Al-Farouk journal of sciences
Volume (2), Issue (5) (Nov, 2026)
ISSN: 3135-2359

مجلة الفاروق للعلوم
المجلد (2) العدد 5 نوفمبر 2026
عدد خاص بالمؤتمر العلمي الرابع للعلوم والتقنية
28–29 نوفمبر 2026 مصراتة – ليبيا
إدارة المعاهد العليا – وزارة التعليم التقني

# امتزاز الرصاص على أسطح قشور البرتقال المعالجة بهيدروكسيد الصوديوم (دراسة التوازن)

كريمة. السويح[1] -إسماعيل عبد العزيز[2]
[1] كلية التربية، جامعة طرابلس – قصر بن غشير، ليبيا.
[2] كلية التربية، جامعة المرقب – مسلاتة، ليبيا.

# Lead Adsorption on NaOH-Treated Orange Peels ( Equilibrium Studies )

**Karema R. Al-Swayah[1] & Ismael M. A. Abdu-Al-Azyz[2]**
**1-Faculty of Education, Tripoli University – Qaser Ben Ghasheer**
**Corresponding author: K.alsyah@uot.edu.ly**
**2- Faculty of Education, Al-Mergab University - Emmselata**
**Correponding author: ismaelmuftah@Gmail.com**

***تاريخ الاستلام: 2026/7/30 تاريخ المراجعة 2026/8/20 تاريخ القبول:2026/8/28- تاريخ النشر: 2026/11/28***

**المستخلص**

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم كفاءة وجدوى استخدام قشور البرتقال الخام (Orange peels, OP) والمحورة كيميائياً بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) (Modified Orange Peel, MOP) كبديل حيوي منخفض التكلفة ومستدام لإزالة أيونات الرصاص ($Pb^{2+}$) من المحاليل المائية. تم تنفيذ التجارب المخبرية للأمتزاز بنمط الدفعة الواحدة (Batch mode adsorption)لدراسة تأثير المتغيرات التشغيلية المؤثرة على عملية الامتزاز، والتي شملت: درجة الرقم الهيدروجيني (pH)عند النطاق (3 – 11)، وزمن التلامس من (10 – 150 دقيقة)، وجرعة المادة المازة من (0.05 – 0.3 جرام)، والتراكيز الابتدائية للملوث الممتز من (50 – 200 ملجم/لتر)، وذلك عند معدل رج ثابت بلغ (175 دورة/دقيقة) وتحت درجة حرارة الغرفة.

أظهرت النتائج تفوقاً ملحوظاً للمادة المازة المحورة كيميائياً (MOP)؛ حيث حققت كفاءة إزالة شبه كاملة بلغت (98.54%) عند التركيز الابتدائي المثالي (50 ملجم/لتر) وجرعة (0.2 جرام) وحجم محلول (100 مل). ولتحديد آلية الارتباط وسلوك الامتزاز، تم تطبيق النماذج الخطية لتعادلات الحرارة (Isotherm models) باستخدام معادلتي لونقمويير (Langmuir)وفريندليش (Freundlich) ؛ حيث أكدت قيم معامل الارتباط ($R^2$) بتوافق البيانات التجريبية بشكل مثالي مع نموذج لونغمويير ($R^2$ = 0.9992) للمحورة، و ($R^2$ = 0.9974) للخام، مما يؤكد أن آلية الإزالة تعتمد على الامتزاز أحادي الطبقة فوق سطح متجانس الطاقة، بسعة امتزاز قصوى نظرية (Maximum adsorption capacity, $q_{max}$) بلغت (67.80 ملجم/جرام) للمادة المحورة مقارنة بقيمة بلغت (58.55 ملجم/جرام) للمادة الخام.

**الكلمات المفتاحية:** أيونات الرصاص، معالجة كيميائية، مياه الصرف العادمة، نماذج الايزوثرم، قشور البرتقال، قشور البرتقال المحورة.

## 1. المقدمـة

تعاني ليبيا نقصاً مزمناً وحاداً في إمدادات المياه العذبة وتُصنف ضمن دول الفقر المائي العالي [1]، حيث تعتمد بنسبة تناهز 97% على المياه الجوفية. ويتعرض المخزون الجوفي للاستنزاف المستمر بسبب السحب الجائر لتلبية النمو السكاني والتوسع الزراعي والصناعي، مما تسبب في أضرار بيئية بالغة الخطورة مثل تداخل مياه البحر [2]. علاوة على ذلك، أدى التوسع الزراعي والصناعي إلى تلوث كيميائي حاد، نتيجة الاستخدام المفرط للمبيدات والأسمدة، والتصريف العشوائي للمخلفات الصناعية ومياه الصرف الصحي في المسطحات المائية [3]. وتكمن خطورة هذه التدفقات والمياه العادمة في احتوائها على مركبات غير عضوية عالية السمية، يأتي في مقدمتها المعادن الثقيلة(Heavy metals, HM) [4]. حيث يؤدي تصريفها العشوائي إلى تدهور المنظومات المائية، مهدداً الصحة العامة والبيئة على حد سواء [5]. وتتفاوت تراكيز هذه العناصر السامة جغرافياً تبعاً لطبيعة مصادر الصرف، وتنخفض جودة المياه طردياً مع ارتفاع معدلات تلوثها بهذه العناصر [6].

وفي هذا السياق، تحظى المعادن الثقيلة (HM) باهتمام بحثي واسع نظراً لقدرتها العالية على إلحاق أضرار بالغة بالمنظومات البيئية حتى عند تواجدها بتراكيز ضئيلة جداً [7]. وبما أن البيئة المائية تمثل المستقر النهائي لهذه الملوثات، فإن الكائنات المائية تكون أول المتضررين منها، لتنتقل هذه السموم لاحقاً إلى الإنسان عبر السلسلة الغذائية. وما يضاعف

من هذه المخاطر البيئية والصحية هو قابلية تلك المعادن للتراكم الحيوي (Bio-accumulation) داخل الأنسجة الحية، لاسيما في المناطق التي يعتمد سكانها على الأحياء البحرية كمصدر غذائي أساسي [8].

ونتيجة لتصاعد الوعي العالمي بهذه المخاطر البيئية والصحية خلال العقود الثلاثة الأخيرة، تتكاتف جهود المراكز البحثية والمختبرات لتقييم التقنيات المبتكرة الرامية إلى تعزيز الضوابط البيئية. وفي هذا الصدد، ألزمت المنشآت الصناعية ومحطات المعالجة بتطبيق معايير صارمة لتنقية المياه قبل تصريفها في البيئات الطبيعية، استجابةً للمبادرات الدولية كبرنامج "صفرية تصريف المواد الكيميائية الخطرة" [9]. وتتنوع الاستراتيجيات المعتمدة للحد من الملوثات المعدنية لتشمل طرقاً فيزيائية متقدمة كالتبادل الأيوني، والتناضح العكسي، والترشيح الغشائي لضمان كفاءة الإزالة [10]، إلى جانب تقنيات كيميائية حديثة تشمل الاختزال التحفيزي، والتخثر، والتحليل الكهرومغناطيسي، والأكسدة الكيميائية، والتحلل بالأوزون [11]. وفي المقابل، برزت التقنيات الحيوية كبدائل مستدامة وصديقة للبيئة لمعالجة هذه السوائل الملوثة بالمعادن الثقيلة (HM)؛ حيث تُستغل المعالجة البكتيرية في الأنظمة الهوائية واللاهوائية لقدرة الكائنات الدقيقة على تحويل المعادن إلى مركبات أقل سمية [12]. كما يمثل استخدام الطحالب الدقيقة خياراً واعداً من الناحيتين البيئية والاقتصادية، بالاعتماد على آليتي الامتزاز والتراكم الحيوي عبر جدرانها الخلوية [13]. علاوة على ذلك، تؤدي الإنزيمات الحيوية دوراً محورياً في التحلل البيولوجي وتحويل العناصر السامة إلى صيغ غير ضارة عبر تفاعلات الأكسدة والاختزال [14]. ورغم فاعلية هذه التقنيات، إلا أن لكل منها قيوداً تشغيلية؛ إذ تُظهر درجات متفاوتة من النجاح، وغالباً ما تكون غير قادرة على خفض تراكيز الملوثات إلى المستويات الآمنة المنشودة. علاوة على ذلك، تتسم هذه الطرق –باستثناء تقنية الامتزاز– بتعقيد التصميم، والتكلفة العالية، واستهلاك كميات كبيرة من الكيماويات، فضلاً عن إنتاجها لمخلفات وأوحال سامة تشكل خطراً بيئياً [15]. وبناءً على ذلك، أصبح البحث عن تقنيات امتزاز بديلة وأكثر كفاءة أولوية قصوى وضرورة حتمية لمعالجة مياه الصرف وضمان سلامة البيئة المائية [16].

وفي هذا الصدد، توالت الجهود البحثية لتطوير آليات امتزاز متقدمة، حيث أثبتت هذه التقنية كفاءتها كخيار مثالي لاسيما في الدول النامية؛ نظراً لبساطة تصميمها الهندسي والتشغيلي، وانخفاض تكلفتها الاقتصادية، وسرعة أدائها مقارنة بالبدائل الأخرى [17]. ونتيجة لذلك، اتجهت الأبحاث مؤخراً نحو استكشاف مواد مازة منخفضة التكلفة، ومستدامة، وصديقة للبيئة، مع التركيز على استغلال المخلفات الزراعية ومنتجاتها الثانوية الوفيرة. وتشمل هذه النفايات المتجددة —على سبيل المثال لا الحصر— أوراق أشجار الزيتون، أوراق الشاي المستهلك، سيقان القطن، نوى ثمار المانجو، بالإضافة إلى قشور الأرز، الموز، والبرتقال. وغالباً ما تُوظَّف هذه المواد الحيوية في صورتها الخام بعد إخضاعها لعمليات فيزيائية أولية تشمل الغسيل، والتنظيف، والتجفيف [18].

