

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة قاصدي مرباح ورقلة  
كلية الرياضيات وعلوم المادة  
قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة ضمن استكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي  
في الكيمياء،  
التخصص: كيمياء تحليلية  
من إعداد: قريشي أمينة  
بوقطاية أريج  
بعنوان

تحضير وتوصيف المركبات ودراسة مقارنة فعاليتها في إزالة الملوث  
أزرق الميثيلين من المياه

نوقشت علنا يوم: 2026/05/17

أمام لجنة المناقشة

رئيسا	أستاذة التعليم العالي	زاوي منال
مناقشا	أستاذ التعليم العالي	بن منين عبد القادر
مقرا	أستاذة التعليم العالي	زنخري لويزة
مساعد	طالبة دكتوراة	بن عزية غنية

السنة الجامعية: 2025 / 2026



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة قاصدي مرباح ورقلة  
كلية الرياضيات وعلوم المادة  
قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة ضمن استكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي  
في الكيمياء،  
التخصص: كيمياء تحليلية  
من إعداد: قريشي أمينة  
بوقطاية أريج  
بعنوان

دراسة مقارنة لفعالية مركبات في إزالة الملوث أزرق الميثيلين من  
المياه

نوقشت علنا يوم: 2026/05/17

أمام لجنة المناقشة

رئيسا	أستاذة التعليم العالي	زاوي منال
مناقشا	أستاذ التعليم العالي	بن منين عبد القادر
مقررا	أستاذة التعليم العالي	زنخري لويزة
مساعد	طالبة دكتورة	بن عزية غنية

السنة الجامعية: 2025 / 2026

## الاهداء

من قال انا لها "نالها"

وانا لها إن ابنت رغما أتيت بها.

لم تكن الرحلة قصيرة ولا ينبغي لها ان تكون لم يكن الحلم

قريبا ولا طريق كان محفوفًا بالتسهيلات

لكنني فعلتها ونلتها.

الى الذي زين اسمي بأجمل الألقاب من دعمني بلا حدود

وأعطني بلا مقابل

من علمني أن الدنيا كفاح وسلاحه العلم والمعرفة داعمي

الأول في مسيرتي وسندي وقوتي وملاذي بعد الله

الى فخري واعتزازي

أبي

الى من جعل الله الجنة تحت اقدامها واحتضني قلبا قبل

يدها وسهلت لي الشدائد بدعائها الى القلب الحنون

والشمعة التي كانت لي في الليالي المظلمات

سر قوتي ونجاحي

أمي

الى ضلعي الثابت وأمان ايامي

الى من شددت عضدي بهم فكانوا لي ينابيع ارتوى منها

الى خيرة ايامي وصوفتها الى قرة عيني

اخواتي خلود، فردوس، محمد أشرف، احمد، محمد صفي الدين

لكل من كان عوننا وسندا في هذا الطريق للأصدقاء الاوفياء

ورفقاء السنين

لأصحاب الشدائد والأزمات

الى من افاضني بمشاعره ونصائحه المخلصة

اليكم عائلي

أهديكم هذا الإنجاز وثمره نجاحي الذي لطالما تمنيت

ها انا اليوم أكملت واتممت اول ثمراته بفضلته سبحانه

وتعالى فالحمد لله على ما وهبني

آمين



## الاهداء

الحمد لله عند البدء وعند الختام، فما تناهى درب ولا ختم جهد ولا تم سعي الا بفضله  
"وَأَخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنِ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ"

الى كل من كلل العرق جبينه ومن علمني ان النجاح لا يأتي الا بالصبر والإصرار  
الى النور الذي اثار دربي والسراج الذي لا ينطفئ نوره بقلبي ابدا  
من بذل الغالي والنفيس واستمدت منه قوتي واعتزازي بذاتي  
ابي

الى من جعل الجنة تحت اقدامها وسهلت لي الشدائد بدعائها  
الى الانسانة العظيمة التي لا طالما تمنيت ان تقر عينها في يوم هكذا  
أمي

الى ضلعي الثابت وامان ايامي الى ما شددت عضدي بهم فكانو لي ينابيع  
ارتوي منها الى خيرة ايامي وصفوتها الى قرّة عيني  
إخوتي وأخواتي

محمد الطاهر، محمد إسلام، بلسم، إبتهاال  
لكل من كان عوناً وسنداً في هذا الطريق... للأصدقاء الاوفياء ورفقاء السنين لأصحاب الشدائد  
والازمات

لصديقة العمر " العمري فاطمة الزهراء"  
بعد سنوات من الجهد والسهر والتحديات  
أقف اليوم بكل فخر امام إنجاز لطالما حلمت به  
لقد آمنت بقدرتي رغم التعب  
رغم الثقل الطريق رغم كل الصعاب  
التي واجهتها  
" هذا التخرج ليس النهاية بل بداية لطريق جديد"

أريـج

## الشكر و عرفان

قد جعلها ربي حقا

الحمد لله حمدا كثيرا طيبا يليق بعزه وجلاله على كل نعمة أرسلها علينا مباركا لنا بها، والشكر له ان أمدنا بالعون لإتمام هذا البحث ولكل طريقنا وفرشه بالنجاح والتوفيق.

يسعدنا ان نتقدم بخالص الشاء والعرفان للأستاذة زنجري لويزة لقبولها الاشراف على هذه المذكرة، والذي كان لها الدور الأكبر في توجيهنا وارشادنا خلال مراحل البحث، ونشكر لها وقتها وجهودها وصبرها الذي ابدته في متابعة تقدمنا وتعلمينا كيفية التعامل مع التحديات البحثية بروح المثابرة والتفكير النقدي.

كما نوجه بالشكر للأستاذة مساعدة المؤطر بن عزيزة غنية.

ويسرنا ان نتقدم بجزيل الشكر وعظيم التقدير الى أعضاء اللجنة المناقشة الاستاذين بن منين عبد القادر وزاوي منال على اسهامهم القيم واثرائهم لمختلف الجوانب البحث، وأسأل الله ان يبارك في علمهم وعملهم.

كما نتوجه باسمي عبارات الشكر واصدق عبارات الامتنان لجميع أعضاء مختبر الكيمياء التحليلية بجامعة قاصدي مرباح كلية الرياضيات وعلوم المادة، الذي ساعدونا لتوفير الوسائل والمواد اللازمة لإجراء التجارب، وعلى وجه الخصوص نشكر السيدة غنيمي أنيسة. والأخت ايمان التجاني لمساعدتها في تحاليل UV-vis والأخت بن هنية امال لمساعدتها في التحليل المجهر الالكتروني الماسح MEB والاخ فاجة عمر لمساعدته في

تحليل بالأشعة السينية DRX

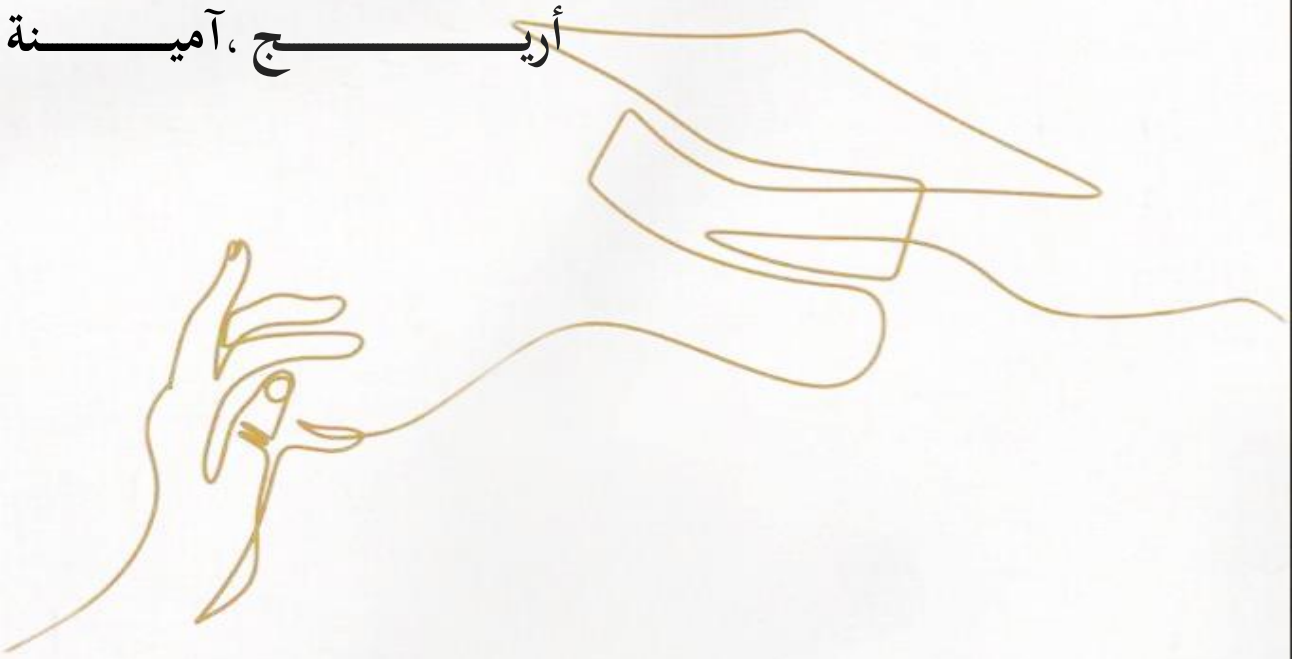
وعبارات الشكر المتواصلة لمخبر الاشغال العمومية للجنوب LTPS بورقلة، الأرضية التقنية لتحاليل

الفيزيائية والكيميائية crapc Ouargla

نتقدم بخالص تشكراتنا وامتناننا الى كل من ساعدنا من قريب أو بعيد على انجاز هذا البحث واخراجه في حلته

النهائية

أريـج، آميـنة



## قائمة الرموز والمختصرات

الرمز	الدلالة
FTIR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه
DRX / XRD	حيود الأشعة السينية
$\theta$	زاوية الانعراج (الحيود)
d	المسافة الشبكية بين المستويات البلورية
$\lambda$	طول حزمة الأشعة السينية
n	ترتيب الانعراج
XRF	تقنية الفلورية بالأشعة السينية
BM	صبغة أزرق الميثيلين
$\lambda_{\max}$	الطول الموجي الأعظمي
$C_1$	تركيز المحلول الأم
$V_1$	حجم المحلول المسحوب
$C_2$	تركيز المحلول بعد التمديد
$V_2$	حجم المحلول بعد التمديد
rpm	دورة في الدقيقة (سرعة جهاز الطرد المركزي)
UV-Visible	مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية
A	الامتصاصية الضوئية

$\epsilon$	معامل الامتصاصية الجزيئية
L	سمك الخلية المرجعية (مسار الضوء)
$Q_t$	سعة الامتزاز عند الزمن (t)
$C_0$	التركيز الابتدائي للملوث
$C_t$	التركيز المتبقي عند الزمن (t)
V	حجم المحلول المستخدم
m	كتلة المادة الممتزة
R(%)	نسبة (كفاءة) الإزالة
$Q_{max}$	سعة الامتزاز القصوى (حسب لانغموير)
$K_L$	ثابت لانغموير (يرتبط بطاقة الامتزاز)
$K_f$	ثابت فرندليش (سعة الامتزاز النسبية)
$m_{max}$	لكتلة التجريبية للمركب الناتج
SEM / MEB	المجهر الإلكتروني الماسح
EDX	تحليل الأشعة السينية المشتتة من الطاقة
$R^2$	معامل الارتباط الرياضي

## قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الرقم
	<b>الفصل الاول</b>	
9	الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة ازرق الميثيل	1. II.I
14	الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي	2. III.1
	<b>الفصل الثاني</b>	
26	المواد الكيميائية المستخدمة	3.1. II
27	المذيبات المستخدمة	4.1. II
	<b>الفصل الثالث</b>	
45	المجموعات الوظيفية $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ لتحليل طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR	5.2. III
46	المجموعات الوظيفية $Cu(C_2O_4) \cdot H_2O$ لتحليل طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR	6.2. III
47	المجموعات الوظيفية $Zn(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ لتحليل طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR	7.2. III
56	معاملات الخلية لمركب $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$	8.3. III
61	نتائج المعايرة لصبغة ازرق الميثيلين	9.4. III
66	قيم ثوابت نموذج "لانغموير" و "فرنديش"	10.4. III

