذي علمني أن أرتقي سلم/ ** الحياة بحكمة وصبر

أبي العزيز

إلى الينبوع الذي لا يمل العطاء إلى من حاكت سعادتي بخيوط منسوجة من قلبها

أمي الحنونة

إلى من حبهم يجري في عروقي ويلهج بذكراهم فؤادي.

أخواني وأخواتي

إلى من سرنا سوياً ونحن نشق الطريق معاً نحو النجاح والإبداع إلى من تكاتفنا يداً

بيد ونحن نقطف زهرة وتعلمنا معاً زملائي الطلبة والطالبات

أساتدتنا الأفاضل

كلمة الشكر

الحمد والشكر لله أولاً وأخيراً الذي وفقني إلى أنجاز هذا البحث وساعدني في التغلب على الكثير من المشاكل التي واجهتني في سبيل الوصول إلى الأفضل وبعد بينما أنا أقفل باباً واطعة قدامي على عتبة باباً جديداً لا بد خطي المستقبل القريب أن شاء الله لا يسعني إلا أن أتقدم بكل ما يعجز عنه اللسان عن شكر وتقدير إلى المنبع المنفق علماً والذي يسعى دوماً لخلق الباحث النابغ أدامه الله دخراً للعلم

وزادا للمتعلمين الأستاذ الفاضل محمد مصباح

كما أتقدم بالشكر إلى أ. منصور فرج و أ. علوه راشد ود. محمد الوحش على ما قدمه من مساندة وكان له الأثر الكبير في أنجاح هذا البحث كما أتقدم بالشكر إلى د. أمّنه قاسم على رحابة صدرها ومساعدتها لي وما قدمته لي من عناية صادقة

كما يسعدني أن أتقدم بالشكر إلى د. أبوبكر مفتاح على وقته الذي خصصه لي وعلى مساعدته وتوجيهاته وملاحظاته القيمة ، أسأل الله العلي القدير أن يجازيه خير الجزاء ويجعل هذا في ميزان حسانته

واشكر كل من مد لي يد العون والمساعدة ولو بكلمة تشجيع ونظرة ورضاء ونقد بناء

الفهرس المحتويات

ب.....	الآية القرآنية.....
ج.....	الإهداء.....
د.....	كلمة الشكر.....
ي.....	فهرس الجداول.....
ل.....	فهرس الأشكال.....
ن.....	Abstract.....
1.....	الفصل الأول.....
1.....	1.1 تمهيد (prefer):.....
1.....	2.1 التلوث (pollution):.....
1.....	1.2.1 تلوث المياه (water pollution):.....
2.....	1.1.2.1 مصادر تلوث المياه (source of water pollution):.....
2.....	1.1.1.2.1 مصادر التلوث الطبيعية (Natural pollution):.....
2.....	2.1.1.2.1 مصادر التلوث الصناعي (Industrial pollution):.....
2.....	3.1.1.2.1 مصادر التلوث الكيمياءى (Sources Chemical pollution):.....
3.....	3.1 التلوث بالمعادن الثقيلة (Heavy Metal Pollution):.....
4.....	4.1 تلوث المياه بالأصباع (water contamination with dyes):.....
5.....	1.4.1 طرق إزالة الاصباغ (The methods of removing dyes):.....
5.....	5.1 مفهوم الامتزاز (adsorption):.....
7.....	1.5.1 أنواع الامتزاز (Types of adsorptions):.....
7.....	1.1.5.1 الامتزاز الفيزياءى (Physical adsorption):.....
7.....	2.1.5.1 الامتزاز الكيمياءى (Chemical adsorptions):.....
8.....	2.5.1 العوامل المؤثرة على الامتزاز (Factors affecting adsorption):.....
8.....	1.2.5.1 طبيعة المواد الممتزة (Nature of adsorb ate materials):.....

- 8 : (Natural of adsorbent) طبيعة المواد المازة 2.2.5.1
- 8:(Solvent effects) تأثير المذيب 3.2.5.1
- 8:(Effect of acid function) الدالة الحمضية 4.2.5.1
- 9 : (Temperature effect) تأثير درجة الحرارة 5.2.5.1
- 9:(Pressure effect) تأثير الضغط 6.2.5.1
- 9 : (Concentration effects) تأثير التركيز 7.2.5.1
- 9 : (Description of adsorption kinetics) وصف حركية الامتزاز 3.5.1
- 10:(concepts of dyes) مفهوم الاصبغ 6.1
- 10 : (Chromo phores) الكروموفورات 1.6.1
- 10 : (Auxochromes) الاكسوكرومات 2.6.1
- 11:(Structure dyes) بنية الأصباغ 3.6.1
- 11:(Classification dyes) تقسيم الأصباغ 4.6.1
- 11 : (Natural dyes) الأصباغ الطبيعية 1.4.6.1
- 11 : (Synthetic dyes) الاصطناعية 2.4.6.1
- 12 : (Ionic dyes) أصباغ أيونية 3.4.6.1
- 12:(Direct dyes) أصباغ المباشرة 1.3.4.6.1
- 12 : (Acids dyes) أصباغ حمضية 1.1.3.4.6.1
- 13 : (Basic dyes) أصباغ قاعدية 2.1.3.4.6.1
- 13:(Methylene blue) صبغة الميثيلين الأزرق 1.2.1.3.4.6.1
- 14 : (The presence of carbon in nature) وجود الكربون في الطبيعية 7.1
- 14 : (Historical overview) لمحة تاريخية 1.7.1
- 15 : (Definitive Activated carbon) تعريف الكربون النشط 2.7.1
- 15 : (preparation of active carbon) تحضيره وصناعته 3.7.1
- 16 : (Activation) التنشيط 4.7.1
- 16 : (Activation physique) التنشيط الفيزيائي 1.4.7.1

16 : (Activation chimique) التنشيط الكيميائي
17 : (Chemical structure of activated) البنية الكيميائية لسطح كربون المنشط
17 : (Classification of activated carbon) تصنيف الكربون المنشط
17 : (C.A.P) الكربون المنشط المسحوق
17 : (C.A.G) الكربون المنشط الحبيبي
18 : (Activated carbon applications) تطبيقات الكربون المنشط
20 الفصل الثاني
20 : (Chemicals used) المواد الكيميائية المستخدمة
20 : (Devices used) الأجهزة المستخدمة
21 : (Preparation of activated carbon) تحضير الكربون المنشط
21 (Physical properties of activated Carbon) الخصائص الفيزيائية للكربون المنشط
21 : (Determine the ash level for activated carbon) تحديد مستوى رماد للكربون المنشط
21 : (Determine the pH of activated carbon) تحديد الأس الهيدروجيني للكربون المنشط
22 : (Determine the moisture level) تحديد مستوى الرطوبة في للكربون المنشط
22 : (Determine bulk density) تحديد الكثافة الحجمية للكربون المنشط
22 : (Construct calibration curve) بناء منحنى المعايرة
23 : (Adsorption experiments) تجارب الامتزاز
24 : (Effect of the weight of the adsorbent) تأثير وزن المادة المازة
24 : (Effect of initial concentration of Dyes) تأثير تركيز الأولي لصبغة
24 : (Effect of communication time) تأثير زمن الاتصال
25 : (pH effect) تأثير الاس الهيدروجيني
25 : (Adsorption isotherms) ايزوثيرمات امتزاز
25 : (Langmuir model) نموذج لانجمير
26 : (Freundlich model) نموذج فريندليش
26 : (Temkin model) نموذج تيمكين

- 26 : (Dubinin–Radushkevich) رادوسكيفيتش - 4.7.2 نموذج دوبينين -
- 27 (Calculating the thermodynamic constant) الثيرموديناميكي 8.2 حساب ثابت الاتزان
- 27:(Thermodynamic study)الدراسة الثيرموديناميكية 1.8.2
- 28 : (Study of adsorption kinetics) الامتزاز 9.2 دراسة حركية الامتزاز
- 28 : (Pseudo–first order kinetics model) الزائفة الأولى الرتبة حركية 1.9.2 نموذج حركية
- 28 : ((Pseudo–second order kinetics model) الزائفة الثانية الرتبة حركية 2.9.2 نموذج حركية
- 29 : (Calculate activation energy) التنشيط 3.9.2 حساب طاقة التنشيط
- 31 : (Results and discussion) المناقشة والناتج 3 النتائج والمناقشة
- 31 : (Uv–visable) الأزرق 1.3 تحليل الاشعة فوق البنفسجية والمرئية لصبغة الميثيلين الأزرق
- 2.3 الخواص الفيزيائية لعينة الكربون النشط sample (Physical properties of activated carbon) :

32

- 32 : (Calibration curve) المعايرة 3.3 دراسة منحنى المعايرة
- 34 : (Adsorption experiments) تجارب الامتزاز 4.3 تجارب الامتزاز
- 34 : (Effects of adsorbent dosage) المازة 1.4.3 دراسة تأثير وزن المادة المازة
- 36 : (Effects of concentrations) للصبغة 2.4.3 دراسة تأثير التركيز الأولي للصبغة
- 38 : (Effects of time) زمن الاتصال 3.4.3 دراسة تأثير زمن الاتصال
- 42 : (Effects of PH) الهيدروجيني 4.4.3 دراسة تأثير الاس الهيدروجيني
- 44 : (Study of adsorption isotherms) الامتزاز 5.3 دراسة ايزوثيرمات الامتزاز
- 44 : (Isothermal Langmuir) لانجمير 1.5.3 دراسة نموذج لانجمير
- 45 : (Freundlich isotherm) فريندليش 2.5.3 دراسة نموذج فريندليش
- 47 : (Temkain isothermal) تيمكن 3.5.3 دراسة نموذج تيمكن
- 49 : (D–R) 4.5.3 دراسة نموذج (D–R)
- 50 : (Determine the value of the equilibrium) الاتزان 6.3 تحديد قيمة ثابت الاتزان
- 1.6.3 تحديد قيم دوال الديناميكية الحرارية (Determine the values of thermodynamic functions) :
- 54

56: (Determine the activation energy) تحديد قيمة طاقة التنشيط 2.6.3
56: (Adsorption kinetics study) دراسة حركية الامتزاز 7.3
59 : دراسة نتائج الدراسات سابقة 4
60 : (conclusion) الخلاصة 5
61 : التوصيات 6
62 : References

فهرس الجداول

- جدول رقم (1) . يوضح الحد المسموح به لأيونات المعادن الثقيلة في الماء 4
- الجدول رقم (2) . يوضح المواد الكيميائية المستخدمة 20
- الجدول رقم (3) . يوضح الاجهزة المستخدمة 20
- الجدول رقم (4) . يوضح الخواص الفيزيائية لعينة الكربون المنشط 32
- الجدول رقم (5) . يوضح قيم الامتصاصية المولارية لصبغة الميثيلين الأزرق المحسوبة باستخدام الأشعة المرئية
الفوق البنفسجية لبناء منحنى المعايرة 32
- الجدول رقم (6) . يوضح نتائج لامتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على أوزان مختلفة من الكربون النشط المحضر من
نوى التمر 34
- الجدول رقم (7) . يوضح نتائج دراسة تأثير تركيز صبغة الميثيلين الأزرق عند درجة حرارة (35C⁰) 36
- الجدول رقم (8) . يوضح نتائج دراسة تأثير تركيز صبغة الميثيلين الأزرق عند درجة حرارة (45C⁰) 36
- الجدول رقم (9) . يوضح نتائج دراسة تأثير تركيز صبغة الميثيلين الأزرق عند درجة حرارة (55C⁰) 37
- الجدول رقم (10) . يوضح نتائج دراسة تأثير زمن الاتصال بين المادة المازة والمادة الممتزة عند درجة حرارة
(35C⁰) 38
- الجدول رقم (11) . يوضح نتائج دراسة تأثير زمن الاتصال بين المادة المازة والمادة الممتزة عند درجة حرارة
(45C⁰) 39
- الجدول رقم (12) . يوضح نتائج دراسة تأثير زمن الاتصال بين المادة المازة والمادة الممتزة عند درجة حرارة
(55C⁰) 39
- الجدول رقم (13) . يوضح نتائج تأثير الدالة الحمضية عند درجات حرارة مختلفة 42
- الجدول رقم (14) . يوضح ثوابت لانجمير عند درجات حرارة مختلفة 44
- الجدول رقم (15) . يوضح حسابات نموذج لانجمير عند درجات حرارة مختلفة 44
- الجدول رقم (16) . يوضح ثوابت فريندليش عند درجات حرارة مختلفة 45
- الجدول رقم (17) . يوضح حسابات نموذج فريندليش عند درجات حرارة مختلفة 46
- الجدول رقم (18) . يوضح ثوابت نموذج تيمكن عند درجات حرارة مختلفة 47
- الجدول رقم (19) . يوضح حسابات نموذج تيمكن عند درجات حرارة مختلفة 47
- الجدول رقم (20) . يوضح ثوابت نموذج (D-R) عند درجات حرارة مختلفة 49
- الجدول رقم (21) . يوضح حسابات نموذج (D-R) عند درجات حرارة مختلفة 49

- الجدول رقم (22) . يوضح ثوابت ثابت التيرموديناميكية عند درجات حرارة مختلفة 50
- الجدول رقم (23) . يوضح حسابات ثابت الاتزان التيرموديناميكية عند درجات حرارة مختلفة 51
- جدول (24) . يوضح قيم الدوال التيرموديناميكية عند درجات حرارة مختلفة 54
- الجدول رقم (25) . يوضح ثوابت نموذج حركية الرتبة الأولى الزائفة عند درجات حرارة مختلفة 56
- الجدول رقم (26) . يوضح ثوابت نموذج الرتبة الثانية الزائفة عند درجات حرارة مختلفة 57
- الجدول رقم (27) . يوضح حسابات نماذج دراسة حركية الامتزاز عند درجات حرارة مختلفة 57
- جدول رقم (28) . يوضح النتائج المتحصل عليها ومقارنتها بالدراسات سابقة 59

فهرس الأشكال

- الشكل رقم (1) . يوضح الفرق بين عملية الامتزاز والانتزاز على سطح المواد المازة 6
- الشكل رقم (2) . يوضح أنواع الامتزاز على أسطح المواد المازة 7
- الشكل رقم (3) . يوضح الصيغة البنائية للصبغة الميثيلين الأزرق 13
- الشكل رقم (4) . يوضح تحليل (UV-visible) لصبغة الميثيلين الأزرق 31
- الشكل رقم (5) . يوضح دراسة منحنى المعايرة لصبغة الميثيلين الأزرق عند طول موجي (662nm) 33
- الشكل رقم (6) . يوضح دراسة تأثير وزن المادة المازة على النسبة المئوية للإزالة وكفاءة الامتزاز عند درجات حرارة مختلفة 35
- الشكل رقم (7) . يوضح دراسة تأثير تركيز صبغة الميثيلين الأزرق على كفاءة الامتزاز عند درجات حرارة مختلفة 37
- الشكل رقم (8) . يوضح دراسة تأثير زمن الاتصال على النسبة المئوية للإزالة عند درجات حرارة مختلفة 40
- الشكل رقم (9) . يوضح دراسة تأثير زمن الاتصال على كفاءة الامتزاز عند درجات حرارة مختلفة 41
- الشكل رقم (10) . يوضح دراسة تأثير الاس الهيدروجيني على كفاءة الامتزاز والنسبة المئوية للإزالة عند درجات حرارة مختلفة 43
- الشكل رقم (11) . يوضح دراسة نموذج لانجمير عند درجات حرارة مختلفة 45
- الشكل رقم (12) . يوضح دراسة نموذج فريندليش عند درجات حرارة مختلفة 46
- الشكل رقم (13) . يوضح دراسة نموذج تيمكن عند درجات حرارة مختلفة 48
- الشكل رقم (14) . يوضح دراسة نموذج (D-R) عند درجات حرارة مختلفة 50
- الشكل رقم (15) . يوضح التمثيل البياني بين $(\text{Log}(q_e/C_e))$ و (q_e) لتحديد قيمة ثابت الاتزان الثيرموديناميكية عند درجة حرارة $(35C^0)$ 52
- الشكل رقم (16) . يوضح التمثيل البياني بين $(\text{Log}(q_e/C_e))$ و (q_e) لتحديد قيمة ثابت الاتزان الثيرموديناميكية عند درجة حرارة $(45C^0)$ 53
- الشكل رقم (17) . يوضح التمثيل البياني بين $(\text{Log}(q_e/C_e))$ و (q_e) لتحديد قيمة ثابت الاتزان الثيرموديناميكية عند درجة حرارة $(55C^0)$ 54
- الشكل رقم (18) . يوضح التمثيل البياني لعلاقة فانث هوف عند درجات حرارة مختلفة 55
- الشكل رقم (19) . يوضح دراسة تحديد طاقة التنشيط من خلال معادلة أرهينيوس عند درجات حرارة مختلفة ... 56
- الشكل رقم (20) . يوضح دراسة نموذج الرتبة الأولى الزائفة عند درجات مختلفة 58

الشكل رقم (21). يوضح دراسة نموذج الرتبة الثانية الزائفة عند درجات المختلفة 58

Abstract:

In this study, adsorption experiments were conducted to investigate the adsorption of methylene blue dye from aqueous solution onto prepared activated carbon powder. The preparation of date pits (ACPD) was conducted, and various factors affecting the adsorption process were investigated. The highest adsorption efficiency was estimated ($Q_{\max}=84.745$) at (55°C) of all adsorption isotherms employed in this study, the Langmuir isotherm demonstrated the best fit. The linear coefficient ($R^2 = 0.9862$) indicated that the adsorption process is physical adsorption, this conclusion is supported by the calculated average adsorption energy, which ranged between (0.0400 - $0.0498 \text{ KJ.mol}^{-1}$), using the Dubinin -Radushkevich isotherm additionally the value of ($\Delta H^{\circ} = 10.795 \text{ KJ.mol}^{-1}$) indicates that the adsorption process is Thermodynamically favourable, as indicated by ($\Delta S^{\circ}=42.797 \text{ KJ.mol}^{-1}$) indicates high randomness, while the ($\Delta G^{\circ}= -7.765 \text{ KJ.mol}^{-1}$) indicates that the adsorption process occurs spontaneously, furthermore, The pseudo-second order model was found to be the most appropriate for describing the adsorption kinetics, The findings of this study demonstrate that carbon powder, prepared from date pits can be employed as an effective adsorbent for the removal of methylene blue dye from aqueous solutions.

Keywords: adsorption, isotherm, methylene blue, date pits, thermodynamics, adsorption kinetics

المخلص باللغة العربية:

في هذه الدراسة أجرى تجارب الامتزاز لامتزاز صبغة الميثيلين الأزرق من المحلول المائي على مسحوق الكربون النشط المحضر من نوى التمر (ACPD) ، وقد تم دراسة العوامل المختلفة على عملية الامتزاز ، وكانت أعلى كفاءة الامتزاز تقدر ($Q_{max}=84.745$) عند ($55C^0$) من جميع ايزوثيرمات الامتزاز المستخدمة في هذه الدراسة وأعطى ايزوثيرم لانجمير أفضل تناسب مع معامل خطيه ($R^2=0.9862$)، وقد وجدنا أن عملية الامتزاز تكون امتزاز فيزيائي وذلك لأن قيمة متوسط طاقة الامتزاز والتي تم حسابها من خلال ايزوثيرم دوبينين -رادسكفيتش تراوحت بين ($E=0.0400-0.0498$ KJ/mol) ، وأثبتت الدراسات التيرموديناميكية الحرارية من خلال قيمة ($\Delta H^{\circ} = 10.795$ KJ/mol) أنها ماصة للحرارة، كما تدل قيمة ($\Delta S^{\circ} = 42.797$ kJ/mol) إلى ارتفاع العشوائية ، كما تدل قيمة طاقة الحرة ($\Delta G^{\circ} = -7.765$ KJ/mol) أن عملية الامتزاز تحدث تلقائية ، ومع دراسة حركية الامتزاز وجد أنها تتبع نموذج الرتبة الثانية الزائفة ، توضح هذه الدراسة أن مسحوق الكربون النشط يمكن استخدامه لإزالة صبغة الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الايزوثيرم ، الميثيلين الأزرق، نوى التمر ، التيرموديناميكية الحرارية، حركية الامتزاز

أهداف البحث (Research aims) :

- 1- دراسة كفاءة الامتزاز ومعدل الامتزاز لأيونات صبغة الميثيلين الزرقاء على سطح الكربون المنشط
- 2- دراسة العوامل المؤثرة على امتزاز أيونات الصبغة الموجبة مثل التركيز ودرجة الحرارة وزن المادة المازة والدالة الحموضة لوسط الامتزاز وزمن الاتصال
- 3- حساب الدوال الديناميكية الحرارية للامتزاز وتطبيق نموذج لانجمير وفريندليش وتيمكن على النتائج المتحصل عليها.
- 4- دراسة حركية عملية الامتزاز وتحديد نوع العملية من خلال نماذج الرتبة الأولى والثانية الزائفة على عملية الامتزاز وإيجاد ثابت سرعة التفاعل.