وفي المقابل، تخضع بعضٌ من تلك المواد لمعالجات كيميائية تهدف إلى تحوير تركيبها البنيوي لتعزيز كفاءتها الأدائية. حيث تساهم هذه المعالجة الكيميائية في تخليص الأسطح السليلوزية من الشوائب كالشحوم والرماد، مما يؤدي إلى تنشيط وإبراز المجموعات الوظيفية الفعالة كالهيدروكسيل (OH-)، والكربوكسيل (COOH-)، والكربونيل (C=O<)، والمجموعات النيتروجينية كالأمين ($NH_2$-). وتلعب هذه المجموعات دوراً مهماً في جذب الملوثات المعدنية وتثبيتها، مما يرفع السعة الامتزازية للمادة الحيوية [19]. لتحقيق ذلك، تجرى المعالجة كيميائياً باستخدام محاليل نشطة مثل المحاليل القاعدية كهيدروكسيد الصوديوم (Sodium hydroxide, NaOH) وكلوريد الكالسيوم (Calcium chloride, $Ca(Cl)_2$) [20]، أو الاحماض العضوية كحمض الخليك (Acetic acid, $CH_3COOH$) [21]، ومركب ثنائي أنهيدريد إيثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الخليك (Ethylene diamine tetra-acetic acid di-anhydride, EDTA) [22]، فضلاً عن استخدام الأحماض غير العضوية كحمض الفوسفوريك، (Phosphoric acid, $PO_3H_3$) [23].

من ناحية أخرى، في الوقت الذي تعد فيه ليبيا من الدول الإقليمية البارزة في إنتاج الحمضيات [24]؛ حيث تتركز زراعتها على مساحة تُقدر بـ 8350 هكتاراً بالمنطقة الغربية (مثل ورشفانة)، ويتصدر البرتقال صنف "أبو صرة" هذا الإنتاج الذي يبلغ سنوياً نحو 53,000 طن وفقاً لمنظمة الأغذية والزراعة (FAO) [25]. فمن ناحية التراكيب الكيميائية، تتكون قشور البرتقال (OP) من السليلوز، الهيميسليلوز، اللجنين، والبكتين [26]. وتتميز هذه المكونات باحتوائها على مجموعات وظيفية فعالة كالهيدروكسيل (OH-) والكربوكسيل (COOH-)، وهي المسؤولة المباشرة عن جذب أيونات المعادن الثقيلة (HM) عبر آلية الامتزاز الحيوي [27]. ومن هذا المنطلق، يتجه الاهتمام البحثي والصناعي نحو استغلال هذه المخلفات الغذائية الوفيرة كبديل اقتصادي منخفض التكلفة للمواد المازة المكونة من الكربون المنشط (Activated carbon)؛ مما يسهم في تحويلها من عبء بيئي يُشوه المظهر العام عند التخلص منه عشوائياً، إلى مورد مستدام يدعم الاقتصاد الوطني ويحمي المنظومات المائية والبرية.

في هذه الدراسة، تم توظيف قشور البرتقال المحورة كيميائياً (MOP) بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) كمادة مازة منخفضة التكلفة، لتقييم كفاءتها في إزالة أيونات الرصاص ($Pb^{2+}$) من المحلول المائي. ولهذا الغرض، أُجريت عدد من تجارب الامتزاز بنمط الدفعة الواحدة لدراسة تأثير عدة متغيرات تشغيلية على كفاءة الإزالة، شملت: جرعة المادة المازة، التركيز الابتدائي لأيون الرصاص ($Pb^{2+}$)، درجة الرقم الهيدروجيني (pH)، وزمن التلامس، تحت معدل اهتزاز ثابت قدره 175 دورة/دقيقة وعند درجة حرارة الغرفة.

### 1.1 تحوير مواد الامتزاز الحيوية بواسطة مواد كيميائية مكونة من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH).

كيميائياً، تحتوي قشور البرتقال (OP) على مركبات مهمة كالبكتين (Pectin) الغنية بمجموعات إسترات الميثيل (-$COOCH_3$) غير المستقرة، والتي تعيق الارتباط الفعال بين السطح وأيونات المعادن الثقيلة (HM) [28]. تعمل المعالجة

القاعدية بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) على التحلل المائي السريع لهذه الإسترات وتحويلها إلى مجموعات حمض كربوكسيلي (-COOH) نشطة (معادلة 2)، وهي آلية تحاكي التحلل الإنزيمي الطبيعي (معادلة 1) بواسطة إنزيم بكتين ميثيل إستريز (Pectin Methylesterase - PME) [29].

### 2.1 التفاعل في قشور البرتقال (تفاعل إنزيمي)

تحتوي قشور البرتقال بشكل طبيعي على إنزيم بكتين ميثيل إستريز (Pectin Methylesterase - PME)الذي يقوم بهذه العملية عند معالجتها (أو إثناء نضج الفاكهة) ويتم التفاعل كالتالي [29]:

$$\text{Pectin–COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{PME Enzyme}} \text{Pectin–COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \quad \cdots \quad (1)$$

### 3.1 التحلل المائي القاعدي (الطريقة المختبرية/الصناعية)

لتحويل الاسترات بشكل كامل وسريع في المختبر أو الصناعة، يتم استخدام قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) والتفاعل كالتالي [28]:

$$\text{Pectin–COOCH}_3 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{Pectin–COO}^- + \text{CH}_3\text{OH} \quad \cdots \quad (2)$$

## 2. الجانب العملي، المواد والاجهزة، وطرق الدراسة والقياس

### 1.2 المواد الكيميائية

استُخدمت أملاح **نترات الرصاص** **($Pb(NO_3)_2$)** بنقاوة برتبة تحليلية **(Analytical grade)** وبنسبة (99%) من شركة **(British Drug Houses, BDH)** البريطانية دون تنقية إضافية. كما جُلبت مادة **هيدروكسيد الصوديوم** **(NaOH)** بنقاوة برتبة تحليلية **(Analytical grade)**، و**حمض النيتريك** **($HNO_3$)** بنسبة (65%) وبرتبة تحاليل قياسية **(Pure for analysis Reagent)** من شركة **(Riedel-De Haen)** الألمانية، حيث استُخدم كلاهما بتركيز (1.0%) لضبط الرقم الهيدروجيني (pH) لمحاليل الامتزاز. وفي المقابل، جُمعت بقايا قشور برتقال أبو صرة (OP) من مزارع بلدة الزهراء بمنطقة ورشفانة، غرب طرابلس.

### 2.2 الأجهزة والأدوات

في هذه الدراسة تم استخدام جهاز مطياف القياس بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريية (Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) من نوع (Shimadzu IR TRACER-100, Japan) للتعريف بالمجموعات الوظيفية على سطح قشور البرتقال (OP) عند نطاق طيفي ($400\text{-}4000\ cm^{-1}$). كما تم استخدام جهاز مطياف الامتصاص الذري باللهب (Flame Atomic Absorption Spectrophotometer, FAAS) موديل (Scientific 210VGP) مزود بمصحح خلفية من الديوتيريم (Equiped with deuterium corrector)، مصباح كاثود مجوف (Hollow cathode lamp)، ومنظومة لهب من الهواء–الأسيتيلين (Acetylene-air) للحصول على درجة الحرارة المناسبة لتذرية العينة (Sample atomization). ولأجراء تجارب الامتزاز بنمط الدفعة الواحدة، تم استخدام جهاز هزاز رقمي من نوع (GFL 3005, Germany)، ، وميزان حساس (Sartorius CP224S, Germany) بدقة قراءة قدرة قراءة عند وزن أقصى قدره 220 جم وقراءة حد أدنى قدره 0.1 جم، إلى جانب جهاز قياس درجة الرقم الهيدروجيني (pH) (WTW Inolab 740) المزود بإلكترود مزدوج (SenTix 20 pH) بعد معايرته بمحاليل قياسية. تم توفير كل المواد، والأجهزة من قبل إدارة الكيمياء بمركز البحوث النووية بتاجوراء في طرابلس.

### 3.2 طرق الدراسة

#### 1.3.2 تحضير المادة المازة المكونة من مسحوق قشور البرتقال غير المحورة (OP).

تم تحضير **المازّ الحيوي** بغسل قشور برتقال أبو صرة (OP) جيداً بالماء للتخلص من الأتربة والملوثات السطحية، ثم **جُففت هوائياً** لمدة (3 – 5) أيام حتى ثبات الوزن، يلي ذلك **تجفيفها حرارياً** في الفرن عند درجة حرارة 105 م$^{o}$ لمدة 48 ساعة. ثم تم طحنها جيداً بواسطة مطحنة ميكانيكية، وغربلت للحصول إلى حبيبات حجمها 0.25 ملم، وأخيراً **حُفظ المسحوق** الناتِج في حاويات البولي إيثيلين **(Polyethylene containers)** مُحكمة الإغلاق لحمايته من الرطوبة وضمان استقراره الكيميائي لحين الاستخدام.

### 2.3.2 تحضير بقايا قشور البرتقال المحورة كيميائياً (MOP)

تسهم المعالجة الكيميائية للمواد المازة في زيادة مساحة أسطح الامتزاز النشطة، ما يؤدي إلى زيادة سعة الامتزاز القصوى ($q_{max}$) لها. كما اثبتت الدراسات أيضا أن هذا النوع من التعديل الكيميائي يعمل على إزالة الدهون والمواد الشمعية من أسطح الألياف السيليلوزية؛ الأمر الذي يساعد في كشف المجموعات الوظيفية مثل مجموعات الهيدروكسيد (OH-) [30].

في هذه الدراسة، تم التعامل مع ومعالجة المادة الأولية المكونة من قشور البرتقال (OP) بغمرها في محلول مكون من 0.5 مولار هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) لمدة 5 ساعات، يلي ذلك تم غسلها جيدا بالماء المقطر، ثم تم تجفيفها في الفرن عند درجة حرارة 105 م° لمدة 24 ساعة. بعد تجفيفها، أخيراً تم طحن البقايا يدوياً وغربلتها وقياس حجم حبيباتها الذي قدر بحوالي 0.25 ملم.

**3.3.2 تحضير محلول قياسي من نترات الرصاص ($Pb(NO_3)_2$)** بتركيز 1000 ملجم/لتر من خلال إذابة 1.60 جم من الملح في ماء ثنائي التقطير داخل دورق حجمي سعة 1.0 لتر، ثم إكمال الحجم بالماء حتى العلامة.