## قائمة الاشكال

الرقم	الشكل	الصفحة
<b>الفصل الاول</b>		
1.ا	آلية تصنيع المركبات الممتازة باستخدام تقنية الترسيب المشترك	4
2.ا	الجدول الدوري للعناصر	5
3.ا	الصيغة الكيميائية لمرتبط أوكسالات الأمونيوم	6
4.ا.ا	الصيغة الكيميائية لصبغة أزرق الميثيل	8
5.ا.ا.ا	رسم تخطيطي مبسط يمثل ظاهرة الامتزاز	11
6.ا.ا.ا	مخطط يمثل الامتزاز الفيزيائي	12
7.ا.ا.ا	مخطط يمثل الامتزاز الكيميائي	13
8.ا.ا.ا	الأنواع الرئيسية إيزوتارم الامتزاز	17
9.ا.ا.ا	مجالات وجود المذاب أثناء الامتزاز على المواد الميكرو مسامية التي يسهل اختراقها قبل الامتزاز	20
<b>الفصل الثاني</b>		
10.3.ا.ا	تمثيل تخطيطي لتكوين المجهر الالكتروني الماسح	30
11.3.ا.ا	رسم تخطيطي يوضح مطيافية الأشعة تحت الحمراء	31
12.3.ا.ا	رسم تخطيطي لمطيافية الأشعة السينية DRX	32
13.3.ا.ا	آلية انبعاث الأشعة السينية الفلورية	33
14.4.ا.ا	محلول أزرق الميثيلين القياسي	33
15.4.ا.ا	التراكيز الابتدائية	34

35	جهاز الطرد المركزي المستعمل من نوع NF1200	16.4. II
36	جهاز الأشعة فوق بنفسجية - المرئية UV-Visible	17.5. II
	الفصل الثالث	
42	حبيبات $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$	18.1. III
42	حبيبات $Cu(C_2O_4) \cdot H_2O$	19.1. III
43	حبيبات $Zn(C_2O_4) \cdot 2H_2O$	20.1. III
44	طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR ل $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$	21.2. III
46	طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR ل $Cu(C_2O_4) \cdot H_2O$	22.2. III
47	طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR ل $Zn(C_2O_4) \cdot 2H_2O$	23.2. III
48	صورة التحليل المجهرى MEB لعينة $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$	24.2. III
50	صورة التحليل المجهرى MEB لعينة $Cu(C_2O_4) \cdot H_2O$	25.2. III
51	صورة التحليل المجهرى MEB لعينة $Zn(C_2O_4) \cdot 2H_2O$	26.2. III
53	مطيافية فلورة الأشعة السينية (XRF) تحليل لـ $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$	27.2. III
53	مطيافية فلورة الأشعة السينية (XRF) تحليل لـ $Cu(C_2O_4) \cdot H_2O$	28.2. III
54	مطيافية فلورة الأشعة السينية (XRF) تحليل لـ $Zn(C_2O_4) \cdot 2H_2O$	29.2. III
55	منحنيات الأشعة السينية للعينات A، B، C المسجلة باستعمال حيود الأشعة السينية	30.2. III

56	حيود الأشعة السينية DRX تحليل لـ $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	31.3.III
57	البنية البلورية للمركب $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32.3.III
57	البنية البلورية للمركب $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ثمانية أسطح	33.3.III
59	البنية البلورية للمركب النهائي $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	34.3.III
60	حيود الأشعة السينية DRX تحليل لـ $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	35.3.III
61	حيود الأشعة السينية DRX تحليل لـ $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36.3.III
62	منحنى معايرة أزرق الميثيلين	37.4.III
63	تأثير زمن التلامس والتراكيز الابتدائي لصبغة الميثيلين أزرق على سعة الامتزاز لمركب أوكسالات (الحديد A والزنك B والنحاس C).	38.5.III
64	مخطط الأعمدة بياني لمقارنة نسب إزالة الملوث بواسطة المركبات النانوية المحضرة خلال نفس الظروف	39.5.III
65	منحنيات بيانية لتطبيق نموذج لانغموير على امتزاز أوكسالات المعادن	40.5.III
65	منحنيات بيانية لتطبيق نموذج فرنديش على امتزاز أوكسالات المعادن	41.5.III

## الفهرس

ص	المحتوى
	الإهداء
I	شكر و عرفان
II	قائمة الرموز
V	قائمة الجداول
VI	قائمة الاشكال
1	المقدمة العامة
	الفصل الأول
	الجانب النظري
3	<b>ا. مفاهيم الأساسية</b>
3	1.1.1 الكيمياء اللينة
3	2.1.1 تعريف الكيمياء اللينة
3	3.1.1 طريقة الترسيب المشترك
4	1.3.1.1 المبدأ المتبع في طريقة الترسيب المشترك
4	4.1.1 المواد الهجينة العضوية-غير العضوية
5	5.1.1 المعادن الانتقالية
6	1.5.1.1 خصائص المعادن الانتقالية
6	6.1.1 المرتبطات
7	<b>ا. عموميات حول الاصباغ</b>

7	1.11.1 تلوث المياه بالأصبغ
7	2.11.1 تعريف الأصبغ
7	1.2.11.1 تحتوي الأصبغ في جزيئاتها على مجموعات
8	1.3.11.1 مصادر الأصبغ
8	4.11.1 صبغة أزرق المثلين
9	5.11.1 الخصائص الفيزيائية والكيميائية
9	1.5.11.1 استخدامات أزرق المثلين
10	2.5.11.1 مخاطره
11	<b>11.1. عموميات حول الامتزاز</b>
11	1.11.1 مفهوم الامتزاز (Adsorption)
12	2.11.1 أنواع الامتزاز
12	1.2.11.1 الامتزاز الفيزيائي
13	2.2.11.1 الامتزاز الكيميائي
13	3.11.1 فرق بين الامتزاز الفيزيائي وكيميائي
14	4.11.1 العوامل المؤثرة على ظاهرة الامتزاز
15	5.11.1 الامتزاز المحاليل
16	6.11.1 إيزوتارم الامتزاز
17	1.6.11.1 معادلة لانغموير (Langmuir)
18	2.6.11.1 معادلة الامتزاز فرنديش
19	7.11.1 وصف الية الامتزاز
20	8.11.1 أهمية الامتزاز

21	9.iii.a تطبيقات الامتزاز
21	1.9.iii.a في مجال تقنية الغازات
21	2.9.iii.a في مجال تقنية السوائل
	المراجع
<b>الفصل الثاني</b> <b>المواد والطرق التجريبية</b>	
26	1.ii التقنيات والتجهيزات المستعملة لتحضير المواد المازة
26	1.1.ii المواد الكيميائية
27	2.ii الأدوات والاجهزة المستعملة
29	3.ii الأجهزة المستخدمة في توصيف المركبات النانوية
29	1.3.a المجهر الالكتروني الماسح MEB
29	2.1.3.ii تركيب ومبدأ عمل المجهر الالكتروني الماسح
30	2.3.ii مطيافية امتصاص الاشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR
30	1.2.3.ii تركيب ومبدأ عمل مطيافية امتصاص الاشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه
31	3.3.ii حيود الاشعة السينية DRX
32	4.3.ii تقنية الفلورية بالأشعة السينية XRF
33	4.ii تحضير محلول أزرق الميثيلين القياسي (الملوث العضوي)
34	1.4.ii جهاز الطرد المركزي
35	5.ii جهاز الطيف الضوئي للأشعة فوق بنفسجية والمرئية (UV-Visible Spectrophotometer)
36	6.ii برنامج High Score Plus

36	7.ii سعة الامتزاز $Q_t$
37	8.ii نسبة الازالة $R(\%)$
37	9.ii تأثير زمن التلامس
37	10.ii تأثير التركيز الابتدائي
38	1.10.ii دراسة إيزوتارم الامتزاز
38	2.10.ii نموذج لانغموير (Langmuir Isotherm)
39	2.11.ii نموذج فرنديش (Freundlich Isotherm)
40	<b>المراجع</b>
الفصل الثالث	
النتائج ومناقشتها	
41	تمهيد
41	1.iii تحضير المركبات
42	1.1.iii تحضير $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$
4	2.1.iii تحضير $Cu(C_2O_4) \cdot H_2O$
43	3.1.iii تحضير $Zn(C_2O_4) \cdot 2H_2O$
43	2.iii توصيف المركبات
43	1.2.iii المظهر المورفولوجي للمركبات
44	2.2.iii تحليل نتائج مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR
47	3.2.iii المجهر الإلكتروني تحليل نتائج المجهر الإلكتروني الماسح MEB
52	3.2.iii تحليل نتائج مطيافية فلورة الأشعة السينية (XRF)
52	3.iii تحليل نتائج حيود الأشعة السينية DRX

54	III. 2.3 وصف البنية البلورية
56	III.3.3 وحدة البناء الثانوية غير العضوية (SBU)
57	III.4.3 التنظيم الفراغي والروابط
57	III.1.3 التوصيف بالأشعة السينية
60	III.4.3 منحنى المعايرة BM
61	III.5 تأثير زمن التلامس والتركيز الابتدائي
62	III.2.5 تأثير طبيعة المادة الماصة ومقارنة بين نسب إزالة (R %)
63	III.6 دراسة مقارنة بين نموذجي لانغموير (Langmuir) وفرندليش (Freundlich)
66	المراجع
67	خلاصة العامة
67	الافاق المستقبلية
69	الملاحق
75	الملخص

---

---

# المقدمة العامة

## المقدمة

تعتبر المياه شريان الحياة والركيزة الأساسية للتنمية المستدامة في المجتمعات الحديثة. ومع ذلك، يواجه العالم اليوم أزمة مائية حادة لا تقتصر على الكمية فحسب، بل تمتد لتشمل التدهور النوعي المستمر لمصادر المياه نتيجة الأنشطة الصناعية والحضرية المكثفة. وأن أي تغير فيزيائي أو كيميائي في المياه يجعل لها طعم أو لون أو رائحة يصبح ملوث، ولا يصلح للاستعمال الأدمي. [1]

ومن بين أخطر التهديدات البيئية التي استنزفت قدرة النظم الطبيعية على التجدد، نجد الملوثات العضوية (Organic Pollutants)، التي باتت تشكل تحدياً تقنياً وبيئياً نظراً لثباتها الهيكلي وصعوبة تحللها الحيوي. الأصباغ هي مركبات عضوية معقدة، قد تكون متعادلة أو أيونية، تتسبب في تلون الأسطح، وهي تستخدم في صناعات عديدة، منها الأنسجة، والطلاء، ومواد التنظيف، والأدوية وغيرها. ويتم تصريف سنوياً حوالي  $7.10^5$  طن (تمثل 5-10% من الإنتاج) من الأصباغ المنتجة كل عام مع مياه الصرف الناتجة من هذه الصناعات، مما يتسبب في أضرار كبيرة للبيئة المائية والصحة البيولوجية. من بين أهم الأصباغ المستخدمة في الصناعة، صبغة الميثيلين الأزرق، والتي تعتبر من أصباغ الثيازين المنتمة للأصباغ الكاتيونية، وتستخدم بشكل واسع في صباغة الأقمشة والقطن والحرير والديكورات. والميثيلين الأزرق مركب حلقي غير متجانس، صيغته البنائية ( $C_{16}H_{18}N_3SCl$ ) ويؤدي تحلل صبغة الميثيلين الأزرق إلى تولد غازات خطرة مثل أكاسيد النيتروجين وثاني وأول أكسيد الكربون وأكاسيد الكبريت، والتي قد تسبب الإسهال والتهابات المعدة والتهاب الجلد التحسسي والسرطانات وأمراض القلب. كما يمكن أن يسبب التعرض طويل الأمد لهذه الصبغة إلى الغثيان وفقر الدم وارتفاع ضغط الدم والقيء لذلك، يجب معالجة المياه الملوثة بهذه الأصباغ وفصلها عن مياه الصرف الصناعي. [2]

لا تقتصر عملية الامتزاز (Adsorption) في سياق معالجة المياه على كونها ظاهرة سطحية فحسب، بل هي عملية معقدة تحكمها توازنات فيزيائية وكيميائية دقيقة بين الطور السائل (المذيب والملوث) والطور الصلب (المادة المازة). وتكمن القوة العلمية لهذه التقنية في قدرتها على تركيز الجزيئات العضوية من الأوساط المائية المخففة وتثبيتها على سطح الماز من خلال قوى تآثر متباينة، تتراوح بين الامتزاز الفيزيائي (Physisorption) الناتج عن قوى "فان دير فالس" الضعيفة، والامتزاز الكيميائي (Chemisorption) الذي يتضمن تشكيل روابط تساهمية أو تبادل أيوني قوي بين المجموعات الوظيفية للمادة المازة والجزيئات الملوثة.