الفصل الأول

المقدمة

INTRODUCTION

1 الفصل الأول

1.1 تمهيد (prefer):

الماء أساس الحياة ومورد للأرض والنباتات والحيوانات، وبدون إمدادات كافية من مياه الشرب ليس لدينا أمل في تحسين صحة الناس، تواجه البشرية في عصرنا الحالي مشكلة كبيرة تتطلب تضافر الجهود لحد منها وحلها، وهي مشكلة التلوث البيئي. ويلعب الإنسان دوراً واضحاً في زيادة هذه المخاطر من خلال الأنشطة المختلفة التي أصبحت تشكل تهديدات. ويرتبط التلوث البيئي أيضاً ارتباطاً وثيقاً بالنمو السكاني في العالم [1]. أن اللون والعمارة والطعم والرائحة هي منتجات أو ظواهر لمواد موجودة في الحياة، لكن الإنسان يطمح إلى حياة خالية من هذه الخصائص، أو على الأقل في حدود مقبولة من الناحية النفسية والصحي، فهل عملية تنقية المياه تلبى هذا المطلب.

2.1 التلوث (pollution) :

يعد التلوث من أهم المشكلات البيئية التي تواجه البشرية اليوم، وهو ما ظهر جلياً مع توسع التطور التكنولوجي الحديث، وصاحبت البيئة العديد من الملوثات الطبيعية منذ نشأتها. لا يوجد خطر يذكر على الكائنات الحية، ولكن هذا الخطر يتمثل في الملوثات البشرية نظراً لأضرارها الجسيمة على البيئة، وتنوع أنواعها وتركزها في المناطق ذات الكثافة السكانية العالية [1] خاصة بعد التطور الصناعي للمجتمع العالمي الحديث، اتخذ التلوث البيئي أشكالاً عديدة، سواء كان تلوث الهواء أو تلوث المياه أو تلوث التربة أو التلوث الضوضائي. تنجم مشكلة التلوث هذه عن مجموعة متنوعة من الأسباب، بما في ذلك الظروف المناخية والنمو السكاني والصناعة الحضرية، والتي تشمل استخراج مصادر الطاقة مثل الفحم والوقود والطاقة النووية والبتروكيماويات.

1.2.1 تلوث المياه (water pollution) :

وفي عام 1961م عرفت منظمة الصحة العالمية تلوث المياه بأنه: إضافة مواد غريبة سواء كانت كيميائية أو بيولوجية إلى البيئة المائية مما يؤدي إلى تدهور جودتها وتصبح غير صالحة للاستخدام، وبالتالي يؤدي إلى تلوث البيئة المائية بالمواد البيولوجية التي تشكل خطراً على صحة

الإنسان والنظم البيئية[2] ويمكن أن تضر جميع الكائنات الحية أو يمكن أن يسبب ضرراً أو تدميراً لنوعية المياه، مما يسبب خللاً شديداً في نظامها الطبيعي، كما يقلل من قدرتها على القيام بوظائفها الطبيعية، مما يجعلها ضارة عند استخدامها، ويفقدها الكثير من قيمتها الاقتصادية

1.1.2.1 مصادر تلوث المياه (source of water pollution) :

يمكن تقسيم مصادر تلوث المياه إلى مصادر طبيعية وصناعية وكيميائية[3].

1.1.1.2.1 مصادر التلوث الطبيعية (Natural pollution) :

يشير إلى مصدر التلوث الذي يغير الخصائص الطبيعية للمياه ويجعلها غير صالحة للاستخدام البشري عن طريق تغيير درجة حرارتها أو ملوحتها أو زيادة المواد العالقة في الماء (سواء كانت ذات أصل عضوي أو غير عضوي [4])

2.1.1.2.1 مصادر التلوث الصناعي (Industrial pollution) :

إن ما نسبته 60% من إجمالي المواد الملوثة تطرح في البحار والبحيرات والأنهار هي مياه المصانع ومخلفاتها. ويتم تصدير معظم الملوثات من المصانع ومن الأمثلة على ذلك ما يلي: مياه صرف الصحي ناتجة عن مصانع الصناعات الغذائية. وهي تشبه مياه الصرف الصحي المنزلية، ولكنها أكثر ثراءً بالملوثات العضوية مثل المياه الناتجة عن نفايات مصانع الألبان ومشتقاتها، ومصانع صناعة السكر، وصناعة الحلويات وغيرها[5].

3.1.1.2.1 مصادر التلوث الكيميائي (Sources Chemical pollution) :

تعد مصادر التلوث الكيميائي من أبرز المشاكل التي يواجه الإنسان في العصر الحديث، حيث ينجم التأثير الضار عن وجود مواد كيميائية خطيرة مثل الرصاص والزنبق والكاديميوم والزرنيخ والمبيدات الحشرية. هذه المواد يمكن أن تنقسم إلى أنواع قابلة للتحلل وأخرى يمكن أن تتراكم وتتجمع في الكائنات الحية التي تعيش في الماء، مما يشكل خطراً كبيراً على هذه الكائنات [6].

3.1 التلوث بالمعادن الثقيلة (Heavy Metal Pollution):

وتشكل المعادن السامة المنتشرة في البيئة بكميات كبيرة خطرا على صحة الإنسان، حيث تسبب الإصابة بالأمراض السرطانية [7]، وهي موجودة بشكل طبيعي في النظام البيئي مع وجود اختلافات كبيرة في التركيز، حيث أنها توجد في القشرة الأرضية والأنسجة الحية، إلا أن نسبتها زادت في الآونة الأخيرة ذلك بسبب المصادر الصناعية مثل النفايات الصناعية السائلة والأمطار الحمضية، المعادن الثقيلة هي مجموعة من العناصر الانتقالية الموجودة في القشرة الأرضية و في الأنسجة الحية، حيث لا تزيد كثافتها عن (6 g/cm^3) . وهي عناصر تتراكم في الجسم إذا زادت نسبتها عن المعدل المسموح به دوليا، فتسبب حالة تسمم تعرف بالتسمم المعدني. وهي الزئبق والرصاص والكاديميوم والزرنيخ وغيرها. يعتبر تلوث المياه بالمعادن الثقيلة من أخطر أنواع تلوث المياه، حيث تدخل هذه المعادن إلى الجسم عن طريق الماء أو الهواء أو الجلد وتتراكم بداخله .

تعتبر التربة والمياه من مدخلات المعادن الثقيلة للخضروات والفواكه، وبالتالي للحيوانات والبشرية ككل. في بعض الأحيان يمكن أن تكون مصادر للتلوث بالمعادن الثقيلة المحمولة جوا.

لا تعتبر المعادن فقط مسببة للسرطان، لكنه قد تسبب العديد من الأمراض الأخرى مثل الرئة والكبد والكلية والأمراض المماثلة الأخرى ، تمت الموافقة على الزرنيخ والكاديميوم والكروم والنيكل كمواد مسرطنة من المجموعة الأولى من قبل الوكالة الدولية لأبحاث السرطان. و تستخدم هذه المعادن الثقيلة تجاريا في نفس الوقت. الذي تستخدم فيه بعض المعادن الثقيلة الأخرى، كما أنها مسرطنة بطبيعتها، وتضمنت إحدى الدراسات ارتباطها الكوبالت والرصاص والزرنيق بالإضافة إلى ذلك ،على الرغم من أنه من المعروف أن بعض المعادن الثقيلة تعمل على تقوية جهاز المناعة، إلا أن نفس المعادن الثقيلة التي تتجاوز الحدود الحرجة تعتبر خطرة على الإنسان.

لا تختلف الحدود الحرجة للمعادن الثقيلة في التربة والمياه ،لا يقتصر الأمر على أنها تختلف من دولة إلى أخرى، يوضح الجدول التالي الحد الأقصى لمستويات الملوثات المسموح بها.

جدول رقم(1) . يوضح الحد المسموح به لأيونات المعادن الثقيلة في الماء

Heavy metal ions	WHO is permissible
Se	0.02
Hg	0.001
Mn	0.02
Ag	0.1
Cd	0.05
Cr	0.003
Pb	0.01
Zn	3.00
Fe	0.30
Cu	0.02
As	0.01

4.1 تلوث المياه بالأصبغ (water contamination with dyes):

تعتبر الأصباغ من بين المواد العضوية التي تلوث مصادر المياه [8] بسبب انتشار استخدامها الواسع في مختلف الصناعات، مثل صناعة النسيج والطباعة والطلاء الكهربائي والسيارات والورق والبوليمرات العضوية ومستحضرات التجميل والأدوية وصباغة الجلود وتلوين المنتجات الغذائية و التصوير الفوتوغرافي، بالإضافة إلى استخدامها كمواد مضافة في الصناعات النفطية والعديد من المجالات الأخرى، يتم إنتاج كميات هائلة من الأصباغ حول العالم تقدر بنحو (5×10^7) طن في جميع أنحاء العالم، وتستخدم العديد من المركبات المختلفة في تحضيرها، ورغم ذلك فإن السلوك البيئي لهذه الأصباغ ليس معروفًا تمامًا، حيث تتسبب نسبة كبيرة حوالي (10-15 %) منها في

التلوث المائي نتيجة للمخلفات التي تنتجها الصناعات المختلفة، كما تُعتبر من بين أخطر الملوثات [9] بسبب سميتها وقدرتها على التسبب في الحساسية والأورام والحروق في العين والتهيج في الجهاز التنفسي للإنسان، مما يؤدي إلى صعوبة التنفس بشكل طبيعي [10]

1.4.1 طرق إزالة الأصباغ (The methods of removing dyes):

بدأ الاهتمام بدراسة السلوك البيئي للأصباغ بعد ظهور أخبار عن احتمال سمية هذه المواد وخطورتها، وزاد هذا الاهتمام بعد اكتشاف أن العديد من المواد الأولية المستخدمة في تحضير هذه الأصباغ هي في الواقع عوامل تسبب السرطان، مثل البنزين و أنيلين وغيرها من المركبات الأминية والملونات التي يمكن أن تتكون نتيجة بعض التفاعلات الحيوية أو نتيجة تحلل هذه الأصباغ [11] وبالتالي، يعتبر وجود هذه المواد في مياه الصرف الصحي غير مرغوب فيه وغير مرخص، ولذلك يُفضل إزالتها من الماء قبل دفعها إلى البيئة لأسباب جمالية ولسميتها وتأثيرها طويل المدى على البيئة والإنسان [12] من بين التقنيات المستخدمة لإزالة الأصباغ من مصادر المياه مثل الامتزاز، والأكسدة، والامتصاص، والتخثر، والترشيح، والتحلل البيولوجي، والكلور، والأوزون، والترسيب الكهربائي، والمعالجة البيولوجية وجميعا تعتبر أكثر تعقيدا من الناحية طرق الاستخلاص وهي ذات تكلفة عالية وتؤدي إلى نتائج ثانوية [13]

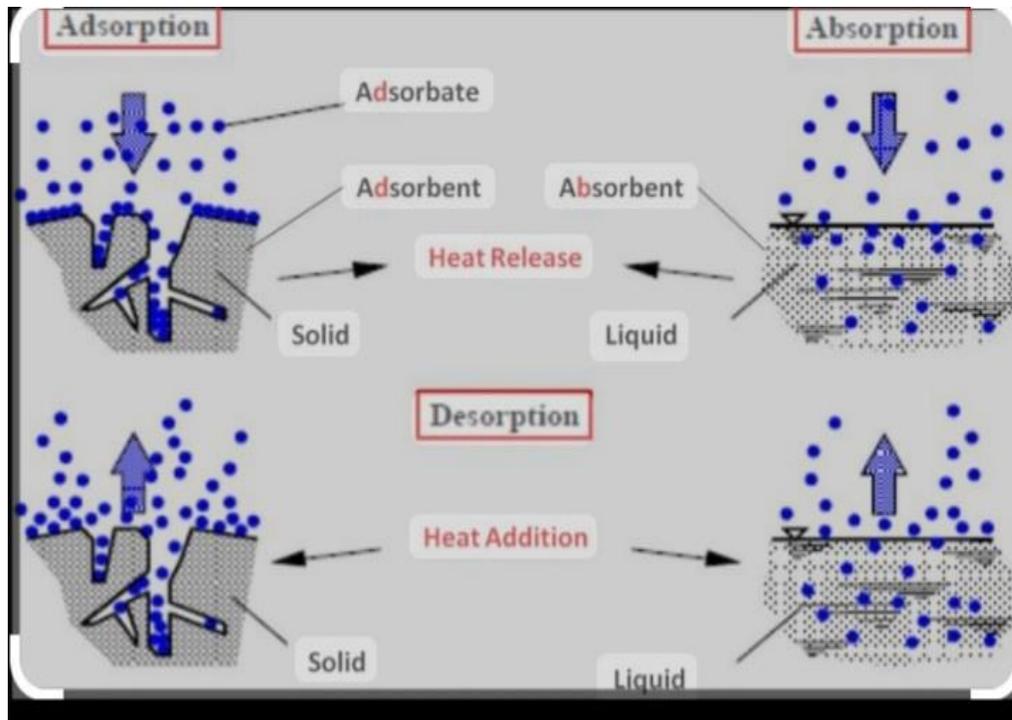
من أكثر الطرق استخداما هي تقنية الامتزاز [14] لعدة أسباب منها أنها تستطيع تقدير التركيزات المنخفضة جدا، ويمكنها العمل على جميع الأسطح ذات الجزيئات الدقيقة في فترات زمنية قصيرة كما يمكنها امتصاص كمية كبيرة من المواد العضوية والغير العضوية

5.1 مفهوم الامتزاز (adsorption) :

تعرف عملية الامتزاز أو الإد مصاص بأنها ظاهرة سطحية تحدث نتيجة تراكم أو تجمع ذرات أو جزيئات أو أيونات المواد السائلة أو الغازية على أسطح المواد الصلبة أو السائلة، حيث يحدث هذا العمل فقط على السطح ولا يدخل في مسام المواد الصلبة تُسمى المادة التي يحدث لها الامتزاز بالمادة الممتزة (adsorbate)، مثل الأصباغ والأمونيا والفينولات، بينما يُسمى السطح الذي يحدث عليه الامتزاز بالسطح الماز

(adsorbent)، مثل الكربون النشط والألومينا النشطة والبوكسيت والماغنيسيا وهلام السليكا والرماد وغيرها [15] تختلف عملية الامتصاص عن الامتزاز، حيث يحدث الامتصاص داخل الحجم الكلي للمواد المازة وليس على سطحها، وتعتمد على معامل الامتصاص الكلي. وتسمى العملية المعاكسة للامتزاز (الانتزاز) وتحدث نتيجة تفكك المادة الممتزة على السطح الماز وعودتها إلى محلول المواد الممتزة .

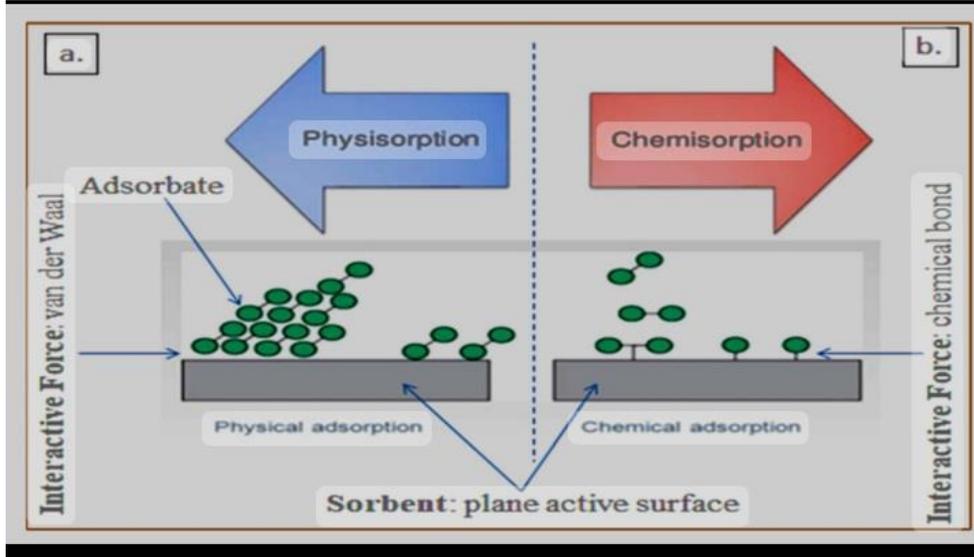
كما تعتبر العملية تلقائية تصاحبها في البداية انخفاض في الإنتروبي ناتج عن الارتباط الشديد بين جزيئات المواد الممتزة وأسطح المواد المازة، مما يقلل من درجات الحرية ويسبب انخفاضًا في الطاقة الحرة والانتالبي [16] يتم تنفيذ هذه الطريقة من خلال المواقع الفعالة الموجودة على سطح المادة المازة، حيث تساعد على تكوين روابط كيميائية أو فيزيائية مع المواد الممتزة ولتحديد نوع عملية الامتزاز يتم توليد حرارة ناتجة تسمى حرارة الامتزاز، وتكون إما طاردة أو ماصة للحرارة



الشكل رقم(1) . يوضح الفرق بين عملية الامتزاز والانتزاز على سطح المواد المازة

1.5.1 أنواع الامتزاز (Types of adsorptions):

يمكن تصنيف الامتزاز على أساس قوة جذب التي تربط جزيئات المادة الممتزة بسطح المادة المازة وعلى الحرارة المنطلقة من عملية الامتزاز [17].



الشكل رقم (2). يوضح أنواع الامتزاز على أسطح المواد المازة

1.1.5.1 الامتزاز الفيزيائي (Physical adsorption) :

إذا كانت القوة التي تربط الجزيئات بين المواد الممتزة وسطح المواد المازة هي قوة فاندر فالس دون تغير في تركيبها الكيميائي، فإنها تمتلك طاقة تنشيط منخفضة جداً (20-60 KJ) وتحدث على الأسطح غير النشطة كيميائياً وتزداد مع زيادة الضغط، وتأثير درجة الحرارة على هذه القوة محدود، مما يقلل من درجة غليانها، ويمكن لها تشكيل طبقات متعددة نظراً لطاقة جزيئاتها المنخفضة.

2.1.5.1 الامتزاز الكيميائي (Chemical adsorptions) :

يحدث الامتزاز عندما تميل القوى التي تربط جزيئات المواد الممتزة إلى تكوين روابط كيميائية أو تناسقية أو رابطة تساهمية مع سطح المادة المازة، يتضمن مشاركة إلكترونية مع المواد الممتزة وتكوين طبقة واحدة تحتاج إلى طاقة تنشيط عالية، وتقل العملية مع زيادة الضغط، مما يساعد على

تحطيم الجزيئات وتكوين درجة حرارة عالية، مما يزيد الامتزاز مع زيادة درجة الغليان ويتميز بوجود طاقة جزيئات كبيرة جدًا

2.5.1 العوامل المؤثرة على الامتزاز (Factors affecting adsorption):

1.2.5.1 طبيعة المواد الممتزة (Nature of adsorb ate materials):

تختلف خصائص المواد الممتزة بشكل كبير، حيث تختلف في الحجم والشكل والتركيب الفراغي وحجم الجسيمات والقطبية والمجموعات الفعالة والوزن الجزيئي والذوبانية، تلك الاختلافات تسبب تفاعلات وتجاذبات مع المواد المازة، مما يؤدي في النهاية إلى حدوث عملية الامتزاز التلقائية

2.2.5.1 طبيعة المواد المازة (Natural of adsorbent):

يمكن أن تتأثر عملية الامتزاز بشكل كبير بطبيعة السطح الماز، حيث يمكن أن تؤثر المجموعات القطبية ومساحة السطح وحجم المسام بشكل كبير على كفاءة الامتزاز. ويمكن أن تؤدي المسام الصغيرة إلى زيادة المراكز الفعالة على سطحها وبالتالي زيادة سعة الامتزاز الكلية، وبالتالي يجب أن يتم دراسة وفهم السطح الماز بشكل جيد لتحسين عملية الامتزاز وزيادة كفاءتها، وذلك من خلال تحسين توزيع المسام والمجموعات القطبية على السطح بشكل منتظم ومتجانس.

