



دولة ليبيا
وزارة التربية والتعليم العالي والبحث العلمي

جامعة سبها/كلية العلوم

قسم الكيمياء

بحث تخرج مقدم لاستكمال متطلبات الحصول على درجة البكالوريوس

بعنوان:

إزالة صبغة الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية بواسطة مسحوق حبيبات أكسيد السببيل النانوية
المغناطيسية من نوع فيرايت الكوبلت المطعم بالخاصين و المحضر بطريقة السول – جل

Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions using Powder of Zinc-Doped Cobalt Ferrite Spinel Oxide Magnetic Nanoparticles Synthesised by Sol – Gel Method

إعداد الطالبان:

شريعة محمد الوافي الشريف

منال عبدالوهاب محمد علي

تحت اشراف

الدكتور إبراهيم علي أحمد عمار

العام الجامعي

2017-2016

الإهداء

إلى منارة العالمين سيد الأولين والأخريين إلى الأمي الذي علم المتعلمين إليك يا رسول الله.....

{محمد صلّ الله عليه وسلم}

إلى من قال الله فيهما

((وقل ربي ارحمهما كما ربياني صغيراً))

إلى من تعجز الكلمات عن وصفهم فيكون الصمت ابلاغ احيانا إلى مثلي الاعلى وسندي في الحياة إلي من كانت دعواتهم ورضاهم عني سببا في تقديمي إلي اجمل هدية وهبها الله لي إلى من اعطوني بلا حدود

{أبي وأمي}

إلى الذين لاتحلو الحياة إلا بوجودهم...إلى فرحتي والوان حياتي...إلى الحب الدافي الذي لا يزول...إلى من عشت معهم حياتي بخلوها ومرها

{أخواني وأخواتي}

إلى رمز الصداقة والمحبة إلى من لا نرتاح إلا بقربهم وسعادتنا من سعادتهم وحننا من حزنهم.

{ الزملاء والأصدقاء }

إلى الشهيد بإذن الله الوافي محمد الوافي الشريف

إلى من محى عنا الجهل من عقولنا وساعدونا لنصعد سلم العلم درجة إلى من علمونا حروفا لينيروا دروبنا ومسيرتنا للعلم.

{أساتذتنا الأفاضل}

كلمة الشكر والتقدير

أتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى الله سبحانه وتعالى علي جزيل نعمه وواسع عطائه، بان تكرم علينا بالعلم وجعله مسخرًا لنا

كما نتقدم بجزيل الشكر والامتنان إلى كل من ساهم في إنجاز هذه الدراسة ونخص بالذكر

الدكتور إبراهيم علي أحمد عمار

الذي كان لنا خير معين بتوجيهه وتصويبه لأخطائنا نسأل الله سبحانه وتعالى له التوفيق والسداد

وأتقدم بالشكر والتقدير والامتنان والعرفان بالجميل إلى جميع أعضاء هيئة التدريس بقسم الكيمياء

نتقدم بالشكر إلى إدارة و فني المختبر المركزي بجامعة سبها على تعاونهم وإتاحتهم الفرصة لنا باستخدام فرن الحرق، و نخص بالذكر (م. حسينة يونس) على المساعدة في حرق العينات الخاصة بهذا البحث

كما نتقدم أيضاً بالشكر إلى مركز البحوث النووية (م. فتحي أحمد الشريف و م. خالد العزابي) على المساعدة في إجراء تحاليل الأشعة تحت الحمراء (FTIR).

وأخيراً أدعوا الله تعالى أن يسدد خطانا ويرزقنا التوفيق وأن يتم علينا النعمة بتحصيل أجر من اجتهد فأصاب ولا يحرمننا الأجر إن اجتهدنا فأخطأنا

جدول المحتويات

II	الإهداء
III	كلمة الشكر والتقدير
VI	قائمة الأشكال
VII	قائمة الجداول
VIII	الملخص
1	1. المقدمة
1	1.1. التلوث
1	2.1. تلوث الماء
2	3.1. الأصباغ الصناعية
3	3.1.1. تصنيف الأصباغ
4	3.1.2. صبغة الميثيلين الأزرق
5	4.1. الامتزاز
5	4.1.1. انواع الامتزاز
7	5.1. مركبات السببيل المغناطيسية النانوية
9	6.1. الدراسات السابقة
10	7.1. أهداف البحث
11	2. الجزء العملي
11	2.1. المواد الكيميائية و الأجهزة المستخدمة
11	2.1.1. المواد الكيميائية المستخدمة
11	2.1.2. الأجهزة المستخدمة
12	2.2. تحضير بودرة السببيل (المادة المازة)
14	2.3. دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء لبودرة السببيل
14	2.4. تحضير المحاليل القياسية و بناء منحنى المعايرة
14	2.5. تجارب الامتزاز
IV	

15	2.5.1 تأثير الرقم الهيدروجيني (pH)
16	2.5.2 تأثير زمن التلامس
16	2.5.3 وزن المادة المازة
16	2.5.4 تأثير التركيز الابتدائي للصبغة
16	2.5.5 تأثير درجة الحرارة
18	3. النتائج و المناقشة
	Error! Bookmark not defined. 3.1 تشخيص أكسيد السينيل بواسطة الاسعة تحت الحمراء ..
	Error! Bookmark not defined. 3.2 تجارب الامتزاز
	Error! Bookmark not defined. 3.2.1 العوامل التي تؤثر على عملية الامتزاز
	Error! Bookmark not defined. 3.2.2 حركية الامتزاز
	Error! Bookmark not defined. 3.2.3 أيزوثيرم الامتزاز
	Error! Bookmark not defined. 3.2.4 الدراسة الثيرموديناميكية
19	4 الخلاصة و التوصيات
21	المراجع

قائمة الأشكال

- شكل 1 مخطط يوضح تصنيف الاصباغ.....4
- شكل 2 التركيب الكيميائي لصبغة الميثيلين الأزرق.....5
- شكل 3 رسم توضيحي يبين بعض تطبيقات أكاسيد السبيل فيرايت.....8
- شكل 4 مخطط توضحي يبين مراحل تجربة السول – جل لتحضير بودرة السبيل فيرايت ذات الصيغة
(CoFe_{1.9}Zn_{0.1}O₄).....13
- شكل 5 طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لأكسيد السبيل (CoFe_{1.9}Zn_{0.1}O₄).....
- شكل 6 منحنى المعايرة القياسي لصبغة الميثيلين الأزرق عند أعظم طول موجي ($\lambda_{max} = 662 \text{ nm}$) ..
- شكل 8 زمن التلامس على عملية امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح أكسيد السبيل.....
- شكل 9 تأثير وزن المادة المازة (CFZ) على عملية امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق
Error!
- Bookmark not defined.**
- شكل 10 تأثير التركيز الابتدائي لمحلول الصبغة على امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح أكسيد
السبيل.....**Error! Bookmark not defined.**
- شكل 11 تأثير درجة الحرارة على عملية امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح أكسيد السبيل
.....**Error! Bookmark not defined.**
- شكل 12 نموذج الحركة الاولى الكاذبة.....**Error! Bookmark not defined.**
- شكل 13 نموذج الحركة الثانية الكاذبة.....**Error! Bookmark not defined.**
- شكل 14 ايزوثيرم لانجماير.....**Error! Bookmark not defined.**
- شكل 15 ايزوثيرم فرنديش.....**Error! Bookmark not defined.**
- شكل 16 العلاقة بين $1/T$ مقابل $\ln K_C$ لحساب الثوابت الثيرموديناميكية لإمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق
على سطح أكسيد السبيل.....