مِن هذا المحلول الأم (Stock solution)، تم تحضير التراكيز المطلوبة للدراسة (50 – 200) ملجم/لتر بالتخفيف الحجمي؛ (فعلى سبيل المثال: للحصول على تركيز 50 ملجم/لتر، تم نقل 50 مل من المحلول الأم إلى دورق حجمي سعة 1000 مل وإكمال الحجم حتى العلامة بماء ثنائي التقطير، وبطريقة مماثلة لبقية التراكيز). أخير، تم ضبط الرقم الهيدروجيني (pH)للمحاليل عند قيمة ثابتة (pH = 7.0) لضمان تواجد الرصاص في صورته الأيونية الحرة ($Pb^{2+}$) وتجنب ترسيبه الكيميائي الذاتي على هيئة هيدروكسيد الرصاص ($Pb(OH)_2$)، وهو ما يحدث عادةً عند قيم رقم هيدروجيني مرتفعة (pH 7 <)، مما يضمن حدوث الإزالة بالامتزاز الحيوي فقط [31].

### 4.3.2 تجارب الامتزاز بنمط الدفعة الواحدة (Batch mode adsorption)

أجريت تجارب الامتزاز بنمط الدفعة الواحدة باستخدام هزاز رقمي (Digital shaker) بمعدل رج قدره 175 دورة/دقيقة عند درجة حرارة الغرفة (25 ± 2) م° وبحجم محلول ثابت قدره 100 مل وذلك لتقييم ومقارنة كفاءة إزالة أيونات الرصاص ($Pb^{2+}$) بواسطة قشور البرتقال غير المحورة (OP) والمحورة كيميائياً (MOP). ولتحديد الظروف المثلى عند حالة التوازن **(Equilibrium state)**، تم التقصي عن تأثير المتغيرات التشغيلية التالية: جرعة المادة المازة (Adsorbent) من (0.05 – 0.3 جم)، التراكيز الأولية من المادة الممتزة (Adsorbate) المكونة من محاليل مائية لأيونات الرصاص ($Pb^{+2}$) (50 – 200 ملجم/لتر)، درجة الرقم الهيدروجيني (pH) من (3.0 – 11)، وأخيراً زمن التلامس (10 – 150 دقيقة).

### 4.3.2 طريقة القياس

**( أ ) قياس سعة الامتزاز للمادة المازة وكذلك نسبة الازالة للملوث من المحلول المائي**

أجريت تجارب الامتزاز بنمط الدفعة عند درجة حرارة الغرفة بسرعة رجّ ثابتة بلغت 175 دورة/دقيقة باستخدام هزاز رقمي. نُفذت التجارب في قوارير مخروطية سعة 250 مل لدراسة تأثير درجة الرقم الهيدروجيني (pH) عند نطاق يتراوح بين (3 – 11)، مع اختلاف أزمنة التماس بلغت (10 – 150 دقيقة)، وكتلة المادة المازة المحورة من (0.05 – 0.30 جم)، مع 100 مل من المحلول بتراكيز أولية من أيونات الرصاص ($Pb^{2+}$) تتراوح بين (50 – 200 ملجم/لتر). عقب انتهاء التجربة، فُصلت المادة المازة بالترشيح عبر ورق ترشيح نوع (Whatman)، ثم قيست التراكيز المتبقية لأيونات الرصاص ($Pb^{2+}$) بواسطة جهاز مطياف الامتصاص الذري باللهب (FAAS). تم حساب سعة الامتزاز عند الاتزان(qe) المعبر عنها بالملجم/جم، وكفاءة الإزالة المئوية (%) وفقاً للمعادلتين التاليتين [32]:

$$qe = (Co - Ce) \times (V / W) \quad . . . (1)$$

حيث أن: ($C_o$) و ($C_e$) (ملجم/لتر) يمثلان تركيز ايونات الرصاص ($Pb^{2+}$) الأولي وعند التوازن في الطور السائل على التوالي، وأن (V) (لتر) تعبر عن حجم محلول الصبغة، في حين، (W) (جم) يعبر عن كتلة المادة الممتزة. بالإضافة إلى ذلك، تم تحديد كفاءة (%) إزالة الرصاص ($Pb^{2+}$) باستخدام المعادلة (2) التالية:

$$\% \text{ Adsorption} = [ (Co - Ce) / Co ] \times 100 \quad . . . (2)$$

**(ب) دراسة تعادل الحرارة لعملية الامتزاز عند حالة التوازن Equilibrium adsorption isotherm study**

يتم تصمم ايزوترمات الامتزاز (Adsorption isotherms) أساساً لغرض توضيح علاقة التوازن بين كمية المادة المُمتَزة على سطح المادة المازّة وتركيزها المتبقي في الطور السائل عند درجة حرارة ثابتة. ونتيجة لذلك، فإن تحليل هذه الأيزوترمات يُعد أمراً أساسياً للحصول على المعايير التصميمية الحاسمة اللازمة لتطوير أنظمة امتزاز عالية الكفاءة. وعلى الرغم من تنوع النماذج النظرية والتجريبية، يضل نموذجي لانقمير (Langmuir) وفروندليتش(Freundlich) الأكثر اعتماداً وتطبيقاً في تقييم كفاءة وآليات الامتزاز، والخصائص السطحية، ومدى التقارب بين المادة المازة والمادة الممتزة. وبشكل خاص، يعتمد نموذج لانقمير على افتراض الامتزاز أحادي الطبقة(monolayer adsorption) على سطح متجانس هيكلياً. ويفترض هذا النموذج أن كل موقع نشط يمكنه استيعاب جزيء واحد كحد أقصى من المادة الممتزة، مما يمنع أي امتزاز إضافي في ذلك الموقع المحدد. يُعبَّر عن هذا الإطار النظري رياضياً بواسطة المعادلة (3) [32]:

$$q_e = q_{max} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

**حيث أن:** ($q_e$) تعبر عن تراكيز الطور الصلب للمادة المازة رفقة جزئيات المادة الممتزة عند مرحلة التوازن، وتقدر بالملجم/جم، ($q_{max}$) تعبر عن سعة الامتزاز القصوى وتقدر بالملجم/جم، ($C_e$) تعبر عن تراكيز المادة الممتزة عند حالة التوازن وتقدر بالملجم/لتر، في حين، ($K_L$) تعبر عن قيمة ثابت لانقمير (Langmuir constant) وتقدر باللتر/ملجم، ويمكن للشكل الخطي أن يُكتب كم يلي (4):

$$C_e / q_e = 1 / (q_{max} .b) + (1 / q_{max}) C_e \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

من ناحية أخرى، أظهرت نتائج العديد من الدراسات أن التراكيز على المادة المازة غالباً ما تتناسب طردياً بشكل أسي مع تراكيز المادة المتبقية (غير الممتزة) المراد امتزازها في المحلول. وبناءً على ذلك، صاغ فروينديليش هذه العلاقة في نموذجه الخاص، والذي يفترض أن الامتزاز يحدث على أسطح غير متجانسة للمادة المازة، وأن سعة الامتزاز ترتبط بتراكيز المادة المازة عند التوازن [32]، كما هو موضح في المعادلة (5):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

حيث يمثل ($K_F$) ثابت سعة امتزاز فروينديليش (ويشير إلى ألفة المادة المازة تجاه المادة الممتزة)، ويُمثل (1 / n) عامل عدم التجانس. وأخيراً، يمثل (n) ثابت شدة امتزاز فروينديليش (ويُسمى أيضاً عامل عدم التجانس) ويصف مدى قوة حدوث الامتزاز. علاوة على ذلك، يمكن كتابة نموذج فروينديليش بصيغة خطية على النحو التالي (6) [32]:

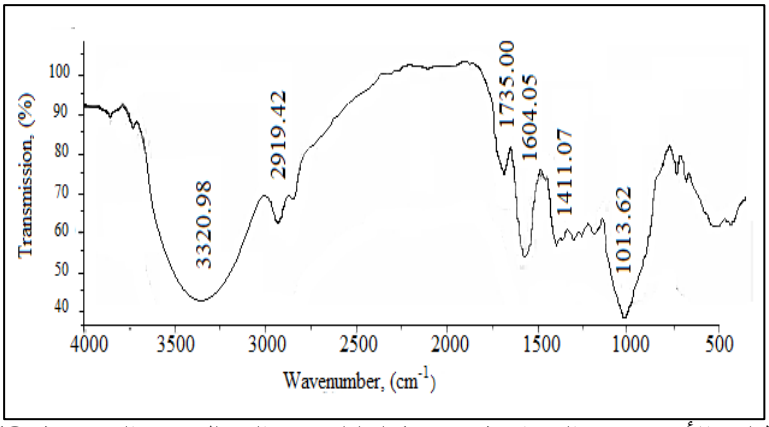
$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

## 3. النتائج والمناقشة

### 1.3 المكونات الكيميائية لمادة الامتزاز المكونة من قشور البرتقال

أشارت تقارير علمية بأن المكونات البنيوية لقشور البرتقال (OP) تتوزع بنسب متفاوتة؛ حيث تشمل على الدهون بنسبة (0.25–0.47)%، بروتين بنسبة (0.70–1.56)%، بينما تمثل الكربوهيدرات المكون الأكبر بنسبة تتراوح بين (14.56–17.6)%. وعلاوة على ذلك، تصل نسبة الألياف الخام فيها إلى (2.5–14.19)%، بينما يبلغ محتوى الرطوبة في قشور البرتقال الطازجة حوالي 80.5%، والرماد (Ash) بنسبة تقديرية بين (0.60–0.61)% [33].

### 2.3 تراكيب المجموعات الوظيفية في قشور البرتقال الخام (OP) باستخدام جهاز مطياف القياس بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريية (FT-IR).



