



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 السبينل
النانوية المغناطيسية من نوع فيرايت الكوبلت المطعم بالموليبدينوم و المحضر بطريقة
السول – جل

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

إعداد الطالبتان:

ميمونة أبوبكر أحمد أبوبكر جبجي

مريم محمد أبوبكر علي الخيالي

تحت اشراف

الدكتور إبراهيم علي عمار

للعام الجامعي

2017-2016

يَسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

﴿ظَهَرَ الْفَسَادُ فِي الْبَرِّ وَالْبَحْرِ يَمَّا كَسَبَتْ اَيْدِي النَّاسِ﴾

﴿لِيُذِيقَهُمْ بَعْضَ الَّذِي عَمِلُوا لَعَلَّهُمْ يَرْجِعُونَ﴾

صدق الله العظيم

[سورة الروم 41]

الإهداء

بفضل الله سبحانه وتعالى وبحمده وبتوفيق من عنده و الكثير من الجهد الذي بدلناه وصلنا إلى نهاية مشوارنا الجامعي فنحن في هذه اللحظة نهدي ثمرة نجاح عملنا هذا إلي منارة العلم والعالمين وإلى السيد الخلق وإمام المرسلين ولأمي الذي علم المتعلمين

(سيد الخلق محمد عليه أفضل الصلاة والسلام)

إلى شمعة دربي ولبسم جروحي وسر سعادتي من دفعاني الى الدراسة وحتنى على طلب العلم وسانداني بكل ما يملكان من حب وحنان (احبكم)

والدي العزيزين

للتجارات أناس يقدرون معناه، وللإبداع أناس يحصدونه، لذا نقدر جهودك المضيئة، فأنت أهل الشكر والتقدير فوجب علينا تقديرك فلك منا كل الثناء والتقدير.

الدكتور إبراهيم علي عمار

الى سندي في هذه الحياة ومن تقاسم معي رحلة الشقاء والعناء وإلى بهجة فؤادي وبسمة أيامي وانسى في حياتي

إخوتي (أبوبكر-عبد العزيز-غيث-إدريس) وأخواتي

الى اللذين شاركونا بوجدانهم في رحلتنا الطويلة وكل من أبدي رأي ونطق بكلمة طيبة وأراد بها الخير لنا ونخص بالذكر

* (نجاه علي عمر ونجاه عيسي) و أقاربي وأصدقائي وزملائي*

كلمة شكر وتقدير

نتقدم بالشكر إلى الله سبحانه وتعالى على ما من به علينا من فضل وتوفيق من عنده ثم إلى رسولنا الكريم سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم على كل ما علمه لنا من أخلاق، كما نتقدم بالشكر لكل من ساعدنا في إنجاز هذا البحث ولو بكلمة شكر.

والدى العزيزين

إلى من أمرني ربي بطاعتها والإحسان اليهما اللذان كانا السبب في نجاحي و سعادتي في الدنيا و إن شاء الله في الآخرة إلى جنتي (شكراً)

كما نتقدم بالشكر والعرفان إلى (الدكتور الفاضل إبراهيم علي عمار) على كل ما بذله من مجهودات و ما قدمه لنا من توجيهات و آراء لكي يخرج هذا البحث في أحسن صورة، وندعو الله سبحانه وتعالى له بالتوفيق و النجاح ويزيده من فضله إلى مراتب العلم.

كما نتقدم بالشكر إلى إدارة و فني المختبر المركزي بجامعة سبها على تعاونهم و إتاحة الفرصة لنا بإستخدام 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 نتقدم بالشكر إلى جميع أعضاء هيئة التدريس و الفنيين و الموظفي بقسم الكيمياء وكل الاخوة والأصدقاء والزملاء.

جدول المحتويات

III.....	الإهداء
IV	كلمة شكر وتقدير
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
4.....	4.1 الإمتزاز
4.....	4.1.1 أنواع الإمتزاز
6.....	5.1 مركبات السبيل النانوية المغناطيسية
8.....	6.1 الدراسات السابقة
9.....	7.1 الهدف من البحث
10.....	2. الجزء العملي
10.....	2.1 المواد الكيميائية و الأجهزة المستخدمة
10.....	2.1.1 المواد الكيميائية المستخدمة
10.....	2.1.2 الأجهزة المستخدمة
12.....	المراجع

قائمة الأشكال

- شكل 1 رسم توضيحي يبين تصنيف الأصباغ [6]..... 3
- شكل 2 التركيب الكيميائي لصبغة الميثيلين الأزرق..... 4
- شكل 3 رسم توضيحي يبين بعض تطبيقات أكاسيد السببيل فيرايت..... 7

قائمة الجداول

- جدول 1 الفروقات بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي [11]..... 5
- جدول 2 كفاءة أكاسيد السببيل النانوية المغناطيسية في إزالة الأصباغ..... 8
- جدول 3. المواد الكيميائية المستخدمة..... 10
- جدول 4 . الأجهزة المستخدمة..... 10