قائمة الجداول

- جدول 1 الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي 6
- جدول 2 كفاءة أكاسيد السبيلل المغناطيسية النانوية في إزالة الأصباغ 9
- جدول 3 المواد الكيميائية المستخدمة 11
- جدول 4 الأجهزة المستخدمة 11
- جدول 5 نموذج الحركة 27
- جدول 6 ثوابت لانجمير و فريندلش 30
- جدول 7 مقارنة النتيجة المتحصل عليها مع الدراسات السابقة 31
- جدول 8 الثوابت التيرموديناميكية 32

الملخص

تناول هذا البحث تحضير مركب أكسيد السبيلن فيرايت النانوي المغناطيسي ذو الصيغة $\text{CoFe}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$ (CFZ) بطريقة السول - جل. ثم تم تشخيص أكسيد السبيلن المحضر بواسطة مطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR). بعد ذلك تم دراسة إمكانية استخدام أكسيد السبيلن المحضر كمادة مازة جديدة لإزالة صبغة الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية. تم دراسة العوامل التي تؤثر على عملية الامتزاز و التي تتضمن: درجة الحموضة، زمن التلامس، التركيز الابتدائي للصبغة، وزن مادة الامتزاز و درجة حرارة المحلول. أوضحت النتائج ان أفضل ازالة لصبغة الميثيلين الأزرق (76.78 %) تم الحصول عليها عند pH تساوي 7، و وزن المادة المازة (CFZ) تساوي 20 mL\0.01 g، و زمن تلامس 90 دقيقة، و تركيز ابتدائي 10 mg\L، و درجة حرارة الغرفة (25 درجة مئوية) اشتمل البحث أيضاً على دراسة حركية الامتزاز و ذلك بتطبيق نموذج الرتبة الأولى و نموذج الرتبة الثانية الكاذبة و بينت النتائج المتحصل عليها ان حركية الامتزاز تتبع نموذج الرتبة الثانية الكاذبة و أظهرت النتائج بعد تحليلها باستخدام إيزوثيرمات لانجمير و فرندلش أن إيزوثيرم لانجمير أكثر ملائمة لوصف إيزوثيرم امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح CFZ و تم حساب قيمة أقصى كمية من المادة الممتزة (q_{\max}) باستخدام معادلة لانجمير حيث كانت 27.79 mg/g و تضمن البحث دراسة الدوال الثيرموديناميكية و التي تشمل طاقة جيبس الحرة (ΔG°)، الانثالبي (ΔH°) والانتروبي (ΔS°)، و أظهرت النتائج ان عملية الامتزاز تلقائية من القيم السالبة لـ ΔG° ، و طاردة للحرارة بطبيعتها من القيمة السالبة لـ ΔH° ، بينما دلت القيمة السالبة لـ ΔS° إلى أن عملية الامتزاز أكثر انتظاماً و ان جزيئات الصبغة الممتزة تفضل الامتزاز على سطح المادة المازة من البقاء في المحلول.

1. المقدمة

1.1. التلوث

يعتبر تلوث البيئة من المشاكل الهامة التي تواجه الانسان في العصر الحديث واصبح خطراً يهدد حياة كل الكائنات الحية، و لقد برزت هذه المشاكل نتيجة للتقدم التكنولوجي والصناعي والحضاري للإنسان. و يمكن تعريف التلوث بأنه التغير الكمي والكيفي في مكونات البيئة سواء الحية أو غير الحية بحيث يؤدي هذا التغير الي حدوث إختلال في إتزان البيئة الطبيعي. كما يعرف التلوث أيضاً بأنه إضافة مادة غريبة إلى أي من الاوساط البيئية بحيث يؤدي وجود هذه المادة بتركيز معين إلى حدوث تغيير في نوعية وخواص تلك الاوساط [1]. عليه يمكن تعريف الملوثات بأنها كل مادة أو طاقة تعرض حياة الإنسان للخطر وتهدد سلامته و سلامة مصادره بطريقة مباشرة أو غير مباشرة. و هذه الملوثات يمكن أن تكون ملوثات منزلية، صناعية، زراعية، حرارية، أو إشعاعية، حيث تكون لهذه الملوثات آثار بعيدة المدى على الأنظمة البيئية المائية و مصادر المياه التي يستخدمها الإنسان، لذلك فإن السيطرة على تواجد هذه الملوثات يعتبر تحدياً كبيراً. و من المعروف ان المركبات الكيميائية السامة تتعرض لعمليات تحول أو تحلل أثناء حركتها في البيئة مثل التحلل الضوئي (Photolysis) و التكسر الحيوي (Biodegradation) مما قد يؤدي إلى إنتاج مركب أكثر سمية من المركب الأصلي [2, 3].

2.1 تلوث الماء

يعد الماء عنصراً من العناصر الاساسية في إدامة الحياة، لذا حظيت مشكلة تلوث المياه باهتمام كبير من قبل الباحثين في العصر الحديث. لقد بدأت مشكلة التلوث مع بداية التقدم الصناعي والتقني و اصبحت تتفاقم يوماً بعد يوم، و تشكل المواد العضوية جزءاً مهماً من مكونات مياه الفضلات الصناعية، فالملوثات العضوية ذات خطورة عالية من حيث تأثيرها البعيد المدى، اذ يسبب بعضها امراضاً سرطانية [4].

تغطي المياه حوالي (71 %) من الكرة الارضية و يقدر الحجم الإجمالي لهذه المياه اكثر من 1370 مليون كيلو متر مكعب. و تجدر الإشارة إلى ان هذه الكميات الهائلة من المياه ليست بأكملها في متناول الانسان، لان معظمها (97.2 %) مياه مالحة موجودة في البحار والمحيطات، أما الباقي فهي مياه ليست مالحة (2.14 %) اي ان 29 مليون كيلو متر مكعب من المياه توجد على شكل كتل جليدية في القطبين، وهذه يتعذر الاستفادة منها، لذا لا يتبقى في متناول ايدينا سوى 9 ملايين كيلو متر مكعب من المياه العذبة في الانهار والبحيرات والمياه الجوفية.

ان الازدياد في الكثافة السكانية في العالم إزدادت تبعاً للأنشطة الطبيعية والصناعية للإنسان مما نتج عنه زيادة تلوث الانهار و المحيطات و البحار حتى وصل لدرجة ان المسطحات المائية المذكورة لم تعد قادرة

على التنقية الذاتية. يعتبر الماء ملوثاً اذا حدث تغير في تركيبه او تغيرت حالته بطريقة مباشرة او غير مباشرة (بفعل النشاط البشري) بحيث يصبح غير صالح للاستعمالات الطبيعية المخصصة له. كما يمكن تعريف تلوث الماء على انه احتواء الماء على مواد غريبة سواء صلبة او سائلة او غازية او كائنات دقيقة بحيث يغير وجودها من الخواص الطبيعية و الكيميائية والبيولوجية للماء (أي انها تجعله غير صالح للشرب والاستهلاك المنزلي او الصناعي والزراعي) [2].

من أهم مصادر تلوث المياه هو تدفق المجاري و المخلفات و المياه الصناعية و البترول إلى المسطحات المائية كما ان المبيدات الكيميائية و نفايات المصانع وملوثات الهواء تصل إلى المسطحات المائية عن طريق مياه الامطار أو الرياح عند ملامستها لسطح الماء ولعل القاسم المشترك بين هذه الملوثات هو تأثيرها على تركيز الأوكسجين في الماء ويتم ذلك عن طريق نمو الكائنات المائية الدقيقة مثل البكتيريا في الماء لتكسير المواد الكيميائية العضوية الملوثة للماء مما يؤثر على تركيز الأوكسجين في الماء ويهدد المياه البحرية. كما ان الملوثات الكيميائية السامة مثل العناصر الثقيلة والمبيدات الكيميائية و الاصبغ تصل إلى الكائنات الحية مثل الاسماك و النبات مما يؤثر على نموها و تكاثرها، و تؤثر كذلك على الإنسان و المستهلك النهائي لهذه الكائنات، هذا بالإضافة إلى الاضرار المباشرة على الإنسان من تعرض مياه الشرب للتلوث سواء بالكائنات الحية الدقيقة أو الكيميائية السامة [5].

3.1 الأصباغ الصناعية

الأصباغ الصناعية (Synthetic dyes) تم إكتشافها أول مرة في عام 1856م بواسطة وليام بيركن (William Perkin) عندما كان يحاول تخليق دواء الكواينين من اللنين (مادة كيميائية موجودة في الفحم) حيث نتج عن التجربة مادة متخثرة سميكة داكنة اللون، و بتخفيف المادة المتخثرة بالكحول تحصل بيركن على محلول أرجواني اللون له امكانية التصبيغ و مقاومة للغسل، ثم توالى بعد ذلك العديد من الاكتشافات في مجال الاصبغ الصناعية، و في بداية القرن العشرين حلت الصبغات الصناعية محل الصبغات الطبيعية بشكل كامل [3].

تُعرّف الأصباغ على انها مواد ملونة تستطيع ان ترتبط بطريقة ما بالمواد المراد صباغتها أو طلاؤها وتكسبها الواناً زاهية، كما تعمل على حمايتها من اشعة الضوء والأوكسجين و بعض الحوامض و القواعد، و كذلك تعمل على حمايتها اثناء عملية الغسل.