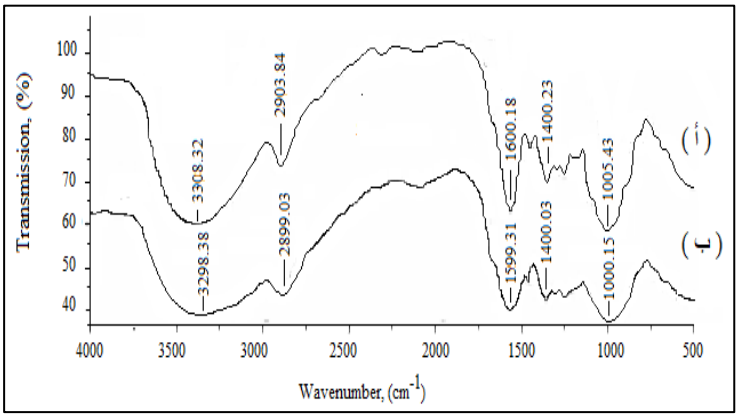

شكل (1): مطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لبقايا قشور البرتقال غير المحورة (OP) كمادة أولية.

تم استعمال كمية من المادة الأولية من قشور البرتقال غير المحورة (OP) المطحونة وتحليلها بواسطة مطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لتعيين المجموعات الوظيفية المتواجدة ضمن تراكيبها الكيميائية في حدود الطول الموجي (500- 4000 $cm^{-1}$). يوضح الشكل (1) الأطياف المميزة لقشور البرتقال غير المحورة (OP)، لاسيما وجود حافة عريضة عند طول موجي (3322.95 $cm^{-1}$) دلالة على وجود مجموعة (-OH) بنمط الامتدادية في الكحولات، الفينولات، والهيدروكسيل في مكونات السليلوز، الهيميسيليلوز، اللجنين، أو البكتين [34].

كما تبرز حزم أخرى دالة على مجموعات وظيفية أساسية: الامتداد المتناظر (Symmetrical stertching) وغير المتناظر (Asymmetrical stretching) لمجموعات (-CH) و ($-CH_2$-) ضمن مكونات اللجنين والسلاسل الأليفاتية عند (2919 $cm^{-1}$) [35]، بالإضافة إلى حزمة حادة صغيرة أو متوسطة عند (1735.02 $cm^{-1}$) دلالة عن وجود روابط الكربونيل (>C=O) في مجموعات الاسترات والاحماض الكربوكسيلية المتواجدة بدورها في البكتين والسليلوز [33]. علاوة على ذلك، تظهر حزمتين عند (1604.05 $cm^{-1}$) و (1411.07 $cm^{-1}$) واللتان تمثلان حزم اهتزازية مميزة لمجموعات الميثيلين في الحلقات العطرية لمكونات اللجنين، واهتزازات انحناء مجموعة الميثيلين ($-CH_2$-) على التوالي [36]. وفي السياق ذاته، تشير الحافة الطويلة والحادة عند (1013.62 $cm^{-1}$) بوضوح إلى وجود امتداد لمجموعة (C-O) الامتدادية في مكونات الكحول [37].

ختاماً، أظهرت نتائج تحليل مطياف الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FT-IR) أن قشور البرتقال غير المحورة (OP) تعد مادة مازة حيوية فعالة؛ إذ تعود قدرتها العالية على الامتزاز إلى احتوائها على اللجنين، البكتين، السليلوز، والهيميسليلوز. تتميز هذه المكونات بأحتوائها على مجموعات وظيفية غنية (مثل مجموعة الهيدروكسيل (OH-)، الكربوكسيل (COOH-)، والكربونيل (>C=O))، ويرجح أنها تلعب دوراً رئيسياً في الأرتباط مع أيونات الرصاص ($Pb^{2+}$) عبر روابط كيميائية نوعية [35].

### 3.3 استخدام جهاز مطياف القياس بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فورية (FT-IR) لتعيين تراكيب المجموعات الوظيفية في قشور البرتقال المحورة كيميائياً (MOP).




شكل (2): مطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لمادة الامتزاز من قشور البرتقال المحورة (MOP) قبل الامتزاز (أ)، وبعد الامتزاز (ب) لأيونات الرصاص ($Pb^{+2}$).

الشكل (4 – 2، أ) يُظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لقشور البرتقال المحورة (MOP) بواسطة المحلول القاعدي المكون من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) قبل عملية الامتزاز لأيونات الرصاص ($Pb^{+2}$) **ضمن المنطقة 500 (4000 $cm^{-1}$)** –. أظهر طيف (FT-IR) لقشور البرتقال المحورة (MOP) تغيرات جوهرية مقارنة بالمادة الخام لقشور البرتقال غير المحورة (OP) (شكل 4 – 2، أ)؛ حيث برزت قمة عريضة قوية عند الطول الموجي (3308.32 $cm^{-1}$) تعود لاهتزازات تمدد روابط الهيدروكسيل (OH-) المتواجدة ضمن المكونات البوليمرية للقشور [33].

كما ظهرت حزمة متوسطة عند (2903.84 $cm^{-1}$) تُمثل امتداد روابط (C-H) الأليفاتية في السلسلة السليلوزية [33]. وشهدت المادة حزمة امتصاص قوية عند (1600.18 $cm^{-1}$)، ويُعزى ظهورها إلى اهتزازات تمدد مجموعة الكربوكسيل (-$COO^-$)، مما يُرجح حدوث تحلل مائي وتصبّن (Hydrolysis) لأسترات الميثيل في البكتين بفعل تأثير هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) وتحولها إلى أملاح كربوكسيلية، وبمقارنتها بالقمة المقابلة لها في الطيف الخاص بالقشور غير المحورة (OP) (شكل 4–1) عند (1604.05 $cm^{-1}$) ليتبين تأثرها بالمعالجة الكيميائية، وذلك وفق ما جاء في دراسات سابقة [35]، دون إغفال تداخلها مع اهتزازات روابط (C=C) للحلقات العطرية الفينولية [37].

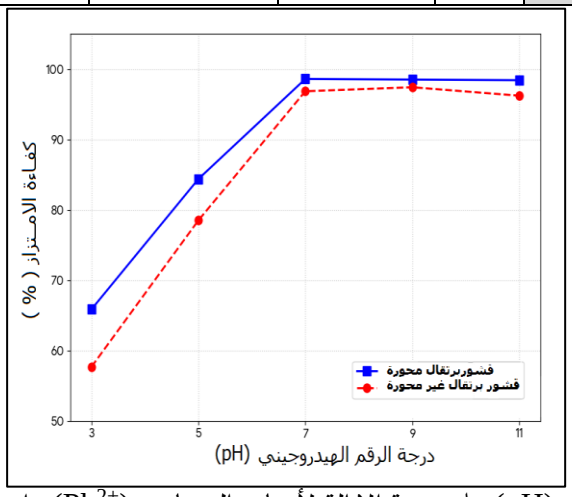
من جهة أخرى، سُجلت قمة أخرى عند (1400.23 $cm^{-1}$) ناتجة عن حدوث اهتزازات الانحناء داخل المستوى (In-plane bending) **(Scissoring) أو التشوهات (Deformations) (التغيير المستمر في زوايا المجموعة دون التغيير في طول الروابط داخل المجموعة الواحدة)** لمجموعة الميثيلين (-$CH_2$-) في الألكانات أو **للاهتزازات** الالتوائية (Twisting vibrations) الخاصة بمجموعة الهيدروكسيل (O-H) في الفينولات والأحماض الكربوكسيلية، ويتوافق ذلك مع ما جاء في دراسات سالقة [33]. في حين، برزت أيضاً حزمة عريضة وقوية عند (1005.43 $cm^{-1}$) ترتبط باهتزازات الامتداد لرابطة (C-O)في الكحولات، أو اهتزازات الروابط الهيكلية للسكريات المتعددة (Polysaccharides) المكونة لنسيج القشور المحورة كيميائياً [33].

**وبالمقارنة، يُظهر طيف الأشعة تحت الحمراء** (FT-IR) **للقشور المحورة (MOP) بعد امتزاز أيونات الرصاص ($Pb^{2+}$) (الشكل 4–2، ب) تغيرات طيفية واضحة**؛ حيث سُجلت إزاحات (Shifts) في مواضع القمم، وتغيرات متباينة في شدتها (سواء بالانخفاض أو الارتفاع) للمجموعات الوظيفية الرئيسية، لاسيما مجموعات الهيدروكسيل (OH-)، والكربونيل (C=O)، والكربوكسيل (COOH-) وتُعد هذه التباينات بين الطيفين (أ) و (ب) دليلاً كيميائياً مباشراً على مشاركة هذه المجموعات النشطة في عملية الامتزاز، وقدرتها على تشكيل روابط تناسقية وتساهمية قوية لتثبيت أيونات الرصاص **($Pb^{2+}$)** على السطح البوليمري للمادة المازة [35].

### 4.3 تأثير درجة الاس الهيدروجيني (pH) للمحلول على كفاءة الامتزاز

جدول (1): نتائج نسب ازالة أيون الرصاص ($Pb^{+2}$) بواسطة القشور غير المحورة/ المحورة، عند اختلاف (pH).

| ظروف التشغيل | (pH) | الرصاص ($Pb^{+2}$) + قشور غير محورة | | الرصاص ($Pb^{+2}$) + قشور محور | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | تركيز النهائي (ملجم/لتر) | نسبة الإزالة (%) | تركيز النهائي (ملجم/لتر) | نسبة الإزالة (%) |
| * كتلة القشور = 0.2 جم ، | 3 | 42.31 | 57.69 | 34.13 | 65.87 |
| * معدل اهتزاز = 175 د / د. | 5 | 22.09 | 78.51 | 15.61 | 84.39 |
| * زمن اهتزاز = 60 د. | 7 | 3.14 | 96.86 | 1.39 | 98.61 |
| * تركيز ($Pb^{+2}$) = 100 ملجم/ل | 9 | 2.57 | 97.43 | 1.48 | 98.52 |
| * حجم المحلول = 100 مل | 11 | 3.77 | 96.23 | 1.57 | 98.43 |




شكل (3): تأثير الرقم الهيدروجيني (pH) على نسبة الإزالة لأيونات الرصاص ($Pb^{+2}$) بواسطة القشور المحورة/غير المحورة.