3.2.5.1 تأثير المذيب (Solvent effects):

تتأثر عملية الامتزاز بارتباط جزيئات المذيب مع المذاب في المحلول من خلال تركيبها الكيميائي، حيث كلما زادت كمية المادة الدائبة في المذيب، زادت قوة امتزازها على الأسطح المواد المازة، يعود هذا الارتباط إلى حقيقة أن الأسطح القطبية للمواد تمتص المكونات الأكثر قطبية من غير القطبية، مما يؤدي إلى تحسين عملية الامتزاز وزيادة فعاليته

4.2.5.1 تأثير الدالة الحمضية (Effect of acid function):

تؤثر الحمضية على عملية الامتزاز بشكل كبير، حيث يؤدي التغير في درجة الحمضية إلى زيادة قابلية المواد للذوبان في المذيب. ونتيجة لذلك يمكن أن يقلل هذا التأثير من كمية الامتزاز التي تحدث على أسطح تحمل شحنات مستقطبة ومعاكسة لشحنة المواد الممتزة، مما يؤدي إلى تنافس

أيونات الهيدروكسيد وأيونات الهيدروجين مع أيونات المحلول وبالتالي يزداد الامتزاز مع زيادة قوة جذب أسطح المواد المشحونة، مما يؤدي إلى زيادة كمية الامتزاز بشكل ملحوظ.

5.2.5.1 تأثير درجة الحرارة (Temperature effect):

عند نقطة توازن محددة، تعتبر عملية الامتزاز عادةً طاردة للحرارة. بالإضافة إلى ذلك تؤدي درجات الحرارة المرتفعة إلى زيادة الطاقة الحركية داخل جزيئات المواد الممتزة، وهذا بدوره يقلل من قوى الجذب بين المواد الممتزة والأسطح التي تلتصق بها، مما يؤدي في النهاية إلى إبطاء معدل حدوث عملية الامتزاز

6.2.5.1 تأثير الضغط (Pressure effect):

عند ضغوط العادية يحدث الامتزاز بسرعة يعتمد على طبيعة حركة جزيئات المواد الممتزة، ومع زيادة الضغط يزداد معدل الامتزاز ويعمل على زيادة تصادمات جزيئات السوائل مع بعضها مما يزيد في معدل الامتزاز بشكل خطيا.

7.2.5.1 تأثير التركيز (Concentration effects) :

وتزداد عملية الامتزاز بشكل عام مع زيادة التركيز، ويعمل على زيادة كمية الامتزاز وتكوين طبقات متعددة على سطوح المواد المازة [19].

3.5.1 وصف حركية الامتزاز (Description of adsorption kinetics):

يتضمن التنبؤ بالامتزاز في المحاليل المائية مراعاة عوامل مثل حجم المسام، وقوة القوى الجذابة بين المجموعات الوظيفية، وتوزيع الممتزات مع جزيئات صغيرة وتركيزات عالية عبر السطح. تعتمد العملية على التحريك مما يسهل حركة المواد الممتزة من محلولها المائي لتشكل طبقة واحدة من بين طبقات متعددة على سطح المواد المازة، تعتمد فعالية المواد المازة في البنية المسامية للسطح الخارجي على الانتشار والانتقال نحو المراكز النشطة. بمجرد احتلال المراكز النشطة، يصبح حجم الجزيئات عاملاً محددًا، حيث ينتقل سطح المادة الممتزة من طبقة واحدة إلى طبقات متعددة عبر المسام، بالإضافة إلى ذلك يتطلب تحقيق التوازن في الطبقات المتعددة لسطح المادة المازة فترة طويلة من درجة الحرارة المرتفعة [20].

6.1 مفهوم الاصباع (concepts of dyes):

يشار إلى جميع المواد الكيميائية التي تنقل اللون إلى مادة أخرى على أنها أصباغ طالما أنها مرتبطة بالمادة المراد صبغها ويمكن أن تنتج لونا ثابتا وحيويا استجابة للمحفزات الطبيعية والكيميائية مثل الحرارة والضوء والاحتكاك والغسيل

أما الأصباغ فهي مواد عضوية لها القدرة على عكس ما تبقى من الطيف الكهرومغناطيسي مع امتصاص طول موجي معين في المجال المرئي

من أجل الانتشار في جميع أنحاء الألياف والأنسجة، تتطلب الأصباغ تقاربًا للمادة الملونة بالإضافة إلى وسط سائل أو بالهواء. لزيادة ثبات اللون للألياف المصبوغة، فإنها تتطلب أيضًا مثبتًا للألوان لزيادة ثبات اللون للألياف المصبوغة. وهي ليست مثل المواد الملونة التي لها تأثير غير فيزيائي يؤدي إلى بهتان اللون على المنتج. وعندما يتم ربطها بالألياف أو الأقمشة لتثبيت اللون، فإنها تأخذ شكل الأصباغ المحسنة ويتم تصنيعها إما من مصادر طبيعية أو حيوانية. وعندما يتعلق الأمر بالجسم، فإنه يظل مرئيًا رغم القوى الخارجية مثل الغسل أو الاحتكاك [21]. بالإضافة إلى ذلك، يحتاج المركب المكون من الأصباغ إلى مجموعات محددة مثل الكروموفورات و الإكسوكرومات.

1.6.1 الكروموفورات (Chromo phores) :

وهي فئة معينة من الذرات وظيفتها امتصاص الضوء وإثارة الضوء عند أقصى طول موجي معين عن طريق إثارة مجموعة جزئية ضوئية، مما يعطي المركب لونه. وقد تحتوي على روابط زوجية التي تعمل على زيادة خاصية عدم التشبع أشهرها مجموعات النيترو، والأزو، والكربونيك، والهالوجينات، وهاليدات الألكيل وغيرها .

2.6.1 الاكسوكرومات (Auxochromes) :

ويشير إلى معززات الألوان، وهي مجموعة من الحزمات التي تستخدم لإزالة الحزام الممتص لتعزيز عمق اللون وإنشاء ثبات لون الصبغة، وتشكل مجموعات الأمين والهيدروكسيد والكربوكسيل والكبريتات روابط هيدروجينية أو قطبية مع الصبغة، كما أنها تحفز جزيئات الصبغة على الانتشار عبر السطح بأكمله في منطقة المصبوغة [22].

3.6.1 بنية الأصباغ (Structure dyes):

هيكل معظم جزيئات الصبغة معقد تحتوي معظمها على عدد من الحلقات العطرية المرتبطة بالنظام المترافق، وهو نظام تتبع طويل يتناوب بين الروابط المفردة والمزدوجة بين ذرات الكربون. ويجب أن تحتوي على خمس أو ست ذرات كربون على الأقل في هذا الهيكل المترافق.

4.6.1 تقسيم الأصباغ (Classification dyes):

تنقسم الأصباغ إلى فئتين حسب مصدرها:

1.4.6.1 الأصباغ الطبيعية (Natural dyes):

هي مزيج متنوع من العناصر التي يتم الحصول عليها من النباتات أو الحيوانات أو المعادن، مع أن العديد منها مستخرج من بتلات الزهور أو جذور النباتات أو بعض الحشرات. وتشمل سماته قابلية التحلل البيولوجي، والسمية المنخفضة، والحساسية الخفيفة، والتجديد، مما يوفر مجموعة من الألوان الخالية من المواد الكيميائية الضارة بسبب روابطها الطبيعية. تشمل المصادر النباتية النيلي والكرم والأصباغ الحمراء المشتقة من الحشرات. تشمل الأصباغ المشتقة من الحيوانات الديدان القرمزية وقشور الأسماك، بينما يأتي بعضها من أصول معدنية أقل شيوعاً. تتوفر الأشكال الطبيعية مثل الحديد والنحاس والقصدير، وتنتج ظلالاً من الأصفر الباهت إلى الأخضر والبني العميق [23].

2.4.6.1 الأصباغ الاصطناعية (Synthetic dyes):

في عام 1856 م، قام الكيميائي ويليام بيراكن بتصنيع الكينين، وهو علاج للملاريا، من الأنيلين، وهو مركب قائم على البترول تاريخياً، تم استخراجه إلى حد كبير من قطران الفحم، شهدت أوائل القرن التاسع عشر إنشاء هذه الأصباغ بما في ذلك الأصباغ البنفسجية. يتم إنتاج هذه الفئة من الملونات من المواد الكيميائية وقطران الفحم، وهي معروفة بسطحيتها العالية واستقرارها وطول عمرها والقدرة على تحمل التكاليف ومقاومتها للماء تمتلك هذه الأصباغ خصائص كيميائية ثابتة وهيكلية قوية. جعلها مناسبة كمواد تلوين صناعية ولإضافة الألوان لمختلف المنتجات وأنواع البلاستيك والمواد الغذائية وبعض مستحضرات التجميل.

2- تصنف الأصباغ حسب تركيبها الكيميائي :

وتشمل أصباغ الأنثراكينون، أصباغ ثلاثي أريل الميثان، الأصباغ النيتروزيية والأصباغ الأندروجينية
3- تنقسم الأصباغ حسب الشحنة إلى نوعين : الاصباغ الانيونية والأصباغ الكاثيونية يمكن أن تكون الأصباغ الانيونية (أصباغ فعالة أو مباشرة أو حمضية أو قاعدية).
يمكن أن تكون الأصباغ كاثيونية (أصباغ المنتشرة، أو ضريبة القيمة المضافة، أو الكبريت).

1.3.4.6.1 أصباغ أيونية (Ionic dyes):

1.3.4.6.1 أصباغ المباشرة (Direct dyes):

هذه الأصباغ معروفة بقدرتها على تحمل التكاليف وتطبيقها البسيط إنها توفر تغطية سطحية جيدة، وسهولة الاستخدام ولكنها تتمتع بمقاومة محدودة للضوء والغسيل، ويرجع ذلك إلى تركيبها كمشتقات أمينية أو فينولية قابلة للذوبان في الماء، كما أنها تظهر متانة منخفضة في الغسيل والتعرض للضوء. وتستخدم هذه الأصباغ لتلوين القطن والصوف والأقمشة المختلطة إنها مناسبة لصنع ألياف السليلوز والبروتين والبولي أميد وتشمل التطبيقات حبر الأقلام، وتلوين البخور، وتلوين الورق السائل [28]. ويتم تصنيفهم إلى مجموعتين أساسيتين:

1.1.3.4.6.1 أصباغ حمضية (Acids dyes):

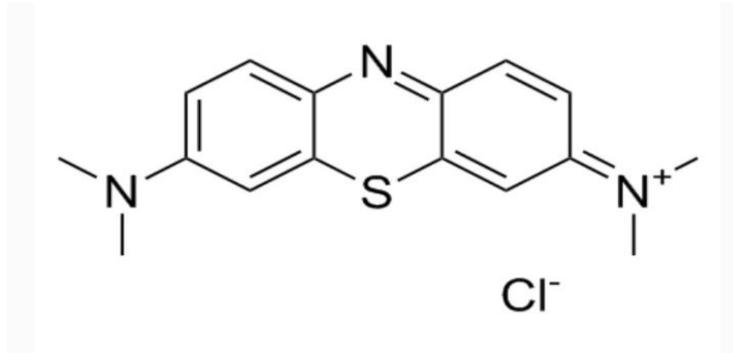
وهي أصباغ أنيونية وتحتوي على واحدة أو أكثر من المجموعات حمضية السلفونيك أو الكربوكسيلية، وهي عبارة عن أملاح الصوديوم أو الكالسيوم لعدد من الأحماض العضوية الملونة، وتعمل في أحواض ذات وسط حمضي فيرتفع الحمض الملون من ملح الصوديوم، ما يساعد على التفاعل بين الحمض المعدني وبروتينات الألياف كما تتحد مع المجموعات القاعدية في البروتين مع الحمض العضوي الملون مما يؤدي إلى صباغة الأنسجة ، وتتميز بقبالة للذوبان جيدا في الماء ، وله أوزان جزئية عالية و ثبات جيد للضوء و ثبات متوسط للغسيل ، وهناك نوعان أحدهما ثبات والأخرى يتأثر بالضوء والحرارة ، كما نلاحظ عند غسل المنسوجات المصبوغة بالأصباغ الحمضية يجب عدم استخدام المحاليل القلوية لتأثيرها الضار سواء على ألياف البروتينية أو على الصبغة نفسه ، لأنها تعمل على تكوين روابط هيدروجينية مما يجعل عملية الصبغة صعبة ، وتستخدم في صناعة ألياف الصوف والنايلون والألياف الأكريليك [29]

2.1.3.4.6.1 أصباغ قاعدية (Basic dyes).

وهي مجموعة تحمل شحنة كاثيونيه وهي أملاح لقواعد عضوية ملونة يتم تحضيرها عادة عن طريق استبدال ذرات الهيدروجين الموجودة في الأمونيا بمجموعة كيميائية أخرى موجودة في الألياف وهي تعمل كقواعد عندما تذوب في الماء وبالتالي تشكل ملحا كاثيونيا و تتحد هذه الأصباغ مباشرة في حالة الألياف الحيوانية مثل ألياف البروتينات و في حالة الألياف النباتية مثل السليلوز تحتاج إلى مادة كيميائية مثبتة مثل حمض الأسيتيك وحمض الكبريتيك و حمض هيدروكسيد الأمونيوم والكروم كمواد مثبتة يتم ترسيبها عليها قبل عملية الصباغة على النسيج، وتتميز هذه الأصباغ بأنها تعطي ألوانا زاهية غير مستقرة للضوء أو الغسيل ،وتتميز بمحتواها العالي من الرطوبة ،واقتماديا نسبيا ، وتعطي نطاقا واسعا من الظل ، كما يستخدم في صباغة الورق والجلود ،وفي التلوين والورق والطبعة الكاثيونيه للأصباغ الأيونية وتشمل أزرق الميثيلين و البيزيك الأحمر والكوبول و الفوكسين[30]

1.2.1.3.4.6.1 صبغة الميثيلين الأزرق (Methylene blue).

وهو مركب كيميائي حلقي غير متجانس باسم "كلوريد الميثيلثيونيوم" له كتلة مولية تقدر بنحو $(319.85\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$ وصيغته الكيميائية $(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S})$ وتستخدم الصبغة الزرقاء المذابة في ماء على نطاق واسع في صناعة النسيج لإنتاج القطن والصوف والحرير، ويمكن أن يسبب التعرض المزمن لهذه الصبغة العديد من المشاكل الصحية [10]حرقة في المعدة، وغثيان، وقيء، وضيق في التنفس، وزيادة في ضربات القلب والتعرق، والشعور بالحرارة، وارتفاع ضغط الدم وارتباك.



الشكل رقم (3). يوضح الصيغة البنائية للصبغة الميثيلين الأزرق

7.1 وجود الكربون في الطبيعة (The presence of carbon in nature):

يعود اكتشاف عنصر الكربون إلى زمن طويل إلى ما قبل التاريخ ، يعود أصل كلمة كربون إلى اللغة اللاتينية والتي تعني الفحم يعرف الكربون بأنه سيد العناصر الكيميائية فهو أساس الحياة وهو عنصر أساسي في معظم المركبات والجزئيات العضوية كما أنه العنصر الأساسي في الفحم والنفط وعدد من مركباته المعروفة التي يتجاوز مليون مركب و يوجد الكربون في الأرض على شكل هيدروكربونات مثل (غاز الميثان والنفط والفحم) بالإضافة الى وجوده على شكل الحجر الكلس وهو خام الدولوميت لا يوجد الكربون على الأرض فقط، بل يوجد أيضا بكثرة في النجوم والمذنبات و في الغلاف الجوي لمعظم الكواكب ويوجد على شكل ألماس في جنوب افريقيا وروسيا وأمريكا الجنوبية على شكل بلورات صغيرة وكما تم اكتشافه مجهريا في بلورات النيوزك ويعتبر الكربون أحد العناصر التي أحدثت ثورة في عالم الصناعة والعلوم يعتبر الكربون مصدر للمواد ذات الخصائص الممتازة لمجموعة واسعة من التطبيقات الصناعية ويمكن الحصول على أقوى أنواع الألياف من الكربون المنشط وأفضل أنواع زيوت التشحيم الصلبة كما تعتبر أقطاب الجرافيت من أفضل أنواع الأقطاب الكهربائية التي تقوم بتوصيل التيار الكهربائي كما يعتبر الألماس من أقسى أنواع المواد [34]

1.7.1 لمحة تاريخية (Historical overview) :

يعتبر مركب معروفة منذ ملايين السنين كان يتمتع بالخصائص التقنية للكربون المنشط تتوافق مع خواص تطبيقاته الصناعية التي كانت أول مرة مع القصب السكر في نهاية القرن الثامن عشر ، إذا يتمتع بقدرة عالية على الامتزاز وقد تم استخدام في المجال الصناعي خاصة في إزالة اللون عن السوائل السكرية في إنجلترا منذ 1974 ، كما تم استخدامه في الحرب العالمية الأولى كقناع ضد الغازات السامة، ويستخدم حاليا في العديد من طرق معالجة المياه، كان الكربون يستخدم قديما كوقود، أما حاليا فيستخدم بناء على خصائصه المميزة في صناعة الأقطاب الكهربائية ومصدر لألياف الكربون وكمحفز ومادة أولية لتحضير المواد المازة في شكل الكربون المنشط[34]

2.7.1 تعريف الكربون النشط (Definitive Activated carbon):

يعرف المجلس الأوروبي لاتحاد الصناعة الكيميائية (C.I.F.E.C) الكربون المنشط بأنه مادة كيميائية ذات بنية مسامية توفر مساحة سطح داخلية كبيرة هذه المواد له القدرة على امتزاز مركبات عديدة على سطحها الداخلي تسمى هذه المركبات بالمواد الممتزة ، يتم معالجتها إما بطريقة حرارية أو كيميائية.

إن طبيعة وبنية ألياف الكربون وطرق التنشيط تحدد السطح النوعي للمنتج ، والخواص الفيزيائية والكيميائية للأغشية، وكذلك عدد المسام وأبعادها [35].

يتميز الكربون المنشط بمساحة سطحية داخلية كبيرة جدا ومسام صغيرة جدا له استخدامات واسعة في التنقية الصناعية وعمليات استخلاص المواد الكيميائية المختلفة ، والحد من التلوث البيئي من خلال التخلص من الملوثات الضارة بأنواعها، ويرجع ذلك إلى مساحة السطح النوعي الكبيرة ،حيث تحتوي على مجموعة الأكسجين مما يساعد على جذب عالية لسطح المواد الملوثة، ويعتبر من المواد المستقرة حراريا وكيميائيا أي أن له القدرة على العمل في درجات الحرارة العالية، وإمكانية إنتاجها من المواد بسيطة وأساسية ورخيصة بالمقارنة مع أنواع تجارية.

3.7.1 تحضيره وصناعته (preparation of active carbon) :

يتم تحضير الكربون المنشط من عدد كبير من المواد ذات الأصل النباتي أو الحيواني أو المعدني الغنية بالكربون مثل (الفحم، والخشب، والعظام، وقشور الجوز، واللوز) وغيرها يمر تحضير الكربون المنشط بشكل عام بثلاث مراحل هي :

المرحلة الأولى : (Deshydration) وهي نزع الماء الهدف منها تقليل رطوبة المادة الكربونية , وهي

معالجة بسيطة ,و يتم بتسخين المادة الكربونية عند درجة حرارة تتراوح(100-170C⁰)

المرحلة الثانية الكربنة أو التفحيم (Carbonization) : وهي تعني التفحيم الحراري أو التفحيم الحراري للمادة العضوية تحت جو خامل لمواد بحرارة تتراوح بين(400-1000C⁰) دون وجود ذرات الأكسجين والهيدروجين وذلك للحصول على مادة كربونية قوية .

تبقى ذرات الكربون متجمعة على شكل أوراق عطرية و لها تركيب مستوية،وهذه الأوراق مرتبة بشكل مرتب وهي أوراق غير منتظمة الشكل محاطة فجوات هذه الفجوات تشير إلى ظهور المسامات الأولى للمادة الكربونية .

التفحيم يطور المادة الكربونية وذلك من خلال :

- 1- تأثير المادة الكربونية
- 2 - توسيع المسامات الداخلية كنتيجة لفقدان المركبات المتبخرة داخل المسامات
- 3- تشكيل تجمع من مادة غنية بالكربون وفي هذه المرحلة تتكون مادة صلبة.

4.7.1 التنشيط (Activation) :

الهدف من هذه المرحلة هو زيادة حجم المسام وتوسيعها ، تؤثر طبيعة المادة الأولية المستخدمة اثناء التفحيم على بنية المسام وقدراتها. يؤدي التنشيط إلى إزالة البنية الكربونية المنظمة على شكل أوراق عطرية، وهناك طريقتان للتنشيط هما :

1.4.7.1 التنشيط الفيزيائي (Activation physique) :

يعتمد التنشيط الفيزيائي على الأكسدة عند درجات الحرارة العالية تتراوح بين ($750-1000\text{ C}^0$) في وجود الأوكاسيد الغازية، والغاز المستخدم في هذه المرحلة هو الهواء وبخار الماء وثاني أكسيد الكربون على شكل خليط". يلعب مستوى درجة الحرارة دور رئيسيا في عملية التنشيط وتحديد تجانس والمسام وتوزيعها.