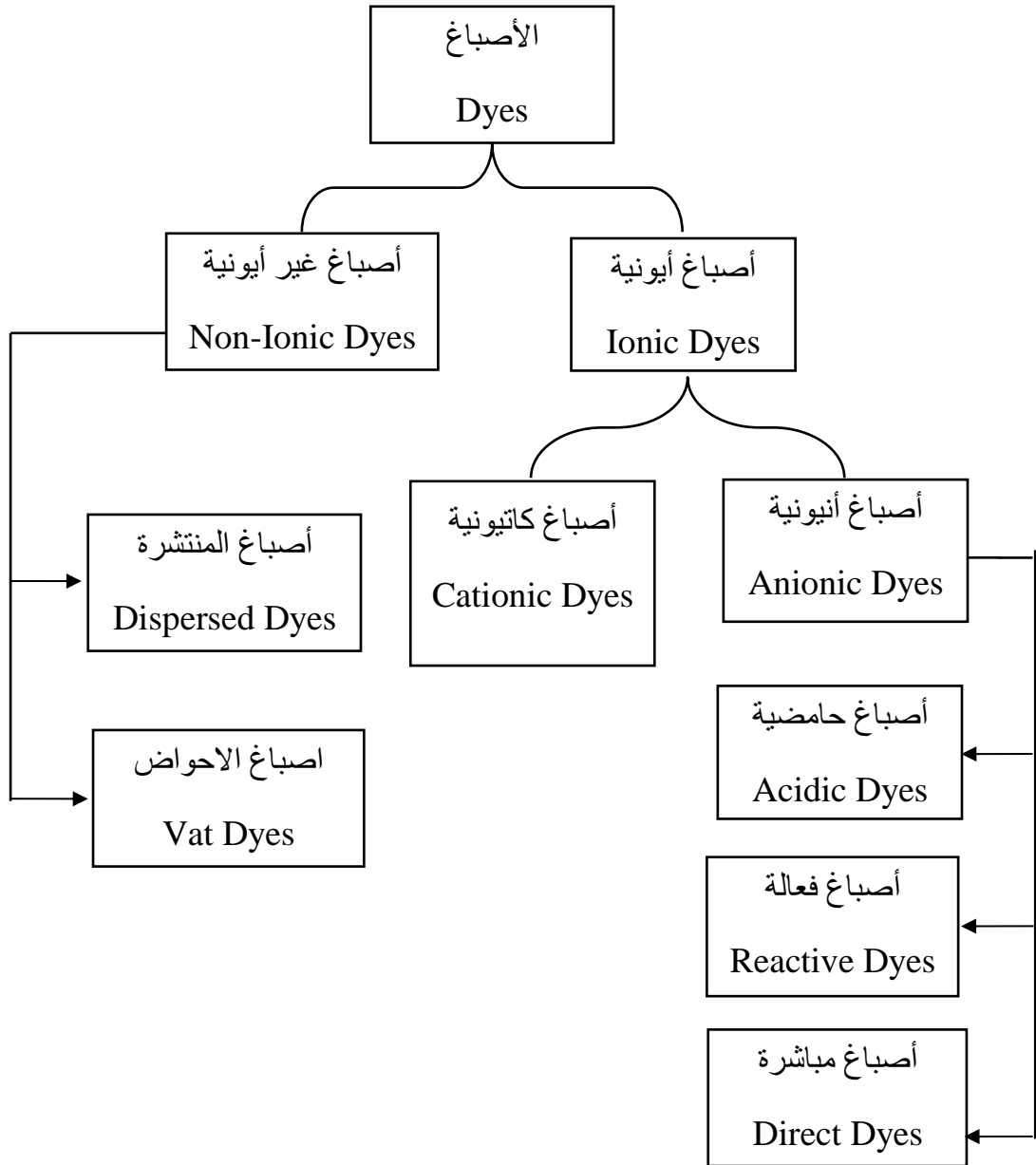
تستخدم الاصبغ عموماً لتلوين الاقمشة و المنسوجات و الجلود و الخشب. في وقتنا الحالي الأصباغ تلعب دوراً مهماً في قطاع صناعة المنسوجات و الطلاء، حيث يوجد على الأقل 100000 نوع مختلف من الاصبغ متوفرة تجارياً. و لتلبية الإحتياج المتزايد على الأصباغ، يتم إنتاج تقريبا 1.6 مليون طن من الاصبغ سنوياً، حيث ان (10-15%) من هذا الحجم يتم التخلص منه كمخلفات سائلة .

اللون هو أول ملوث يمكن ملاحظته في المياه الملوثة، و وجود كمية صغيرة من الأصباغ في الماء و لو بتركيز أقل من 1 ppm غير مرغوب و يمكن رؤيته بسهولة، لذا تعتبر الأصباغ احد أكبر ملوثات المياه. ان التعرض المستمر للأصباغ يمكن ان يسبب مشاكل للجلد (حكة في الجلد) وأضرار للجهاز التنفسي، وبعض الاصباغ يمكن ان تزيد من امكانية الاصابة بمرض السرطان للإنسان [6, 7]. لذلك فان عملية ازالة الاصباغ من المياه الملوثة قبل عملية طرحها في غاية الاهمية وذلك لضمان طرح مياه صحية للمياه الجوفية وغيرها.

من أهم الطرق المستخدمة لمعالجة المياه من الملوثة تتضمن: الترسيب، الترشيح، التعقيم بواسطة الأوزون، التحفيز الضوئي، التبادل الأيوني و الامتزاز. يتميز الامتزاز عن باقي الطرق بمرونته و سهولة تصميمه، سهولة إجراءه، و كفاءته، و عدم حساسيته للملوثات السامة إضافة لذلك فإن الامتزاز لا ينتج عنه مركبات سامة [7]. من بين مختلف الملوثات الانظمة المائية تعد الاصباغ واحدة من اكبر واهم المواد المستخدمة في الصناعة الكيميائية في العالم حيث وصلت كمية الاصباغ المنتجة عام 1996 الي 4.5 مليون طن حسب منظمة الصحة العالمية (WHO) [8].

3.1.1 تصنيف الأصباغ

تُصنّف الأصباغ بناءً على تركيبها أو مجموعتها الوظيفية أو بناءً على شحنة الأيون عندما تذوب في الماء، وبما أن شحنة الأيون لها دور كبير في عملية الامتزاز سوف يتم تصنيف الأصباغ في هذا البحث بناءً على شحنة الأيون. حسب شحنة الأيون، تصنف الأصباغ إلى الأصباغ الأيونية (Ionic dyes) و الأصباغ غير الأيونية (Non-ionic dyes) كما هو موضح بالشكل 1. تشتمل الأصباغ الأيونية على الأصباغ الانيونية والأصباغ الكاتيونية، بينما تشتمل الأصباغ الغير أيونية على أصباغ الأحواض والأصباغ المنتشرة. الأصباغ الكاتيونية (Cationic dyes) تسمى أيضا بالأصباغ القاعدية وذلك لوجود أيونات موجبة في تركيبها. الأصباغ القاعدية قابلة للذوبان في الماء و يمكن رؤية ألوانها في الماء حتى إذا كان تركيزها قليل، ومن أمثلتها الميثيل الأزرق وغيرها. أما الأصباغ الأنيونية (Anionic dyes) فتحتوي على أيونات موجبة وذلك لوجود فائض من أيونات (OH^-) في المحلول المائي، الأصباغ الانيونية أيضا تذوب في الماء ومن أمثلتها الأصباغ الحامضية (مثل الميثيل الأحمر)، الأصباغ المباشرة (مثل الكونغو الأحمر) و الأصباغ الفعالة (مثل الفعالة الزرقاء 4). أصباغ الأحواض (Vat dyes) وهي أصباغ غير أيونية لا تذوب في الماء ومن أمثلتها (الأحواض البرتقالية 28). الأصباغ المنتشرة (Disperse dyes) هي أيضا أصباغ غير أيونية و هي غير قابلة للذوبان في الماء ومن أمثلتها الصبغة المنتشرة الحمراء 1 [6, 9].

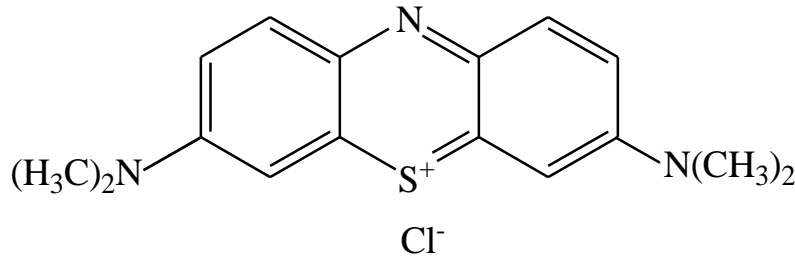


شكل 1 مخطط يوضح تصنيف الاصبغ [6].