تعتبر درجة الرقم الهيدروجيني (pH) عاملاً حاسماً في عملية الامتزاز لإزالة أيونات الرصاص ($Pb^{+2}$) من المحاليل المائية. يؤثر الرقم الهيدروجيني (pH) بشكل مباشر على برتنة (Protonation) المجموعات الوظيفية لسطح المادة المازة، كما يغير من السلوك الكيميائي للمادة الممتزة [38].

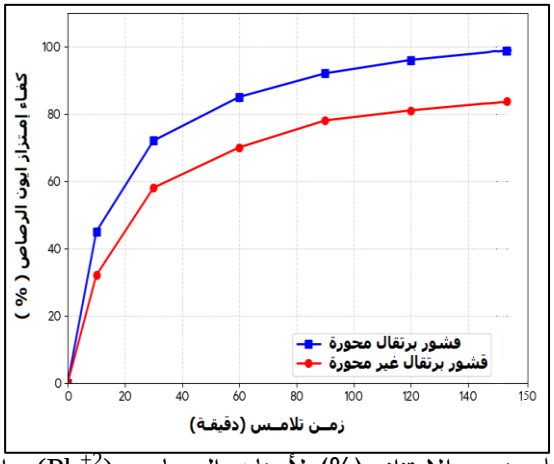
يوضح الشكل (3) تأثير درجة الرقم الهيدروجيني (pH) على كفاءة إزالة (%) أيونات الرصاص ($Pb^{2+}$)، حيث يظهر تبايناً واضحاً بين القشور المحورة (MOP) وغير المحورة (OP)؛ ففي الوسط الحمضي (pH = 3)، سجلت القشور غير المحورة (OP) كفاءة متدنية بلغت 57.69%، بينما ارتفعت إلى 65.87% للقشور المحورة (MOP). ويعزى ذلك للتنافس الأيوني الحاد لبروتونات الهيدرونيوم ($H^+$ / $H_3O^+$) على المواقع النشطة، وبرتنتها، مسببةً تنافراً كهروستاتيكياً يعيق جذب أيونات الرصاص ($Pb^{2+}$) [39]. بالمقارنة، عند الوصول إلى درجة رقم هيدروجيني (pH = 7.0)، بلغت الكفاءة أقصاها بنحو 96.86% و 98.61% للعينتين على التوالي، نتيجة زوال عملية البرتنة وتحول مجموعات الكربوكسيل (-COOH) إلى شحنات سالبة ($-COO^-$) تحفز الجذب الكهروستاتيكي [38]. أما في الوسط القاعدي بدرجة رقم هيدروجيني (pH = 11)، فقد سجلت قشور البرتقال غير المحورة (OP) والقشور المحورة (MOP) نسباً مرتفعة وخادعة بلغت 96.23% و 98.43% على التوالي؛ حيث تؤول هذه الزيادة ظاهرياً إلى هيمنة الترسيب التلقائي على هيئة هيدروكسيد الرصاص الصلب ($Pb(OH)_2$) نتيجة وفرة أيونات الهيدروكسيل ($OH^-$)، مع تراجع القدرة الفعلية للمادة المازة (قشور البرتقال) عند القلوية الشديدة بسبب السلوك المذبذب (Amphoteric) للرصاص ($Pb^{2+}$) وتحوله إلى معقدات البلمبيت الذائبة (Plumbite complexes - $[Pb(OH)_3]^-$ / $[Pb(OH)_4]^{2-}$) المتنافرة مع السطوح ذوات الشحن السالبة [36].

### 5.3 تأثير زمن التلامس

جدول (2): نتائج نسب الازالة لأيونات الرصاص ($Pb^{+2}$) بواسطة القشور المحورة/غير المحورة عند الاختلاف في زمن الاهتزاز.

| زمن الاهتزاز، دقيقة | بقايا قشور البرتقال المحورة، (MOP) | بقايا قشور البرتقال غير المحورة، (OP) |
|---|---|---|
| | نسبة الإزالة، (%) | نسبة الإزالة، (%) |
| | $Pd^{2+}$ | $Pd^{2+}$ |
| 10 | 79.38 | 75.89 |
| 20 | 86.78 | 81.48 |

| | | |
|---|---|---|
| 30 | 93.58 | 89.78 |
| 60 | 98.61 | 96.16 |
| 90 | 98.74 | 97.15 |
| 120 | 98.86 | 97.85 |
| 150 | 99.05 | 98.11 |




شكل (4): تأثير زمن الاهتزاز على نسب الامتزاز (%) لأيونات الرصاص ($Pb^{+2}$) بواسطة قشور البرتقال المحورة/غير المحورة.

تكمن فائدة الزمن اقتصادياً في تحديد الوقت الأمثل لإيقاف التشغيل، مما يمنع هدر طاقة التقليب والمضخات ويقلل حجم الخزانات الهندسية المطلوبة للمعالجة، وفق ما جاء في دراسات سابقة [40]. في هذا الجزء من الدراسة، تم إجراء عملية الامتزاز بنمط الدفعة الواحدة عند أزمنة التماس مختلفة (10 – 150) دقيقة.

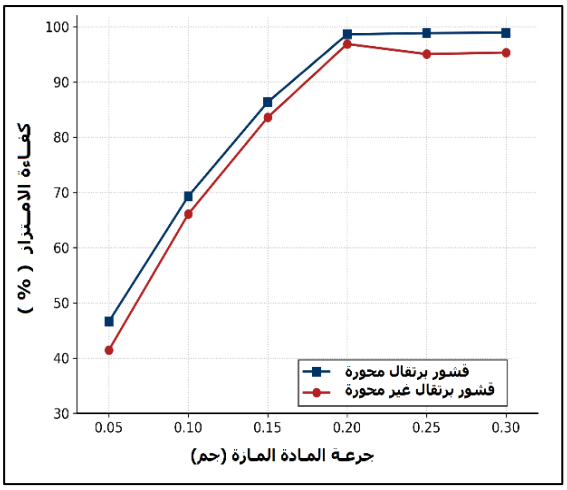
يبين الشكل (4) تسارع معدل إزالة أيونات الرصاص ($Pb^{2+}$) خلال الـ 60 دقيقة الأولى لكلا المادتين؛ حيث حققت القشور المحورة (MOP) كفاءة إزالة بلغت 98.61% مقارنة بـ 96.16% للقشور الخام (OP) (جدول 2). ويُعزى تفوق المادة المحورة إلى زيادة مساحتها السطحية ووفرة مواقعها النشطة الناتجة عن المعالجة الكيميائية [41].

يلي ذلك استقرار معدلات امتزاز أيونات الرصاص ($Pb^{2+}$) بعد 60 دقيقة وحتى نهاية زمن التلامس 150 دقيقة، مؤشراً على بلوغ حالة التوازن، حيث تكون القشور قد وصلت إلى أقصى سعة امتزاز لها [41]. وبذلك يُعد زمن 60 دقيقة هو الوقت الأمثل لتحقيق أقصى كفاءة إزالة.

### 6.3 تأثير كتلة المادة المازة المكونة من قشور البرتقال علي كفاءة الأمتزاز

جدول (3): نتائج نسبة الازالة لأيونات الرصاص ($Pb^{+2}$) بواسطة قشور البرتقال غير المحورة (OP) والمحورة (MOP).

| كمية OPR/MOPR (جم) | المادة المازة المكونة من MOP ، (جم) نسبة الإزالة لأيون$Pb^{+2}$ ، (%) | OP ، (جم) نسبة الإزالة لأيون$Pb^{+2}$ ، (%) |
|---|---|---|
| 0.05 | 46.59 | 41.43 |
| 0.10 | 69.28 | 66.06 |
| 0.15 | 86.33 | 83.56 |
| 0.20 | 98.61 | 96.86 |
| 0.25 | 98.83 | 95.03 |
| 0.30 | 98.91 | 95.32 |




شكل (5): تأثير جرعة القشور الخام (OP) والقشور المحورة (MOP) على كفاءة إزالة أيونات الرصاص ($Pb^{2+}$).

يوضح الشكل البياني (5) العلاقة بين تأثير كميات كتل مختلفة (0.05 – 0.3 جم) من قشور البرتقال المحورة (MOP) ونسب امتزاز ايونات الرصاص ($Pb^{+2}$) على أسطح تلك القشور. كما يستعرض الشكل مقارنة مباشرة لكفاءة امتزاز ايونات الرصاص ($Pb^{+2}$) بين القشور المحورة (MOP) ونظيرتها غير المحورة (OP) عند استخدام ذات الكتل المختلفة السابقة.

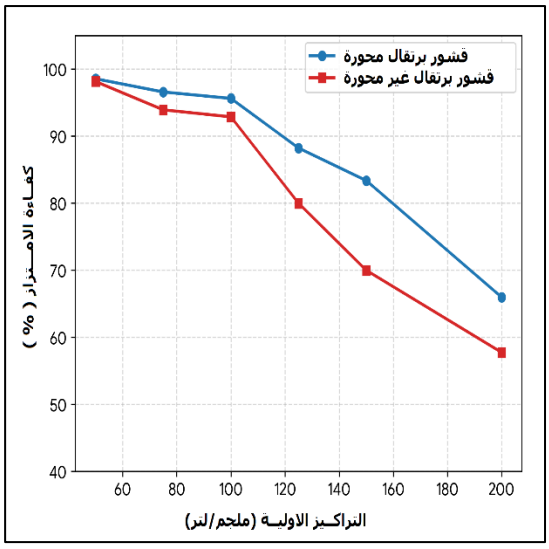
وفقاً للبيانات المدونة في جدول (3)، تُظهر النتائج ارتباطاً طردياً بين زيادة كتلة المادة المازة ونسب الإزالة؛ فعند رفع كتلة القشور المحورة (MOP) من (0.05 – 0.2 جم)، ارتفعت كفاءة الامتزاز لأيونات الرصاص ($Pb^{2+}$) من 46.59% إلى 98.61%، وتُعزى الزيادة العامة في كفاءة إزالة أيونات الرصاص ($Pb^{+2}$) إلى وفرة كتلة المادة المازة؛ حيث يؤدي ارتفاعها إلى توفير مساحة سطحية أكبر ومواقع نشطة إضافية قادرة على استيعاب واحتجاز الأيونات.