إن كفاءة الإزالة الانتقائية للملوثات العضوية في الأوساط المائية المختلفة تتطلب فهماً عميقاً لحركية الامتزاز (Adsorption Kinetics)، التي تحدد معدل انتقال الملوث من قلب المحلول إلى سطح المادة المازة، بالإضافة إلى نماذج التوازن (Adsorption Isotherms) التي تصف سعة الامتزاز القصوى وتوزيع الجزيئات الممتزة عند التوازن. وفي حالة الملوثات العضوية المعقدة، مثل الأصبغة، يبرز تحدي "الإعاقة الفراغية" وتأثير الأس الهيدروجيني (pH) والملوحة، مما يفرض ضرورة تصميم مواد مازة ذكية تتجاوز هذه العقبات.

تعتمد فعالية معالجة المياه في هذا البحث بشكل أساسي على الخصائص الفريدة للمواد نانوية الهيكل، والتي تمنح مساحة سطحية هائلة تزيد من عدد مراكز الامتزاز الفعالة مقارنة بالمواد التقليدية. ولضمان استقرار هذه المواد ومنع تكتل جسيماتها داخل المحاليل المائية، ركزنا على تحضير معقدات نانوية (Nanocomposites) مخبرياً تضمن تآزراً بنوياً يحافظ على كفاءة المسام وتوزيعها. ولا يتوقف دور هذه المعقدات عند توفير المساحة فحسب، بل يمتد ليشمل هندسة الوظائف السطحية الموجهة، فمن خلال إدراج مجموعات كيميائية نشطة على السطح النانوي، تمكنا من خلق "ألفة نوعية" تتجذب بشكل انتقائي لجزيئات أزرق الميثيلين. هذا التناغم بين الهيكل النانوي الذي يوفر السعة، والوظيفة السطحية التي تضمن الانتقائية، هو ما يجعل من هذه المعقدات حلاً مبتكرة وقادرة على تطهير مصادر المياه المختلفة بفعالية عالية.

تتمحور الغاية الأساسية من هذا البحث حول إجراء دراسة مقارنة لتقييم كفاءة مجموعة من المعقدات النانوية التي قمنا بتحضيرها مخبرياً، وذلك من خلال اختبار قدرتها على الإزالة الانتقائية لملوث أزرق الميثيلين من أوساط مائية مختلفة. وتهدف الدراسة بشكل جوهري إلى فهم العلاقة المباشرة بين التباين في الهياكل النانوية لهذه المركبات وبين الدور الذي تلعبه الوظائف السطحية الموجهة في تحسين سعة الامتزاز وسرعته. كما تسعى المذكرة إلى استكشاف الآليات الفيزيوكيميائية التي تحكم عملية الارتباط بين السطح والملوث، مع التركيز على تقييم مدى استدامة هذه المواد وقابليتها لإعادة الاستخدام، مما يساهم في تقديم حلول تقنية فعالة واقتصادية لمعالجة الملوثات العضوية ذات الأولوية في مصادر المياه.

بناءً على الأهداف المسطرة، تم تقسيم هذا العمل إلى ثلاثة فصول أساسية:

#### I. الفصل الأول (الجانب النظري):

- الجزء الأول: مفاهيم أساسية
- الجزء الثاني: عموميات حول الاصباغ
- الجزء الثالث: عموميات حول الامتزاز

#### II. الفصل الثاني (الجانب التجريبي):

- المواد والطرق التجريبية

#### III. الفصل الثالث (النتائج والمناقشة):

- مناقشة النتائج التجريبية

وختاماً لكل ذلك بملخص أوجزنا فيها أهم النتائج التي حصلنا عليها مع تقديم بعض الآفاق المستقبلية لمواصلة البحث في هذا الموضوع.

---

١. الفصل الأول

(الجانب النظري)

---

## 1. الجزء الأول : مفاهيم أساسية

## 1.1. الكيمياء اللينة (soft chemistry) :

## تمهيد

لطالما اعتمدت كيمياء الحالة الصلبة التقليدية على ظروف تشغيلية قاسية، قوامها درجات الحرارة المرتفعة والطاقة العالية لتخليق المواد، وهو ما كان يقيد القدرة على التحكم في البنيات المجهرية الدقيقة. ومن رحم هذه التحديات، برز مفهوم 'الكيمياء اللينة' (Chime Deuce) في أواخر السبعينيات كنهج ثوري يستلهم كفاءته من العمليات الحيوية الطبيعية. هذا المسار، الذي ارتبط تاريخياً بأعمال العالم جان ريفيل (Jean Rouxel)، أحدث قطيعة معرفية مع الطرق الحرارية العنيفة، مقدماً بديلاً يرتكز على بناء المادة انطلاقاً من المحاليل الكيميائية في ظروف حرارية معتدلة.

إن جوهر الكيمياء اللينة يكمن في قدرتها الفائقة على هندسة المواد من 'الأسفل إلى الأعلى'، مما يتيح تصنيع معقدات نانوية ومواد هجينة ذات مسامية عالية ووظائف سطحية موجهة بدقة متناهية. هذا التطور لم يفتح آفاقاً جديدة في الكيمياء البنيوية فحسب، بل بات يمثل الأداة الاستراتيجية الأكثر كفاءة في الاستجابة للمتطلبات البيئية الحديثة، لاسيما في تصميم أنظمة امتزاز انتقائية قادرة على تخليص الأوساط المائية من الملوثات المعقدة.

## 2.1.1 تعريف الكيمياء اللينة (soft chemistry)

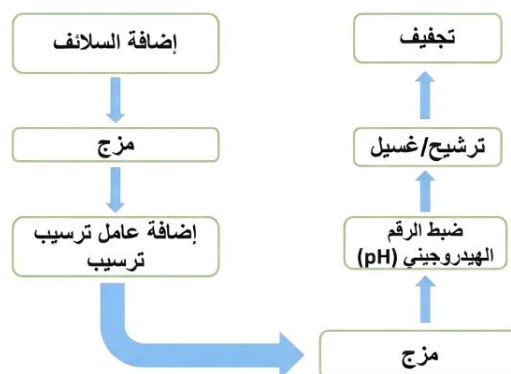
مصطلح الكيمياء اللينة (Soft Chemistry) أو Chime Deuce بالفرنسية ظهر في الربع الأخير من القرن العشرين كمفهوم شائع يشير إلى المقاربات الكيميائية الجزيئية للمواد التي يصعب الوصول إليها وعادةً ما تكون مقاوم (Refractory materials)، وهي من الطرق الكيميائية منخفضة الحرارة تستخدم لتحضير مواد متقدمة ذات تركيب وخصائص محددة تعتمد على تفاعلات في المحاليل أو الهلامات بدلاً من العمليات عالية الحرارة مما يسمح بإنتاج مواد نانوية وهجينة مميزة. وقد جاء هذا التوجه استجابةً لصعوبة تحضير بعض المواد المعقدة أو الحساسية حراريًا باستخدام الطرق الكلاسيكية. [3]

## 3.1.1 طريقة الترسيب المشترك (co-precipitation méthode) :

تعد طريقة الترسيب المشترك من الطرق الكلاسيكية في مجال الكيمياء اللينة المستخدمة في تحضير الأكاسيد المختلطة [4]، حيث تعتمد على تكوين المواد في ظروف تجريبية محددة (درجة الحرارة T، زمن التفاعل، درجة الحموضة PH) كما يشترط أن تكون المواد الأولية قابلة للذوبان في الوسط التفاعلي وقادرة على الترسيب بعدها يتم غسل المادة وتجفيفها وحرقتها للحصول على جزيئات بحجم نانوي [5].

## 1.3.1.1 المبدأ المتبع في طريقة الترسيب المشترك :

إن المبدأ الذي تقوم عليه طريقة الترسيب المشترك (co-precipitation) يشبه مبدأ طريقة الترسيب العادي. وبعبارة أخرى، تتشكل الجسيمات بناءً على مبدأ العامل المرسب (Antisolvent) هو سائل تكون فيه المادة المراد تحضيرها أقل ذوباناً أو غير قابلة للذوبان إطلاقاً. [6]



الشكل (1.1): آلية تصنيع المركبات الممتزة باستخدام تقنية الترسيب المشترك [6].

## 4.1.1 المواد الهجينة العضوية-غير العضوية :

تنامى الاهتمام العلمي في السنوات الأخيرة بتطوير واستقصاء سمات الهجائن العضوية-غير العضوية حيث أصبحت محوراً للعديد من الدراسات بفضل قدرتها على إيجاد حلول تقنية مبتكرة تدمج بفعالية بين خصائص المكونين العضوي وغير العضوي. وتتجلى أهمية هذه الهجائن في تعددية استخداماتها ضمن نطاقات تقنية واسعة، تشمل البصريات المتقدمة وصناعة الثنائيات الباعثة للضوء (LED)، ومجالات التجميل، وصولاً إلى التطبيقات الطبية الحيوية كالمستشعرات الكيميائية وأنظمة إيصال الأدوية، بالإضافة إلى فعاليتها الواعدة في تطوير المواد الممتزة لتنقية البيئة. [7]

## 5.1.1 المعادن الانتقالية :

تُعرف العناصر الانتقالية كيميائياً بأنها العناصر التي تتميز بوجود مدارات إلكترونية من النوع (d) غير مكتملة الامتلاء في حالتها العنصرية أو في أحد مركباتها على الأقل. وبالمثل، تظهر المعادن الأرضية النادرة نقصاً في امتلاء المدارات من النوع (f) يتضمن الجدول الدوري ثلاث سلاسل رئيسية مستقرة من العناصر الانتقالية،

مرتبة تصاعدياً حسب أعدادها الذرية (السلسلة الأولى، الثانية، والثالثة)، وهي المحور الأساسي للدراسة، مع إمكانية تطبيق النظريات المفسرة لها على المعادن الأرضية والعناصر غير المستقرة مع بعض التعديلات [8].

➤ في إطار هذا العمل، تم التركيز على دراسة واستخدام مجموعة مختارة من المعادن الانتقالية نظراً لما تتميز به من خصائص فيزيائية وكيميائية فريدة، لا سيما قدرتها العالية على تشكيل معقدات مستقرة وتطبيقاتها الواسعة في مجال معالجة المياه. وقد وقع الاختيار تحديداً على العناصر التالية التي استخدمت في شكل أملاح كلوريدات:

- الحديد (Fe): ممتثلاً في مركب كلوريد الحديدي الثنائي ( $FeCl_2 \cdot XH_2O$ ).
- النحاس (Cu) : ممتثلاً في مركب كلوريد النحاس الثنائي ( $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ).
- الزنك (Zn) : ممتثلاً في مركب كلوريد الزنك ( $ZnCl_2$ ).