3.1.2 صبغة الميثيلين الأزرق

الميثيلين الأزرق تدعى أيضاً تترا ميثيل ثايونين كلورايد (tetramethylthionine chloride)، و تركيبها الكيميائي موضح بالشكل 2 و هي صبغة كاتيونية (قاعدية)، و هي عبارة عن مسحوق أخضر داكن يعطي لون أزرق عندما يذوب في الماء و تستخدم صبغة الميثيلين الأزرق بشكل كبير في مصانع النسيج لصبغة القطن و الصوف و الحرير إن التعرض المستمر لهذه الصبغة قد يسبب العديد من المشاكل الصحية. عليه فإن التعرض لصبغة الميثيلين الأزرق قد يسبب حروق في العين، الغثيان، القيء،

صعوبة في التنفس، ازدياد في معدل ضربات القلب، التعرق، نخر الأنسجة، الشعور بالحرقان اذا ما تم تناولها عن طريق الفم، تشوش ذهني، إرتفاع ضغط الدم، فقر الدم و غيرها [7, 10] لذا فإن معالجة المياه الملوثة بهذه الصبغة في غاية الأهمية.



شكل 2 التركيب الكيميائي لصبغة الميثيلين الأزرق

4.1 الامتزاز

يعرف الإمتزاز بأنه تلك العملية التي يحدث فيها التصاق لجزيئات أو ذرات أو ايونات المادة الممتزة على سطح الجسم الماز، حيث تتكون طبقة جزيئية رقيقة على السطح الماز(وفي حالة الامتزاز احادي الجزيئية)، او تتكون طبقة بسمك عدة جزيئات على السطح الماز، (وتسمى العملية عندئذ بالامتزاز متعدد الجزيئات) و في ضوء تعريف عملية الامتزاز (adsorption)، فان المادة التي يحدث لها امتزاز تسمى المادة الممتزة (adsorbate) بينما يسمى السطح الذي تحدث عليه عملية الامتزاز بالسطح الماز. (adsorbent) [11].

4.1.1 انواع الامتزاز

يتم تصنيف الامتزاز بالاعتماد على نوع و طبيعة القوى التي تربط الجزيئات المادة الممتزة بالسطح الصلب وتحدد هذه القوى حسب طبيعة المادة المازة فضلا عن طبيعة السطح الماز من حيث نشاطه الالكتروني، و عليه يمكن تصنيف الامتزاز على نوعين هما:

4.1.1.1 الامتزاز الفيزيائي

عندما تكون الطبقة الممتزة مرتبطة بسطح الماز بقوى معينة تشبه تلك المسئولة عن اسالة الغازات أو قوى التماسك في السائل (بين جزيئات السائل الواحد)، فان هذه القوى تعرف "بالقوى الفيزيائية" أو "قوى فان دار فال" ويسمى الامتزاز في هذه الحالة امتزاز فيزيائي.

4.1.1.2. الامتزاز الكيميائي

و يشتمل الامتزاز الكيميائي على تكوين مركب كيميائي على سطح الصلب ،يسمى "مركب السطح" ويشتمل على تبادل او مشاركة الكترونية بين السطح الماز و الجزى او الذرة الممتزة .ففي بعض الاحيان يحدث انتقال كامل للإلكترونات (حيث تفق الذرة الكترونها الي السطح الماز وتتحول الي ايون موجب ممتز على سطح الصلب) [11-13].

جدول 1 الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي [13].

الامتزاز الكيميائي	الامتزاز الفيزيائي	الخصائص
تكون كبيرة نسبيا، حيث تصل ما بين (40-400 kJ/mol)	صغر حرارة الامتزاز، تصل الى حوالي (40 kJ/mol) وهذا يعود على قوى فان درفال الضعيفة التي تربط جزيئات الغاز الماز	حرارة الامتزاز
الامتزاز الكيميائي غير انعكاسي، بمعنى ان الطبقة الممتزة كيميائيا يصعب ازلتها بالطرق العادية وتحتاج إلى معالجة كيميائية وغالبا ما يكون الغاز الذي يترك السطح الصلب مختلفا في تركيبة الكيميائي عن الغاز الممتز	الامتزاز الفيزيائي انعكاسي، ويصل إلى الاتزان بسرعة عندما تتغير الحرارة والضغط .	الخاصية الانعكاسية
يحدث عند درجات حرارة عالية نسبيا	يعتمد على درجة حرارة منخفضة بمعدل سريع، اما درجات الحرارة المرتفعة فيقل معدل الامتزاز بشكل ملحوظ	تأثير درجة الحرارة
تكون القوى الرابطة كيميائية في طبيعتها	يمتز الجزيئات على السطح بواسطة قوى فان دار فال او بواسطة قوى التشتت	طبيعة القوى الرابطة
لا يوجد تناسب طريا بين الضغط والامتزاز الكيميائي، في بعض الاحيان	كلما زاد الضغط زاد الامتزاز يتناسب مقدار الامتزاز	تأثير الضغط

الفيزيائي مع الضغط تناسب طرديا بزيادة الضغط	تقل الكمية الممتازة مع زيادة الضغط	
تزداد كمية الغاز الممتازة على السطح الماز، كلما كان الغاز سهل الاسالة، أي تسير في محاذاة درجة الحرارة للغاز	فهو عالي الخصوصية حيث يعتمد مقدار الامتزاز فيه على طبيعة الغاز والماز	طبيعة الغاز والماز
الطبقات الممتازة فيزيائيا تتكون من عدة جزيئات في السمك.	الطبقات الممتازة كيميائيا يكون سمكها من جزئي واحد	سمك الطبقات الممتازة
لا يتطلب طاقة تنشيط	يتطلب طاقة تنشيط	طاقة التنشيط

5.1 مركبات السبيل المغناطيسية النانوية

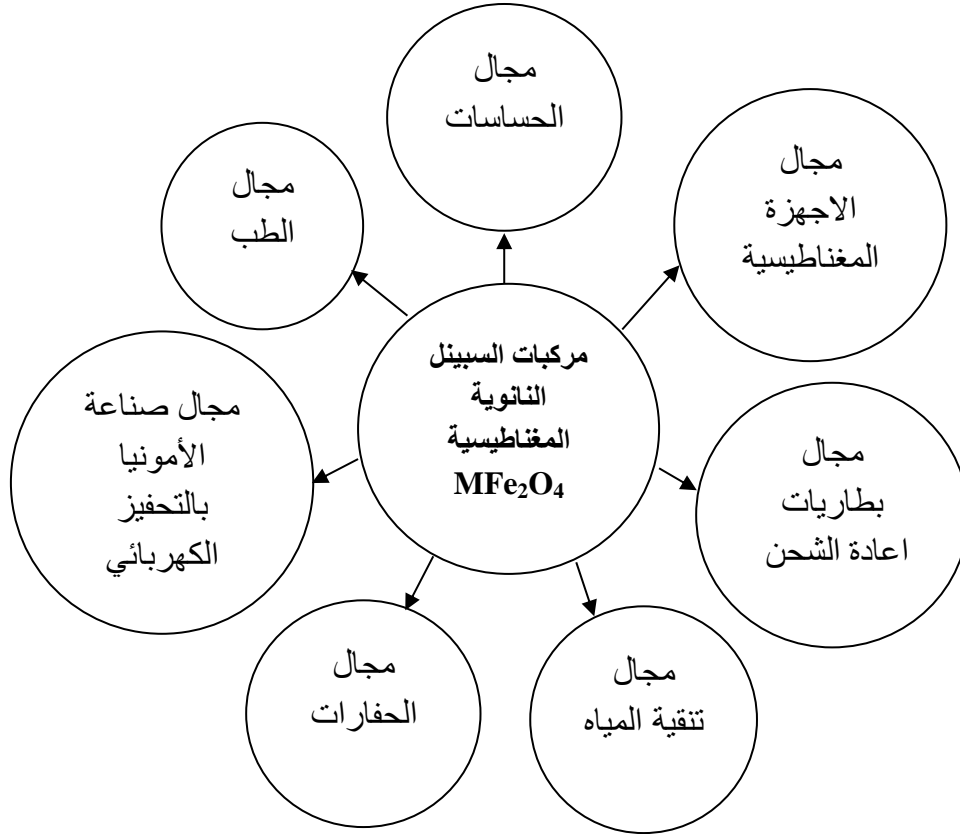
المواد النانوية (Nanomaterials) تُعرّف بأنها تلك الفئة المتميزة من المواد المتقدمة التي تتراوح مقاييس أبعادها أو أبعاد حبيباتها الداخلية ما بين 1 نانومتر إلى 100 نانومتر، وقد أدى صغر أحجام و مقاييس تلك المواد إلى ان تسلك سلوكاً مغايراً للمواد التقليدية كبيرة الحجم التي تزيد مقاييس أبعادها على 100 نانومتر، كما تمتلك المواد النانوية خصائص شديدة التمييز لا يمكن تواجدها مجمعة في المواد التقليدية (غير النانوية) [14].