في حين، سجلت قشور البرتقال غير المحورة (OP) نسب إزالة أقل لأيونات الرصاص ($Pb^{2+}$)؛ حيث بلغت 41.43% و96.86% عند استخدام كتلتين قدرهما 0.05 جم و0.2 جم على التوالي، وهما قيمتين أدنى مقارنة بنظيرتها من القشور المحورة (MOP). ويُعزى هذا التباين إلى فاعلية المعالجة الكيميائية القلوية باستخدام هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)، والتي ساهمت في تعزيز وتكثيف المواقع النشطة على سطح المادة المازة، والمتمثلة في مجموعتي الهيدروكسيل (-OH) والكربوكسيل (-COOH)، وهو ما يتوافق مع ما وثقته الدراسات السابقة [41]. وبناء على ذاك، تم تحديد الكتلة 0.2 جم كجرعة مثلى لتحقيقها إزالة شبه كاملة بلغت 98.61% للقشور المحورة (MOP)؛ إذ لم تكن زيادة الجرعة إلى 0.3 جم مجدية اقتصادياً لارتفاع الكفاءة هامشياً بنسبة 0.29% فقط. علاوة على ذلك، تؤدي الزيادة المفرطة في الجرعة إلى خفض سعة الامتزاز ($q_e$) نتيجة تكتل الحبيبات وحجب المواقع النشطة وعدم تشبعها [42].

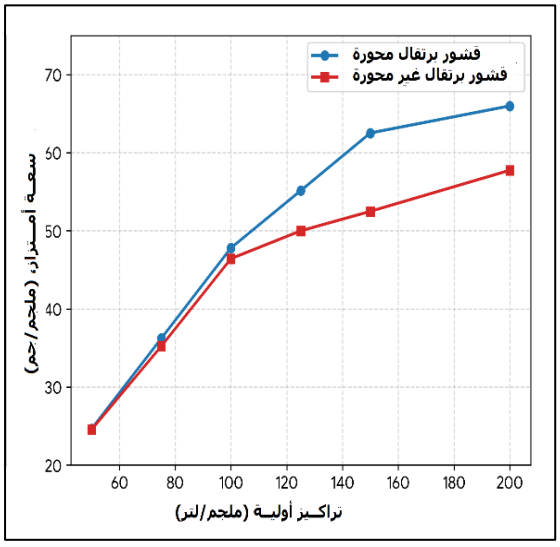
### 7.3 تأثير التراكيز الأولية من المادة الممتزة

جدول (4): نسب الازالة لأيونات الرصاص ($Pb^{2+}$) بواسطة قشور البرتقال غير المحورة (MOPR) ومقارنتها بنسب الإزالة بواسطة القشور غير المحورة (OP) عند الاختلاف في تراكيز أيونات الرصاص ($Pb^{2+}$).

| تركيز أولي للأيون ، ملجم/لتر | بقايا القشور المحورة (MOP) | | بقايا القشور غير المحورة (OP) | |
|---|---|---|---|---|
| | نسبة الإزالة، % | سعة الامتزاز، ملجم/جم | نسبة الإزالة، % | سعة الامتزاز، ملجم/جم |
| 50 | 98.54 | 24.64 | 98.13 | 24.24 |
| 75 | 96.57 | 36.96 | 93.91 | 36.34 |
| 100 | 95.61 | 49.30 | 92.86 | 48.43 |
| 125 | 88.21 | 53.88 | 79.98 | 48.11 |
| 150 | 83.36 | 52.28 | 69.98 | 48.74 |
| 200 | 65.98 | 56.89 | 57.74 | 53.74 |




شكل (6): العلاقة بين تراكيز أيونات الرصاص ($Pb^{2+}$) ونسبة الأمتزاز بواسطة قشور البرتقال المحورة (MOP) وغير المحورة (OP).




شكل (7): العلاقة بين تراكيز أيونات الرصاص ($Pb^{2+}$) وسعة الأمتزاز للمادة المازة المكونة من قشور البرتقال المحورة (MOP) وغير المحورة (OP).

يبين الشكلان (6) و (7) تأثير التراكيز الأولية لأيونات الرصاص ($Pb^{2+}$) (50 – 200 ملجم/لتر)، على كفاءة الازالة (%) وسعة الامتزاز عند التوازن ($q_e$)، بأستخدام كتلة ثابتة وقدرها 0.2 جم من كلى المادتين المازتين من قشور البرتقال المحورة (MOP) وغير المحورة (OP). كما يستعرض الشكلان مقارنة تقييمية مباشرة لكفاءة (%) وسعة امتزاز (q) ايونات الرصاص ($Pb^{2+}$) بين القشور المحورة (MOP) ونظيرتها غير المحورة (OP) ضمن الظروف المذكورة.

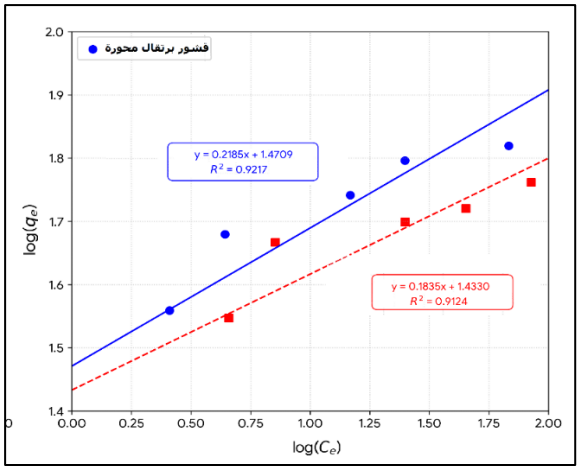
ووفقاً للشكل (6)، يمكن ملاحظة أن القشور المحورة (MOP) حققت كفاءة إزالة (%) مرتفعة بلغت 98.54% عند التراكيز المنخفضة نتيجة الارتباط السريع مع مجموعات الهيدروكسيل (-OH) والكربوكسيل (-COOH) الوفيرة بفعل المعالجة القلوية؛ بينما انخفضت الكفاءة إلى 56.89% عند التركيز 200 ملجم/لتر نتيجة تشبع المواقع النشطة المحدودة مقارنة بوفرة الأيونات [43]. وفي المقابل، أظهرت حسابات سعة الامتزاز (الشكل 7 والجدول 4) علاقة طردية؛ حيث ارتفعت قيمة ($q_e$) للقشور المحورة (MOP) من 24.64 إلى 56.89 ملجم/جم، وللقشور غير المحورة (OP) من 24.24 إلى 53.74 ملجم/جم عند زيادة التركيز من 50 إلى 200 ملجم/لتر (جدول 4). ويُعزى هذا السلوك إلى زيادة قوة الدفع الديناميكية لانتقال الكتلة (Mass transfer driving force)، والتي تتغلب على مقاومة انتشار الأيونات بين الطورين السائل والصلب وتوجهها بفعالية نحو الأسطح النشطة، وهو ما يتوافق مع ما وثقته بعض الدراسات السابقة [44].

تؤكد نتائج الجدول (4) أن معالجة قشور البرتقال بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ساهمت في تفكيك الروابط المعقدة للبنية اللجنو–سليلوزية والبكتين وأزالت الشوائب، مما ضاعف المواقع النشطة كالهيدروكسيل (-OH) والكربوكسيل (-

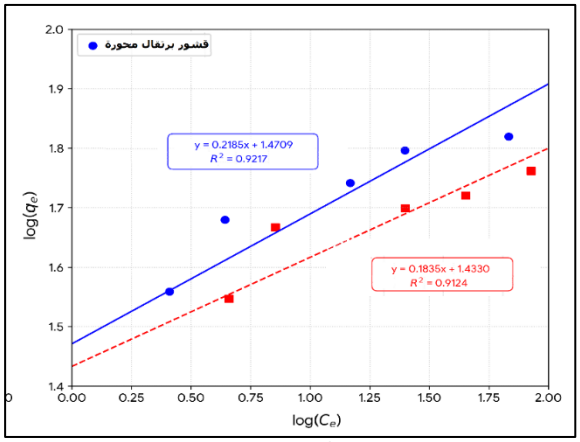
COOH)، وعزز السعة المسامية للقشور المحورة (MOP)؛ وأدى هذا التحوير إلى ارتباط أقوى بكاتيونات الرصاص ($Pb^{2+}$)وأداء متميز عند التراكيز المرتفعة مقارنة بالقشور غير المحورة (OP) [39]. وتطبيقياً، يُعد التركيز الابتدائي (50 ملجم/لتر) هو الأمثل بيئياً لتحقيقه نقاءً شبه كامل بكفاءة إزالة بلغت 98.54% و98.13% للمادتين على التوالي نتيجة وفرة المواقع الفعالة؛ في حين يُمثل التركيز (100 ملجم/لتر) نقطة التحول المثلى هندسياً واقتصادياً لكونه "نقطة التوازن الحرجة" التي حافظت على كفاءة إزالة تتجاوز 95.61% مع قفزة نوعية في سعة الامتزاز بلغت 47.81 ملجم/جم.

### 8.3 تحليل تعادل الحرارة (Isotherm Analysis): نموذج لونقمويير (Langmuir) ونموذج فريندليش (Freundlich) عند امتزاز أيونات الرصاص ($Pb^{+2}$).

لوصف آلية توزيع أيونات الرصاص ($Pb^{2+}$) بين الطور المائي والقشور المحورة (MOP) وغير المحورة (OP) عند الاتزان، تم تطبيق نموذجي لانقمويير وفريندليش الخطيين. يوضح الشكلان (8) و(9) العلاقات البيانية للنموذجين بنمط الدفعة الواحدة؛ حيث يمثل الشكل (8) نموذج فريندليش برسم ($\log q_e$) مقابل ($\log C_e$)، بينما يمثل الشكل (9) نموذج لانقمويير برسم ($C_e/q_e$) مقابل ($C_e$) للمقارنة بين كفاءة القشور المحورة (MOP) وغير المحورة (OP).