2.4.7.1 التنشيط الكيميائي (Activation chimique) :

يتم التنشيط الكيميائي عن طريق غسل المادة المتفحمة، و هي المرحلة التي تعتبر شرطا لأكسدة باستعمال حمض فسفوريك (H_3PO_4)، أو كلوريد الزنك (ZnCl_2)، هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH)، أو حمض الكبريتيك (H_2SO_4) ، يتم تعريض المادة الأولية لدرجة حرارة التنشيط مقارنة بالتنشيط الفيزيائي من أجل إعادة تنظيم بنية مادة الكربون النشط ، وبعد التفاعلات يتم غسل مادة الكربون النشط بالماء المقطر جيدا الازالة كافة اثار المواد الكيميائية المتبقية ، كما أن معالجة الكربون بهذه الظروف تحسن من زيادة البنية المسامية .

5.7.1 البنية الكيميائية لسطح كربون المنشط (Chemical structure of activated):

يتم تحديد بنية والطبيعة الكيميائية لسطح الكربون المنشط من خلال تقدم مرحلتي التفحيم والتنشيط، وتبدأ سير البلمرة (Poly condensation) (Polymerization) تبدأ في نحو حرارة (400C⁰) حيث يكون الكربون على شكل حلقات عطرية كثيفة. مع الزيادة في رفع درجة الحرارة فإنه يسهل وضع المادة العضوية في بنية مسامية ومع الاستمرار في رفع درجة الحرارة تزداد البنية المسامية. عند (1000C⁰) مئوية نصل الى بنية بلورة الغرافيت .

6.7.1 تصنيف الكربون المنشط (Classification of activated carbon):

تم تصنيف الكربون المنشط حسب حجم دقائق الحبيبات المكونة له الى نوعين هما:

1.6.7.1 الكربون المنشط المسحوق (C.A.P):

يكون مسحوق الكربون المنشط على شكل دقائق ذات أبعاد تتراوح من (10-50µm)، ويستخدم في التحريك مع المادة المراد معالجتها، ويستخدم بشكل عام في طرق التصفية وبالتحديد في مرحلة التكتل، كمساعد على التكتل من جهة وكما مادة مازة للملوثات العضوية المسؤولة عن الذوق ورائحة من جهة أخرى ويستعمل أيضا في حلقات الترشيح.

2.6.7.1 الكربون المنشط الحبيبي (C.A.G):

الكربون المنشط الحبيبي يكون على شكل دقائق ذات أبعاد تتراوح بين (0.5-6 mm) ، ويستخدم بشكل عام في المرشحات، ويتلخص الدور الأول له بامتزاز العديد من المركبات العضوية الذئبة في الماء، ويتمثل دورها الثاني في احتجاز البكتيريا على سطحها وتتكاثر عن طريق تحطيم المركبات العضوية الممتزة ، وبالتالي التسبب في التحلل الحيوي للمركبات العضوية، كما يشكل أيضا مرحلة نهائية من السلامة والضمان في محطة التنقية وخاصة عندما يكون هناك تلوث مفاجئ في المياه السطحية المغذية.

ونتيجة لهذه الاستخدامات يتعرض الكربون المنشط للتشبع أي أنه يفقد ميزته في تطهير المياه لذلك يجب تجديده لاستخدامه مرة أخرى.

7.7.1 تطبيقات الكربون المنشط (Activated carbon applications):

- 1- إزالة اللون والرائحة والطعم بالإضافة إلى إزالة الشوائب العضوية الغير المرغوب فيها من المياه المعالجة الناتجة عن معالجة المياه المنزلية والصناعية.
 - 2- تنقية الهواء في المناطق المزدهمة كالمطاعم والمستشفيات
 - 3- استخلاص المذيبات
 - 4- التحكم في تلوث الهواء عن طريق إزالة الغازات والابخرة الضارة وإزالة بعض الملوثات المعقدة مثل المبيدات الحشرية والفينولات والزيوت المعدنية
 5. في صناعة السكر لتنقية محلول السكر من الشوائب والألوان والحصول على بلورات نقية.
 6. يستخدم بشكل فعال لأغراض العزل.
 7. يستخدم الكربون المنشط لإزالة الأمونيا من حمض الأسيتيك .
 8. يستخدم بشكل واسع الامتزاز انبعاثات الزئبق من محطات الطاقة العاملة بالفحم ومحارق.
 9. النفايات الطبية :
- كما يستخدم في إزالة المركبات العضوية المتطايرة من غرف التنظيف الجاف والطلاء وفي تنظيف وإعادة تأهيل المواقع الملوثة[36].

الفصل الثاني

المواد والطرق

(material and methods)

2 الفصل الثاني

1.2 المواد الكيميائية المستخدمة (Chemicals used):

الجدول رقم (2) . يوضح المواد الكيميائية المستخدمة

الرقم	المادة الكيميائية	الصيغة الكيميائية	الوزن الجزيئي	الشركة المصنعة
1	نترات الفضة	Ag NO3	169.67g / mol	CARLO BARE
2	حمض الهيدروكلوريك	HCL	36.46g /mol	BDH
3	هيدروكسيد الصوديوم	Na OH	39.997 g / mol	FLUKA
4	صبغة الميثيلين الأزرق	C16H18CLN3S	319.85 g / mol	SCP

2.2 الأجهزة المستخدمة (Devices used):

الجدول رقم (3) . يوضح الاجهزة المستخدمة

الرقم	اسم الجهاز	نوعه
1	جهاز شيكر هزاز سوائل	Generic 330
2	(UV) جهاز قياس الاشعة البنفسجية المرئية	Thermo Evolution300
3	جهاز تقطير	GFL (2013)
4	جهاز الطرد المركزي	HERMLE
5	جهاز مسخن كهربائي مع الرجاج	BOECO
6	فرن الحرق	Stuart
7	ميزان حساس	OHAJS
8	جهاز قياس الأس الهيدروجيني	Jen way
9	مناخل جزئية	Ret sch

3.2 تحضير الكربون المنشط (Preparation of activated carbon):

تم جمع من نواة التمر دقلة المنتجة في مدينة الجفرة بجنوب ليبيا وغسل النواة جيدًا بالماء المقطر عدة مرات لإزالة الشوائب الملتصقة به، وتجفيفها في الهواء الطلق تحت أشعة الشمس المباشرة لمدة (20hour) بعد ذلك تم تجفيف النواة عند درجة حرارة (45C⁰)، وسحقه باستخدام الخلاط الكهربائي حتى تتحول إلى مسحوق بني داكن و تمرير هذا المسحوق عبر مناخل جزئية للحصول على حبيبات بأحجام تتراوح من (0.350 μm)، وتم أخذ (30g) من الحبيبات المتحصل عليه وحرقتها في فرن الحرق عند درجة حرارة تتراوح بين (550-600C⁰) لمدة (2hour) ومن ثم تبريدها في درجة حرارة الغرفة لمدة ساعة و وزنها مرة أخرى حيث وصل وزنها إلى(7.5g)

4.2 الخصائص الفيزيائية للكربون المنشط (Physical properties of activated carbon)

1.4.2 تحديد مستوى رماد للكربون المنشط (Determine the ash level for activated

carbon):

يهدف إلى دراسة جميع المركبات الكربونية التي تتكون نتيجة لعملية الاحتراق عند درجات حرارة عالية، مما يؤدي إلى اشتعال مسحوق الكربون وتحويله إلى رماد أبيض [38]. يتم ذلك عن طريق تجفيف العينة عند درجة حرارة (125C⁰) درجة مئوية لمدة (1hour) ثم يتم وزن العينة للمرة الأولى، بعد ذلك، يتم حرق العينة عند درجة حرارة (550C⁰) لمدة (1hour) ويتم وزن العينة للمرة الثانية

$$R\% = \frac{W_b - W_a}{W_a} \times 100 \quad (1)$$

2.4.2 تحديد الأس الهيدروجيني للكربون المنشط (Determine the pH of activated

carbon):

يتم استخدام الكربون المنشط كوسيلة لتحديد الوسط الذي يتفاعل فيه مع المحاليل المائية للصبغة. يتم ذلك عن طريق وزن (1g) من الكربون المنشط ووضعه في دوارق مخروطية قياسية مع (100mL) من الماء المقطر. ورج هذا المحلول بسرعة (250rpm) باستخدام جهاز شاكر هزاز

سوائل لمدة (5hour) وتم فصل الكربون المنشط عن المحلول باستخدام جهاز الطرد المركزي وقياس الرقم الهيدروجيني باستخدام جهاز (PH-meter).

3.4.2 تحديد مستوى الرطوبة في للكربون المنشط (Determine the moisture level):

تم أخذ وزن (5g) من الكربون المنشط ووضع في بوتقة، و تجفيفه في فرن الحرق عند درجة حرارة (450C⁰) لمدة (1hour) للحصول على الوزن الأول بعد ذلك تم تسخينه في فرن الحرق عند درجة حرارة (155C⁰) لمدة (1hour) و تبريده إلى درجة حرارة الغرفة للحصول على الوزن الثاني. يمكن حساب نسبة الرطوبة باستخدام العلاقة التالية:

$$H\% = \frac{W1-W2}{W1} \times 100 \quad (2)$$

4.4.2 تحديد الكثافة الحجمية للكربون المنشط (Determine bulk density):

يتم ذلك عن طريق وزن بوتقة فارغة للحصول على الوزن الأول. ثم يتم وضع (2g) من الكربون المنشط في البوتقة وتوزن للحصول على الوزن الثاني. بعد ذلك، يتم وضع (2g) من الكربون المنشط في مخبر مدرج حتى يصل إلى علامة معينة وتسجيل حجمه، يمكن تمثيل الكثافة باستخدام العلاقة التالية:

$$D = \frac{W2-W1}{V} \quad (3)$$

5.2 بناء منحنى المعايرة (Construct calibration curve):

تم تحضير أربعة محاليل قياسية من صبغة ميثيلين الأزرق حيث حضر المحلول الأول بتركيز (49.465mg.L⁻¹) عن طريق إذابة (0.0056g) من مسحوق الصبغة في (100mL) من الماء المقطر، و حضر المحلول الثاني بتركيز (99.569mg.L⁻¹) عن طريق إذابة (0.0112g) من مسحوق الصبغة في (100mL) من الماء المقطر، وتم تحضير المحلول الثالث بتركيز (149.353mg.L⁻¹) عن طريق إذابة (0.0168g) من مسحوق الصبغة في (100mL) من الماء المقطر، و حضر المحلول الرابع بتركيز (200.0273mg.L⁻¹) عن طريق إذابة

(0.0224g) من مسحوق الصبغة في (100mL) من الماء المقطر، تم استخدام جميع المحاليل المخففة بتركيزات مختلفة من (1-8ppm) في حجم (25mL) لكل عينة باستخدام قانون التخفيف:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \quad (4)$$

تم استخدام جميع المحاليل المخففة في جميع تجارب الامتزاز

6.2 تجارب الامتزاز (Adsorption experiments) :

تم إجراء تجربة لدراسة امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق باستخدام نظام الدفعات. بإضافة تركيز ثابت من المادة الممتزة وخلطها مع حجم ثابت من المحلول في درجة حرارة ثابتة. هذا يؤدي إلى التغيير في التركيز، مما يشير إلى حدوث عملية الامتزاز. تم تحريك الخليط بسرعة ثابتة حتى الوصول إلى حالة الاتزان. يمكن تمثيل نسبة الإزالة وكفاءة الامتزاز من خلال العلاقات التالية [39].

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{m_s} \times V \quad (5)$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m_s} \times V \quad (6)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_t}{m_s} \times V \quad (7)$$

R% = النسبة المئوية للإزالة C_0 = التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg.L^{-1})

m = وزن المادة المازة بوحدة (g) V = الحجم الكلي للمادة الممتزة (L)

q_e = كمية المادة الممتزة عند الاتزان (mg.g^{-1}) q_t = كمية المادة الممتزة بعد مرور زمن (mg.g^{-1})

1.6.2 تأثير وزن المادة المازة (Effect of the weight of the adsorbent):

لدراسة تأثير كمية المادة المازة تم تغيير في أوزان الكربون المنشط والتي تتراوح من (0.02-0.2g) تم أخذ (25mL) من محلول الصبغة لكل العينة وضعها في دورق مخروطي قياسي ، بعد تثبيت أفضل تركيز (100ppm)، ودرجة حرارة ثابتة ($35C^0$)، وسط (PH=10) ، وتم وضعها العينات في جهاز الرج بسرعة بلغت نحو (250rpm) لمدة (120min)، وتم فصل العينات باستخدام جهاز الطرد المركزي و قياس امتصاصيتها باستخدام جهاز الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

2.6.2 تأثير تركيز الأولي لصبغة (Effect of initial concentration of Dyes):

تمت دراسة تأثير التركيز الأولي لصبغة الميثيلين الأزرق على معدل وكفاءة الامتزاز، بتحضير خمسة محاليل مخففة من محلول قياسي بتركيز ($100mg.L^{-1}$)، مع تغيير في التركيز في نطاق يتراوح بين ($20-100mg.L^{-1}$) ، وأخذ (25mL) من محلول الصبغة ووضعها في دورق مخروطي قياسي مع إضافة وزن ثابت من كربون المنشط بمقدار (0.02g)، وسط بقيمة (PH=10). وتم رج المحاليل بواسطة جهاز الرج بسرعة (250rpm) لمدة (120min)، تم فصل المحلول بواسطة جهاز الطرد المركزي وقياس الامتصاصية لجميع المحاليل المحضر باستخدام جهاز الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

3.6.2 تأثير زمن الاتصال (Effect of communication time):

لدراسة تأثير الزمن المطلوب لحدوث عملية الامتزاز على سطح الكربون المنشط تم تحضير عشرة محاليل مخففة من محلول قياسي بتركيز ($100mg.L^{-1}$) وضع (25mL) من محلول الصبغة في دورق مخروطي قياسي لكل عينة. تم تثبيت أفضل وزن للكربون المنشط بمقدار (0.02g) وأفضل تركيز بمقدار ($100mg.L^{-1}$)، وتم ضبط الوسط القلوي بقيمة (pH=10) ودرجة حرارة ثابتة عند ($35C^0$) وضعت العينات في أوقات تتراوح بين (30-300min) بسرعة تبلغ (250rpm) واستخدام جهاز الطرد المركزي لتصفية العينات، و قياس امتصاصية كل عينة باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

4.6.2 تأثير الاس الهيدروجيني (pH effect):

لدراسة تأثير الرقم الهيدروجيني تم تحضير ست عينات من محلول قياسي بتركيز (100mg.L⁻¹) وتم أخذ (25mL) من محلول الصبغة لكل عينة وضعها في دورق قياسي، وتبيث أفضل وزن الكربون النشط بلغ نحو(0.02g)، ودرجة حرارة ثابتة (35C⁰)، مع تعديل الأس الهيدروجيني يتراوح من (2-12PH) باستخدام حمض هيدروكلوريك (0.1N) ومحلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1N)، تم رجبت المحاليل بسرعة(250rpm) بواسطة جهاز الرجاج، وفصلهم باستخدام جهاز الطرد المركزي ، وأخذ الرشاحة لكل عينة إلى مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

7.2 ايزوثيرمات امتزاز (Adsorption isotherms):

تُستخدم نماذج الايزوثيرم لدراسة القدرة القصوى للمواد الممتزة على الامتزاز، وتحدد العلاقة بين كميات المادة الممتزة على أسطح المواد المازة[40].

1.7.2 نموذج لانجمير(Langmuir model):

يُفترض أن يحدث امتزاز أحادي الطبقة على سطح متجانس يحتوي على عدد محدود من مواقع الامتزاز. عندما يتم احتلال هذا الموقع، لن يحدث أي امتزاز إضافي عليه، وسيتم تشبع السطح. عند هذه النقطة يصل السطح إلى أقصى قدر من الامتزاز الذي يمكن أن يحدث عليه، يمكن التعبير عن النموذج الخطي لانجمير بالمعادلة التالية [41]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (8)$$

C_e : تركيز محلول عند الاتزان بوحدة (mg.L⁻¹) q_{max} : سعة الامتزاز القصوى بوحدة (mg.g⁻¹)

q_e : سعة الامتزاز عند الاتزان بوحدة (mg.g⁻¹) K_L : ثابت لانجمير بوحدة (L.mg⁻¹)

2.7.2 نموذج فريندليش (Freundlich model):

هذا نموذج يستخدم في دراسة عمليات الامتزاز على الأسطح غير المتجانسة، حيث تقل طاقة الامتزاز عند اكتمال العملية، يتم تقديم معادلة تجريبية يمكن تطبيقها على الأنظمة غير المتجانسة [42]، التي يمكن تمثيلها بالشكل الخطي في المعادلة التالية:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (9)$$

C_e : تركيز محلول عند الاتزان بوحدة (mg.L^{-1})
 n : ثابت فريندليش مما يدل كفاءة الامتزاز وكثافة الامتزاز بوحدة (L.mg^{-1})

q_e : سعة الامتزاز عند الاتزان بوحدة (mg.g^{-1})
 K_f : ثابت فريندليش بوحدة (mg.g^{-1})

3.7.2 نموذج تيمكين (Temkin model) :

يمكن استخدام نموذج تيمكين لتقييم الطاقات الممتزة لعملية الامتزاز، ويتميز بتوزيع موحد لطاقات الربط، ويمكن التعبير عن الشكل الخطي للمعادلة على النحو التالي:

$$q_e = B \ln(A_t) + B \ln C_e \quad (10)$$

$$b = \frac{RT}{B} \quad (11)$$

A : ثابت ربط توازن تيمكين (L.g^{-1})
 b : ثابت تيمكين متساوي له علاقة بحرارة الامتزاز (J.mol^{-1})

C_e : تركيز محلول عند الاتزان (mg.L^{-1})
 q_e : سعة الامتزاز عند الاتزان (mg.g^{-1})

4.7.2 نموذج دوبينين - رادوسكيفيتش (Dubinin-Radushkevich) :

ينبغي أن نفترض وجود نموذج سطحي متجانس أو قدرة امتزاز ثابتة مثل نموذج لانجمير. تعتمد نظرية هذا النموذج على ملء حجم المسامات الدقيقة الصغيرة، مع مراعاة أن إمكانات الامتزاز قد تتغير وأن المحتوى الحراري للامتزاز يرتبط بدرجة ملء المسام [43] ويمكن تعبير عنه بالمعادلات التالية:.

$$\ln q_e = \ln(q_s) - (K_{ad} \varepsilon^2) \quad (12)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (13)$$

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2K_{ad}}} \right] \quad (14)$$

q_e : كمية المادة الممتزة عند التوازن بوحدة (mg.g^{-1}) R: ثابت العام للغازات (8.314J/mol.K)
 q_s : قدرة تشبع الايزوثيرم النظرية بوحدة (mg.g^{-1}) ε : ثابت الايزوثيرم بوحدة ($\text{kJ}^2.\text{mol}^{-2}$)
 K_{ad} : ثابت الايزوثيرم الامتزاز E: حرارة الامتزاز بوحدة (KJ/mol^{-1}) وقيمهته ($0-16\text{KJ}$)

8.2 حساب ثابت الاتزان التيرموديناميكي (Calculating the thermodynamic constant)

يمكن حساب ثابت الاتزان من العلاقة التالية:

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \times \frac{a_1}{a_2} \quad (15)$$

$$\lim_{C_e \rightarrow 0} \ln \frac{q_e}{C_e} = K_0 \quad (16)$$

a_1 : معامل الفعالية للمادة الممتزة a_2 : معامل الفعالية للمادة المازة عند توازن
 بيانها يمكن حساب ثابت الاتزان من الجزء المقطوع عندما يميل تركيز الاتزان إلى صفر

1.8.2 الدراسة التيرموديناميكية (Thermodynamic study):

الامتزاز هو ظاهرة قد تكون طاردة أو ماصة للحرارة، وذلك يعتمد على المواد الممتزة وطبيعة
 الجزيئات المازة لفهم الامتصاص، قمنا بتحديد الاختلاف في الطاقة الحرة و الأنتالبي و الإنتروبي
 لتحديد عملية الامتزاز سواء كانت فيزيائية أو كيميائية من خلال دوال الديناميكا الحرارية باستخدام
 المعادلات التالية [44]:

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (17)$$

$$\Delta G^\circ = -2.303RT \log K_C \quad (18)$$

ΔH° :التغير في المحتوى الحراري القياسي بوحدة (KJ.mol⁻¹)
 ΔS° :التغير في الإنتروبي القياسي بوحدة (KJ.mol⁻¹)
 ΔG° :التغير في الطاقة الحرة القياسي بوحدة (KJ.mol⁻¹)

9.2 دراسة حركية الامتزاز (Study of adsorption kinetics):

هناك عدة نماذج حركية يمكن استعمالها للتعبير عن سرعة حركة جزيئات الممتزة الموجودة في المحلول [45].