أكاسيد العناصر الانتقالية المختلطة ذات الصيغة العامة AB_2O_4 تسمى بالسبينلات (Spinel)، و هذه الأكاسيد تأخذ أسمها من معدن السبيل ($MgAl_2O_4$) و بصورة عامة فإن A تمثل ايون ثنائي التكافؤ ($Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}$ و غيرها) بينما تمثل B ايون ثلاثي التكافؤ ($Fe^{3+}, Co^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Al^{3+}$ و غيرها) [15] مركبات السبيل فيرايت (Spinel ferrite, SF) النانوية المغناطيسية تعتبر من أكاسيد السبيل التي تحتوي على أيونات الحديد الثلاثي و هذه الاكاسيد لها الصيغة العامة $M^{2+}Fe^{3+}O_4$ (حيث M^{2+} تمثل $Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}$ و غيرها) و تمتلك هذه الأكاسيد خواص كيميائية و فيزيائية مميزة منها [16]:

- الخصائص المغناطيسية الممتازة
- مساحة السطح النوعية الكبيرة
- يمتلك سطحها عدد كبير من المواقع الفعالة .
- الثبات الكيميائي العالي
- سهولة تحضيرها و تحويلها إلى الشكل المطلوب.

■ إمكانية تحويل سطحها أو إضافة مجموعة وظيفية له.

نتيجة لهذه المواصفات المتعددة لأكاسيد السبينل فإنها تجد العديد من التطبيقات في عدة مجالات منها: حساسات الغازات، الأجهزة المغناطيسية، أجهزة تنقية المياه، الطب، الحفازات، بطاريات إعادة الشحن و صناعة الامونيا عن طريق التحفيز الكهربائي [17]، كما موضح بالشكل 3.



شكل 3 رسم توضيحي يبين بعض تطبيقات أكاسيد السبينل فيرايت

في مجال معالجة المياه باستخدام تقنية الامتزاز فإن أكاسيد السبينل فيرايت النانوية المغناطيسية على قائمة المواد التي يمكن استخدامها كمادة مازة لأنه يمكن فصلها بسهولة وبسرعة من المحلول بعد الامتزاز باستخدام مجال مغناطيسي خارجي، وبعد فصلها يمكن ازالة الملوثات من الجسيمات النانوية المغناطيسية باستخدام الانتزاز و اعادة استخدامها عدة مرات مما يساعد في تقليل تكاليف تنقية المياه [16].

6.1 الدراسات السابقة

أكاسيد السبيل النانوية المغناطيسية ($Mn, Zn, Ni, Co = M, MFe_2O_4$ و غيرها) تم استخدامها لإزالة العديد من الأصباغ من محاليلها المائية. الجدول 2 يحتوي على أمثلة لبعض الأصباغ التي تم إزالتها و كذلك بعض أكاسيد السبيل (المواد المازة) التي استخدمت في بعض الدراسات السابقة. كما هو موضح بالجدول أن أقصى كمية ممتزة ($q_{max}, mg/g$) باستخدام نفس المادة المازة تختلف باختلاف المادة الممتزة (الصبغة)، كما نلاحظ أيضاً أن كمية المادة الممتزة من نفس الصبغة تختلف باختلاف مادة المازة. و يرجع السبب في هذا الاختلاف إلى عوامل عدة منها خواص مادة المازة و المادة الممتزة و ظروف التجربة (مساحة سطح مادة الإمتزاز، وزن مادة الإمتزاز، الرقم الهيدروجين و درجة الحرارة للمحلول و التركيز الابتدائي للمادة الممتزة، زمن التلامس و غيرها [18, 19]). المرجع التالي [16] يتضمن بعض الدراسات السابقة التي تم فيها استخدام أكاسيد السبيل النانوية المغناطيسية لإزالة أنواع مختلفة من الأصباغ.

جدول 2 كفاءة أكاسيد السبيل المغناطيسية النانوية في إزالة الأصباغ.

المرجع (Reference)	q_{max} (mg/g)	الصبغة (Dye)	مادة الادمصاص (Adsorbent)
[20]	138.5	الميثيلين الأزرق (MB)	$NiFe_2O_4$
[21]	40.97	الميثيلين الأزرق (MB)	$Mn_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$
[22]	37.27	الميثيلين الأزرق (MB)	$ZnO/ZnFe_2O_4$
[23]	20.7	الميثيلين الأزرق (MB)	$MnFe_2O_4$
[24]	14.28	الميثيلين الأزرق (MB)	$CoFe_2O_4/MWCNTs$
[25]	5.17	رودامين B (RhB)	$CoFe_2O_4$
[7]	131.75	الكونغو الأحمر (CR)	$Co_{0.3}Ni_{0.7}Fe_2O_4$
[26]	212.8	تيتانت الأصفر (TY)	$CoFe_2O_4$
[4]	47	ايروكروم بلاك T (EBT)	$NiFe_2O_4$
[20]	19.06	الميثيل البنفسجي (MV)	$NiFe_2O_4$
[27]	111.1	الحمض الأحمر 88 (AR88)	$ZnFe_2O_4$
[6]	16.58	الكونغو الأحمر (CR)	$ZnFe_2O_4$

EBT = Eriochrome Black-T, MB = Methylene Blue, CR = Congo Red, TY = Titant Yellow, AR88 = Acid Red 88, MV = Methyl Violet, RhB = Rhodamine B, MWCNTs = Multi-Walled Carbon Nanotubes (انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران).

7.1 أهداف البحث

استناداً على الخصائص سالفة الذكر لأكاسيد السببيل فرايت النانوية المغناطيسية و التي جعلتها كمواد مازة واعدة في مجال تنقية المياه من الملوثات المختلفة، فإن هذا البحث يهدف إلى:

- تحضير أكسيد السببيل النانوي المغناطيسي من نوع فيرايت الكوبلت المطعم بالخارصين ذو الصيغة $(CFZ) CoFe_{1.9}Zn_{0.1}O_4$.
- دراسة إمكانية استخدام (CFZ) المحضر كمادة مازة لغرض إزالة صبغة الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية.
- التعرف على الظروف المثالية لعملية امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق (درجة الحموضة، التركيز الابتدائي للصبغة، زمن التلامس، وزن المادة المازة، درجة الحرارة).
- دراسة حركية، و أيزوثيرامات، و ثيرموديناميكا عملية امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح أكسيد السببيل النانوي المغناطيسي.

ان هذا البحث يشتمل على أربعة فصول مقسمة كالتالي: الفصل الاول تضمن المقدمة و التي تتناول تعريف التلوث البيئي و بالأخص تلوث المياه، كما تضمنت المقدمة نبذة عن الاصبغ و أنواعها و أيضاً نبذة مختصرة عن الامتزاز و عن مركبات السببيل النانوية المغناطيسية و مميزاتا و تطبيقات المختلفة و في نهاية الفصل الأول تم التطرق إلى بعض الدراسات السابقة التي تم فيها استخدام مركبات السببيل النانوية لإزالة الأصباغ من المحاليل المائية. الفصل الثاني و يشتمل على الجزء العملي و تضمن طريقة تحضير أكسيد السببيل فيرايت النانوي المغناطيسي بطريقة السول - جل، و كذلك اشتمل على تجارب امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح أكسيد السببيل. الفصل الثالث و تضمن النتائج المتحصل عليها و تم عرض النتائج على هيئة أشكال و جداول، كما تم مناقشة النتائج و تفسيرها و مقارنتها مع النتائج المتحصل عليها من دراسات سابقة. أخيراً الفصل الرابع و الذي اشتمل على الخلاصة و التوصيات حيث تضمن عرض موجز للنتائج المتحصل عليها في هذا البحث، و كذلك تم اقتراح بعض التوصيات و الدراسات المستقبلية.

2. الجزء العملي

2.1 المواد الكيميائية و الأجهزة المستخدمة

2.1.1 المواد الكيميائية المستخدمة

جميع المواد الكيميائية المستخدمة في هذا البحث و المبينة في الجدول 3 تم إستخدامها بدون أي تنقية.