**شكل (8):** نموذج فريندليش لامتزاز الرصاص ($Pb^{2+}$) على قشور البرتقال المحورة (MOP) وغير المحورة (OP).




شكل (9): نموذج لانقمويير لامتزاز ايونات الرصاص ($Pb^{2+}$) على قشور البرتقال المحورة (MOP) وغير المحورة (OP)

**أولاً: الثوابت والمعاملات الرياضية ذات العلاقة بنموذجي لونقمويير وفريندليش**

جدول (5): قيم الثوابت والمعاملات الرياضية المستخرجة من نموذجي لونقمويير وفريندليش لامتزاز أيونات الرصاص ($Pb^{2+}$) باستخدام قشور البرتقال الخام (OP) والمحورة (MOP).

| النموذج الإيزوثيرمي | الثابت الفيزيائي كيميائي | قشور البرتقال الخام (غير المحورة) | قشور البرتقال المحورة |
|---|---|---|---|
| نموذج لونقمويير | $q_{max}$ (ملجم/جم) | 58.55 | 67.80 |
| | $K_L$ (لتر/ملجم) | 0.356 | 0.471 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | معامل الارتباط الخطي ($R^2$) | 0.9974 | 0.9992 |
| نموذج فريندليش | $K_F$ [ (mg/g) / (L/mg)$^{1/n}$ ] | 27.10 | 29.57 |
| | عامل الشدة (n) | 5.45 | 4.58 |
| | معامل الارتباط الخطي ($R^2$) | 0.9124 | 0.9217 |

توضح البيانات المدرجة في جدول (5) الثوابت والمعاملات الرياضية المستخرجة من تطبيقي نموذجي لأنقمویر (Langmuir) وفريندليش (Freundlich) لايزوثرمات الامتزاز؛ حيث يمكن ملاحظة من خلال قيم معامل الارتباط الخطي ($R^2$) أن نموذج لانقمویر هو النموذج الأنسب لوصف عملية امتزاز أيونات الرصاص ($Pb^{2+}$) على أسطح قشور البرتقال الخام (OP) والمحورة (MOP) بقيم بلغت (0.9974) و (0.9992) على التوالي، مقارنةً بنموذج فريندليش = ($R^2$) (0.9217 - 0.9124)، مما يؤكد أن امتزاز أيونات الرصاص ($Pb^{2+}$) ذات طبيعة متجانسة وأحادية الطبقة (Monolayer Adsorption) على السطح المحور (MOP) وكذلك غير المحور (OP).

وتعكس السعة القصوى النظرية ($q_{max}$) أي المتحصل عليها حسابياً كفاءة سعة (q) عالية لقشور البرتقال المحورة (MOP) في إزالة أيونات لرصاص ($Pb^{2+}$)؛ حيث بلغت 67.80 ملجم/جم، مما يثبت نجاح التحوير بالمعالجة الكيميائية بهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) في تحسين السطح بشكل ملحوظ مقارنةً بالقشور غير المحورة (OP). وهو ما يتماشى مع زيادة قيمة ثابت تقارب لونقمویر ($K_L$) من (0.356) لتر/ملجم إلى (0.471) لتر/ملجم. من جهة أخرى، بلغت قيم ثابت سعة امتزاز فريندليش ($K_F$) نحو (27.10) و (29.57) للمادتين على التوالي مما يدل ويؤكد افضلية الكفاءة وسعة الامتزاز لايونات الرصاص ($Pb^{2+}$) بواسطة قشور البرتقال المحورة (MOP)، في حين جاءت قيم عامل الشدة (n) أكبر من الواحد الصحيح (5.45) و (4.58) للمادتين على التوالي. **وبشكلٍ عام، يُعزى استقرار قيمة (n) في المدى ما بين (2–10) إلى امتلاك السطوح المحورة خصائص امتزاز جيدة وملائمة، في حين تُشير القيمة الفاصلة ما بين (1–2) إلى مواجهة صعوبة نسبية في الارتباط، بينما تعكس القيمة الأقل من الواحد الصحيح ضعفاً تاماً في كفاءة الامتزاز وتحول النظام الفيزيائي الكيميائي إلى نمط متغاير الخواص بالكامل [45].**

**ثانياً: الحساب التأكيدي الداعم: عامل الفصل اللابعدي($R_L$)**

للتأكيد الإضافي على كفاءة نموذج لونقمویر وإثبات مدى ملائمة العملية هندسياً، تم حساب عامل الفصل اللابعدي (Separation Factor, $R_L$) عبر المعادلة التالية (7):

$$R_L = 1 / [ (1 + K_L) \times C_0 ] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

وحسب القواعد الإحصائية، إذا كانت قيمة ($R_L$) تقع بين الصفر والواحد ($0 < R_L < 1$)، فإن عملية الامتزاز تُصنف كعملية مفضلة جداً (Highly favorable). وجاءت النتائج المحسوبة للبيانات كالتالي: عند التركيز الابتدائي المنخفض (50 ملجم/لتر)، بلغت قيمة ($R_L$) للقشور المحورة 0.040 وللقشور الخام إلى 0.053. في حين، عند التركيز الابتدائي المرتفع (200 ملجم/لتر)، انخفضت قيمة ($R_L$) للقشور المحورة إلى 0.010 وللقشور الخام إلى 0.013. ومن خلال ذلك، تم استنتاج أن قيم عامل الفصل ($R_L$) لجميع التراكيز المدروسة جاءت أقل بكثير من الواحد الصحيح وقريبة من الصفر، فإن ذلك يقطع الشك باليقين بأن ارتباط أيونات الرصاص ($Pb^{2+}$) على أسطح قشور البرتقال (الخام والمحورة) هو أمر مفضل ومناسب جداً من الناحية الهندسية والفيزوكيميائية، وتزداد ألفة الارتباط قوة عند التراكيز المرتفعة".

جدول (6): مقارنة أقصى سعة امتزاز نظرية ($q_{max}$) لأيونات الرصاص بين قشور البرتقال (هذه الدراسة) ومخلفات حيوية متوفرة بكثرة في البيئة الليبية.

| رقم تسلسل | المادة الماصة الحيوية (Adsorbent) | وفرتها وسياقها فى البيئة الليبية | سعة الامتزاز القصوى($q_{max}$) ملجم/جم | المرجع العلمى (APA) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | قشور الرمان (Pomegranate) | متوفرة جداً محلياً (مواسم الخريف) | 96.1 – 28.8 | 46 |
| 2 | قشور التفاح (Apple) | متوفرة (استهلاك عالي يومي) | 52.00 | 47 |
| 3 | قشور الموز (Banana) | مستوردة ومستهلكة بكثافة | 32.40 | 48 |
| 4 | قشور البرتقال الخام | مخلفات الحمضيات المحلية (هذه الدراسة) | 58.55 | العمل الحالي |
| 5 | قشور البرتقال المحورة | محورة كيميائياً بـ NaOH (هذه الدراسة) | 67.80 | العمل الحالي |

## 4. التوصيات

توصي هذه الدراسة باعتماد قشور البرتقال المحورة بواسطة (NaOH) كتقنية واعدة وصديقة للبيئة في تصميم وحدات معالجة مياه الصرف الصحي والصناعي، وتكثيف البحوث المستقبلية لتطبيقها ميدانياً على أعمدة التدفق المستمر (Fixed-bed columns) لتقييم كفاءتها في معالجة التدفقات الملوثة على نطاق أوسع.

## 5. الاستنتاجات

تؤكد النتائج المستخلصة من هذه الدراسة التوافق التام مع الدراسات والتقارير العلمية المنشورة، والتي تُصنف الكتل الحيوية—وفي مقدمتها قشور البرتقال—بصفتها موارد مستدامة وواعدة لإنتاج مواد مازة عالية الكفاءة، فضلاً عن كونها بدائل اقتصادية وبيئية ناجعة للكربون المنشط التجاري (Commercial activated carbon) مرتفع التكلفة في مجالات معالجة المياه الملوثة. وقد خلصت الدراسة إلى تحديد المحددات التشغيلية المثلى لعملية الامتزاز على النحو الآتي:

(1) جرعة المادة المازة المكونة من القشور البرتقال بلغت 0.2 جم؛

(2) تراكيز أولية مثلى للمادة الممتزة من أيونات الرصاص ($Pb^{+2}$) لتحقيق الكفاءة القصوى بلغت 100 ملجم/لتر؛

(3) درجة الرقم الهيدروجيني (pH) الامثل لامتزاز أيونات الرصاص ($Pb^{2+}$) بلغت 7.0؛

(4) وأخيراً زمن الوصول للأتزان الأمثل بلغ حوالي 60 دقيقة.

وتُثبت هذه الدراسة الكفاءة التطبيقية العالية لقشور البرتقال المحلية بنوعيها: الخام (OP) والمحورة كيميائياً (MOP)بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)، كبديل حيوي مستدام لمعالجة المياه الملوثة بأيونات الرصاص ($Pb^{2+}$) في ليبيا. وقد أظهر التحوير القلوي تفوقاً استثنائياً؛ إذ ارتفعت سعة الامتزاز القصوى ($q_{max}$) لتصل إلى 67.80 ملجم/جم، محققةً نسبة إزالة متميزة بلغت 98.54%، وهي كفاءة تتجاوز نظيراتها في القشور الخام والنفايات الحيوية الأخرى المتاحة محلياً كقشور التفاح والموز والرمان (جدول 6). وعلاوة على ذلك، يشير التوافق الإحصائي الدقيق مع نموذج لانغمير ($R^2$ =0.9992) وثبات قيم عامل الفصل ضمن النطاق النموذجي ($0 > R_L > 1$) إلى أن عملية الامتزاز تتبع آلية الكيمياء الامتزازية أحادية الطبقة(Monolayer chemisorption) فوق سطح متجانس الطاقة. وتفتح هذه المعطيات آفاقاً واعدة لتصميم وحدات تنقية منخفضة التكلفة تعتمد على المخلفات الزراعية الوفيرة، مما يوفر حلولاً بيئية عملية تدعم مجابهة أزمة الشح المائي الحاد في المنطقة.