1																	18	
1	IA		العناصر الانتقالية										VIII A					8
1	H											He						
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
	Ac	Th	Pa	U	Np	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

الشكل (2.1): الجدول الدوري للعناصر [9]

### 1.5.1.1 خصائص المعادن الانتقالية :

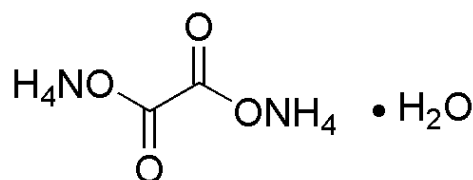
- تمتلك مدارات d أو f غير ممتلئة تماماً.
- تتوسط الجدول الدوري بين عناصر المجموعتين s و p.
- تتميز بالبريق، اللون، والقدرة العالية على التوصيل.
- تحتوي على أوربيتالات فارغة تسمح لها باستقبال الإلكترونات.
- لها قدرة كبيرة على تكوين مركبات تناسقية (معقدات).
- تمتاز بامتلاك خصائص حفزية (عوامل مساعدة في التفاعلات). [9]

## 6.1.1 المرتبطات :

تُعد المرتبطات (Ligands) جزيئات أو أيونات سالبة تمتلك أزواجاً إلكترونية وحيدة، تعمل كقواعد لويس من خلال منح هذه الإلكترونات لأيون معدني مركزي لتكوين رابطة تساهمية تناسقية، وينتج عن هذا التفاعل "معقدات كيميائية" ذات بنى هندسية متميزة. وتكتسب هذه المرتبطات أهمية استثنائية في علم المواد نظراً لقدرتها على تشكيل هياكل مسامية مفتوحة (Open-framework structures) تُشبه في سلوكها الزيوليت، حيث تسمح تجاوبها باحتجاز جزيئات الماء، أيونات الأمونيوم، أو حتى الجزيئات العضوية الصغيرة، مما يمنحها خصائص تبادل أيوني فريدة. وعلاوة على ذلك، تُعرف هذه المعقدات في الدراسات المرجعية بأنها سلائف (Precursors) مثالية لتحضير الأكاسيد النانوية والمواد الحفازة، فعند تفككها حرارياً، تُنتج مواد مسامية متبلورة ذات مساحة سطحية عالية وتوزيع مسامي دقيق [10].

وتطبيقاً لهذه المفاهيم الكيميائية والفيزيائية المتقدمة، تم اعتماد "أوكسالات الأمونيوم

(Ammonium Oxalate) «  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  كمرتبط أساسي في هذا العمل، وذلك للاستفادة من قدرته العالية على التناسق مع المعادن وتشكيل بنى نانوية ذات كفاءة متميزة في التطبيقات المستهدفة.



الشكل (3.1): الصيغة الكيميائية لمرتبط أوكسالات الأمونيوم.

## II. الجزء الثاني : عموميات حول الأصباغ

## 1.11.1 تلوث المياه بالأصباغ :

## تمهيد :

تُعد المياه الركيزة الأساسية لاستدامة الحياة ودفع عجلة التنمية الشاملة، إلا أن العالم اليوم يواجه فجوة متزايدة بين الموارد المائية المتاحة والطلب المتصاعد عليها من قِبل القطاعات المنزلية والصناعية على حد سواء. ومع التوسع الصناعي المتسارع، برزت معضلة تلوث المصادر المائية كواحدة من أعقد التحديات البيئية التي تهدد التوازن الإيكولوجي والصحة العامة [11].

وتقف صناعة المنسوجات في مقدمة القطاعات المسؤولة عن هذا التدهور البيئي، نظرًا لضخامة كميات المياه التي تستهلكها في عمليات الإنتاج، وما يتبع ذلك من تصريف لمخلفات سائلة معقدة التركيب.

إن خطورة هذه المخلفات لا تكمن فقط في كمياتها المهولة، بل في طبيعتها الكيميائية والبيولوجية التي تؤدي إلى استنزاف الأوكسجين المذاب وتدمير النظم الحيوية المائية. ومن بين كافة الملوثات التي تقذفها المصانع في المجاري المائية، تبرز الملوثات اللونية كعنصر شديد السمية وعصبي على التحلل الطبيعي، مما يجعل من مسألة معالجة المياه الملوثة بها ضرورة حتمية تفرض البحث عن تقنيات معالجة مبتكرة وأكثر كفاءة [11].

## 2.11.1 تعريف الأصباغ :

الأصباغ هي مركبات كيميائية عضوية ذات بنية معقدة، تملك القدرة على امتصاص وعكس الضوء بأطوال موجية ضمن المجال المرئي للطيف الكهرومغناطيسي، كما تعرف بأنها عبارة عن مادة ملونة، طبيعية أو صناعية، قادرة على الارتباط بطريقة ما مع الألياف المراد صباغتها مانحة لها اللون [12]. الأصباغ لديها إثنين من الخصائص المحددة: اللون والقدرة على أن تكون ثابتة على دعائم صلبة مثل المنسوجات، عن طريق الصباغة أو تقنيات الطباعة [13].

## 1.2.11.1 تحتوي الأصباغ في جزيئاتها على مجموعات تسمى :

➤ مجموعة الكر وموفور (Chromophore): فهو الجزء المسؤول عن لون الأصباغ حيث أنه عند امتصاص الضوء يؤدي إلى إثارة الإلكترونات من الحالة المستقرة إلى الحالة المثارة، وبالتالي فإن اللون الذي نراه هو اللون الذي لا يمتصه الكر وموفور وذلك بالطرق التالية (الانعكاس، الإرسال، الانتشار) [14].

➤ مجموعة الكسوكروم (Auxochromes) : ذات الطبيعة الحمضية أو الأساسية، وهو الجزء المسؤول على تكثيف اللون وتثبيتته [14].

## 1.3.11.1 مصادر الأصباغ :

## ❖ الأصباغ الطبيعية:

ذات أصل طبيعي مستمدة مباشرة من النباتات أو الحيوانات، تمتاز بضعف ارتباطها بالأنسجة وصعوبة فصلها وإستخلصها من مصادرها الطبيعية [14].

## ❖ الأصباغ الصناعية:

تميز الأصباغ (كالأزوتية والحمضية والمعدنة) بتنوعها الكبير، وثباتها العالي، وانخفاض تكلفتها، مما جعلها ركيزة أساسية في الصناعة. ومع ذلك، فإن تصريفها في مياه الصرف بتراكيز عالية يمثل تحدياً بيئياً خطيراً، إذ تُنتج عمليات تفككها مركبات أمينية ومعقدات معدنية سامة، مما يجعل معالجتها ضرورة ملحة لحماية الصحة والبيئة [14].

## 4.11.1 صبغة أزرق الميثيلين :

يُعد أزرق الميثيلين (Methylene Blue)، المعروف كيميائياً بـ كلوريد تيتراميثيل ثيونين ( $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$ ) مركباً حلقياً غير متجانس ينتمي إلى فئة أصباغ الثيازين المشتقة من الأصبغة الكاتيونية. تظهر هذه المادة في حالتها الفيزيائية كمسحوق صلب بلوري لونه أزرق داكن وعديم الرائحة، وعند إذابتها في الماء تعطي محلولاً أزرق زاهياً. ومن الناحية التركيبية، غالباً ما توجد في صيغتها المميّهة التي تحتوي على ثلاثة جزيئات من الماء مرتبطة بالمركب [15].



الشكل (4.11.1): الصيغة الكيميائية لصبغة أزرق الميثيل [14].

## 5.11.1 الخصائص الفيزيائية والكيميائية :

الجدول (1.11.1): الخصائص الفيزيائية وكيميائية لصبغة أزرق الميثيل [16].

Methylene Bleu	الاسم التجاري
chlorure de bis-(dimethylamino)- 3 phenazaathionium	الاسم في IUPAC
Basic Blue 9	الاسم الكيميائي
C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCl	الصيغة الجزيئية
M =319.85 g/mol	الكتلة المولية
$\lambda_{\max}=664\text{nm}$	الطول الموجي الأعظمي
6 g/l at 25 C°	ذوبانيته في الماء
1 g/ml at 25 C°	الكثافة
3.8	PKa

## 1.5.11.1 استخدامات أزرق الميثيلين :

- تستخدم كدواء في معالجة العديد من الأمراض.
- كاشف لعمليات الأكسدة والاختزال في المخابر (يتغير اللون حسب الوسط).
- تستخدم في الفحص المجهرى، حيث تكون النتائج ممتازة على الأنسجة العصبية أو الخلايا الحية المعزولة أو الكائنات الحية الكاملة.
- اختبار كفاءة المواد الممتزة والفلاتر في إزالة الملوثات العضوية من المياه. [14]

## 2.5.11.1 مخاطره :

- توليد غازات سامة وخطرة تشمل أكاسيد النيتروجين، وأكاسيد الكبريت، وأول وثاني أكسيد الكربون.
- الإصابة بالتهابات المعدة الحادة وحالات الإسهال.
- التعرض لالتهاب الجلد التحسسي نتيجة التلامس مع المادة أو نواتج تحللها.
- ارتفاع ضغط الدم والشعور المستمر بالغثيان والقيء.
- زيادة احتمالية الإصابة بالسرطانات وأمراض القلب المزمنة عند التعرض الطويل لها.
- الإصابة بفقر الدم (الأنيمي) نتيجة التأثيرات التراكمية للصبغة.
- تلوث مياه الصرف الصناعي مما يتطلب عمليات معقدة لفصلها ومعالجتها بيئياً [13] [14].

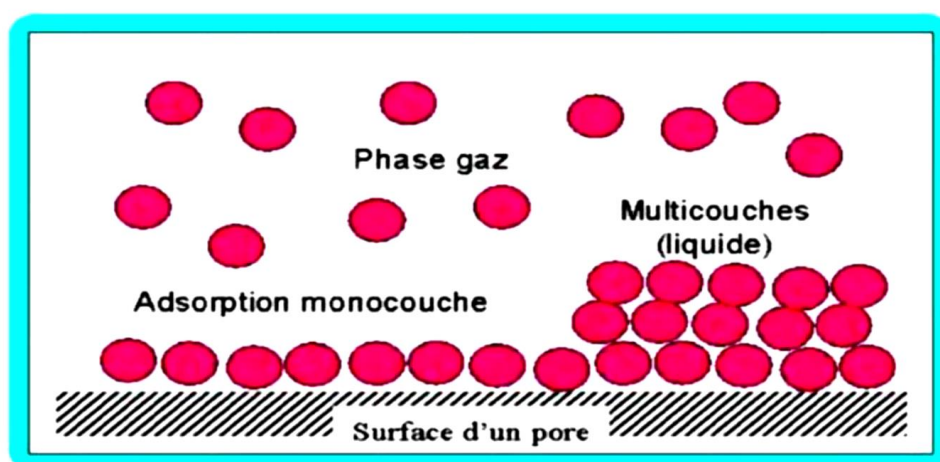
## 1.1.3. الجزء الثالث : عموميات حول الامتزاز

## تمهيد

تصنف تقنية الامتزاز كواحدة من أبرز الحلول الاستراتيجية والفعالة في إزالة المياه الملوثة نظرا لتميزها في استئصال الملوثات السامة وفصل المواد الكيميائية والعضوية بالإضافة الى كفاءتها العالية في حجز المعادن الثقيلة والاصباغ من الوسط المائي. كما تقوم على مبدأ الفصل بين الأطوار المختلفة (صلب - سائل أو سائل - سائل) مما يعزز من فعاليتها في تحسين جودة المياه. ونظر للأهمية الحيوية للماء في حياة الانسان وسائر الكائنات الحية تبرز ضرورة اعتماد مثل هذه التقنيات لضمان نقاوته. وقد استعرضنا في هذا الفصل اهم المفاهيم والتطبيقات المرتبطة بظاهرة الامتزاز.