جدول 3 المواد الكيميائية المستخدمة

الرقم	المادة الكيميائية	الصيغة الكيميائية	الوزن الجزيئي (g/mol)	الشركة المصنعة
1	نترات الحديد	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404	BRECK AND SCIENTIFIC SUPPLIES
2	نترات الكوبلت	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	291.04	Analyticals
3	نترات الخارصين	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297.48	T. Baker lab chemicals
4	حمض الستريك	$C_6H_8O_7$	210.14	CITA-01A-500
5	(إديتا، EDTA)	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	292.25	SERVA
6	صبغة الميثيلين الأزرق	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$ (x = 2-3)	319.85	SCP
7	حمض الهيدروكلوريك	HCl	36.5	BDH chemicals Ltd poole England
8	هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	40	FLUKA
9	أمونيا	NH ₃		SCHAPLAU

إديتا = إيثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الخليك.

2.1.2 الأجهزة المستخدمة

لقد تم استخدام أجهزة مختلفة كما هو مبين في الجدول 4.

جدول 4 الأجهزة المستخدمة

الرقم	اسم الجهاز	نوعه
1	جهاز الأشعة تحت الحمراء (FTIR)	Bruker Tensor 27 spectrophotometer
2	الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) أحادي الشعاع	Jenway
3	جهاز قياس الأس الهيدروجيني	Jenway
4	مسخن كهربائي مغناطيسي هزاز	MARIENFELD(16.5)

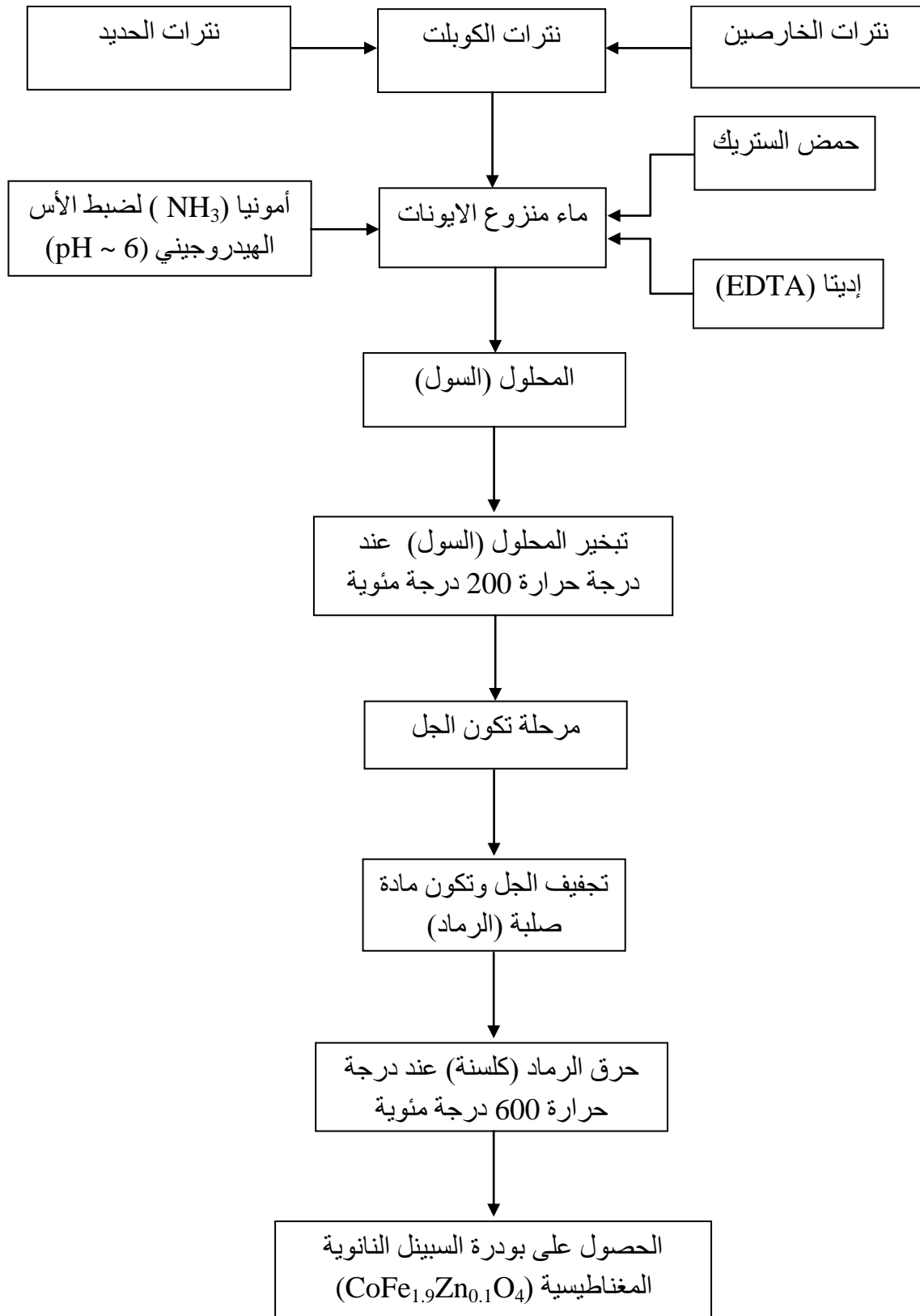
METTER TOLEDO(AL204)	ميزان حساس	5
GFL(2004)	جهاز تقطير	6
IKA-WERKE	جهاز رجاج	7
Stuart	فرن حرق	8

XRD = X-ray Diffraction, FTIR = Fourier Transform Infrared, UV-Vis = Ultra Violet-Visible

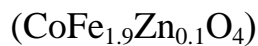
بالإضافة إلى الكيمياء و الأجهزة المستخدمة تم استخدام زجاجيات مختلفة (كؤوس، دوارق مخروطية، دوارق قياسية، أقماع، ورق ترشيح من نوع (Whatman (114V) و بوائق خزفية لحرق عينات رماد السبيل المحضر بطريقة السول – جل.

2.2 تحضير بودرة السبيل (المادة المازة)

في هذه الدراسة تم تحضير 5 g من بودرة (مسحوق) السبيل فيرايت النانوي المغناطيسي ذو الصيغة $\text{CoFe}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$ (CFZ) بواسطة طريقة السول – جل (gel – sol) [17]. لقد تم استخدام المواد التالية: نترات الحديد $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، نترات الكوبلت $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ و نترات الخارصين $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ كموايد بادئة. تم وزن الكميات المطلوبة من نترات الحديد (16.5034g) ، نترات الكوبلت (6.25736g) ، ونترات الخارصين (0.625736g) ثم إذابتها في كمية قليلة من الماء منزوع الأيونات (Deionized water). في هذه التجربة فقد تم استخدام كل من اديتا (18.59028g) و حمض الستريك (20.047356) كعوامل تعقيد (complexing agents) و تم إضافتهما إلى المحلول المحتوي على أيونات المعادن (الكاتيونات) بالنسب المولية التالية: 1 : 1 : 1.5 (حمض الستريك : اديتا : الكاتيونات). ثم تمت إضافة محلول الامونيا $(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ لضبط الرقم الهيدروجيني (pH) إلى حوالي 6. بعد ذلك تم تبخير المحلول (السول) باستخدام مسخن كهربائي مع تحريك المحلول بشكل مستمر بواسطة مقلب مغناطيسي لتوزيع الحرارة و بالاستمرار في التسخين والتحرك تحول المحلول (المخلوط) إلى جل كثيف أسود اللون، و بعدها تمت إزالة المقلب المغناطيسي و ترك الجل على المسخن الكهربائي عند درجة حرارة $(200\text{ }^\circ\text{C})$ ليجف تماماً ويتحول إلى مكون صلب (رماد، Ash). تم طحن المكون الصلب المتحصل عليه و وضع في بوتقة من الخزف و حرق في الهواء في فرن الحرق عند درجة حرارة $(600\text{ }^\circ\text{C})$ لمدة 3 ساعات و ذلك للتخلص من المركبات العضوية المتبقية و الحصول على طور نقي من بودرة السبيل (CFZ) التي سيتم استخدامها لاحقاً كمادة مازة لإزالة صبغة الميثيلين الأزرق من محاليتها المائية. الشكل 4 يوضح طريقة تحضير بودرة السبيل النانوي المغناطيسي.



شكل 4 مخطط توضيحي يبين مراحل تجربة السول - جل لتحضير بودرة السبيسل فيرايت ذات الصيغة



2.3 دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء لبودرة السبينيل

في هذا البحث تم استخدام جهاز الأشعة تحت الحمراء (FTIR) التعرف المجموعات الوظيفية على سطح بودرة السبينيل. تم تحضير أقراص العينات لغرض تحليل الأشعة تحت الحمراء و ذلك بخلط كمية من بودرة السبينيل مع كمية مناسبة من بروميد البوتاسيوم (KBr). بعد ذلك تم القياس عند عدد موجي (Wavenumber) في المدى (400-4000 cm⁻¹).