1.9.2 نموذج حركية الرتبة الأولى الزائفة (Pseudo-first order kinetics model) :

يمكن التعبير عنه بالمعادلة التالية :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (19)$$

K_1 : ثابت سرعة التفاعل بوحدة (min⁻¹)
 t : زمن الامتزاز بوحدة (min)

q_t : سعة الامتزاز بعد مرور الزمن بوحدة (mg.g⁻¹)
 q_e : سعة الامتزاز عند التوازن (mg.g⁻¹)

2.9.2 نموذج حركية الرتبة الثانية الزائفة (Pseudo-second order kinetics) :

(model)

يمكن التعبير عنه بالمعادلة التالية :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (20)$$

K_2 : ثابت سرعة التفاعل بوحدة (g.mg⁻¹.min⁻¹)
 t : زمن الامتزاز بوحدة (min)

q_t : سعة الامتزاز بعد مرور الزمن بوحدة (mg.g⁻¹)
 q_e : سعة الامتزاز عند التوازن (mg.g⁻¹)

3.9.2 حساب طاقة التنشيط (Calculate activation energy) :

يمكن حسابها من معادلة أرهينيوس كما في الشكل التالي:

$$\ln(KC) = \ln A + \frac{-Ea}{RT} \quad (21)$$

A: معامل أرهينيوس يسمى عامل التردد، والذي يرتبط بتكرار التصادمات جزئيات المتفاعلة

Ea: طاقة التنشيط بوحدة (KJ.mol⁻¹) T: درجة الحرارة بوحدة الكلفن (K)

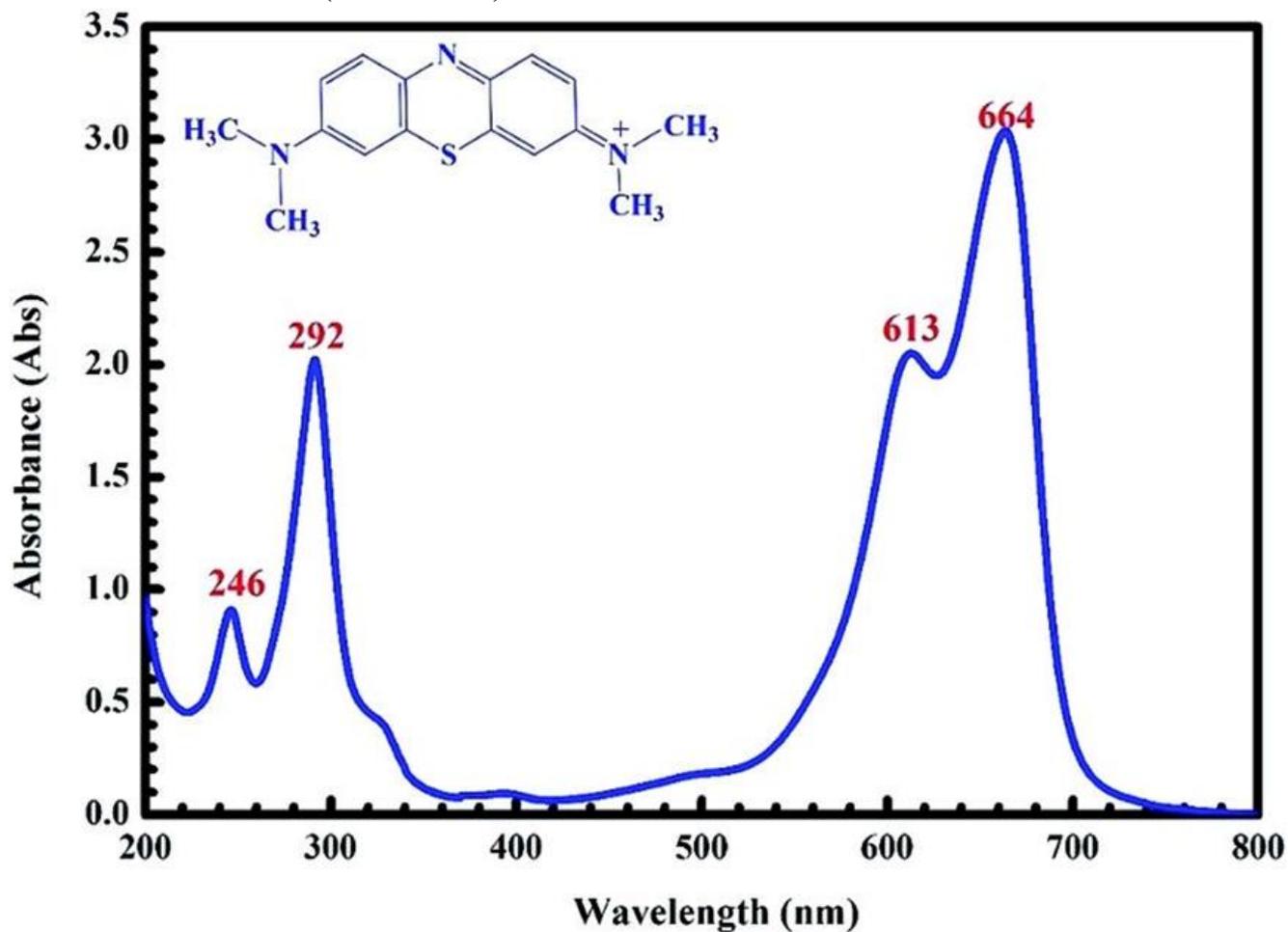
الفصل الثالث:

النتائج والمناقشة

(Results and discussion)

3 النتائج والمناقشة (Results and discussion) :

1.3 تحليل الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لصبغة الميثيلين الأزرق (Uv-visible):



الشكل رقم (4). يوضح تحليل (UV-visible) لصبغة الميثيلين الأزرق

نلاحظ من الشكل (4) أنه تم تحديد أنه تم تحديد الطول الموجي الأعظم لصبغة الميثيلين الأزرق

(664nm)

2.3 الخواص الفيزيائية لعينة الكربون المنشط Physical properties of activated :(carbon) sample

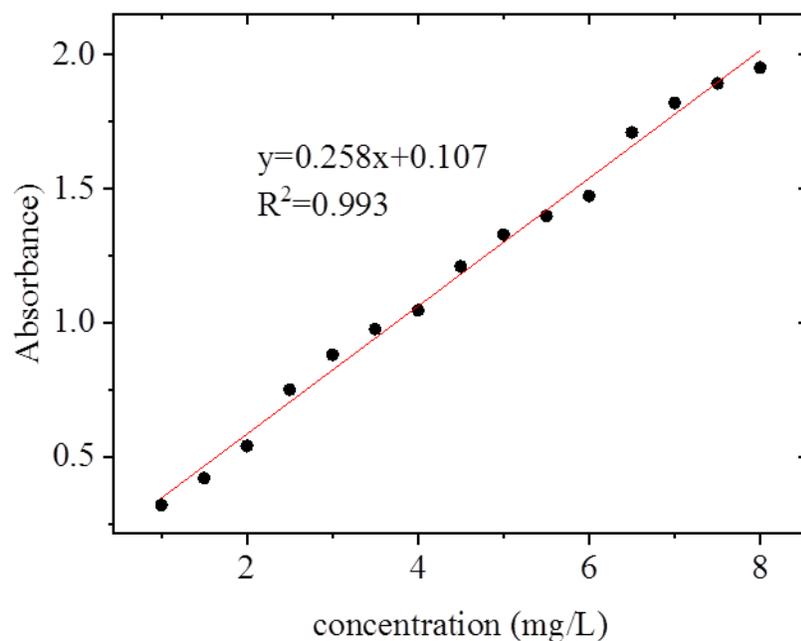
الجدول رقم (4). يوضح الخواص الفيزيائية لعينة الكربون المنشط

النسبة المئوية	الخواص الفيزيائية
1.79%	مستوى الرماد
5.76	الاس الهيدروجيني
0.813 %	مستوى الرطوبة
0.689 g.cm ⁻³	الكثافة الحجمية

3.3 دراسة منحنى المعايرة (Calibration curve) :

الجدول رقم(5). يوضح قيم الامتصاصية المولارية لصبغة الميثيلين الأزرق المحسوبة باستخدام الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لبناء منحنى المعايرة

التركيز (mg.L ⁻¹)	الامتصاصية	التركيز (mg.L ⁻¹)	الامتصاصية	التركيز (mg.L ⁻¹)	الامتصاصية
1	0.320	3.5	0.976	6	1.472
1.5	0.420	4	1.045	6.5	1.709
2	0.540	4.5	1.209	7	1.819
2.5	0.750	5	1.328	7.5	1.891
3	0.880	5.5	1.397	8	1.950



الشكل رقم (5) . يوضح دراسة منحنى المعايرة لصبغة الميثيلين الأزرق عند طول موجي (662nm)

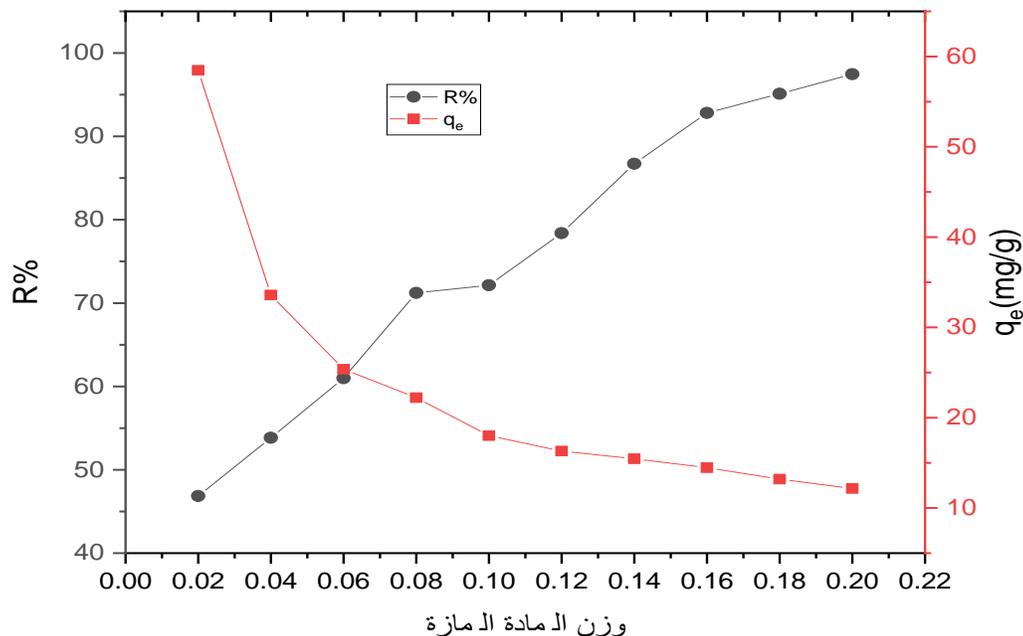
يتضح من الجدول رقم (5) ومن خلال الشكل رقم (5) أنه تم اختيار أفضل منحنى معايرة بتركيز (100mg.L⁻¹) وتخفيفه للحصول على تراكيز مختلفة (1-8mg.L⁻¹) وفقاً لقانون (Ber lambert) من خلال قيمة معامل الارتباط حيث تم الحصول على علاقة تربط الامتصاصية والتركيز، وتبين أن هذه العلاقة خطية قوية (R²=0.993) عبر جميع النتائج العملية التي تم الحصول عليها.

4.3 تجارب الامتزاز (Adsorption experiments) :

1.4.3 دراسة تأثير وزن المادة المازة (Effects of adsorbent dosage) :

الجدول رقم (6). يوضح نتائج لامتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على أوزان مختلفة من الكربون النشط المحضر من نوى التمر

وزن المادة المازة	الامتصاصية	C_e	R%	q_e
0.02	1.608	53.04	46.86%	58.47
0.04	1.418	46.080	53.84%	33.585
0.06	1.223	38.937	60.99%	25.366
0.08	0.944	28.717	71.23%	22.218
0.1	0.919	27.802	72.15%	18.003
0.12	0.749	21.575	78.39%	16.3
0.14	0.522	13.26	86.72%	15.456
0.16	0.356	7.179	92.81%	14.474
0.18	0.149	4.871	95.12%	13.186
0.2	0.085	2.527	97.47%	12.161



الشكل رقم (6). يوضح دراسة تأثير وزن المادة المازة على النسبة المئوية للمزالة وكفاءة الامتزاز عند درجات حرارة مختلفة

يتضح من الجدول رقم (6) والشكل رقم (6) أن زيادة كمية الكربون النشط تقلل من كفاءة الامتزاز وذلك بسبب زيادة المراكز النشطة الفارغة. عند ثبات تركيز الصبغة مما يزيد مساحة السطح الكلية للامتزاز نتيجة لزيادة المراكز النشطة خلال عملية الامتزاز وتمتلئ هذه المراكز النشطة تدريجياً مما يزيد من عملية انتشار الجزيئات عبر أسطح المواد المازة، في الوقت نفسه تزداد نسبة الازالة بسبب زيادة المراكز النشطة على السطح الكربون المنشط مما يزيد من قوة الجذب إلكتروستاتيكي بين الصبغة المشحونة إيجاباً وسطح الكربون المنشط المشحونة سالباً، هذا يؤدي إلى تحول لون المحلول من الأزرق الداكن إلى الأبيض عند إزالة الصبغة، تم اعتماد وزن (0.02g) كأفضل وزن للكربون المنشط بناءً على كفاءته العالية (58.47mg.g⁻¹) في جميع تجارب الامتزاز [46].

2.4.3 دراسة تأثير التركيز الأولي للصبغة (Effects of concentrations) :

الجدول رقم (7). يوضح نتائج دراسة تأثير تركيز صبغة الميثيلين الأزرق عند درجة حرارة (35C⁰)

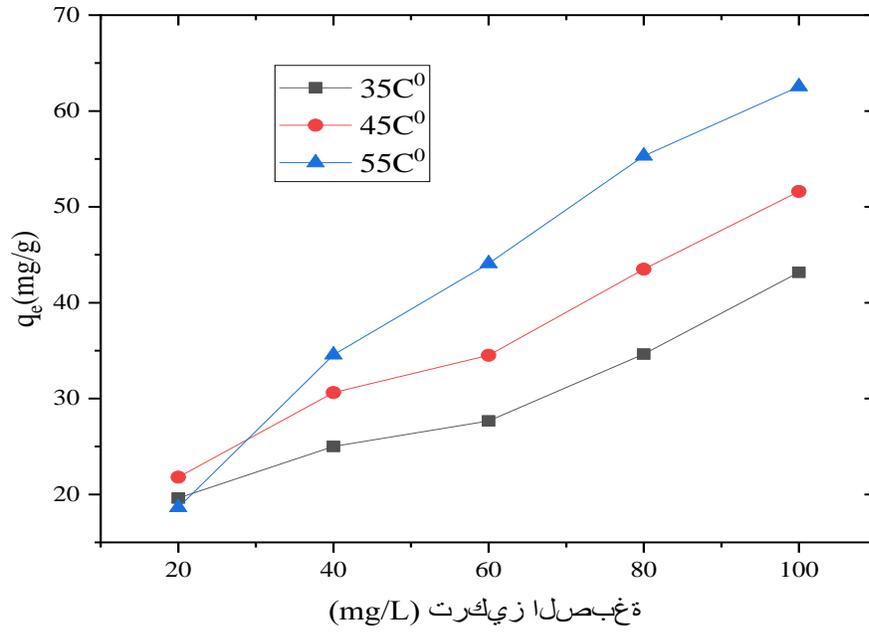
concentration (ppm)	absorbance	Co	Ce	R%	Qe
20	0.217	19.963	4.263	78.64	19.624
40	0.622	39.963	19.961	50.05	25.002
60	1.083	59.963	37.829	36.91	27.666
80	1.455	79.963	52.248	34.66	34.643
100	1.795	99.963	65.426	34.55	43.170

الجدول رقم (8). يوضح نتائج دراسة تأثير تركيز صبغة الميثيلين الأزرق عند درجة حرارة (45C⁰)

concentration (ppm)	absorbance	Co	Ce	R%	Qe
20	0.229	19.963	2.527	87.34	21.795
40	0.582	39.963	15.457	61.32	30.6325
60	1.043	59.963	32.344	46.06	34.52375
80	1.393	79.963	45.164	43.52	43.49875
100	1.762	99.963	58.681	41.30	51.6025

الجدول رقم (9) . يوضح نتائج دراسة تأثير تركيز صبغة الميثيلين الأزرق عند درجة حرارة (55C⁰)

concentration (ppm)	absorbance	Co	Ce	R%	qe
20	0.154	19.963	5.054	74.683	18.636
40	0.496	39.963	12.307	69.204	34.57
60	0.834	59.963	24.688	58.827	44.093
80	1.135	79.963	35.714	55.336	55.311
100	1.523	99.963	49.926	50.055	62.546



الشكل رقم (7) . يوضح دراسة تأثير صبغة الميثيلين الأزرق على كفاءة الامتزاز عند درجات حرارة مختلفة

يتضح من الجداول (7، 8، 9) ومن الشكل (7) أن زيادة تركيز الصبغة على وزن ثابت من السطح الكربون النشط تؤدي إلى زيادة كفاءة وانخفاض نسبة الإزالة وذلك يرجع إلى امتلاء المواقع النشطة حتى التشبع، ومع زيادة تركيزها يؤدي إلى التنافس على الارتباط بعدد محدود من هذه المواقع الموجودة على السطح والتي تم امتزاز سطحها مسبقاً، تم اعتماد محلول تركيز ثابت ($100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) عند درجة حرارة (55C^0) بناء على كفاءته العالية ($62.546\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) ونسبة الإزالة التي وصلت (50.055%) في جميع تجارب الامتزاز [47].