الملخص

تم في هذا البحث تحضير أكسيد السبيل فيرايت النانوي المغناطيسي ذو الصيغة $\text{CoFe}_{1.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_4$ بطريقة السول - جل. ثم تم تشخيص أكسيد السبيل المحضر بواسطة مطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) و مطياف حيود الأشعة السينية (XRD)، و أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أنه تم الحصول على طور نقي من أكسيد السبيل عند حرق الرماد الذي تم تحضيره في الهواء لمدة 3 ساعات عند درجة حرارة $600\text{ }^\circ\text{C}$. بعد الحصول على طور نقي من أكسيد السبيل (CFMo) تم دراسة إمكانية استخدام هذا الأكسيد كمادة مازة لإزالة صبغة الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية. و تم دراسة العوامل المؤثرة على عملية الإمتزاز و المتضمنة (الأس الهيدروجيني، زمن التلامس، التركيز الابتدائي للصبغة، وزن مادة الإمتزاز و درجة حرارة المحلول). و أوضحت النتائج المتحصل عليها أن أفضل إزالة لصبغة الميثيلين الأزرق (95.34 %) تم الحصول عليها عند pH تساوي 7، و زمن تلامس 60 دقيقة، و وزن المادة المازة يساوي $0.2\text{ g}/20\text{ mL}$ ، و تركيز ابتدائي 100 mg/L ، و درجة حرارة الغرفة ($25\text{ }^\circ\text{C}$). إشمئل البحث أيضاً دراسة حركية الإمتزاز و ذلك بتطبيق نموذج الرتبة الأولى و نموذج الرتبة الثانية الكاذبة و بينت النتائج حركية الإمتزاز تتبع نموذج الرتبة الثانية الكاذبة. و قد أظهرت النتائج المتحصل عليها بعد تحليلها بإستخدام إيزوثيرمات لانجمير و فرنديش أن أكثر ملائمة لوصف إيزوثيرم إمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح CFMo. كما تم حساب قيمة أقصى كمية من المادة الممتزة (q_{max}) بإستخدام معادلة لانجمير حيث كانت 20.45 mg/g . و تم في البحث دراسة الدوال التيرموديناميكية و المتضمنة لطاقة جيبس الحرة (ΔG°)، الإنثالبي (ΔH°) و الإنتروبي (ΔS°)، و أظهرت النتائج أن عملية الإمتزاز تلقائية من القيم السالبة لـ ΔG° ، و طاردة للحرارة بطبيعتها من القيمة السالبة لـ ΔH° ، بينما دلت القيمة السالبة لـ ΔS° إلى أن عملية الإمتزاز أكثر إنتظاماً و أن الجزيئات الممتزة (الصبغة) تفضل الإمتزاز على سطح المادة المازة من البقاء في المحلول.

1 المقدمة

1.1. التلوث

يعتبر تلوث البيئة من المشكلات الهامة التي تواجه الإنسان في العصر الحديث، وقد بدأت هذه المشكلة بدخول الإنسان عصر الصناعة و التعدين و معرفته بمصادر الطاقة كالفحم والبتروك بما ينطلق منها من غازات و نفايات بالإضافة إلى الكثير من المركبات الكيميائية التي إستحدثها الإنسان و التي لم تكن موجودة طبيعياً في البيئة مثل الأصباغ الصناعية و المنظفات الصناعية والمبيدات بأنواعها المختلفة و المخصبات الزراعية وأنواع البلاستيك و اللدائن الصناعية. و يمكن تعريف التلوث على أنه إدخال أي مادة غير مألوفة إلى أي من الأوساط البيئية، وتؤدي هذه المادة الدخيلة عند وصولها لتركيز ما إلى حدوث تغيير في نوعية وخواص تلك الأوساط. عليه يمكن تعريف الملوثات بأنها كل مادة أو طاقة تعرض حياة الإنسان للخطر وتهدد 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 تحليل أثناء حركتها في البيئة مثل التحلل الضوئي (Photolysis) و التكسر الحيوي (Biodegradation) مما قد يؤدي إلى إنتاج مركب أكثر سمية من المركب الأصلي [1, 2].

2.1 تلوث الماء

ميز الخالق سبحانه و تعالى الماء بالعديد من الصفات الفيزيائية والكيميائية والحيوية التي جعلته حقا سائل الحياة الفريدة، وجعلته بحق أعجب وأعظم سائل فلولا ما كانت على الأرض حياة. وخلق الله سبحانه وتعالى الأرض والسماء و خلق الإنسان على هذه الأرض وخلق له الماء الذي فيه قوام حياته وحياة من حوله من الكائنات الحية. تغطي المياه حوالي 71 % من الكرة الأرضية و يقدر الحجم الاجمالي لهذه المياه اكثر من 1370 مليون كيلو متر مكعب، بالطبع ليست كل هذه الكميات الهائلة من المياه في متناول الإنسان، لأن معظمها (97.2 %) مياه مالحة موجودة في البحار والمحيطات، أما الباقي فهو مياه ليست مالحة (2.14 %) أي 29 مليون كيلو متر مكعب على شكل كتل جليدية في القطبين، وهذه يتعذر الاستفادة منها، لذا لا يتبقى في متناول أيدينا سوى 9 ملايين كيلو متر مكعب من المياه العذبة في الأنهار والبحيرات والمياه الجوفية [2]. و حسب توقعات منظمة الصحة العالمية (WHO) فإن 50 % من سكان العالم سوف يعيشون في مناطق تعاني من شح المياه بحلول عام 2025 [3].