**المراجـع**


1. UNICEF. (2022). *Libya water scarcity and climate change: Analysis and recommendations* (WASH Enabling Environment Report). UNICEF Middle East and North Africa Regional Office.
2. UNDP. (2026). *Situation analysis of the national water security strategy for Libya* (Technical Assessment Report). United Nations Development Programme, Libya Country Office. undp.org
3. Al-Ghazali, M. A., & El-Barasi, S. M. (2025). Environmental impacts of agricultural runoff and industrial wastewater disposal on groundwater quality in western Libya. *Journal of Environmental Management and Water Science*, 14(3), 245–260.
4. Saritha, K., Sreeram, K. J., & Nair, B. U. (2025). Assessment of heavy metal ion toxicity in wastewater. *Inorganica Chimica Acta*, 573, Article 122178.
5. Jimoh, O. A., Adeniyi, A. G., & Smith, S. O. (2026). Recent developments in heavy metal remediation from polluted water sources: Environmental impacts and sustainable hybrid treatment strategies. *Discover Chemistry*, 3(1), 279–295.
6. Al-Obaidi, H. A., & Al-Suhail, Q. A. (2025). Spatial distribution of heavy metals and water quality index modeling in urban-industrialized aquatic environments. *Environmental Monitoring and Assessment*, 197(4), 312–328.
7. Kumar, V., & Sharma, A. (2025). Toxicity and ecological risks of heavy metals in aquatic ecosystems at trace levels: A comprehensive review. *Environmental Pollution*, 364, Art. 125310.
8. Santos, R. M., Garcia, L. N., & Silva, T. F. (2025). Bioaccumulation of heavy metals in marine organisms and dietary exposure risks to coastal human populations: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 201, Article 116240.

9. ZDHC. (2024). *Roadmap to zero: Wastewater guidelines for industrial manufacturing and sustainable discharge* (Version 3.0). Zero Discharge of Hazardous Chemicals Foundation. roadmaptozero.com

10. Saleh, T. A., Al-Hammadi, G. A., & Ahmed, I. M. (2025). Advanced physical methods for heavy metal removal from industrial wastewater: Ion exchange, reverse osmosis, and membrane filtration. *Journal of Membrane Science and Water Treatment*, 22(1), 45–62.

11. Ganesan, P., & Srinivasan, R. (2026). Modern chemical treatment methodologies for heavy metal ions in industrial effluents: Catalytic reduction, coagulation, and advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 502, Article 141220.

12. Ibrahim, S. S., & Khan, M. A. (2025). Bioremediation of heavy metals using aerobic and anaerobic bacterial systems: Mechanisms and sustainable transitions. *Biodegradation*, 36(3), 311–329.

13. Abdel-Raouf, N., & Al-Homaidan, A. A. (2025). Microalgae as a sustainable platform for heavy metal biosorption and bioaccumulation: Mechanisms and economic feasibility. *Journal of Applied Phycology*, 37(1), 112–129.

14. Sharma, P., & Mishra, S. (2026). Enzymatic biotransformation of toxic heavy metals via redox reactions: A review of microbial catalysts. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 181, Art. 105620.

15. Pavithra, K. G., Kumar, V., Jaikumar, V., & Sundarrajan, P. S. (2019). A review on cleaner strategies for chromium industrial wastewater: Present research and future perspective. *Journal of Cleaner Production*, 228, 580–593.

16. Wang, J., & Chen, C. (2025). Bio-sorption of heavy metals from wastewater using agricultural by-products: A necessity for sustainable water remediation. *Separation and Purification Technology*, 355, Ar. 128910.

17. Ahmad, R., & Khan, A. (2025). Adsorption technologies for wastewater remediation in developing countries: Operational simplicity and economic feasibility. *Journal of Environmental Management*, 375, 114–128.

18. Al-Samarrai, A. K., Al-Jubouri, M. T., & Al-Obaidi, S. F. (2024). Evaluation of raw agricultural wastes efficiency in adsorption of inorganic pollutants from aqueous solutions: A study on the effect of primary physical treatments. *Journal of Environmental Science and Technology*, 16(2), 89–104.

19. Shrestha, S., Phoungthong, K., & Babel, S. (2026). Recent advances in biochar from lignocellulosic and non-lignocellulosic biomass for heavy metal removal. *Applied Sciences*, 8(2), 241–258.

20. Zheng, L., Czaun, M., & Gao, Y. (2025). Alkali and alkaline earth metal modification (NaOH) and (CaCl2) of bio-adsorbents for heavy metal immobilization. *Journal of Hazardous Materials*, 485, Art. 134215.

21. Ghasemi, M., Naushad, M., & Lima, E. C. (2026). Organic acid activation of fruit wastes: Acetic acid treatment for enhanced lead ion binding capacity. *Industrial Crops and Products*, 224, Article 119850.

22. Martins, R. J., Boaventura, R. A., & Silva, C. M. (2025). EDTA di-anhydride functionalized agricultural by-products: Chelation mechanisms and application in heavy metal removal. *Separation and Purification Technology*, 358, Article 129340.

23. Tan, I. A., Ahmad, A. L., & Hameed, B. H. (2026). Phosphoric acid (H3PO4) activation of agricultural residues: Pore structure design and surface acidity. *Microporous and Mesorous Materials*, 369, Article 112890.

24. Hamza, A. M., El-Mabsout, Y. A., & Al-Zintani, M. K. (2024). Economic and geographic analysis of citrus cultivation in North Africa: A case study of Libya's western region. *Arab Journal of Agricultural Sciences*, 11(2), 142–158.
25. FAO. (2025). *FAOSTAT database: Citrus fruit production and cultivated areas in the Mediterranean basin* (Libya Country Report). Food and Agriculture Organization of the United Nations.
26. Sokołowska, M., Skrzypczak, A., & Boguś, P. (2023). Modified orange peel waste as a sustainable material for adsorption of contaminants. *Materials*, 16(3), Article 1092.
27. Schiewer, N., & Balasubramanian, S. B. (2010). The role of pectin in Cd binding by orange peel biosorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 899–907.
28. Feng, N., Guo, X., & Liang, S. (2009). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 1286–1292.
29. Pelloux, J., Rustérucci, C., & Mellerowicz, E. J. (2007). New insights into pectin methylesterase structure and function. *Trends in Plant Science*, 12(6), 267–277.
30. Mishra, S. K., & Singh, R. P. (2025). Chemical modification strategies for lignocellulosic fibers: Wax dissolution, surface area enhancement, and hydroxyl groups exposure. *Carbohydrate Polymers*, 348, Article 122710.
31. Kumar, V., & Sharma, A. (2025). Toxicity, chemical precipitation, and ecological risks of heavy metals in aquatic ecosystems: A comprehensive review. *Environmental Pollution*, 364, 125310.
32. Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10.
33. Inbaraj, B. S., & Chen, B. H. (2011). Fourier transform infrared spectroscopic analysis of fruit peels: Adsorbents for removal of heavy metal ions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(5), 2249–2255.
34. Ajmal, M., Rao, R. A. K., Ahmad, K., & Ahmad, J. (2003). Adsorption studies on *Citrus reticulata* (orange peel): Removal and recovery of Ni(II) from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 97(1-3), 247–259.
35. Feng, N., Guo, X., & Liang, S. (2010). Enhanced Cu (II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, s146–s152.
36. Feng, N., Guo, X., & Liang, S., (2009). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by chemically modified orange peel," *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3): 1286–1292.
37. Pathak, P. D., Mandavgane, S. A., & Kulkarni, B. D. (2017). Valuable products from citrus waste: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(3), 165–201.
38. Nieto C., & Rangel, R. (2025). Carboxylate functionalization of citrus waste biomass for enhanced cationic heavy metal adsorption: A deprotonation study. *Bioresource Technology*, 402, 130-143.
39. Samaraweera, A. P. G. M. V., Priyantha, N., Gunathilake, W. S. S., Kotabewatta, P. A., & Kulasooriya, T. P. K. (2020). Biosorption of Cr(III) and Cr(VI) species on NaOH-modified peel of *Artocarpus nobilis* fruit. 1. Investigation of kinetics. *Applied Water Science*, 10, Article 115.
40. Adesokan, S., Olaniyan, S., & Iwuozor, K. O. (2024). The Economy of Adsorption Process: Factors of Equilibrium, Adsorbent Cost, Contact Time and Temperature. *Materials International*, *6*(3), 22.
41. Guo,X.Y.; Liang, S.; Tian, Q.H. (2011), Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Adsorption Using Modified Orange Peel as Adsorbent. *Adv. Mater. Res.* 236, 237–240.
42. Rasheed, A.A.; Muhammad, H.S.; Jakada, Y., & Salahudeen, N. (2025). Effect of Adsorbent Dosage on the Kinetics and Isotherms of Lead(II) Removal from Aqueous Solution Using Corn Husk. *Arid Zone Journal of Engineering, Technology and Environment, 21*(3), 702–716.

43. Yirga, A., Yadav, O. P., & Dey, T. (2022). Waste Orange Peel Adsorbent for Heavy Metal Removal from Water. *Pollution*, *8*(2), 553-566.
44. Samaraweera, A.P.G.M.V.; Priyantha, N.; Gunathilake, W.S.S.; Kotabewatta, P.A.; & Kulasooriya, T.P.K., (2020), "Biosorption of Cr(III) and Cr(VI) Species on NaOH-Modified Peel of Artocarpus Nobilis Fruit: Investigation of kinetics," *Applied Water Science,* 10: 115.
45. Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, and application. *Science of The Total Environment*, *733*, Article 139261.
46. Al-Toni, M. A., & Salem, A. M. (2024). Evaluation of pomegranate peel as bioadsorbent for removing lead ions from aqueous solutions using phytoadsorption technique. *Journal of Pure & Applied Sciences*, 23(3), 234–246.
47. Kumar, R., & Singh, S. (2023). Apple peels as a potential adsorbent for removal of Cu and Cr from wastewater. *Aqua Water Infrastructure, Ecosystems and Society*, 72(6), 914–925.

Anwar, J., Shafique, U., Waheed-uz-Zaman, Salman, M., Dar, A., & Anwar, S. (2010). Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peel of banana. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 538–543