3.4.3 دراسة تأثير زمن الاتصال (Effects of time) :

الجدول رقم (10) . يوضح نتائج دراسة تأثير زمن الاتصال بين المادة المازة والمادة الممتزة عند درجة حرارة (35C^0)

time(min)	absorbance	co	Ce	R%	Qe
30	2.55	107.906	94.689	12.25	16.521
60	2.457	107.906	91.085	15.59	21.027
90	2.346	107.906	86.782	19.58	26.405
120	2.239	107.906	82.635	23.42	31.589
150	2.154	107.906	79.341	26.47	35.707
180	2.09	107.906	76.860	28.77	38.808
210	1.977	107.906	72.480	32.83	44.282
240	1.882	107.906	68.798	36.24	48.885
270	1.875	107.906	68.527	36.49	49.224
300	1.871	107.906	68.372	36.64	49.418

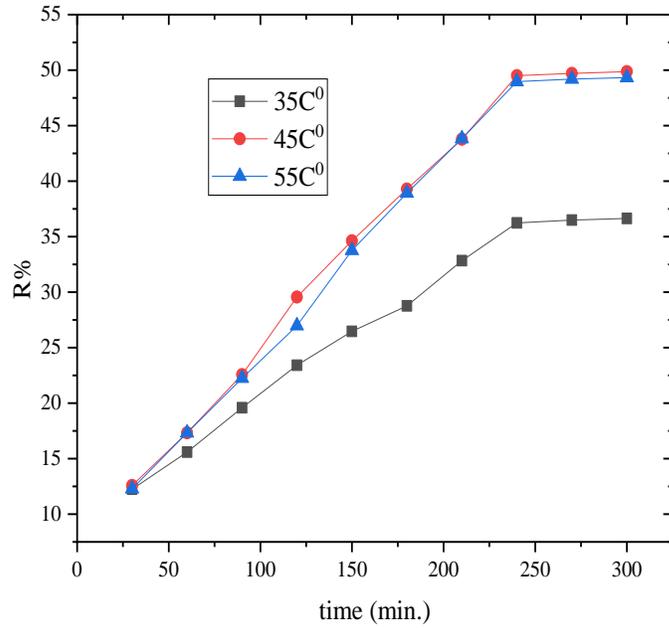
الجدول رقم (11) . يوضح نتائج دراسة تأثير زمن الاتصال بين المادة المازة والمادة الممتزة عند درجة حرارة (45C⁰)

time (min)	absorbance	Co	Ce	R%	Qe
30	2.539	107.829	94.263	12.58	16.957
60	2.407	107.829	89.147	17.33	23.352
90	2.261	107.829	83.488	22.57	30.426
120	2.067	107.829	75.968	29.55	39.825
150	1.926	107.829	70.503	34.62	46.6569
180	1.796	107.829	65.465	39.29	52.955
210	1.671	107.829	60.620	43.78	59.011
240	1.512	107.829	54.457	49.50	66.715
270	1.506	107.829	54.224	49.71	67.005
300	1.502	107.829	54.069	49.86	67.199

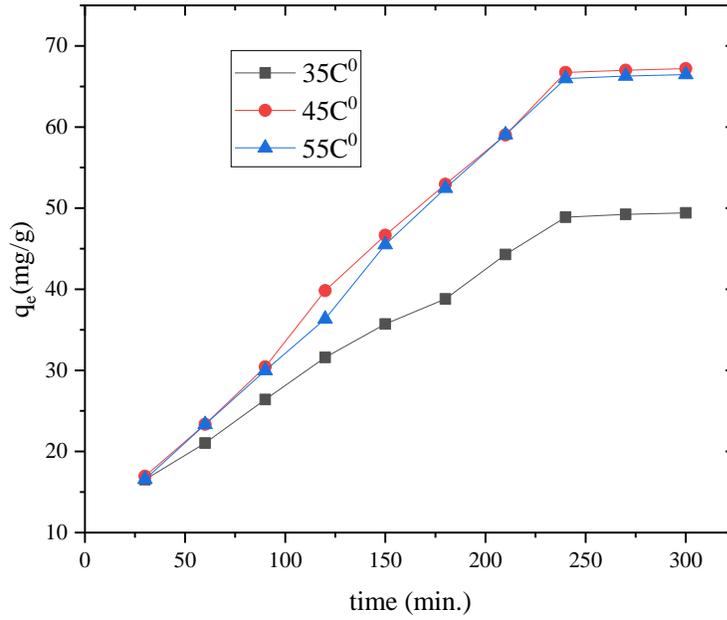
الجدول رقم (12) . يوضح نتائج دراسة تأثير زمن الاتصال بين المادة المازة والمادة الممتزة عند درجة حرارة (55C⁰)

time (min)	absorbance	Co	Ce	R%	Qe
30	2.741	107.790	102.093	12.29	16.560
60	2.593	107.790	96.356	17.32	23.338
90	2.448	107.790	90.736	22.25	29.977
120	2.309	107.790	85.348	26.97	36.342
150	2.109	107.790	77.596	33.77	45.499

180	1.957	107.790	71.705	38.93	52.458
210	1.813	107.790	66.124	43.83	59.052
240	1.662	107.790	60.271	48.96	65.965
270	1.655	107.790	60	49.20	66.287
300	1.651	107.790	59.844	49.33	66.469



الشكل رقم (8) . يوضح دراسة تأثير زمن الاتصال على النسبة المئوية للإزالة عند درجات حرارة مختلفة



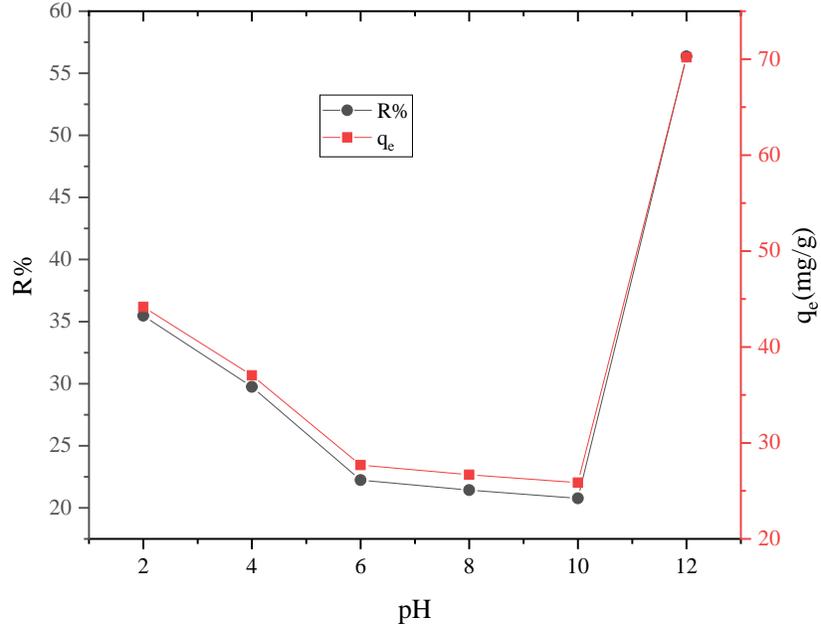
الشكل رقم (9). يوضح دراسة تأثير زمن الاتصال على كفاءة الامتزاز عند درجات حرارة مختلفة

يتضح من النتائج التي تم الحصول عليها من الجداول (10,11,12) ومن الأشكال (8,9) أن زيادة الأزمنة المطلوبة لعملية الامتزاز تزيد من كفاءة ونسبة الإزالة. يعود ذلك إلى وجود المواقع النشطة الفارغة على الأسطح المواد المازة المؤهلة للارتباط بالصبغة مع مرور الوقت، يحدث انخفاض في هذه المواقع الفعالة مما يزيد من التنافس بين جزيئات الصبغة. هذا يؤدي إلى انخفاض معدل الوصول إلى حالة التوازن، حيث تمتلئ المواقع الغير ممتزة على السطح المواد المازة. هذا يزيد من احتمالية حدوث انخفاض بشكل كبير، وذلك بسبب قوة التنافر بين الجزيئات في الكربون المنشط و جزيئات الصبغة المتبقية في تم اعتماد زمن الاتصال (240min) عند درجة الحرارة (45C⁰) بناء على نسبة الإزالة (49.50 %) وكفاءة العالية (66.715 mg.g⁻¹)

4.4.3 دراسة تأثير الاس الهيدروجيني (Effects of PH):

الجدول رقم (13). يوضح نتائج تأثير الدالة الحمضية عند درجات حرارة مختلفة

PH	PH of filtrated solution	Δ PH	Absorbance	C _o	C _e	R%	q _e
2	5.29	3.29	1.915	99.633	64.285	35.48	44.185
4	5.35	1.35	2.071	99.633	70	29.74	37.041
6	6.11	0.11	2.275	99.633	77.472	22.24	27.701
8	7.21	-0.79	2.297	99.633	78.278	21.43	26.693
10	7.42	-2.58	2.315	99.633	78.937	20.77	25.87
12	7.5	-4.5	1.347	99.633	43.479	56.36	70.192



الشكل رقم (10) . يوضح دراسة تأثير الاس الهيدروجيني على كفاءة الامتزاز والنسبة المئوية للإزالة عند درجات حرارة مختلفة

يتضح من الجدول رقم (13) و من الشكل رقم (10) أن الرقم الهيدروجيني يعتبر من أهم العوامل الرئيسية لإزالة الصبغة. وأشار المؤلفون إلى أن عملية الامتزاز الميثيلين الأزرق تزداد بزيادة الرقم الهيدروجيني (Gupetal2004. Singhetal). ويرجع سبب ذلك إلى ارتباطها بالمجموعات الفعالة الموجودة في الصبغة عندما تذوب في الماء، حيث تتحول إلى أيون الفينوكسيد سالب الشحنة وترتبط مع المذيب الماء برابطة هيدروجينية. ويمكن أن تسبب الأيونات السالبة في تنافر كهروستاتيكي مع الشحنات السالبة على سطح الكربون المنشط. تم اعتماد وسط (PH=12) بناء على كفاءة (70.192mg. g⁻¹) ، ونسبة الإزالة (56.36%) في جميع تجارب الامتزاز [48].

5.3 دراسة ايزوثيرمات الامتزاز (Study of adsorption isotherms):

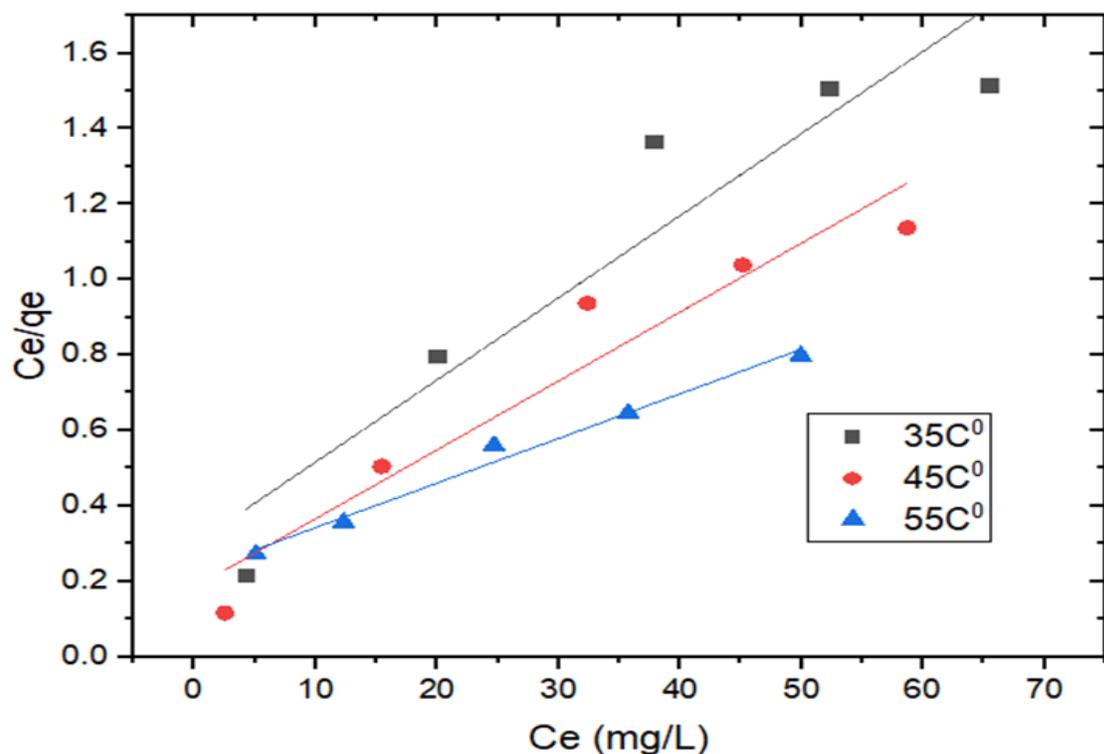
1.5.3 دراسة نموذج لانجمير (Isothermal Langmuir):

الجدول رقم (14) . يوضح ثوابت لانجمير عند درجات حرارة مختلفة

Qmax(mg.g ⁻¹)	KI(L.mg ⁻¹)	RL	Liner equation	R2	Temperature
45.871	0.0729	0.1206	Y=0.0218X+0.2988	0.883	35C ⁰
54.644	0.0998	0.0910	Y=0.0183X+0.1833	0.925	45C ⁰
84.745	0.0526	0.1597	Y=0.0118X+0.2242	0.986	55C ⁰

الجدول رقم (15) . يوضح حسابات نموذج لانجمير عند درجات حرارة مختلفة

35C ⁰			45C ⁰			55C ⁰		
Qe	Ce	Ce/qe	qe	Ce	Ce/qe	Qe	Ce	Ce/qe
19.624	4.263	0.217	21.795	2.527	0.115	18.636	5.054	0.271
25.002	19.961	0.798	30.632	15.457	0.504	34.57	12.307	0.356
27.666	37.829	1.367	34.523	32.344	0.936	44.093	24.688	0.559
34.643	52.248	1.508	43.498	45.164	1.038	55.311	35.714	0.645
43.170	65.426	1.515	51.602	58.681	1.137	62.546	49.926	0.798



الشكل رقم (11) . يوضح دراسة نموذج لانجمير عند درجات حرارة مختلفة

يتضح من الجداول رقم (14, 15) والشكل رقم (11) بعد تحليل نتائج ايزوثيرمات الامتزاز عند درجات حرارة مختلفة (35C⁰.45C⁰.55C⁰) إلى أن أيزوثيرم لانجمير كان مناسباً لامتناس (MB) على سطح (ACPD)[49]، تم اختيار أفضل الايزوثيرم عند درجة حرارة (55C⁰) بمعامل ارتباط قوي جدا (R²=0.9862)، وبلغت السعة القصوى للامتزاز نحو (Q_{max}=84.745mg.g⁻¹)

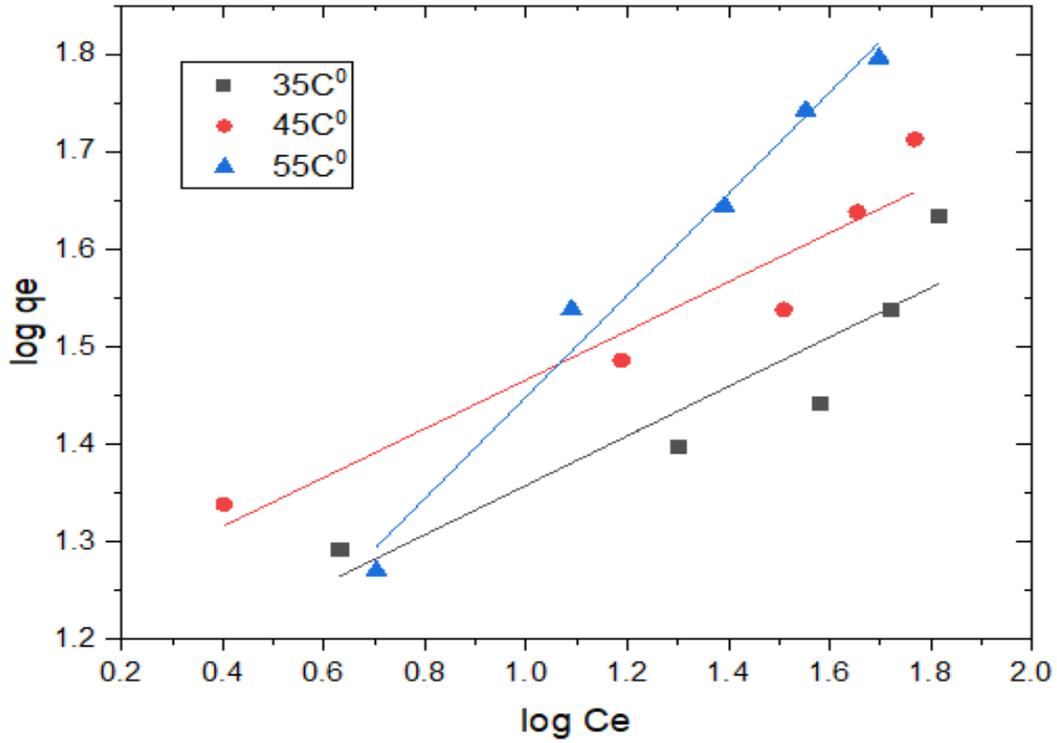
2.5.3 دراسة نموذج فريندليش (Freundlich isotherm) :

الجدول رقم (16) . يوضح ثوابت فريندليش عند درجات حرارة مختلفة

Freundilch	KF(L.mg ⁻¹)	n(g.L ⁻¹)	Liner equation	R ²	temperature
1	12.750	3.952	Y=0.253X+1.105	0.841	35C ⁰
2	16.440	4.878	Y=0.205X+1.215	0.911	45C ⁰
3	8.480	1.923	Y=0.520X+0.928	0.8938	55C ⁰

الجدول رقم (17) . يوضح حسابات نموذج فريندليش عند درجات حرارة مختلفة

35C ⁰		45C ⁰		55C ⁰	
log Ce	log qe	log Ce	log qe	log Ce	log qe
0.629	1.292	0.402	1.338	0.703	1.270
1.300	1.397	1.189	1.486	1.090	1.538
1.577	1.441	1.509	1.538	1.392	1.644
1.718	1.539	1.654	1.638	1.552	1.742
1.815	1.635	1.768	1.712	1.698	1.796



الشكل رقم (12) . يوضح دراسة نموذج فريندليش عند درجات حرارة مختلفة

نلاحظ من الجداول (17.16) والشكل رقم (12) أن النتائج المتحصل عليه من أيزوثيرمات فريندليش عند درجات حرارة مختلفة ($35C^0 - 45C^0 - 55C^0$) مختلفة القيم ، وهذا يعني أن الامتزاز فريندليش غير ملائمة في ظل الظروف المستخدمة عند ($55C^0$) من خلال قيمة معامل الارتباط الخطية ($R^2=0.8938$)

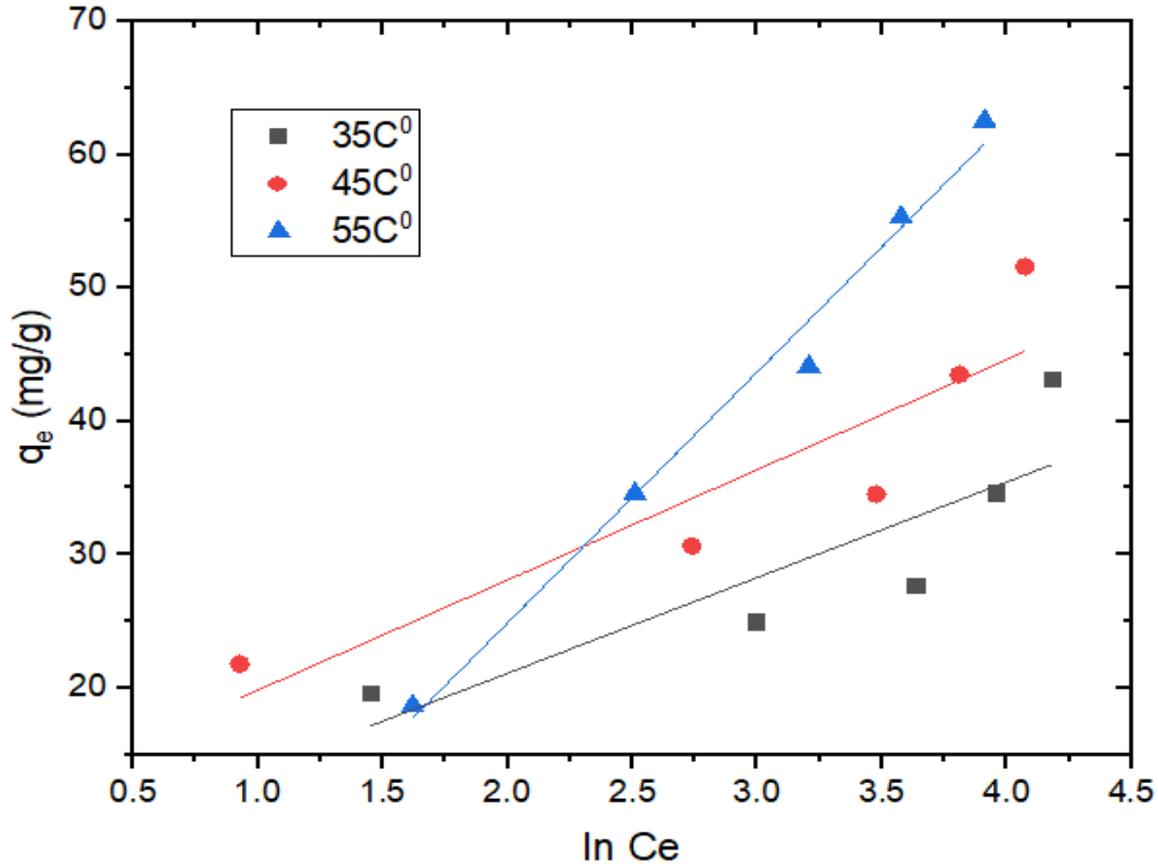
3.5.3 دراسة نموذج تيمكن (Temkain isothermal):

الجدول رقم (18) . يوضح ثوابت نموذج تيمكن عند درجات حرارة مختلفة

Temkain	AT(L.g ⁻¹)	BT(J.mol ⁻¹)	Liner equation	R2	Temperature
1	2.550	7.183	Y=7.183X+6.72	0.746	35 C ⁰
2	4.034	8.273	Y=8.273X+11.54	0.824	45 C ⁰
3	1.963	18.818	Y=18.818 -12.7	0.986	55 C ⁰

الجدول رقم (19) . يوضح حسابات نموذج تيمكن عند درجات حرارة مختلفة

35C ⁰		45C ⁰		55C ⁰	
In Ce	Qe	In Ce	Qe	In Ce	Qe
1.620	18.636	0.927	21.795	1.620	18.636
2.510	34.570	2.738	30.632	2.510	34.57
3.206	44.093	3.476	34.523	3.206	44.093
3.575	55.311	3.810	43.498	3.575	55.311
3.910	62.546	4.072	51.602	3.910	62.546



الشكل رقم (13) . يوضح دراسة نموذج تيمكن عند درجات حرارة مختلفة

يتضح من الجداول (18,19) و من الشكل (13) لدراسة نموذج تيمكن أن قيم حرارة الامتزاز تم تحديدها عند درجات حرارة معينة. وقد كانت قيمة الحرارة منخفضة جدا وتصل إلى ($Bt=0.356-0.319-0.144 \text{ kJ.mol}^{-1}$) أقل من (40 kJ.mol^{-1})، مما يشير إلى أن عملية الامتزاز (MB) التي تحدث على سطح (ACPD) وهي الامتزاز الفيزيائي. وتم حساب الحد الأقصى لطاقة الارتباط من خلال ثابت ربط التوازن ($AT=2.550-4.034-1.963$) وقد كانت هذه القيم منخفضة بشكل تناهجي.