يقال أن الماء ملوث إذا ما احتوى على مواد غريبة سائلة أو صلبة عضوية أو غير عضوية ذائبة أو غير ذائبة أو كائنات دقيقة وتغير هذه المواد من الخواص الطبيعية والكيميائية والبيولوجية للماء وبذلك يصبح

غير صالح للإستهلاك المنزلي أو في الزراعة أو في الصناعة. و يعتبر تلوث المياه من أكبر المشاكل التي تواجه العالم في الوقت الحالي. ويعزى تلوث المياه إلى وجود مركبات عضوية ملونة بصورة كبيرة أو وجود فضلات صناعية ملونة وبالتالي يعتبر التلون أحد خصائص فضلات المياه الذي يمكن تحديده بسهولة [2]. في عام 2015 تم تقريبا معالجة % 20 فقط من المياه الملوثة على مستوى العالم. و في الدول النامية تقريبا % 70 من المياه الصناعية الملوثة يتم التخلص منها بطريقة غير مناسبة [3]. لذلك فإن إيجاد طرق مختلفة لإزالة الملوثات المختلفة في غاية الأهمية لتلبية الطلب المتزايد على المياه بإزدياد الكثافة السكانية و كذلك نتيجة للتطور الصناعي و الحضاري.

3.1 الأصباغ الصناعية

أول صبغة صناعية (Synthetic dyes) تم إكتشافها بواسطة وليام بيركن (William Perkin) في عام 1856م عندما كان يحاول تخليق دواء الكواينين من اللينين (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 توالت الاكتشافات في مجال الأصباغ، و في بداية القرن العشرين فان الصبغات الصناعية حلت محل الصبغات الطبيعية بشكل كامل [4].

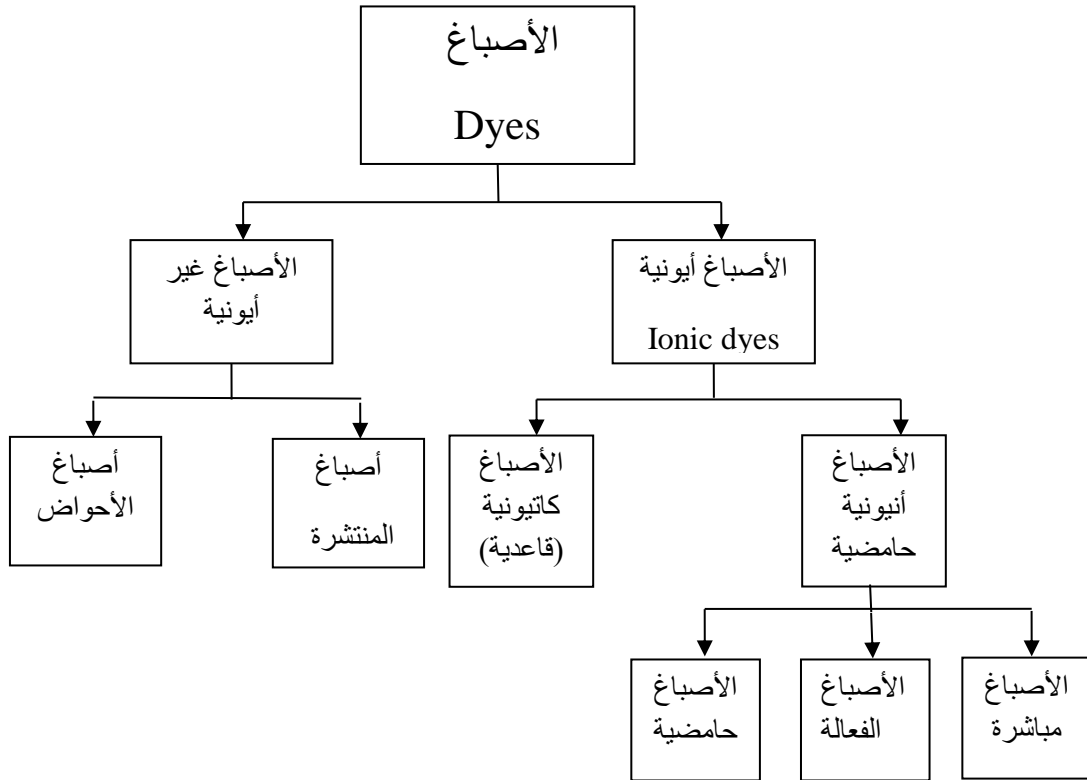
الأصباغ هي مواد ملونة تستطيع أن ترتبط بطريقة ما بالمواد المراد صباغتها، أو طلائها وتكسبها ألوانا زاهية، كما تعمل علي حمايتها من أشعة الضوء و الأكسجين و بعض الحوامض والقواعد، وكذلك أثناء الغسل [5]. وعموما أستخدمت الأصباغ لأف السنين في صناعات مختلفة مثل المنسوجات والطلاء و العديد من التطبيقات الأخرى. و في وقتنا الحاضر الأصباغ تلعب دورا مهماً في قطاع صناعة المنسوجات و الطلاء، حيث يوجد على الأقل 100000 نوع مختلف من الاصباغ متوفرة تجاريا. و لتلبية الإحتياج المتزايد على الأصباغ، يتم إنتاج تقريبا 1.6 مليون طن من الأصباغ سنويا، حيث ان (10-15%) من هذا الحجم يتم التخلص منه كمخلفات سائلة. اللون هو أول ملوث يمكن ملاحظته في المياه الملوثة. وجود كمية صغيرة من الأصباغ في الماء و لو بتركيز أقل من 1 ppm غير مرغوب و يمكن روئيته بسهولة. و نتيجة لذلك تعتبر الأصباغ أحد أكبر ملوثات المياه. و التعرض المستمر للأصباغ يمكن أن يسبب مشاكل للجلد (حكة في الجلد) وأضرار للجهاز التنفسي، وبعض الأصباغ يمكن أن تزيد من إمكانية الإصابة بمرض السرطان للإنسان [6, 7]. لذلك فإن عملية إزالة الأصباغ من المياه الملوثة قبل