## 1.1.3.1 مفهوم الامتزاز (Adsorption)

يعد الامتزاز ظاهرة فيزيائية وكيميائية أساسية تحدث عند تلامس طور غازي أو سائل مع سطح مادة صلبة، حيث تتجذب جزيئات المادة الممتزة من قبل الذرات السطحية للمادة الصلبة التي تعرف بـ " الماز " [17] وتتمثل هذه العملية في تجمع وتراكم الجزيئات أو الذرات أو الايونات على سطح مادة المازة، مما يؤدي الى زيادة التركيز هذه المواد عند السطح مقارنة بتركيز داخل عمق المادة المازة نفسها. وغالبا ما تستخدم في هذه العملية مواد صلبة ذات بنية مسامية لتعزيز كفاءة التراكم السطحي [18] وبناء على طبيعة قوى التجاذب الناشئة بين المادة الممتزة وسطح الماز، وتُصنف هذه الظاهرة عموماً إلى نوعين (الامتزاز الفيزيائي والكيميائي) وفقاً لطبيعة التجاذب الناشئ بين السطح والجزيئات، وهو ما يحدد سلوك العملية واستجابتها للعوامل الخارجية المختلفة [17]



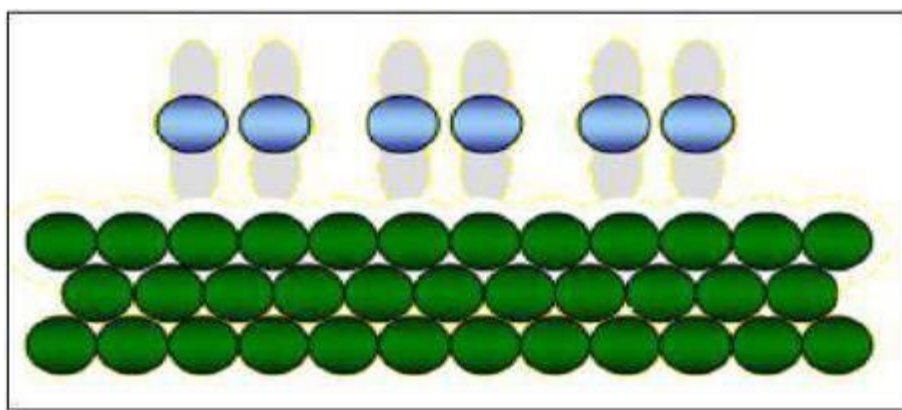
الشكل (1.1.3.5): رسم تخطيطي مبسط يمثل ظاهرة الامتزاز [19]

## 2.111.1 أنواع الامتزاز :

تحدد تصنيفات ظاهرة الامتزاز بناءً على طبيعة التفاعلات المتبادلة بين الطور الممتز وسطح المادة الصلبة. ويشمل هذا التصنيف تقييم نوعية القوى الرابطة، سواء كانت قوى فيزيائية ضعيفة متماثلة في قوى "فان در فالس"، أو روابط كيميائية قوية ناتجة عن تأثيرات إلكترونية عميقة. وبناءً على هذه المعايير البنوية والنشاط الإلكتروني للسطح، يُقسم الامتزاز إلى فئتين أساسيتين [20].

## 1.2.111.1 الامتزاز الفيزيائي:

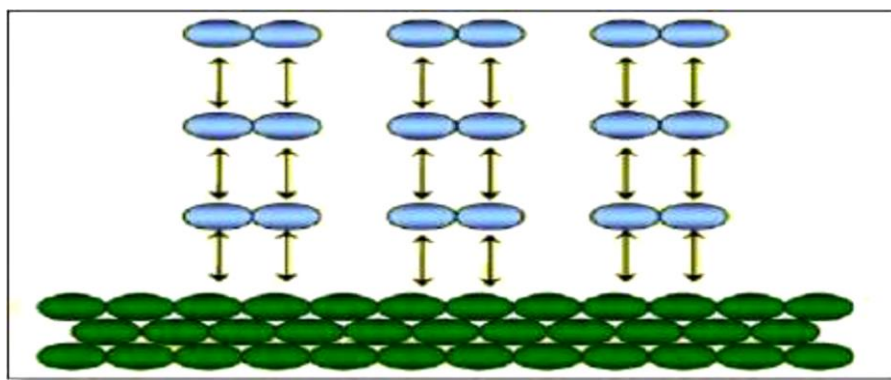
يعرف الامتزاز الفيزيائي بأنه عملية الارتباط الجزيئات بسطح المادة المازة عبر قوى تجاذب طبيعية ضعيفة ناتجة عن الروابط التي تملكها الذرات مع الذرات المجاورة [18] وهي ما تعرف بقوى "فاندرفالس" (van der waals forces) وتتميز هذه العملية بانخفاض طاقة ارتباطها (الانتالبية) التي تتراوح ما بين (20-40kj/mol) وهي طاقة غير كافية لكسر روابط التساهمية، مما يضمن بقاء الجزيء الممتز محافظاً على هويته وتركيبه الكيميائي الأصلي دون أي تغير هيكل، كما يتأثر بمردود هذه العملية بشكل مباشر بالظروف المحيطة، حيث يتناسب عكسياً مع درجة حرارة وطرديا مع الضغط، مما يجعله عملية عكوسة في أغلب الأحيان [21] ومن ناحية البنوية يمتاز هذا النوع بقدرته على تكوين طبقات متعددة (Multilayers) من مادة الممتزة على سطح المادة المازة عند توفر الظروف المناسبة من الضغط والحرارة، حيث تنشأ هذه الطبقات نتيجة التجاذب الفيزيائي المستمر بين جزيئات الممتزة حديثاً والجزيئات المستمرة مسبقاً على السطح، مما يعزز من كفاءة العملية في الظروف المثالية [18]



الشكل (6.111.1): مخطط يمثل الامتزاز الفيزيائي [22]

## 2.2.111.1 الامتزاز الكيميائي:

يُعرّف الامتزاز الكيميائي بأنه تفاعل سطحي يؤدي إلى تشكيل روابط كيميائية قوية بين الجزيئات الممتزة ومواقع النشاط على سطح المادة المازّة. يتميز هذا النوع بانتقال أو مشاركة للإلكترونات (روابط تساهمية أو أيونية)، مما يسبب تغيرات في الحالة الجزيئية للمواد المتفاعلة. وتصحاح هذه العملية طاقة تحرر (حرارة امتزاز) مرتفعة تتراوح عادةً ما بين (300-40 kJ/mol) ومن الناحية الهيكلية، يتميز الامتزاز الكيميائي بكونه عملية انتقائية للغاية، حيث لا يحدث إلا عند وجود توافق في البنية الإلكترونية بين السطح والمادة الممتزة. كما يُعد عملية غير عكوسة في أغلب الأحيان نظراً لقوة الروابط المتشكلة، مما يؤدي إلى تكوين طبقة أحادية الجزيء (Monomolecular layer) وفي حال تراكم طبقات إضافية فوق الطبقة الأولى، فإنها ترتبط بألية الامتزاز الفيزيائي كما يُلاحظ أن زمن الاحتفاظ في هذا النوع من الامتزاز يكون طويلاً نسبياً مقارنة بالامتزاز الفيزيائي [23]



الشكل (7.111.1): مخطط يمثل الامتزاز الكيميائي [22]

## 3.111.1 فرق بين الامتزاز الفيزيائي وكيميائي

تتباين آلية الامتزاز بشكل جذري بناءً على طبيعة التفاعل الناشئ بين الجزيئات الممتزة والسطح المادة الصلبة ففي الامتزاز الفيزيائي تهيمن قوى "فاندرفالس" الضعيفة على العملية. مما يمنحها خاصية العكسية والقدرة على تشكيل طبقات جزيئية متعددة مع ملاحظة انخفاض في المحتوى الحراري المفقود [24] أما الامتزاز الكيميائي فان التفاعل يتجاوز التجاذب السطحي ليصل الي تشكيل روابط كيميائية صلبة (تساهمية او ايونية) وهو ما يفسر حدوثة غالبا في طبقة الأحادية [25]، وبناءً على ذلك نجد ان الامتزاز الكيميائي يتميز بانتقائية عالية وحرارة امتزاز تفوق بكثير نظيرتها في نوع الفيزيائي مما يجعل عملية نزع الامتزاز صعبة وتحتاج لظروف طاقة معينة [26].

ومن أجل توضيح التباين بين هذين النمطين، يستعرض الجدول الموالي مقارنة شاملة تلخص أهم الخصائص المميزة لكل منهما، وذلك بناءً على جملة من المعايير الفيزيائية والكيميائية المتفق عليها علمياً.

### الجدول (2.111.1): الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي [27]

الخصائص	الامتزاز فيزيائي	الامتزاز كيميائي
أنواع الروابط	روابط فاندرفالس	روابط كيميائية
الانتقائية	غير انتقائي	انتقائي عالي
طبيعة الامتزاز	يعتمد على طبيعة مادة مازة	يعتمد على طبيعة مادة مازة
قابلية العكس	عملية عكسية	غالبا غير عكسية
الانتالبي	منخفض	اعلى
طاقة تنشيط	لا تتطلب طاقة تنشيط عالية	تتطلب طاقة تنشيط عالية
طبقة الامتزاز	متعدد الطبقات	طبقة واحدة (أحادية)

### 4.111.1 العوامل المؤثرة على ظاهرة الامتزاز :

ظاهرة الامتزاز تتأثر بالعديد من العوامل

**أ- طبيعة الماز :** تتحدد قدرة الامتزاز بعلاقة طردية مع المساحة السطحية النوعية للمادة المازة، حيث كلما زادت هذه المساحة ازدادت فعالية عملية الامتزاز. كما تتأثر حركية التفاعل بشكل ملحوظ بخصائص البنية المسامية للمادة، بما في ذلك حجم المسامات، شكلها، وتوزيعها، إذ تلعب هذه العوامل دوراً أساسياً في تسهيل انتقال الجزيئات نحو المواقع النشطة على السطح [28].

#### ب- تأثير الممتز :

من أجل الحصول على امتزاز فعّال، يجب توفر درجة عالية من الألفة بين المادة الصلبة (المازة) والمذاب. وبصفة عامة، تميل المواد الصلبة ذات الطبيعة القطبية إلى امتزاز الجزيئات القطبية بشكل أكبر، في حين تُظهر المواد غير القطبية قدرة أعلى على امتزاز المركبات غير القطبية. ويعود ذلك إلى التشابه في القوى والتفاعلات بين سطح المازة والجزيئات الممتزة، مما يعزز عملية الارتباط ويزيد من كفاءتها [29].

#### ج- ابعاد المسامات :

بعد المسامات جد مهم اثناء امتزاز الأجسام المنحلة مقارنة بالغازية، وذلك لأن أبعاد الجسيمات المنحلة تستطيع أن تتغير في حدود واسعة مقارنة بأبعاد الجسيمات الغاز [30].

### د- السطح النوعي:

حركة الامتزاز تتعلق ببعده السطح الخارجي للجسيمات وهي أساسية من أجل استعمال الماز، هذا السطح الخارجي يمثل جزء صغير من السطح الكلي المتوفر للامتزاز. السطح الكلي للامتزاز يزداد بسحق الكتلة الصلبة [29].

### هـ- تأثير درجة الحرارة:

ارتفاع درجة الحرارة يتناسب عكسيا مع تطور عملية الامتزاز، وبما أن ظاهرة الامتزاز تلقائية فإنها تؤدي الى خفض الطاقة الحرة ويرافقها نقصان في الانتروبي نتيجة تقييد حركة الجزيئات على السطح وفقا للعلاقة [31].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

### و- تأثير رقم الهيدروجيني pH:

درجة الحموضة لها تأثير كبير على خصائص الامتزاز في معظم الحالات يتم الحصول على أفضل النتائج في أدنى قيمة للـ pH هذه الخاصية تنطبق بشكل خاص على امتزاز المواد الحمضية، بحيث يكون الامتزاز المادة المعتدلة أكثر وأسهل من غيرها [32].

### 5.1.1.1 الامتزاز المحاليل:

إن عملية الامتزاز في نظام (صلب-سائل) تتضمن تماس سطحي بين الطورين الصلب والسائل مع بعضهما إذ أن الطور السائل أما إن يكون نقياً أو أن يحتوي على مادة أو أكثر مذابة فيه، حيث إن العملية المعاكسة للامتزاز هي الامتزاز (Desorption) وهي عملية انفصال الدقيقة الملتصقة بالسطح الماز وعودتها الى الطور المنتشر فيه، ويحدث الامتزاز عادة عند ارتفاع درجات الحرارة لحد يكفي لكسر قوى الترابط بين الماز والممتز. أما عملية تغلغل الممتزة داخل السطح الماز وانتشارها فيه تسمى الامتصاص (Absorption)، وفي بعض الأحيان يحدث الامتزاز والامتصاص مع بعضهما وفي هذه الحالة يطلق عليه (Sorption) [33].