2.4 تحضير المحاليل القياسية و بناء منحنى المعايرة

حضرت جميع محاليل صبغة الميثيلين الأزرق القياسية بإذابة الكمية المطلوبة من الصبغة في حجم معلوم من الماء منزوع الايونات و من هذه المحاليل تم تحضير المحاليل المخففة المناسبة باستخدام قانون التخفيف التالي:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (1)$$

حيث ان:

$$\begin{aligned} C_1 &= \text{تركيز المحلول قبل التخفيف} \\ V_1 &= \text{حجم المحلول قبل التخفيف} \\ C_2 &= \text{تركيز المحلول بعد التخفيف} \\ V_2 &= \text{حجم المحلول بعد التخفيف} \end{aligned}$$

و لبناء منحنى المعايرة تم تحضير محلول قياسي من صبغة الميثيلين الأزرق تركيزه 100 mg/L و ذلك بإذابة الكمية المطلوبة في 100 mL من الماء منزوع الايونات. و من ذلك المحلول تم تحضير عدة محاليل قياسية من صبغة الميثيلين الأزرق بتراكيز مختلفة بالتخفيف. ثم تم قياس امتصاصية محاليل الصبغة (0-5 mg/L) بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) أحادي الشعاع عند الطول الموجي الاعظم ($\lambda_{\max} = 662 \text{ nm}$) [10].

2.5 تجارب الامتزاز

تم استخدام طريقة الدفعات (الباتش، Batch) لدراسة إزالة صبغة الميثيلين الأزرق بواسطة بودرة السبينيل (CFZ). تم وضع 20 mL من الصبغة في دوارق مخروطية سعتها 25 mL و تم إغلاقها بإحكام بواسطة شريط من البارافين حتى لا يتغير حجم المحلول عند الرج ثم وضعت على جهاز الرج و رجت بسرعة 320 دورة في الدقيقة (320 rpm). بعد ذلك تم ترشيح العينات باستخدام ورق ترشيح و بعدها تم قياس الامتصاصية لمحلول الصبغة المتبقي بواسطة جهاز مطياف الاشعة فوق البنفسجية و

المرئية أحادي الشعاع (UV-Vis) عند الطول الموجي الاعظم ($\lambda_{\max} = 662 \text{ nm}$) و منه تم حساب تركيز صبغة الميثيلين الأزرق المتبقي في الطور المائي باستخدام منحني المعايرة المعد مسبقاً. تم حساب النسبة المئوية للإزالة، كمية المادة الممتزة عند زمن t (mg/g) و كمية المادة الممتزة عند الاتزان (mg/g) باستخدام المعادلة رقم (2)، (3) و (4) على التوالي:

$$R \% = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad (3)$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (4)$$

حيث ان:

R % = النسبة المئوية للإزالة

C_o = التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L)

C_t = التركيز عند زمن t للمادة الممتزة (mg/L)

C_e = التركيز عند الاتزان للمادة الممتزة (mg/L)

q_t = كمية المادة الممتزة عند زمن t (mg/g)

q_e = كمية المادة الممتزة عند الاتزان (mg/g)

m = وزن المادة المازة (g)

V = الحجم الكلي للمادة الممتزة (L)

2.5.1 تأثير الرقم الهيدروجيني (pH)

تأثير الأس الهيدروجيني على امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على بودرة السببيل (CFZ) تم دراسته عند قيم مختلفة من الـ pH (3، 5، 7، 9، 11). الرقم الهيدروجيني لمحلول الصبغة تم ضبطه باستخدام 0.1N من حمض (HCl) و 0.1N من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH). بعد ضبط قيمة الـ pH، تم قياس الامتصاصية الابتدائية لكل محلول. بعد ذلك تم وضع 0.01 g من بودرة السببيل في عدة دوارق مخروطية ثم أضيف لها 20 mL من محلول الصبغة بتركيز 100 mg/L التي تم ضبط قيم الـ pH لها مسبقاً. بعد ذلك تم وضع الدوارق المخروطية على الرجاج و تركت لترج لمدة ساعة عند درجة حرارة الغرفة (25 درجة مئوية).

2.5.2 تأثير زمن التلامس

لدراسة تأثير زمن التلامس على عملية الامتزاز، تم وزن 0.01 g من بودرة السبينيل و وضعت في عدة دوارق مخروطية و أضيف لها 20 mL من الصبغة التي تركيزها 100 mg/L و قيمة الـ pH لها تساوي 7. بعد ذلك و وضعت الدوارق على الرجاج عند درجة حرارة الغرفة، ثم أخذت العينات على فترات زمنية مختلفة (0، 5، 10، 15، 20، 30، 45، 60، 90 و 120 دقيقة) و تحليلها لمعرفة التغير في التركيز مع مرور الزمن.

2.5.3 وزن المادة المازة

لتحديد أفضل وزن من المادة المازة (بودرة السبينيل)، تم أخذ أوزان مختلفة بالجرام (0.01، 0.03، 0.05، 0.07، 0.09) من المادة المازة (CFZ) و وضعت في دوارق مخروطية و أضيف لها 20 mL من الصبغة بتركيز 10 mg/L و قيمة pH تساوي 7. بعد ذلك تركت الدورق لترج لمدة 90 min ثم رُشحت و بعدها تم قياس الامتصاصية للمحلول المتبقي من الصبغة.

2.5.4 تأثير التركيز الابتدائي للصبغة

تأثير التركيز الابتدائي للصبغة تم دراسته بأخذ تراكيز مختلفة من الصبغة (10-100 mg/L) و ضبطت قيمة الـ pH عند 7. بعد ذلك تم وضع 20 mL من محلول الصبغة في دوارق مخروطية ثم أضيف لها 0.01 g من بودرة السبينيل و وضعت على الرجاج و تركت لمدة 90 min بعدها تم ترشيحها و قياس الامتصاصية لمحلول الصبغة المتبقي.

2.5.5 تأثير درجة الحرارة

تمت دراسة تأثير درجة حرارة محلول الصبغة وذلك عند درجات حرارة مختلفة تراوحت من 25 إلى 45 درجة مئوية. في البداية تم وزن 0.01 g من بودرة السبينيل (CFZ) و وضعت في عدة دوارق مخروطية ثم أضيف لها 20 mL من صبغة الميثيلين الأزرق تركيزها 10 mg/L قيمة الـ pH لها تساوي 7. بعد ذلك تم وضع الدوارق المخروطية على مسخن كهربائي ممغنط و تم تحريك المحلول بواسطة مقلب مغناطيسي لتوزيع درجة الحرارة و ترك لمدة 90 min بعدها تم ترشيح المحاليل و قياس الامتصاصية للمتبقي من محلول الصبغة.

تجدر الإشارة هنا إلى ان جميع تجارب الامتزاز تم إجراؤها في الظلام. كما أن جميع تجارب الإمتزاز تم تكرارها ثلاث مرات، ثم أخذ المتوسط الحسابي و بعد ذلك تم حساب الخطأ القياسي (Standard error) باستخدام المعادلة التالية:

$$SE = \frac{SD}{\sqrt{N}} \quad (5)$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (6)$$

حيث أن:

SE تمثل الخطأ القياسي، SD تمثل الانحراف المعياري (تم حسابها باستخدام المعادلة 6)، N هي عدد النتائج، \sum هي إشارة الجمع، X_i هي النتيجة الفردية، \bar{X} هي الوسط الحسابي. و من الجدير بالذكر انه تم استخدام قيمة الخطأ القياسي (SE) للتعبير عن حدود الثقة للخطأ (Error bar). في القياسات و قد تم تمثيل حدود الثقة للخطأ في أشكال النتائج المتحصل عليها من عملية امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح الاكسيد (CFZ).