عملية طرحها في غاية الأهمية وذلك لضمان طرح مياه صحية للمياه الجوفية وغيرها

و من أهم الطرق المستخدمة لمعالجة المياه من الملوثة تتضمن: الترسيب، الترشيح، التعقيم بواسطة الأوزون، التحفيز الضوئي، التبادل الأيوني و الأمتزاز. و يتميز الإمتزاز عن باقي الطرق بمرونته و سهولة تصميمه، سهولة إجراءه، كفاءته، و عدم حساسيته للملوثات السامة. إضافة لذلك فإن الإمتزاز لا ينتج عنه مركبات سامة [7].

3.1.1 تصنيف الأصباغ

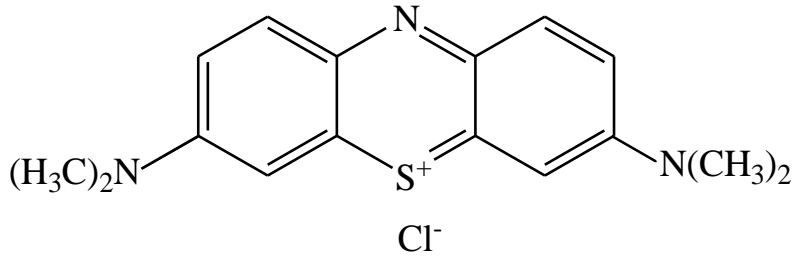
يمكن تصنيف الأصباغ بناءً على تركيبها أو مجموعتها الوظيفية أو بناءً على شحنة الأيون عندما تذوب في الماء. وبما أن شحنة الأيون لها دور كبير في عملية الإمتزاز، سوف يتم تصنيف الأصباغ في هذا البحث بناءً على شحنة الأيون. تصنف الأصباغ بناءً على شحنة الأيون إلى الأصباغ الأيونية (Ionic dyes) و الأصباغ غير الأيونية (Non-ionic dyes) كما هو موضح بالشكل 1. وتشتمل الأصباغ الأيونية على الأصباغ الأنيونية و الأصباغ 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 الميثيلين الأزرق وغيرها. أما الأصباغ الأنيونية (Anionic dyes) فتحتوي على أيونات سالبة وذلك لوجود فائض من أيونات (OH^-) في المحلول المائي. الأصباغ الأنيونية أيضا تذوب في الماء ومن أمثلتها الأصباغ الحامضية (مثل الميثيل الأحمر)، الأصباغ المباشرة (مثل الكونغوالأحمر) والأصباغ الفعالة (مثل الفعالة الزرقاء 4). الأصباغ الغير أيونية لا تذوب في الماء و تشتمل على أصباغ الأحواض (Vat dyes) ومن أمثلتها (الأحواض البرتقالية 28)، و الأصباغ المنتشرة (Disperse dyes) و من أمثلتها الصبغة المنتشرة الحمراء 1 [6, 8].