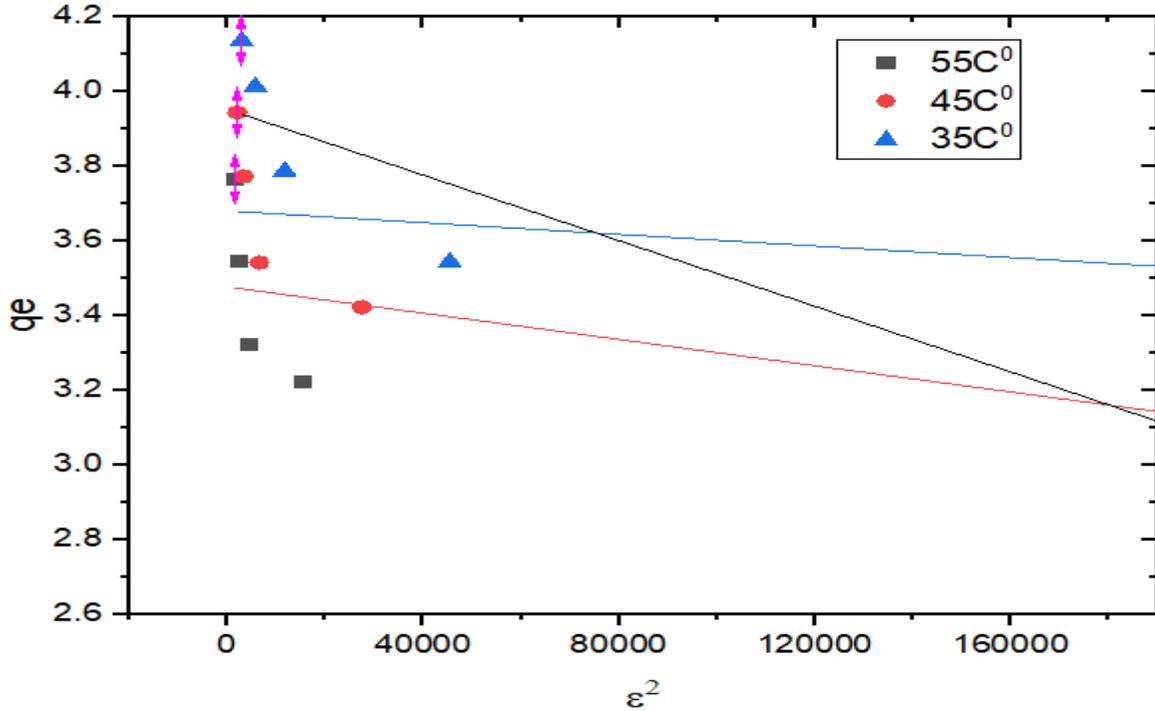
4.5.3 دراسة نموذج (D-R):

الجدول رقم (20) . يوضح ثوابت نموذج (D-R) عند درجات حرارة مختلفة

(D-R)	Kadd(L.g ⁻¹)	E (J.mol ⁻¹)	Liner equation	R2	Temperature
1	312	0.0400	Y= -312X+1	0.746	35 C ⁰
2	836	0.0244	Y=-836X+3	0.824	45 C ⁰
3	201	0.0498	Y=-201X+8	0.986	55 C ⁰

الجدول رقم(21) . يوضح حسابات نموذج (D-R) عند درجات حرارة مختلفة

35C ⁰		45C ⁰		55C ⁰	
ln qe	ε ²	ln qe	ε ²	ln qe	ε ²
2.976	2911	3.081	7777	2.925	2426
3.218	1566	3.422	2749	3.542	4542
3.320	4463	3.541	6486	3.786	1173
3.545	2356	3.772	3355	4.012	5676
3.765	1508	3.943	1997	4.135	2927



الشكل رقم (14) . يوضح دراسة نموذج (D-R) عند درجات حرارة مختلفة

نلاحظ من الجداول رقم (20, 21) و من الشكل (14) من دراسة نموذج دوپينين - رادوشكفيتش تم تحديد قيم حرارة الامتزاز عند درجات حرارة مختلفة، $(E=0.0400-0.0244-0.0498 \text{ J.mol}^{-1})$ وكانت الحرارة أقل من (8kJ.mol^{-1}) وهذا يعني أن الامتزاز (MB) على سطح (ACPD) وهو امتزاز فيزيائي [50].

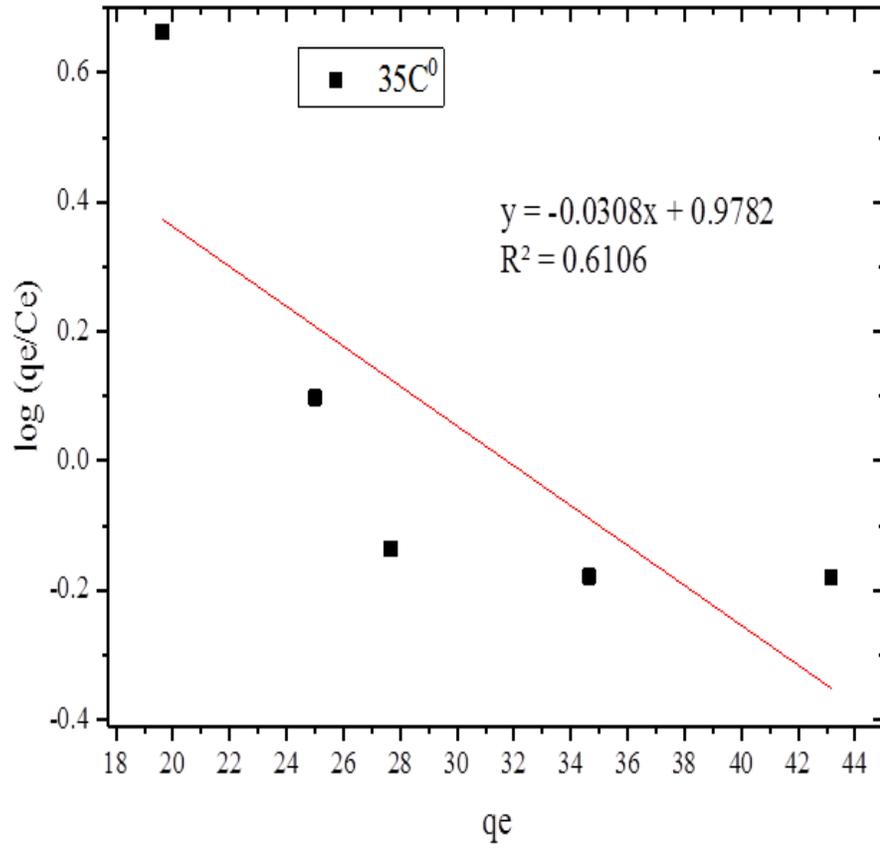
6.3 تحديد قيمة ثابت الاتزان (Determine the value of the equilibrium) :

الجدول رقم (22) . يوضح ثوابت ثابت التيرموديناميكية عند درجات حرارة مختلفة

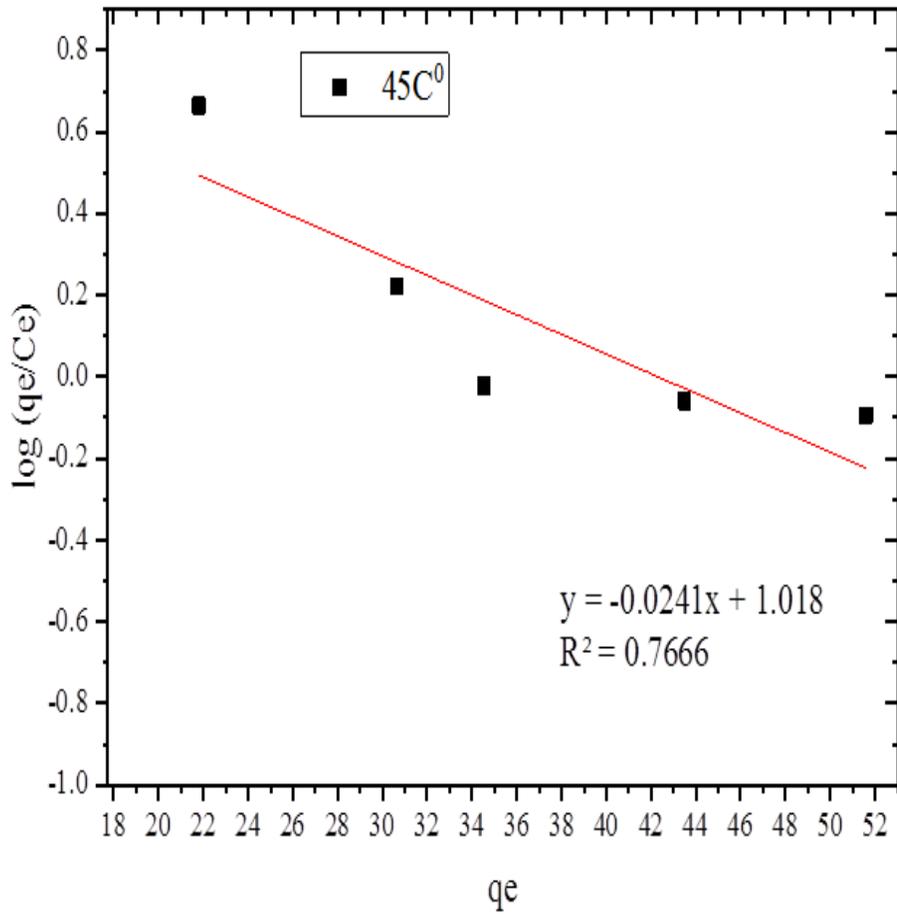
Experiment	Kc	qm(mg.g ⁻¹)	Liner equation	R2	Temperature
1	9.510	14.098	Y=0.03x+0.9	0.6106	35 C ⁰
2	10.423	18.018	Y=0.024x+1	0.7666	45 C ⁰
3	17.222	21.181	Y=0.02x+1.2	0.8585	55 C ⁰

الجدول رقم (23). يوضح حسابات ثابت الاتزان الثيرموديناميكية عند درجات حرارة مختلفة

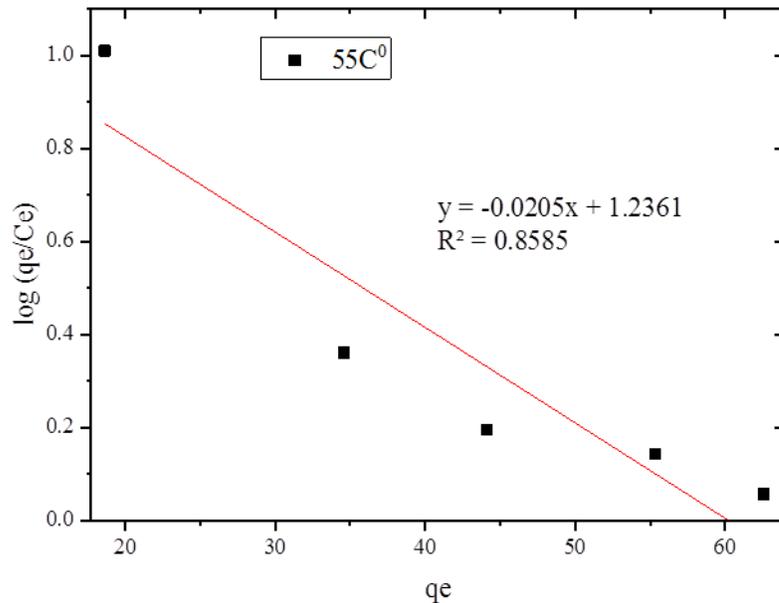
35C ⁰		45C ⁰		55C ⁰	
Qe	Log(qe/Ce)	Qe	Log(qe/Ce)	qe	Log(qe/Ce)
19.624	0.373	21.795	0.492	18.636	0.854
25.002	0.208	30.632	0.279	34.570	0.527
27.660	0.126	34.523	0.185	44.093	0.332
34.643	-0.088	43.498	-0.030	55.311	0.102
43.170	-0.351	51.681	-0.227	62.546	-0.046



الشكل رقم (15). يوضح التمثيل البياني بين $(\text{Log}(q_e/C_e))$ و (q_e) لتحديد قيمة ثابت الاتزان الثيرموديناميكية عند درجة حرارة (35°C)



الشكل رقم (16). يوضح التمثيل البياني بين (Log(qe/Ce) و (qe) لتحديد قيمة ثابت الاتزان الثيرموديناميكية عند درجة حرارة (45C⁰).



الشكل رقم (17). يوضح التمثيل البياني بين $(\text{Log}(q_e/C_e))$ و (q_e) لتحديد قيمة ثابت الاتزان الثيرموديناميكية عند درجة حرارة (55°C)

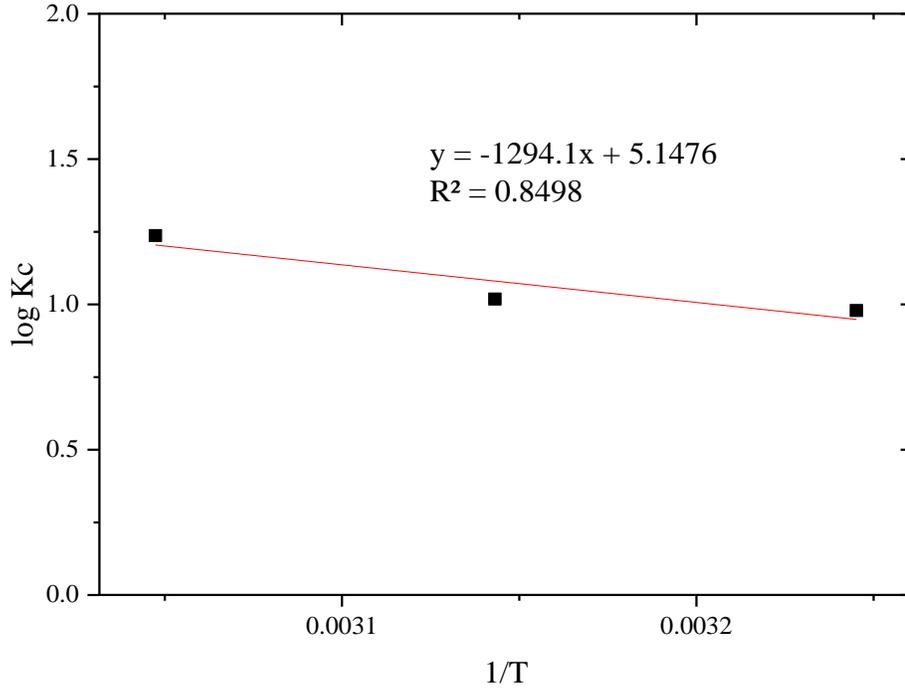
نلاحظ من الجداول (23,22) والأشكال رقم (17,16,15) أنه عندما تزداد درجات الحرارة تزداد قيم ثابت الاتزان (9.510-10.423-17.222) مما يدل على أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة.

1.6.3 تحديد قيم دوال الديناميكية الحرارية (Determine the values of thermodynamic functions):

جدول (24). يوضح قيم الدوال الثيرموديناميكية عند درجات حرارة مختلفة

$\Delta G^\circ \text{KJ.mol}^{-1}$	$\Delta H^\circ \text{KJ.mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ \text{KJ.mol}^{-1}$	R^2	Temperature
-5.770	10.759	42.797	0.8498	35 $^\circ\text{C}$
-6.200	10.759	42.797	0.8498	45 $^\circ\text{C}$
-7.765	10.759	42.797	0.8498	55 $^\circ\text{C}$

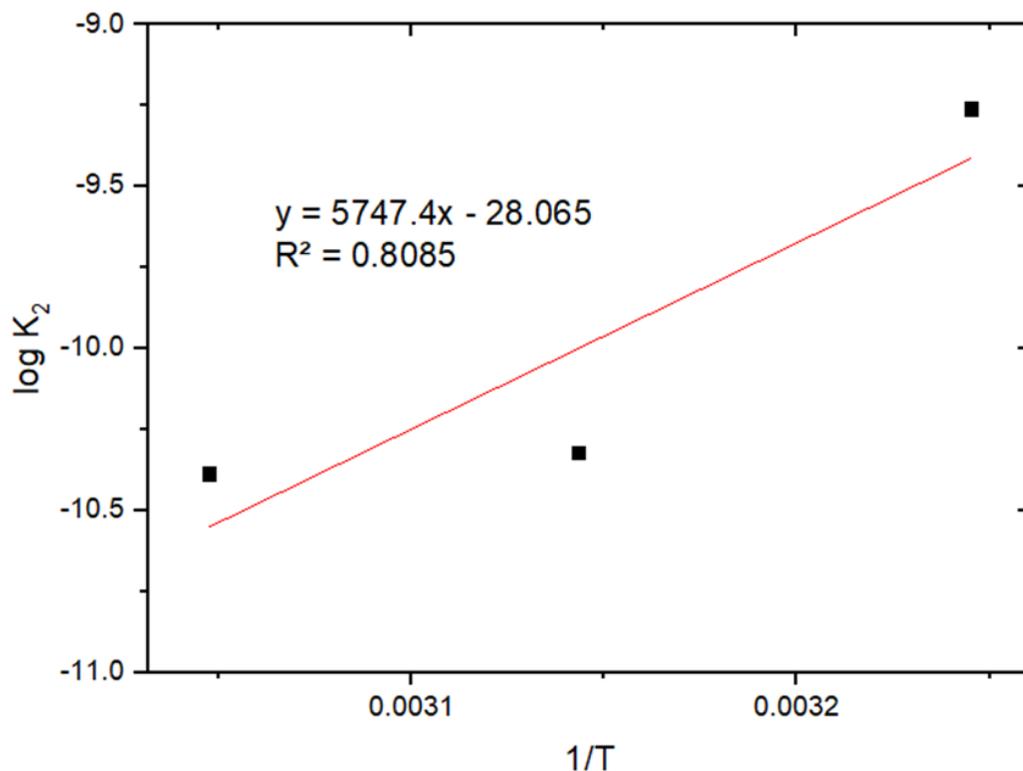
C



الشكل رقم (18). يوضح التمثيل البياني لعلاقة فانث هوف عند درجات حرارة مختلفة

نلاحظ من الجدول رقم (24) و من الشكل رقم (18) تم حساب الانتالبي القياسي والانتروبي القياسي والطاقة الحرة القياسي ومن خلال قيمة معامل الارتباط ($R^2=0.8498$) ، تم تحديد دوال الديناميكية وتحديد قيمة ($\Delta H^\circ = 10.759$) مما تدل على عملية الامتزاز ماصة الحرارة ، و تحديد قيمة ($\Delta S^\circ = 42.79$) التي تدل على ارتفاع العشوائية في المحلول وزيادة الانتشار داخل المسام المواد المازة مع ارتفاع درجة الحرارة ، وتم تحديد قيمة ($\Delta G^\circ = -7.765$) التي تدل على أن عملية الامتزاز تلقائية.