### 6.1.1.1 إيزوتارم الامتزاز:

تستخدم منحنيات إيزوتارم الامتزاز لوصف انتقال المادة المذابة من محلول سطح المادة المازة، حيث تعبر عن العلاقة بين كمية المادة الممتزة لكل وحدة كتلة من الماز وتركيزها وضغطها في الطور السائل، وذلك عند درجة حرارة ثابتة تؤدي درجة حرارة دورا أساسيا في تحديد النموذج الذي يصف تفاعل المادة المازة، كما تبين تأثيرها على كفاءة عملية الامتزاز، سواء كان التأثير إيجابيا أو سلبيا [34].

هناك عدة أنواع من إيزوتارم الامتزاز حسب (Sposito) 1984 حيث صنفها إلى أربعة مجموعات رئيسية:

#### • النوع S:

إيزوتارم امتزاز ذو ميل متزايد لتركيز المادة المدروسة بدلالة المحلول وهو عبارة عن تقعر للأعلى، وذلك لتواجد ألفة نسبية بين الماز والمادة الممتزة بواسطة قوى فاندرفالس، وهذا الأخير يتم عند تراكيز منخفضة

#### • النوع L:

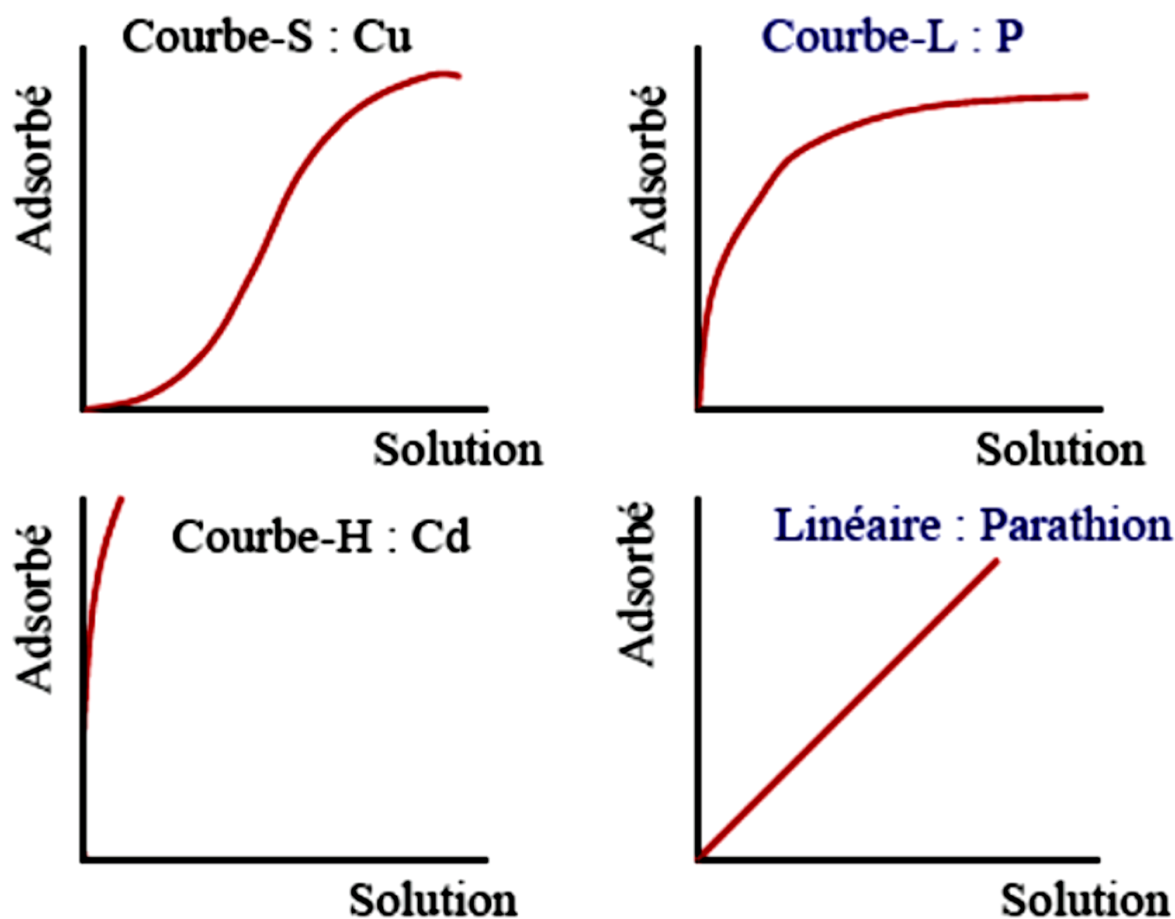
يدل على وجود ألفة كبيرة بين المادة الممتزة والمادة المازة وهو ما يشير غالبا إلى حدوث امتزاز كيميائي. ويظهر هذا النوع عندما تكون التفاعلات بين المادة الممتزة والمحلول أضعف من تلك التي تربطها بسطح الماز

#### • النوع H:

يعد امتدادا للنوع L ويعكس وجود ألفة عالية جدا بين المادة الممتزة والمادة المازة، بحيث يتم امتزاز معظم الجزيئات حتى عند التراكيز منخفضة في المحلول

#### • النوع C:

يعبر عن وجود علاقة تناسبية ثابتة بين كمية المادة الممتزة وتركيزها في المحلول، مما يدل على ثبات ألفة الامتزاز، ويظهر غالبا عند التراكيز المنخفضة



الشكل (8.111.1): الأنواع الرئيسية إيزوتارم الامتزاز [30].

### 1.6.111.1 معادلة لانغموير (Langmuir) :

هذا النموذج اقترح سنة 1918 استنادا للفرضيات التالية [35]:

- السطح يكون متجانس طاويا
- كل موقع نشط يمتز وحدة واحدة
- فعالية موقع معين لا تتأثر بالمواقع المجاورة
- المركبات الممتزة لا تتفاعل فيما بينها
- الامتزاز بطبقة واحدة على السطح الماز

يعبر عن إيزوتارم لانغموير بالعلاقة التالية:

$$Q_e = \frac{q_m k_l C_e}{1 + k_l C_e}$$

حيث:

$Q_e$  : كمية المادة الممتزة عند الاتزان (mg/g)

$C_e$  : التركيز عند الاتزان (mg/l)

$Q_m$  : الكمية العظمى للامتزاز (mg/g)

$K_L$  : ثابت لانغموير (l/mg)

وبإجراء تعديلات في مواضع متغيرات المعادلة تصبح:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m K_L}\right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \left(\frac{1}{q_m}\right) C_e$$

هذا النموذج مميز بعامل الاتزان  $RL$

$$RL = \left(\frac{1}{1 + K_L C_0}\right)$$

$LR = 0$ : تفاعل غير عكوس.

$0 < RL < 1$ : التفاعل ملائم ترموديناميكيا

$LR = 1$ : امتزاز خطي

$LR < 1$ : التفاعل غير ملائم تر وديناميكيا

### 2.6.III.1 معادلة الامتزاز فرنديش :

نموذج فرنديش بسيط وتجريبي، اقترح سنة 1942م على أساس فرضيات التالية [21]

- المواقع النشطة لديها مستويات الطاقة مختلفة
- كل موقع نشط يثبت عدة جزيئات
- عدد المواقع الفعالة غير محدود

تعطي المعادلة الأمبيرية لهذا النموذج كما يلي:

$$Q_e = K_f C_e^n$$

الشكل الأكثر استخداما هو السلم اللوغاريتمي  $q_e$  بدلالة  $C_e$

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_f + n \text{ log } C_e$$

$K_f$  : ثابت فرندليش، يتعلق بسعة الامتزاز

$n$  : ثابت فرندليش يعطي مؤشرا على شدة الامتزاز

يمكن استغلال اخر محتمل للنتائج التي ينتجها إيزوتارم فرندليش في الرسم سلم اللوغاريتمي لتغيرات معامل

التوزيع  $K_f$  بدلالة  $q_e$

$$\text{Log } K_f = \frac{1}{n} \text{log } k_f + \frac{(n-1)}{n} \text{log } q_e$$

العلاقة بين  $K_f$  والسعة الأعظمي للامتزاز ( $q_m$ ) هي:

$$K_f = \frac{q}{c}$$

عموما:

$1 < n$  الامتزاز مناسب ترموديناميكيا

$0.1 < n < 0.5$  الامتزاز جيد

$0.5 < n < 1$  الامتزاز متعادل

$n = 1$  الامتزاز خطي

$n > 1$  الامتزاز ضعيف

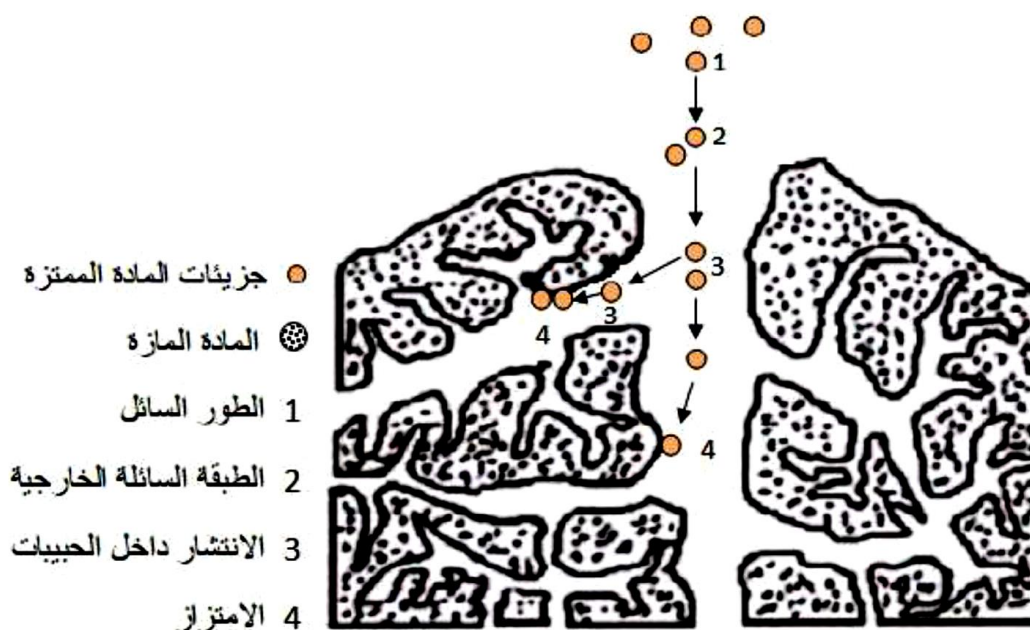
### 7.111.1 وصف الية الامتزاز :

يوجد عدة آليات لامتزاز المذاب على سطح الصلب، من بين هذه الآليات نذكر

- الامتزاز بالتبادل الايوني
- الامتزاز باستعمال زوج الكروني
- الامتزاز باستقطابية جسور الهيدروجين
- الامتزاز بالتجاذب الكهروستاتيكي

يحدث الامتزاز بشكل رئيسي في أربع خطوات الشكل (9.111.1) تمثل مختلف المجالات التي يمكن فيها تواجد

الجزئيات العضوية أو غير العضوية القادرة على التفاعل مع المادة والماز الصلبة



الشكل (9.111.1): مجالات وجود المذاب أثناء الامتزاز على المواد الميكرو مسامية التي يسهل اختراقها قبل الامتزاز

يمر المذاب بعدة مراحل:

1. انتشار الممتز في الطور السائل الخارجي نحو الممتز المتواجد بجوار سطح الماز
2. انتشار المادة خارج الحبيبات (انتقال المذاب عبر طبقة سائلة نحو سطح الحبيبات)
3. انتقال المادة داخل الحبيبات (انتقال المادة في البنية المسامية للسطح الخارجي للحبيبات نحو المواقع الفعالة)
4. تفاعل الامتزاز عند الاتصال بالمواقع الفعالة، عندما يعتبر الجزيء غير حركي [21].