شكل 1 رسم توضيحي يبين تصنيف الأصباغ [6]

3.1.2 صبغة الميثيلين الأزرق

صبغة الميثيلين الأزرق تدعى أيضاً تتراميثيل ثايونين كلورايد (tetramethylthionine chloride)، و تركيبها الكيميائي موضح بالشكل 2. و هي من الأصباغ الكاتيونية (القاعدية)، 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، إزدیاد 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, 9]. لذا فإن معالجة المياه الملوثة بهذه الصبغة في غاية الأهمية.



شكل 2 التركيب الكيميائي لصبغة الميثيلين الأزرق

4.1 الإمتزاز

الإمتزاز (Adsorption) هو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو أيونات على سطح مادة أخرى. و تسمى المادة التي يحدث لها الإمتزاز بالمادة الممتزة (Adsorbate) بينما يدعى السطح الذي يتم عليه الإمتزاز بالمادة المازة (Adsorbent). و بالإضافة إلى الإمتزاز توجد عملية أخرى تدعى بالإنتزاز (Desorption). و الإنتزاز عكس عملية الإمتزاز وهو عبارة عن إنفصال الذرات أو الجزيئات الممتزة عن سطح المادة المازة و عودتها إلى النظام و يصاحب هذه العملية تحرير الطاقة الناتجة من كسر الروابط (أي قوى التجاذب) و عودتها إلى النظام وهي عملية معاكسة للإمتزاز.

4.1.1 أنواع الإمتزاز

يصنف الإمتزاز بإعتماد على نوع وطبيعة القوى التي تربط الجزيئات أو الذرات مادة الممتزة بالسطح الصلب وتتحدد هذه القوى حسب طبيعة المادة المازة فضلا عن طبيعة السطح الماز من حيث نشاطه الإلكتروني، و عليه يمكن تصنيف الإمتزاز على نوعين هما:

4.1.1.1 الإمتزاز الكيميائي

يحدث هذا النوع من الإمتزاز على السطوح النشطة غير المشبعة إلكترونياً، إذ تميل فيه السطوح إلى تكوين روابط كيميائية مع الذرات أو الجزيئات أو الأيونات التي يتم إمتزازها على السطح. و يمتاز الإمتزاز الكيميائي بانتقائية عالية، إذ يحدث في ظروف معينة على سطح معين وقد لا يحدث على سطح آخر عند الظروف نفسها. و قد تصل حرارة الإمتزاز الكيميائي إلى أكثر من (80 kJ mol^{-1})، و يحدث الإمتزاز الكيميائي عند درجات الحرارة عالية لذلك فإنه يحتاج إلى طاقة تنشيط عالية.

4.1.1.2 الإمتزاز الفيزيائي

في هذا النوع تكون القوة المسؤولة عن إلتصاق جزيئات المادة الممتزة بالسطح الماز، هي قوة فاندر فالز (Van der Waals force) وهي قوة إرتباط ضعيفة. ويمكن أن ينتج عن الإمتزاز الفيزيائي تكوين عدة طبقات من جزيئات المادة الممتزة على سطح المادة المازة. وعموما الإمتزاز الفيزيائي لا يمتاز بالانتقائية (non selective). تعد قيمة حرارة الإمتزاز من أحسن المعايير المستخدمة للتمييز ما بين الإمتزاز الفيزيائي و الإمتزاز الكيميائي، إذ تكون قيمتها في الإمتزاز الفيزيائي أقل من (40 kJ mol^{-1})، وعليه فهو يحدث في الظروف الإعتيادية وعند درجات الحرارة المنخفضة، لذلك فإنه لا يحتاج إلى طاقة تنشيط. الجدول 1 يستعرض بعض الفروقات بين الإمتزاز الكيميائي و الفيزيائي [10, 11].

جدول 1 الفروقات بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي [11].

الإمتزاز الفيزيائي (Physisorption)	الإمتزاز الكيميائي (Chemisorption)
روابط بين جزيئه الممتزة و سطح الإمتزاز هي روابط طبيعية	روابط بين جزيئه الممتزة هي روابط كيميائية تتضمن إنتقال للإلكترونات
حرارة الإمتزاز أقل من (40 kJ/mol)	حرارة الإمتزاز تتراوح بين ($40-400 \text{ kJ/mol}$)
يتم بطريقة إنعكاسية	يتم بطريقة لا إنعكاسية
يكون ملاحظا عند درجات العالية وضغط المرتفع	يحدث عند درجات حرارة عالية ويقل بزيادة درجة الحرارة
يحتاج لوقت لحظي للوصول إلى حالة الإمتزاز	قد يكون سريعا أو بطيئا
يحدث على كامل مساحة سطح التبادل	يحدث فقط في المسافات الفعالة