2.6.3 تحديد قيمة طاقة التنشيط (Determine the activation energy):



الشكل رقم (19). يوضح دراسة تحديد طاقة التنشيط من خلال معادلة أرهينيوس عند درجات حرارة مختلفة

من الشكل رقم (19) تم تحديد طاقة التنشيط من خلال معادلة أرهينيوس وقد بلغت نحو
($E_a = 47.783 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

7.3 دراسة حركية الامتزاز (Adsorption kinetics study):

الجدول رقم (25). يوضح ثوابت نموذج حركية الرتبة الأولى الزائفة عند درجات حرارة مختلفة

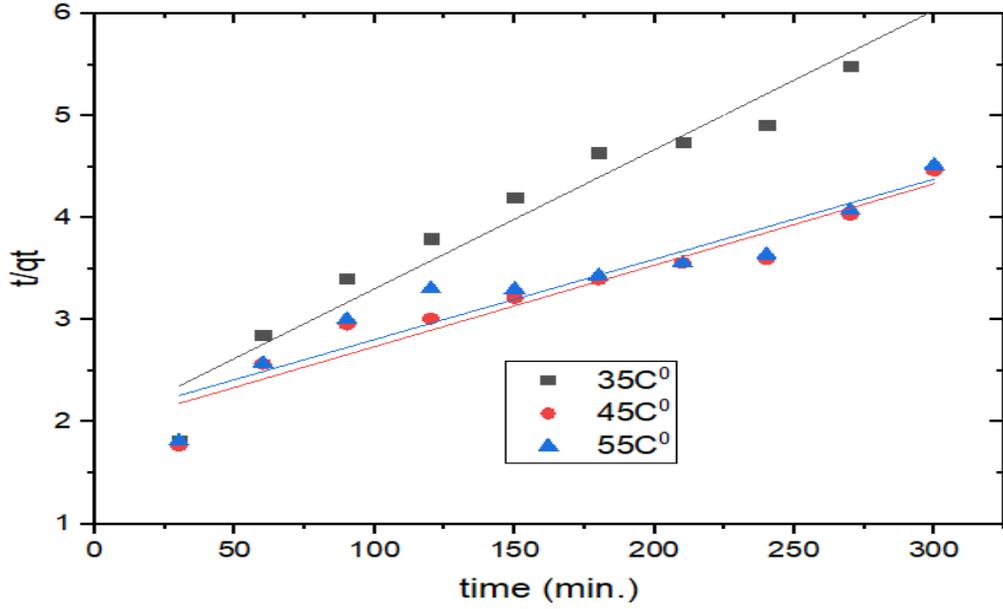
First order	$t^{1/2}$	$K(\text{min}^{-1})$	R2	Temperature
1	34.650	0.02	0.8036	35 C ⁰
2	33.007	0.021	0.7897	45 C ⁰
3	31.357	0.0221	0.7916	55 C ⁰

الجدول رقم (26) . يوضح ثوابت نموذج الرتبة الثانية الزائفة عند درجات حرارة مختلفة

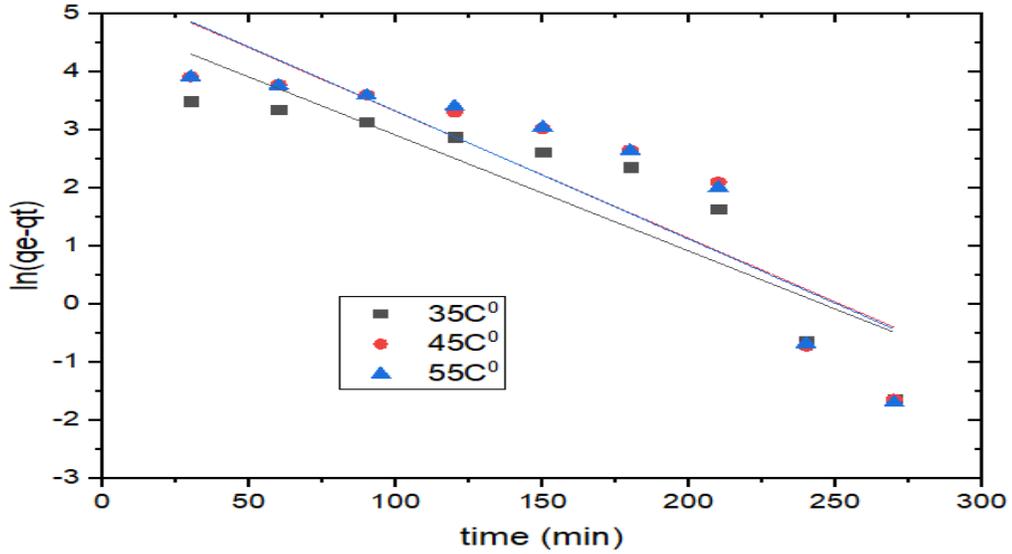
second order	t 1/2	K(g/mg.min)	R2	Temperature
1	$1.050 * 10^{-4}$	$9.52 * 10^{-5}$	0.956	35 C ⁰
2	$3.033 * 10^{-4}$	$3.297 * 10^{-5}$	0.923	45 C ⁰
3	$3.241 * 10^{-4}$	$3.085 * 10^{-5}$	0.899	55 C ⁰

الجدول رقم (27) . يوضح حسابات نماذج دراسة حركية الامتزاز عند درجات حرارة مختلفة

time(min)	35C ⁰				45C ⁰				55C ⁰			
	Abs.	Qe	t/qt	ln(qe-qt)	abs.	qe	t/qt	-ln(qe/qt)	abs.	qe	t/qt	-ln(qe/qt)
30	2.55	16.521	1.815	3.493	2.539	16.957	1.769	3.916	2.741	16.560	1.811	3.910
60	2.457	21.027	2.853	3.346	2.407	23.352	2.569	3.780	2.593	23.338	2.570	3.764
90	2.346	26.405	3.408	3.136	2.261	30.426	2.957	3.604	2.448	29.977	3.002	3.597
120	2.239	31.589	3.798	2.880	2.067	39.825	3.013	3.309	2.309	36.342	3.301	3.405
150	2.154	35.707	4.200	2.618	1.926	46.656	3.214	3.022	2.109	45.499	3.296	3.043
180	2.09	38.808	4.638	2.361	1.796	52.955	3.399	2.656	1.957	52.458	3.431	2.639
210	1.977	44.282	4.742	1.636	1.671	59.011	3.558	2.102	1.813	59.052	3.556	2.003
240	1.882	48.885	4.909	-0.629	1.512	66.715	3.597	-0.724	1.662	65.965	3.638	-0.685
270	1.875	49.224	5.485	-1.640	1.506	67.005	4.029	1.64-	1.655	66.287	4.073	-1.701
300	1.871	49.418	6.070		1.502	67.199	4.464		1.651	66.469	4.513	3.910



الشكل رقم (20). يوضح دراسة نموذج الرتبة الأولى الزائفة عند درجات المختلفة



الشكل رقم (21). يوضح دراسة نموذج الرتبة الثانية الزائفة عند درجات المختلفة

نلاحظ الجداول (27)

26.25. من الشكل رقم (21.20) أن معامل الارتباط لنموذج الرتبة الثانية ($R^2=0.8997$) عند درجة حرارة ($55C^0$)، كانت أكبر من معامل الارتباط الرتبة الأولى ($R^2=0.7916$) ، وهذا يدل على نموذج الرتبة الثانية أكثر ملائمة لوصف حركية الامتزاز (MB) على سطح (ACPD)[51].

4 دراسات سابقة :

جدول رقم (28). يوضح النتائج المتحصل عليها و مقارنتها بالدراسات سابقة

المادة المازة/ المادة الممتزة	النتائج ونقاط الملاحظة
نوى التمر /صبغة الميثيلين الأزرق	تم تحضير الكربون النشط من نواة التمر ، وتم معالجة كيميائيا بحمض الفوسفوريك (60%) وبعدها الكربنة لمدة (2h) عند (45C ⁰) وبعدها قياس المساحة السطحية وبلغت نحو (766mg.m ²) ومع دراسة ايزوثيرم الامتزاز وجد أنها تتبع نموذج فريندليش وبلغت (q _{max} =25mg.g) (أبيدي وآخرون 2017)
نوى التمر /صبغة الميثيلين الأزرق	تم تحضير الكربون النشط من نواة التمر ، وتم معالجة كيميائيا بحمض هيدروكسيد البوتاسيوم ، وبعدها الكربنة لمدة (2h) عند (600C ⁰) ومع دراسة ايزوثيرم الامتزاز وجد أنها تتبع نموذج لانجمير وبلغت (q _{max} =123.1mg.g) ، ومع دراسة الحركية وجد أنها تتبع الرتبة الأول (بنيت وآخرون 2003)
نوى التمر /صبغة الميثيلين الأزرق	تم تحضير الكربون النشط من نواة التمر ، وتم معالجة كيميائيا بحمض هيدروكسيد الصوديوم ، وبعدها الكربنة لمدة (4h) عند (600C ⁰) ومع دراسة ايزوثيرم الامتزاز وجد أنها تتبع نموذج فريندليش وبلغت (q _{max} =161.1mg.g) ، ومع دراسة الحركية وجد أنها تتبع الرتبة الثانية (غربية وآخرون 2015)
نوى التمر /صبغة الميثيلين الأزرق	تم تحضير الكربون النشط من نواة التمر ، وتم معالجة فيزيائيا عن طريق معالجة الحرارية ، وبعدها الكربنة لمدة (4h) عند (400C ⁰) ومع دراسة ايزوثيرم الامتزاز وجد أنها تتبع نموذج لانجمير وبلغت (q _{max} =25.83 mg.g ⁻¹) ، ومع دراسة الحركية وجد أنها تتبع الرتبة الأولى (عبد المالك وآخرون 2019)
نوى التمر /صبغة الميثيلين الأزرق	تم تحضير الكربون النشط من نواة التمر ، وتم معالجة فيزيائيا عن طريق معالجة الحرارية ، وبعدها الكربنة لمدة (2h) عند (550-600C ⁰) ومع دراسة ايزوثيرم الامتزاز وجد أنها تتبع نموذج لانجمير وبلغت (q _{max} =84.745 mg.g ⁻¹) ، ومع دراسة الحركية وجد أنها تتبع الرتبة الأولى (أبريك وآخرون 2024)

5 الخلاصة (conclusion) :

أثبتت هذه الدراسة فعالية الفرضية بشكل كبير، حيث أظهرت النتائج قابلية التطبيق باستخدام نواة تمر الدقلة كمادة خام لتحضير (ACPD) لإزالة صبغة MB من المياه ومع دراسة العوامل المختلفة وتحديد وزن (0.02g) كأفضل وزن للكربون المنشط بناءً على كفاءته العالية (58.47mg.g^{-1}) واختيار أفضل تركيز (100mg.L^{-1}) بناءً على نسبة الإزالة التي وصلت (50.055%) وكفاءته العالية (62.546mg.g^{-1}) عند (55C^0) ، وتحديد أفضل زمن (240min) بناءً على كفاءة (66.715mg.g^{-1}) و نسبة الإزالة تقدر بنحو (49.50%) ، واعتماد وسط (PH=12) بناءً على ثابت كفاءة (70.192mg.g^{-1}) ونسبة الإزالة (56.36%) ، ومع دراسة ايزوثيرمات وجد أنها تتبع نموذج لانجمير من خلال قيمة معامل الارتباط ($R^2=0.9862$) وبلغت السعة القصوى للامتزاز نحو ($Q_{\text{max}}=84.745\text{mg.g}^{-1}$) عند (55C^0) ، وتحديد نوع عملية الامتزاز من خلال حساب متوسط الطاقة من نموذج (D-R) ($E=0.0400-0.0244-0.0498\text{ J.mol}^{-1}$) وكانت الحرارة أقل من (8kJ.mol^{-1}) وهذا يعني أن الامتزاز (MB) على سطح (ACPD) وهو امتزاز فيزيائي، ومع دراسة التيرموديناميكية الحرارية تم تحديد قيمة ($\Delta H^{\circ} = 10.759$) مما تدل على عملية الامتزاز ماصة الحرارة، وقيمة ($\Delta S^{\circ} = 42.79$) التي تدل على ارتفاع العشوائية في المحلول وزيادة الانتشار داخل مسام المادة المازة مع زيادة درجة الحرارة، وقيمة ($\Delta G^{\circ} = -7.765$) التي تدل على أن عملية الامتزاز تلقائية، ومع دراسة حركية الامتزاز وجد أنه تتبع الرتبة الثانية الزائفة من خلال قيمة معامل الارتباط ($R^2=0.8997$) ، مما يجعلها مادة ماصة محتملة لإزالة الأصباغ العضوية بشكل كامل وسريع، وبتكلفة منخفضة، ودون وجود مواد ملوث ثانوي.

6 التوصيات:

- 1- أوصي بأن يأخذ هذا البحث دراسة عملية لتحقيق الظروف المثلي من حيث كمية المادة الممتزة المستخدمة (MB) وكمية المادة المازة (ACPD) اللازمة لوصول الامتزاز حالة التوازن
- 2- يمكن تطبيق الدراسة على قدرة إزالة ملوثات عضوية أخرى مثل معادن الثقيلة
- 3- أن يتم تطبيقه في مجالات أخرى من غير مجال معالجة المياه

References:

- .1 Fuller, R., et al., *Pollution and health: a progress update*. 2022. **6**(6): p. e535-e547.
- .2 Chaudhry, F.N. and M.J.J.E.E. Malik, *Factors affecting water pollution: a review*. 2017. **7**(1): p. 225-231.
- .3 Li, Z., L.-z. Li, and J.-k.J.J.o.I.A. Huang, *The river chief system and agricultural non-point source water pollution control in China*. 2021. **20**(5): p. 1382-1395.
- .4 Guo, B., et al., *The effects of environmental tax reform on urban air pollution: A quasi-natural experiment based on the Environmental Protection Tax Law*. 2022. **10**: p. 967524.
- .5 Bhatt, P., et al., *New insights into the degradation of synthetic pollutants in contaminated environments*. 2021. **268**: p. 128827.
- .6 Buta, M., et al., *Sewage sludge in agriculture—the effects of selected chemical pollutants and emerging genetic resistance determinants on the quality of soil and crops—a review*. 2021. **214**: p. 112070.
- .7 Briffa, J., E. Sinagra, and R.J.H. Blundell, *Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans*. 2020. **6**(9)
- .8 Hussain, S., et al., *Contamination of water resources by food dyes and its removal technologies*. 2020. **5**.
- .9 Singha, K., et al., *Harmful environmental effects for textile chemical dyeing practice*, in *Green Chemistry for Sustainable Textiles*. 2021 Elsevier. p. 153-164.
- .10 Oladoye, P.O., et al., *Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater*. 2022. **16**: p. 100678.
- .11 Teo, S.H., et al., *Sustainable toxic dyes removal with advanced materials for clean water production: a comprehensive review*. 2022. **332**: p. 130039.
- .12 Nasar, A.J.B.C. and Biorefinery, *Utilization of tea wastes for the removal of toxic dyes from polluted water—a review*. 2021: p. 1-17.
- .13 Solayman, H., et al., *Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: A review*. 2023. **11**(3): p. 109610.
- .14 Barakan, S., V.J.E.S. Aghazadeh, and P. Research, *The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review*. 2021. **28**(3): p. 2572-2599-
- .15 Nandiyanto, A.B.D., et al., *Identification of misconceptions in learning the concept of the adsorption process*. 2022. **17**(2): p. 964-984.
- .16 Ighalo, J.O., et al., *Cost of adsorbent preparation and usage in wastewater treatment: a review*. 2022 :3 .p. 100042.
- .17 Adeyemo, A.A., I.O. Adeoye, and O.S.J.A.W.S. Bello, *Adsorption of dyes using different types of clay: a review*. 2017. **7**: p. 543-568.
- .18 Paik, W.-k., et al., *Electrochemical reactions in adsorption of organosulfur molecules on gold and silver: potential dependent adsorption*. 2000. **16**(26): p. 10198-10205.
- .19 Rápó, E. and S.J.M. Tonk, *Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: a review of results from the last five years (2017–2021)*. 2021. **26**(17): p. 5419.
- .20 Tan, K .and B.J.J.o.t.T.I.o.C.E. Hameed, *Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions*. 2017. **74**: p. 25-48.
- .21 N'diaye, A.D., et al., *A review of biomaterial as an adsorbent: From the bibliometric literature review, the definition of dyes and adsorbent, the adsorption phenomena and isotherm models, factors affecting the adsorption process, to the use of typha species waste as adsorbent*. 2022. **7**(2): p. 140-153.
- .22 Benkhaya, S., S. M'rabet, and A.J.I.C.C. El Harfi, *A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes*. 2020. **115**: p. 107891.
- .23 Affat, S.S.J.U.o.T.-Q.J.o.S., *Classifications, advantages, disadvantages, toxicity effects of natural and synthetic dyes: a review*. 2021. **8**(1):(p. 130-135.

- .24 Ardila-Leal, L.D., et al., *A brief history of colour, the environmental impact of synthetic dyes and removal by using laccases*. 2021. **26**(13): p. 3813.
- .25 Vela, S., et al., *Learning the exciton properties of azo-dyes*. 2021. **12**(25): p. 595.5962-7
- .26 Ibrahim, S.M., et al., *Novel synthesis of nitro-acriflavine dye thin film by kinetics and mechanism of oxidation of acriflavine hydrochloride by permanganate ion: Characterization, optical properties and TD-DFT*. 2023. **36**: p. 102598.
- .27 Bianchi, P. and J.-C.M.J.O.C.F. Monbaliu, *Three decades of unveiling the complex chemistry of C-nitroso species with computational chemistry*. 2022. **9**(1): p. 223-264.
- .28 Zolriasatein, A.A.J.N. and Nanotechnology-Asia, *Sorption Isotherms and Thermodynamics of Direct Dye onto the Nano Poly (amidoamine) Dendrimer Treated Jute Yarn*. 2020. **10**(5): p. 673-681.
- .29 Ullah, A., et al., *Network-Based Modeling of the Molecular Topology of Fuchisine Acid Dye with Respect to Some Irregular Molecular Descriptors*. 2022. **2022**(1): p. 8131276.
- .30 Cruz, L., et al., *Natural and synthetic flavylum-based dyes: The chemistry behind the color*. 2021. **122**(1): p. 1416-1481.
- .31 Khatri, A., et al., *A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution*. 2015. **87**: p. 50-57.
- .32 Sutlović, A., et al., *Trichromatic vat dyeing of cationized cotton*. 2021. **14**(19): p. 5731.
- .33 Burkinshaw, S.M.J.C.t., *The roles of elevated temperature and carriers in the dyeing of polyester fibres using disperse dyes :Part 2. Analysis of conventional models of dye adsorption*. 2024. **140**(3): p. 317-392.
- .34 Carton, W., et al., *Negative emissions and the long history of carbon removal*. 2020. **11**(6): p. e671.
- .35 Dynarski, K.A., D.A. Bossio, and K.M.J.F.i.E.S. Scow, *Dynamic stability of soil carbon: reassessing the “permanence” of soil carbon sequestration*. 2020. **8**: p. 514701.
- .36 Lewoyehu, M.J.J.o.A. and A. Pyrolysis, *Comprehensive review on synthesis and application of activated carbon from agricultural residues for the remediation of venomous pollutants in wastewater*. 2021. **159**: p. 105279.
- .37 Fadhil, A.B., B.A.J.J.o.A. Kareem, and A. Pyrolysis, *Co-pyrolysis of mixed date pits and olive stones: Identification of bio-oil and the production of activated carbon from bio-char*. 2021. **158**: p. 105249.
- .38 Sultana, M., et al., *A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption*. 2022. **6**: p. 100382.
- .39 Yadav, B.S. and S.J.I.C.C. Dasgupta, *Effect of time, pH, and temperature on kinetics for adsorption of methyl orange dye into the modified nitrate intercalated MgAl LDH adsorbent*. 2022. **137**: p. 109203.
- .40 Al-Ghouti, M.A. and D.A.J.J.o.h.m. Da'ana, *Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review*. 2020. **393**: p. 122383.
- .41 Alafnan, S., et al., *Langmuir adsorption isotherm in unconventional resources: Applicability and limitations*. 2021. **207**: p. 109172.
- .42 Obaid, S.A. *Langmuir, Freundlich and Tamkin adsorption isotherms and kinetics for the removal aartichoke tournafortii straw from agricultural waste*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2020. IOP Publishing.
- .43 Darweesh, M.A., et al., *Adsorption isotherm, kinetic, and optimization studies for copper (II) removal from aqueous solutions by banana leaves and derived activated carbon*. 2022. **40**: p. 10-20.
- .44 Tran, H.N., et al., *Thermodynamic parameters of liquid-phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: A comparison study*. 2021 : (6)9 .p. 106674.
- .45 Ighalo, J.O., et al., *Verification of pore size effect on aqueous-phase adsorption kinetics: A case study of methylene blue*. 2021. **626**: p. 127119.

- .46 Elsayed, M.S. and S.F.E.E.A.J.P.A. Mohamed, *ADSORPTIVE REMOVAL OF METHYLENE BLUE (MB) FROM WATER USING CARBON NANOPARTICLES PREPARED FROM DATE PITS*. 2020. **20**(2): p. 372-377.
- .47 Abdelali, G., et al., *Removal of methylene blue using activated carbon prepared from date stones activated with NaOH*. 2019. **21**: p. 374-380.
- .48 Sawalha, H., et al., *Removal of dye (methylene blue) from wastewater using bio-char derived from agricultural residues in palestine: Performance and isotherm analysis*. 2022. **10**(10): p. 2039.
- .49 Thabede, P.M., N.D. Shooto, and E.B.J.S.A.J.o.c.e. Naidoo, *Removal of methylene blue dye and lead ions from aqueous solution using activated carbon from black cumin seeds*. 2020. **33**(1): p. 39-50.
- .50 Zhang, Z., et al., *Efficient removal of methylene blue using the mesoporous activated carbon obtained from mangosteen peel wastes :Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies*. 2021. **315**: p. 110904.
- .51 Patawat, C., et al., *Preparation of activated carbon from Dipterocarpus alatus fruit and its application for methylene blue adsorption*. 2020. **10**(36): p. 21082-21091.