3. النتائج و المناقشة

4 الخلاصة و التوصيات

تناول هذا البحث إزالة صبغة الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية باستخدام مسحوق حبيبات أكسيد السبيل النانوية المغناطيسية من نوع فيرايت الكوبلت المُطعم بالخارصين ($\text{CoFe}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$) و المحضر بطريقة السول – جل. و قد تم دراسة العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز و التي تشمل (درجة الحموضة (pH)، زمن التلامس، التركيز الابتدائي للصبغة، وزن مادة الامتزاز و درجة حرارة المحلول). كما تم دراسة حركية و أيزوثيرمات و ثيرموديناميكا الامتزاز، و قد تم الحصول على النتائج التالية:

- أفضل إزالة لصبغة الميثيلين الأزرق (76.78 %) تم الحصول عليها عند pH تساوي 7، و زمن تلامس 90 دقيقة، و وزن المادة المازة يساوي 0.01 g\20 mL، و تركيز ابتدائي لمحلول الصبغة 10 mg\L، و درجة حرارة الغرفة (25 درجة مئوية).
- بينت النتائج ان حركية الامتزاز تتبع نموذج الرتبة الثانية الكاذبة، و ان أيزوثيرم لانجماير أكثر ملائمة لوصف امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح أكسيد السبيل النانوي المغناطيسي، و ان أقصى كمية من المادة الممتزة (q_{\max}) بلغت تقريباً 27.79 mg/g.
- من حساب قيمة الدوال الثيرموديناميكية، اظهرت النتائج ان عملية الامتزاز تلقائية من القيم السالبة لـ ΔG° ، و طاردة للحرارة بطبيعتها من القيمة السالبة لـ ΔH° ، كما تشير القيمة القليلة لـ ΔH° (-24.17 kJ/mol) إلى إمتزاز صبغة الميثيلين على سطح أكسيد السبيل من نوع الإمتزاز الفيزيائي. و تدل القيمة السالبة لـ ΔS° على أن عملية الإمتزاز أكثر انتظاماً و ان جزيئات الصبغة الممتزة تفضل الإمتزاز على سطح المادة المازة من البقاء في المحلول.

بناءً على النتائج المتحصل عليها في هذا البحث نقترح التوصيات و الدراسة المستقبلية التالية:

- تنقية المياه الملوثة بالمواد الكيميائية الضارة كالأصبغ و العناصر الثقيلة و لو جزئياً قبل طرحها في المسطحات المائية، مما قد يساعد في التقليل من التلوث البيئي.
- دراسة إمكانية استخدام أكسيد السبيل النانوي موضوع الدراسة في إزالة أنواع أخرى من الأصباغ الموجبة (مثل ملكايت الأخضر) أو الأصباغ السالبة (مثل الكونغو الأحمر) و غيرها.
- إجراء تجارب الإنتزاز (Desorption) لدراسة إمكانية إعادة إستعمال أكسيد السبيل ($\text{CoFe}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$) أكثر من مرة مما يساعد على التقليل من التكلفة الاجمالية لعملية الإمتزاز.
- تحويل سطح أكسيد السبيل ($\text{CoFe}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$) بإضافة مجموعات وظيفية لغرض الرفع من النسبة المئوية للإزالة و كمية المادة الممتزة (سعة الإمتزاز).

- تحضير مواد نانوية أخرى رخيصة الثمن لغرض استعمالها كمواد مازة لإزالة الأصباغ من المحاليل المائية.
- بالرغم من المساحة السطحية العالية للمواد النانوية إلا ان هذه المواد تميل إلى التكتل أثناء عملية الإمتزاز مما يؤدي إلى التقليل من مساحتها السطحية المتاحة للإمتزاز. لذا يفضل إضافة مواد أثناء تحضير المواد النانوية تمنع الحبيبات النانوية من التكتل مما قد يساعد في زيادة من كفاءتها.

المراجع

- [1] س.ا. نجيب, التلوث البيئي (اسباب ,اخطار ,حلول), دار اسامة للنشر والتوزيع, الاردن-عمان, 2009.
- [2] ج.ع. السيد, الملوثات الكيميائية للبيئة, دار الفجر للنشر والتوزيع, القاهرة, 2002.
- [3] أ. السروري, مقدمة في كيمياء التلوث البيئي دار حامد للنشر والتوزيع, الأردن, 2013.
- [4] ا.ع. الحاجي, الكيمياء الصناعية 2005-2006.
- [5] ح.ج.ج. الحميري, ش.ع.ا.ن. الجذعان, ن.م. العامري, الكيمياء الصناعية, الهيئة القومية للبحث العلمي, 2003.
- [6] K.B. Tan, M. Vakili, B.A. Horri, P.E. Poh, A.Z. Abdullah, B. Salamatinia, Separation and Purification Technology 15.242-229 (2015)
- [7] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Journal of Hazardous Materials, 177 (2010) 70-80.
- [8] م.ح. ناجي, مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة, 3 (2009).
- [9] S.A. Dawood, Development and Characterization of Biomass Based Novel Adsorbent in the Removal of Congo Red Dye by Adsorption, in: Department of Chemical Engineering, Curtin University, School of Chemical, 2013.
- [10] H. Singh, G. Chauhan, A.K. Jain, S.K. Sharma, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5 (2017) 122-135.
- [11] H. Li, Z. Sun, Y. Tian, G. Cui, S. Yan, RSC Advances, 5 (2015) 79765-79773.
- [12] خ.ص. علي, استعمال غبار أفران الاسمنت و بعض الاطيان في إزالة صبغة المثلين الزرقاء من محاليلها المائية, جامعة القادسية, 2016.
- [13] م.م. بامطرف, الديناميكا في الكيمياء, ايتراك للطباعة و النشر و التوزيع 2009.
- [14] م.ش. الاسكندراني, تكنولوجيا النانو, المجلس الوطني للثقافة و الفنون, الكويت, 2010.
- [15] L.E. Smart, E.A. Moore, Solid state chemistry: an introduction, Third Edition ed., CRC, 2005.
- [16] D.H.K. Reddy, Y.-S. Yun, Coordination Chemistry Reviews, 315 (2016) 90-111.
- [17] I.A. Amar, C.T. Petit, G. Mann, R. Lan, P.J. Skabara, S. Tao, International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 4322-4330.
- [18] S. Dawood, T.K. Sen, Journal of Chemical and Process Engineering, 1 (2.7-1 (013
- [19] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Advances in Colloid and Interface Science, 209 (2014) 172-184.
- [20] X. Hou, J. Feng, X. Liu, Y. Ren, Z. Fan, T. Wei, J. Meng, M. Zhang, Journal of colloid and interface science, 362 (2011) 477-485.
- [21] X. Hou, J. Feng, X. Liu, Y. Ren, Z. Fan, M. Zhang, Journal of colloid and interface science, 353 (2011) 524-529.
- [22] J. Feng, Y. Wang, L. Zou, B. Li, X. He, Y. Ren, Y. Lv, Z. Fan, Journal of colloid and interface science, 438 (2015) 318-322.
- [23] X. Hou, J. Feng, Y. Ren, Z. Fan, M. Zhang, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 363 (2010) 1-7.
- [24] A. Farghali, M. Bahgat, W. El Roubi, M. Khedr, Journal of solution chemistry, 41 (2012) 2209-2225.

- [25]O.A. Oyetade, V.O. Nyamori, B.S. Martincigh, S.B. Jonnalagadda, RSC Advances, 5 (2015) 22724-22739.
- [26]M. Ghaemi, G. Absalan, L. Sheikhan, Journal of the Iranian Chemical Society, 11 (2014) 1759-1766.
- [27]W. Konicki, D. Sibera, E. Mijowska, Z. Lendzion-Bieluń, U. Narkiewicz, Journal of colloid and interface science, 398 (2013) 152-160.
- [28]M.F. Zayed, W.H. Eisa, B. Anis, Desalination and Water Treatment, 57 (2016) 18861-18867.
- [29]Z.A. Al-Anber, M.A. Al-Anber, M. Matouq, O. Al-Ayed, N.M. Omari, Desalination, 276 (2011) 1.174-69
- [30]T.K. Mahto, A.R. Chowdhuri, S.K. Sahu, Journal of Applied Polymer Science, 131 (2014).
- [31]K. Erol, K. Köse, D.A. Köse, Ü. Sızır, İ. Tosun Satır, L. Uzun, Desalination and Water Treatment, 57 (2016) 9307-9317.
- [32]F. Moeinpour, A. Alimoradi, M. Kazemi, Journal of Environmental Health Science and Engineering, 12 (2014) 112.
- [33]S. Chawla, H. Uppal, M. Yadav, N. Bahadur, N. Singh, Ecotoxicology and Environmental Safety, 135 (2017) 68-74.
- [34]S. Dawood, T.K. Sen, C. Phan, Water, Air, & Soil Pollution, 225 (2014) 1818.
- [35]J. Shu, Z. Wang, Y. Huang, N. Huang, C. Ren, W. Zhang, Journal of Alloys and Compounds, 633 (2015) 338-346.
- [36]M. Abbas, M. Trari, Process Safety and Environmental Protection, 98 (2015) 424-436.
- [37]A. Aguedach, S. J. Brosillon, E. Morvan, K, Appl. Catal B: Environ, 57 (2005) 55-62.
- [38]M.R. Patil, V. Shrivastava, Desalination and Water Treatment, 57 (2016) 5879-5887.