5.1 مركبات السبينل النانوية المغناطيسية

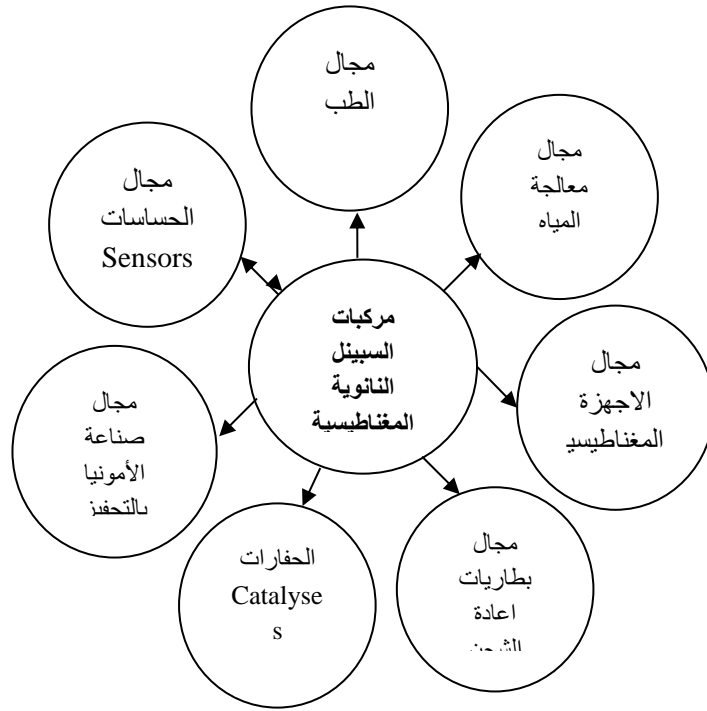
المواد النانوية (Nanomaterials) يمكن تعريفها بأنها تلك الفئة المتميزة من المواد المتقدمة التي يمكن إنتاجها بحيث تتراوح مقاييس أبعادها أو أبعاد حبيباتها الداخلية بين 1 نانومتر و 100 نانومتر. وقد أدى صغر أحجام و مقاييس تلك المواد إلى أن تسلك سلوكاً مغايراً للمواد التقليدية كبيرة الحجم التي تزيد أبعادها على 100 نانومتر، و أن تتوفر بها صفات و خصال شديدة التميز [12].

أكاسيد العناصر الإنتقالية المختلطة ذات الصيغة العامة AB_2O_4 تسمى بالسبينلات (Spinels)، و تأخذ هذه الأكاسيد أسماها من معدن السبينل ($MgAl_2O_4$). و بصورة عامة فإن A تمثل أيون ثنائي التكافؤ (Fe^{2+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+} ، Zn^{2+} ، Mg^{2+} و غيرها) بينما تمثل B أيون ثلاثي التكافؤ (Fe^{3+} ، Co^{3+} ، Cr^{3+} ، Mn^{3+} ، Al^{3+} و غيرها [13].

مركبات السبينل فيرايت (Spinel ferrite, SF) النانوية المغناطيسية تعتبر من أكاسيد السبينل التي تحتوي على أيونات الحديد الثلاثي. و هذه الأكاسيد 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 [14].

- 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.

و نتيجة لهذه المواصفات المتعددة لأكاسيد السبينل فيرايت فإنها تجد تطبيقات واسعة في عدة مجالات منها: حساسات الغازات، الأجهزة المغناطيسية، تنقية المياه، الطب، الحفازات، بطاريات إعادة الشحن و صناعة الامونيا عن طريق التحفيز الكهربائي [15, 16]، كما موضح بالشكل 3



شكل 3 رسم توضيحي يبين بعض تطبيقات أكاسيد السبينل فيرايت

و في مجال معالجة المياه باستخدام تقنية الإمتزاز على المركبات النانوية المسامية، فإن أكاسيد السبينل فيرايت النانوية المغناطيسية على قائمة المواد التي يمكن إستخدامها كمادة مازة؛ لأنه يمكن فصلها بسهولة وبسرعة من المحلول بعد الإمتزاز باستخدام مجال مغناطيسي خارجي، بعد فصلها يمكن إزالة الملوثات منها باستخدام الإنتزاز و إعادة إستخدامها عدة مرات مما يساعد في تقليل تكاليف تنقية المياه [14, 16].

6.1 الدراسات السابقة

العديد من أكاسيد السبيل النانوية المغناطيسية ($Mn, Zn, Ni, Co = M, MFe_2O_4$ وغيرها) تم استخدامها لإزالة الأصباغ من المحاليل المائية. الجدول 2 يحتوي على أمثلة لبعض الأصباغ التي تم إزالتها و كذلك بعض مواد المازة التي تم استخدامها في بعض الدراسات السابقة. و 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 الهيدروجيني و درجة الحرارة للمحلول و التركيز الابتدائي للمادة الممتزة، زمن التلامس و غيرها [17, 18]. المرجع التالي [14] يتضمن بعض الدراسات السابقة التي تم فيها استخدام أكاسيد السبيل النانوية لإزالة أنواع مختلفة من الأصباغ.

جدول 2 كفاءة أكاسيد السبيل النانوية المغناطيسية في إزالة الأصباغ.