### 8.111.1 أهمية الامتزاز :

على الرغم من أن الامتزاز يعد من التقنيات القديمة فإنه يملك من الأهمية ما يجعل أي صناعة في الوقت الحاضر لا تستغني عنه في تطبيقاتها واستخدامه فهو يستخدم في الصناعات البترول والاصباغ والصناعات الغذائية كالزيوت والالبان وغيرها من الصناعات التي لا مجال لحصرها هنا، وتكفي الإشارة الى أنه تكاد لا توجد صناعة قائمة في الوقت الحاضر على الصاعدين المدني والعسكري خالية من عمليات الامتزاز. وتستخدم عملية الامتزاز لإنجاز عديد من العمليات الفصل خاصة تلك التي يتعذر إنجازها أو أن إنجازها يكون غير عملي وغير مجد باستخدام الطرق التقليدية مثل عملية التقطير أو الامتصاص أو حتى باستخدام النظم شيوعا هي عملية المعالجة وتقنية ذات الأساس العشائي، وربما تكون أكثر التطبيقات المعروفة لعملية امتزاز المياه، خاصة تلك الناتجة من العمليات الصناعية المختلفة ومياه الصرف الصحي، وذلك لإزالة أي اثر للمواد فضلا عن معالجة اللون والطعم والرائحة الناتجة عن الملوثات ذات الخطورة السمية الكبيرة على البيئة و المجتمع

التلوث وقد توسعت عمليات تطبيق الامتزاز في الآونة الأخيرة في هذا المجال بسرعة كبيرة جدا بسبب الحاجة المتزايدة إليها وارتفاع المتطلبات البيئية بصورة واسعة كما ونوعا وقد سهل هذه التطبيقات التطور التكنولوجي الكبير في تحضير وتوفير العديد من المواد المازة المتنوعة وساعد هذا الأمر بدوره على انجاز الكثير من التطبيقات المهمة في عملية الامتزاز وللاغراض المختلفة وعلى مدى فترة طويلة من الزمن حاول العديد من الباحثين بناء مفهوم وتصور واضح حول الميكانيكية التي تحصل بها عملية الامتزاز، وفي الحقيقة قاد هذا التطور تصميم وصياغة العديد من المعادلات الرياضية التي تصف عمليات الامتزاز للاستخدامات المختلفة بصورة شبه تجريبية.

وأخيرا أصبح من الممكن حل هذه المعادلات الرياضية ذات العلاقة بالامتزاز باستخدام التحليل العددي وقد مكن تطور البرمجيات وتوفير الحاسبات المتطورة الى تحديد ودراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز مباشرة دون الخوض في المجالات مضللة [36]

### 9.iii.1 تطبيقات الامتزاز :

التطبيقات الصناعية لعملية الامتزاز :

#### 1.9.iii.1 في مجال تقنية الغازات :

- ✓ إزالة المواد العضوية من التيارات الهوائية.
- ✓ إزالة بخار الماء من الهواء وغيرها من الأبخرة الغازية.
- ✓ إزالة CO<sub>2</sub> من الغاز الطبيعي.
- ✓ إزالة مركبات الكبريت من المركبات الغازية. [37]

#### 2.9.iii.1 في مجال تقنية السوائل :

- ✓ إزالة H<sub>2</sub>O من المحاليل.
- ✓ إزالة المركبات العضوية من H<sub>2</sub>O.
- ✓ إزالة المركبات الكبريت من المركبات الغازية [37]

- [1] حمادة، & إيملي. (2016). تلوث المياه بين المسببات والمخاطر. مجلة البحوث البيئية والطاقة 5(7) 1-5 ,
- [2] محمد الخراز، ع. مفتاح الشريف، خ. حسين مادري، ع. & ساسي، م. س. (2024). تقييم كفاءة مخلفات أوراق الشاي الأحمر في امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق من النفايات السائلة: دراسة تجريبية لعوامل الأيزوثيرم والحركية والديناميكية الحرارية. Arabian Journal of Scientific
- [5] عون، & منى. تحضير وتشخيص الخواص الفيزيائية الكيمائية لجسيمات النانوية NPS بطريقة الترسيب المشترك (Doctoral dissertation UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA)
- [9] الداوي، بتول، طويل، & فردوس. تشخيص ودراسة البنية البلورية والخصائص البنوية والالكترونية لمركب هجين (Doctoral dissertation)، جامعة قاصدي مرباح ورقلة.
- [12] بن صغير، & مريم. إزالة صبغة أزرق الميثيلين من محلولها المائي بواسطة الكربون النشط المحضر من نوى التمر (Doctoral dissertation)، جامعة قاصدي مرباح-ورقلة.
- [14] التهامي، نجاح، & هامل. دراسة امتزاز الأصبغة العضوية من المحاليل المائية باستعمال الطين المحلي (Doctoral dissertation)، جامعة قاصدي مرباح-ورقلة.
- [15] محمد الخراز، ع. مفتاح الشريف، خ. حسين مادري، ع. & ساسي، م. س. (2024). تقييم كفاءة مخلفات أوراق الشاي الأحمر في امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق من النفايات السائلة: دراسة تجريبية لعوامل الأيزوثيرم والحركية والديناميكية الحرارية. 5, Arabian Journal of Scientific Research (1),
- [20] قريشي، نور اليقين، خليف، سهام، زنجري، لويذة، ... & نور الهدى. دراسة البنية البلورية لمختلف أنواع الطين المحلي واستغلاله في عمليات الامتزاز الموجهة (Doctoral dissertation)، جامعة قاصدي مرباح ورقلة).
- [21] بالحبيب، فراح، قمو، & رويذة. دراسة حركية وإيزوتارم امتزاز الملوثات العضوية باستعمال الشيتوزان المعدل (Doctoral dissertation)، جامعة قاصدي مرباح ورقلة).

[24] واصل، محمد مجدي عبد الله (2004). كيمياء الحفز والسطوح. الطبعة الأولى، دار النشر للجامعات، القاهرة، مصر

[25] سليمان، عصام، وحمدو، جمال (2011). الكيمياء الفيزيائية (كيمياء السطوح والحفز). منشورات جامعة دمشق، كلية العلوم، سوريا

[26] الجبوري، رائد (2015). مبادئ الكيمياء الفيزيائية وتطبيقاتها في الأنظمة السطحية. دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع، بغداد، العراق.

[30] عطية جمال. ازالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي من منطقة الوادي بواسطة المعادن الطينية. اطروحة لنيل دكتورا. كيمياء تحليلية، جامعة قاصدي مرباح ورقلة

[31] لقوي، أسماء، & حجاج. دراسة امتزاز الفحم النشط الصناعي لبعض المركبات العضوية ( Doctoral dissertation، جامعة قاصدي مرباح ورقلة).

[32] أ.د. محمد مجدي عبد الله واصل (2004): كيمياء الحفز والسطوح الطبعة الأولى -القاهرة-صفحات 122.121.119

[33] حقيق نورة وقدوري وحيدة. ازالة الاصبغة الكاتيونية والانيونية من المحاليل المائية بواسطة الطين الطبيعي. مذكرة لنيل شهادة ماستر في الكيمياء، جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2021

[35] خليفه، & إيمان. (المساهمة في دراسة امتزاز صبغة أزرق الميثيلين باستعمال مخلفات النخيل (قواعد السعف (Doctoral dissertation، جامعة قاصدي مرباح-ورقلة)

[37] بن مير، سعدي، & إيمان. دراسة مقارنة لطرق تحضير الكربون النشط وتطبيقاته ( Doctoral dissertation، جامعة قاصدي مرباح ورقلة).

- [3] Livage, J. (2001). Chimie douce: from shake-and-bake processing to wet chemistry. *New Journal of Chemistry*, 25(1), 1-1.
- [4] K.Ingaki et al, Coprecipitation in trace element analysis, Encyclopedia Of Analytical Chemistry R.A.Meyres(ED),2009, p.2
- [6]Khan, M. M. (2025). Precipitation and coprecipitation synthesis methods. *Photocatalysts: synthesis and characterization methods*, 11-25.
- [7] Hellali, T., Hafidh, A., Gharbi, N., & Kossai, R. (2013). ELABORATION OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIALS OBTAINED BY CHEMICAL REACTION OF POLYMETHYLHYDROSILOXANE AND BI-FUNCTIONAL HETEROCYCLIC MOLECULES/ELABORATION DE MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUE-INORGANIQUE OBTENUES PAR REACTIONS CHIMIQUES DE POLYMETHYLHYDROSILOXANE ET MOLECULES HETEROCYCLIQUES BI-FONCTIONELLES. *Scientific Study & Research. Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, 14(1), 41.
- [8] Griffith, J. S. (1961). *The theory of transition-metal ions*. Cambridge university press.
- [10] Vanhoyland, G., Le Bail, A., Mullens, J., & Van Poucke, L. C. (2004). Characterization and structure determination of ammonium bismuth oxalate hydrate,  $\text{Bi}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . *Inorganic chemistry*, 43(2), 785-789.
- [11] Paiman, S. H., Rahman, M. A., Uchikoshi, T., Abdullah, N., Othman, M. H. D., Jaafar, J., & Ismail, A. F. (2020). Functionalization effect of Fe-type MOF for methylene blue adsorption. *Journal of Saudi Chemical Society*, 24(11), 896-905.
- [13] Mme BENAÏSSA A, Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, thèse Doctorat en Sciences En Génie des procédés, Université Mentouri Constantine, 2010/2011, p10.
- [16] Stoltek.M, Vieth.M, 2001, Acta Endose .31(2) 125-130,[ 35]J.J, 2000, le frère «Transfusion sanguine : Une approche Sécuritaire ». Jhon Libbey Euro texte.
- [17]Hendershot, W. H., & Duquette, M. (1986). A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. *Soil science society of America journal*, 50(3), 605-608.
- [18] Aljamali, N. M., Khdur, R., & Alfatlawi, I. O. (2021). Physical and chemical adsorption and its applications. *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics*, 7(2), 1-8.

- [19] Senkayi, A. L., Dixon, J. B., Hossner, L. R., & Kippenberger, L. A. (1985). Layer charge evaluation of expandable soil clays by an alkylammonium method. *Soil Science Society of America Journal*, 49(4), 1054-1060.
- [22] HOCEIN, O. (2025). Adsorption d'un polluant organique par une argile.
- [23] Bouchemella, H. (2016). Etude comparative entre l'effet de quelques adsorbants sur la qualité des milieux aqueux pollués par le plomb (Doctoral dissertation).
- [27] Alaqarbeh, M. (2021). Adsorption phenomena: definition, mechanisms, and adsorption types: short review. *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, 13, 43-51.
- [28] S.U. Khan. *Fundamental aspects of pollution control and environmental Science*, Elsevier. New York. (1980)
- [29] N. Joachim Krou. *Etude expérimentale ET modélisation d'un procédé Séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques*, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse. (2010)
- [34] Alaqarbeh, M. (2021). Adsorption phenomena: definition, mechanisms, and adsorption types: short review. *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, 13, 43-51.
- [36] A. Aarfane, A. Salhi, M. El karti, S. Tahiri, M. Monkade, E. K. Lhadi, M. Bensitel, *Etude cinétique et thermodynamic cs de l'adsorption des colorants Red195 et bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and methylen ebluedyes on flaysh and bottomash in aqueous medium)* Received 2014, Revised 22 July 2014, Accepted 22 July 2014

II. الفصل الثاني

(الجانب التجريبي):