المرجع (Reference)	q_{max} (mg/g)	الصبغة (Dye)	مادة الإدمصاص (Adsorbent)
[19]	47	ايروكروم بلاك T (EBT)	$NiFe_2O_4$
[20]	40.97	الميثيلين الأزرق (MB)	$Mn_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$
[21]	16.58	الكونغو الأحمر (CR)	$ZnFe_2O_4$
[22]	131.75	الكونغو الأحمر (CR)	$Co_{0.3}Ni_{0.7}Fe_2O_4$
[23]	212.8	تيتانت الأصفر (TY)	$CoFe_2O_4$
[24]	111.1	الحمض الأحمر 88 (AR88)	$ZnFe_2O_4$
[25]	138.5	الميثيلين الأزرق (MB)	$NiFe_2O_4$
[26]	37.27	الميثيلين الأزرق (MB)	$ZnO/ZnFe_2O_4$
[27]	20.7	الميثيلين الأزرق (MB)	$MnFe_2O_4$
[25]	19.06	الميثيل البنفسجي (MV)	$NiFe_2O_4$
[28]	14.28	الميثيلين الأزرق (MB)	$CoFe_2O_4/MWCNTs$
[29]	5.17	رودامين B (RhB)	$CoFe_2O_4$

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 (أنابيب الكربون متعددة الجدران).

7.1 الهدف من البحث

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

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

يشتمل هذا البحث على أربعة فصول مقسمة كالتالي: الفصل الأول يتضمن المقدمة و التي تتناول تعريف التلوث البيئي و بالأخص تلوث المياه، كما تتضمن المقدمة نبذة عن الأصباغ و أنواعها و تناول الفصل الأول أيضاً نبذة مختصرة عن الإمتزاز و كذلك 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 إشتمل على الجزء العملي و يتضمن طريقة تحضير أكسيد السببيل فيرايت النانوي المغناطيسي بطريقة السول – جل، كما تضمن بعض الطرق الفيزيائية لتشخيص أكسيد السببيل، كذلك إشتمل على تجارب إمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح أكسيد السببيل. الفصل الثالث و يتضمن عرض النتائج المتحصل في صورة أشكال و جداول، كما تم مناقشة النتائج و تفسيرها و مقارنتها مع النتائج المتحصل عليها من دراسات سابقة. و أخيراً الفصل الرابع و الذي يشتمل على الخلاصة و التوصيات حيث تضمن عرض موجز للنتائج المتحصل عليها في هذا البحث، و كذلك تم إقتراح 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	موليبدات الأمونيوم	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	1235.9	Laboratory Reagent
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 Chemicl's Ltd poolt England
8	هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	40	FLUKA
9	أمونيا	NH ₃	17	SCHARLAU

إديتا = إيثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الخليك.

2.1.2 الأجهزة المستخدمة

تم في هذا البحث إستخدام أجهزة مختلفة كما هو مبين في الجدول 4.

جدول 4 . الأجهزة المستخدمة

الرقم	إسم الجهاز	نوعه
1	مطياف حيود الأشعة السينية (XRD)	Panalytical X'Pert Pro diffractometer
2	جهاز الأشعة تحت الحمراء (FTIR)	Bruker Tensor 27 spectrophotometer
3	الأشعة فوق البنفسجية و المرئية أحادي الشعاع (UV-Vis)	Jenway

Jenway	جهاز قياس الاس الهيدروجيني	4
Marienfeld (M16.5)	مسخن كهربائي مغناطيسي هزاز	5
Mettler Toledo (AL204)	ميزان حساس	6
GFL(2004)	جهاز تقطير	7
IKA-Werke	جهاز رجاج	8
Stuart	فرن حرق	9

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

بالإضافة إلى الكيمياءويات و الاجهزة المستخدمة تم إستخدام زجيات مختلفة (كؤوس ، دوارق مخروطية، دوارق قياسية، أقماع) و بوائق خزفية لحرق عينات رماد السبيل المحضر بطريقة السول – جل و كذلك ورق ترشيح من نوع واتمان (Whatman 114^v).

- [1] ج.ع. السيد, الملوثات الكيميائية للبيئة, دار الفجر للنشر والتوزيع, القاهرة, 2002.
- [2] أ. السروري, مقدمة في كيمياء التلوث البيئي دار حامد للنشر والتوزيع, الأردن, 2013.
- [3] Y. Zhang, B. Wu, H. Xu, H. Liu, M. Wang, Y. He, B. Pan, NanoImpact, 3-4 (2016) 2.39-2
- [4] A. Welham, Journal of the Society of Dyers and Colourists, 116 (2000) 140-143.
- [5] ج.ج.ع. الحميري, ش.ع.ان. 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 150 (2015) 229-242.
- [7] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Journal of Hazardous Materials, 177 (2010) 70-80.
- [8] 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.
- [9] H. Singh, G. Chauhan, A.K. Jain, S.K. Sharma, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5 (2017) 122-135.
- [10] م.و. واصل, أسس كيمياء السطوح هبة النيل العربية للنشر والتوزيع, 2007.
- [11] خ.ص. علي, إستعمال غبار الأسمنت وبعض الأطيان في إزالة صبغة الميثيلين الزرقاء من محاليلها المائية, in: قسم علوم الحياة, جامعة القاديسية, 2016.
- [12] م.ش. الاسكندراني, تكنولوجيا النانو, المجلس الوطني للثقافة و الفنون, الكويت, 2010.
- [13] L.E. Smart, E.A. Moore, Solid state chemistry: an introduction, Third Edition ed., CRC, 2005.
- [14] D.H.K. Reddy, Y.-S. Yun, Coordination Chemistry Reviews, 315 (2016) 90-111.
- [15] I.A. Amar, C.T. Petit, G. Mann, R. Lan, P.J. Skabara, S. Tao, International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 4322-4330.
- [16] J. Gomez-Pastora, E. Bringas, I. Ortiz, Chemical Engineering Journal, 256 (2014) 187-204.
- [17] S. Dawood, T.K. Sen, Journal of Chemical and Process Engineering, 1 (2013) 1-7.
- [18] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Advances in Colloid and Interface Science, 209 (2014) 172-184.
- [19] F. Moeinpour, A. Alimoradi, M. Kazemi, Journal of Environmental Health Science and Engineering, 12 (2014) 112 (
- [20] X. Hou, J. Feng, X. Liu, Y. Ren, Z. Fan, M. Zhang, Journal of colloid and interface science, 353 (2011) 524-529.
- [21] R. Rahimi, H. Kerdari, M. Rabbani, M. Shafiee, Desalination, 280 (2011) 412-418.
- [22] R. Chen, W. Wang, X. Zhao, Y. Zhang, S. Wu, F. Li, Chemical Engineering Journal, 242 (2014) 226-233.

- [23]M. Ghaemi, G. Absalan, L. Sheikhan, Journal of the Iranian Chemical Society, 11 (2014) 1759-1766.
- [24]W. Konicki, D. Sibera, E. Mijowska, Z. Lendzion-Bieluń, U. Narkiewicz, Journal of colloid and interface science, 398 (2013) 152-160.
- [25]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.
- [26]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.
- [27]X. Hou, J. Feng, Y. Ren, Z. Fan, M. Zhang, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 363 (2010) 1-7.
- [28]A. Farghali, M. Bahgat, W. El Rouby, M. Khedr, Journal of solution chemistry, 41 (2012) 2209-2225.
- [29]O.A. Oyetade, V.O. Nyamori, B.S. Martincigh, S.B. Jonnalagadda, RSC Advances, 5 (2015) 22724-22739.
- [30]A.R. West, Solid State Chemistry and its Applications, John Wiley & Sons Ltd, 1985.
- [31]M.F. Zayed, W.H. Eisa, B. Anis, Desalination and Water Treatment, 57 (2016) 18861-18867.
- [32]Z.A. Al-Anber, M.A. Al-Anber, M. Matouq, O. Al-Ayed, N.M. Omari, Desalination, 276 (2011) 169-174.
- [33]T.K. Mahto, A.R. Chowdhuri, S.K. Sahu, Journal of Applied Polymer Science, 13.(2014) 1
- [34]K. Erol, K. Köse, D.A. Köse, Ü. Sızır, İ. Tosun Satır, L. Uzun, Desalination and Water Treatment, 57 (2016) 9307-9317.
- [35]V.P. Mahida, M.P. Patel, Arabian Journal of Chemistry, 9 (2016) 430-442.
- [36]S. Chawla, H. Uppal, M. Yadav, N. Bahadur, N. Singh, Ecotoxicology and Environmental Safety, 135 (2017) 68-74.
- [37]S. Dawood, T.K. Sen, C. Phan, Desalination and Water Treatment, 57 (2016) 28964-28980.
- [38]S. Dawood, T.K. Sen, C. Phan, Water, Air, & Soil Pollution, 225 (2014) 1818.
- [39]J. Shu, Z. Wang, Y. Huang, N. Huang, C. Ren, W. Zhang, Journal of Alloys and Compounds, 633 (2015) 338-346.
- [40]M. Abbas, M. Trari, Process Safety and Environmental Protection, 98 (2015) 424-436.
- [41]A. Aguedach, S. J. Brosillon, E. Morvan, K, Appl. Catal B: Environ, 57 (2005) 55-62.
- [42]M.R. Patil, V. Shrivastava, Desalination and Water Treatment, 57 (2016) 5879-5887.
- [43]خ.إ. النعيمي, إ.ي. محمد, ص.ع. الدبوني, مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة, 8 (2014) 75-100.
- [44]P. Wang, Q. Ma, D. Hu, L. Wang, Desalination and Water Treatment, 57 (2016) 10261-10269.

[45] ر.م. الشمري, ن.ج. الزركاني, ز.ش. الزبيدي, مجلة جامعة كربلاء العلمية, 1 (2014) -197-
203.