---



## الجدول (4.1.ii): المذيبات المستخدمة

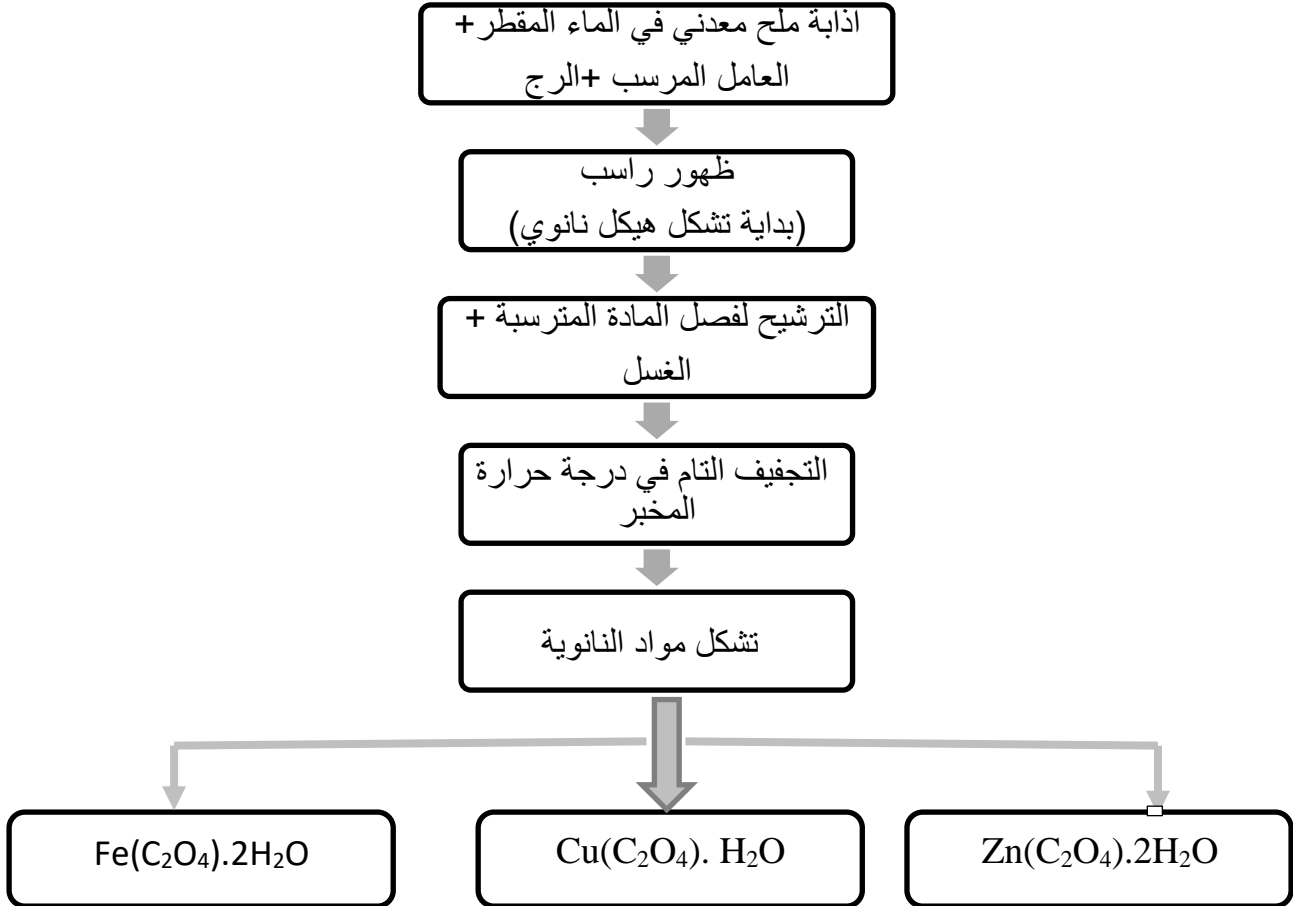
المذيب	الصيغة الكيميائية	الكتلة المولية g/mol	العلامة التجارية
ماء مقطر	H <sub>2</sub> O	18	/
إيثانول	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46	SPECILAB

## 2.ii الأجهزة والأدوات المستعملة :

من أجل ضبط المقادير وتوصيف الخصائص البنوية والمورفولوجية للمواد المحضرة، تم استخدام القائمة التالية من الأجهزة والأدوات التقنية:

- جهاز الرج المغناطيسي
- جهاز حيود الأشعة السينية DRX
- جهاز مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR
- جهاز الماسح الإلكتروني MEB
- ميزان الكتروني حساس
- زجاجة الساعة
- حوالة عيارية (100ml)
- حوالة عيارية (1000ml)
- مخبر مدرج (10ml)
- بيشر
- ماصة (10ml)
- قضيب مغناطيسي للتحريك
- قمع
- ورق الترشيح
- ملعقة مخبرية

كل التجارب كانت بناء على طريقة الترسيب في درجة حرارة المخبر اين اعتمدنا على المنهج التجريبي الموضح في المخطط التالي:



### 3.II الأجهزة المستخدمة في توصيف المركبات النانوية :

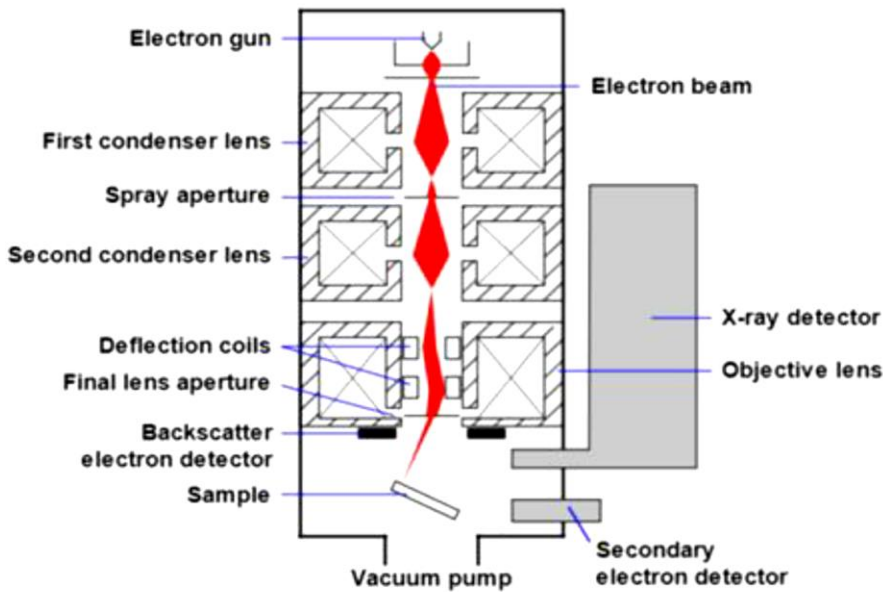
في هذا الدراسة، تم استعمال بعض التقنيات المخبرية ومجموعة من الأجهزة لتحضير المادة المازة ودراسة كفاءتها في إزالة الملوثات العضوية من المحاليل المائية.

#### 1.3.II المجهر الإلكتروني الماسح MEB :

عد المجهر الإلكتروني الماسح من أهم التقنيات الحديثة في دراسة الأجسام الدقيقة والنانوية، حيث يتفوق على المجهر الضوئي بقدرته الفائقة على إظهار التفاصيل الطبوغرافية الدقيقة. تعتمد هذه التقنية على استبدال الضوء بحزمة إلكترونية، مما يتيح الوصول إلى قوة تكبير هائلة تتراوح بين 300,000 و 1,000,000 مرة.

#### 2.1.3.II تركيب ومبدأ عمل المجهر الإلكتروني الماسح :

يتألف جهاز المجهر الإلكتروني الماسح من منظومة متكاملة تشمل مدفعاً لتوليد الإلكترونات عالية الطاقة، وعدسات كهرومغناطيسية لتركيز الحزمة، بالإضافة إلى ملفات المسح وحجرة مفرغة مخصصة للعينات مزودة بكواشف متطورة ونظام معالجة رقمي. يعتمد مبدأ عمله على توجيه حزمة إلكترونية دقيقة (بقطر يقل عن 10nm) وطاقة تتراوح بين 100 و 30,000 إلكترون فولت نحو سطح المادة المراد دراستها؛ حيث يؤدي هذا التفاعل إلى انبعاث إشارات فيزيائية مختلفة، أبرزها الإلكترونات الثانوية (SE) والارتدادية (BSE). يتم التقاط هذه الإشارات وتحويلها إلى نبضات كهربائية تُعالج حاسوبياً لتشكيل صورة ثلاثية الأبعاد تعكس تضاريس السطح وتركيبه. ويسمح التحكم في جهد التسريع بتحديد مستوى التفاصيل، حيث يوفر الجهد المنخفض أقل من 5 KV بيانات سطحية دقيقة، بينما يتيح الجهد المرتفع حتى 30KV اختراقاً أعمق لسير خصائص المادة الداخلية. [1].



الشكل (10.3.ii): تمثيل تخطيطي لتكوين المجهر الإلكتروني الماسح [1]

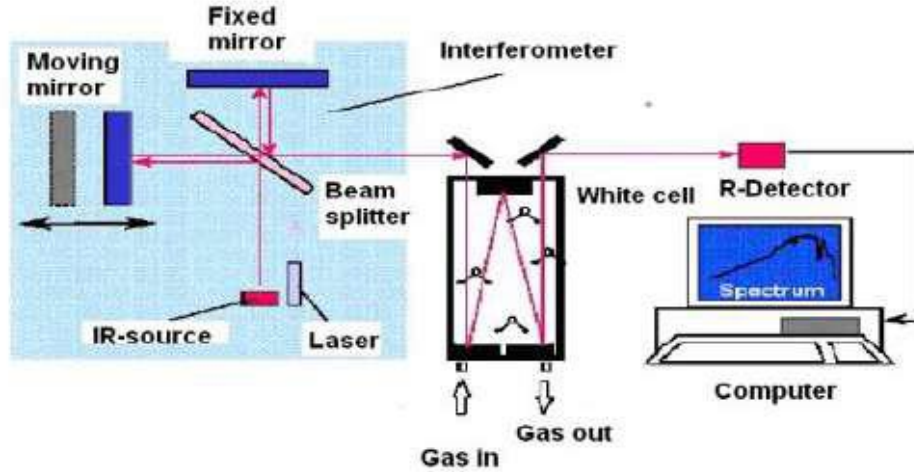
## 2.3.ii مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR :

تعد مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) تقنية تجريبية متطورة تستخدم للتحليل النوعي والكمي للمركبات العضوية الحيوية. تمكن أهميتها في توفير معلومات دقيقة حول البنية الجزيئية، الروابط الكيميائية، والبيئة المحيطة بالجزيئات، حيث تعتمد على قياس مدى امتصاص العينة للإشعاع الكهرومغناطيسي في منطقة الأشعة تحت الحمراء، مما يسمح بتحديد "البصمة الطيفية" الفريدة لكل مادة. وتتميز هذه التقنية عن الطرق التقليدية بسرعتها العالية، ودقتها المتناهية في رصد التغيرات الطيفية الصغيرة جداً، بالإضافة إلى قابليتها لتحليل العينات بمختلف حالاتها الفيزيائية (صلبة، سائلة، غازية) دون اتلافها.

### 1.2.3.ii تركيب ومبدأ عمل مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه :

يعتمد جهاز FTIR في تكوينه الأساسي على نظام بصري يُعرف بمقياس ميكلسون للتداخل (Michelson Interferometer) حيث يرسل مصدر الإشعاع حزمة ضوئية شاملة لجميع الأطوال الموجية نحو مقسم أشعة (Beamsplitter) يقوم بشطرها إلى حزمتين: الأولى نحو مرآة ثابتة، والثانية نحو مرآة متحركة تعمل على تغيير فرق المسار البصري باستمرار.

عند التقاء الحزمتين مجدداً، تحدث ظاهرة التداخل (Interference) لينتج عنها إشارة معقدة تُسمى الإنترفيروغرام (Interferogram) تمر هذه الإشارة عبر العينة لتتفاعل مع الروابط الكيميائية، ثم يسجل الكاشف الإشارة المتبقية. وفي المرحلة النهائية، يتم معالجة البيانات رقمياً باستخدام خوارزمية تحويل فورييه السريع (FFT) لتحويل الإشارة من "المجال الزمني" إلى "المجال الترددي"، لينتج طيف الامتصاص النهائي الذي يربط الشدة بالعدد الموجي ( $\text{cm}^{-1}$ ). [2]



الشكل (11.3.II): رسم تخطيطي يوضح مطيافية الأشعة تحت الحمراء. [2]

### 3.3.ii حيود الأشعة السينية XRD :

يعتبر حيود الأشعة السينية طريقة عالمية تستخدم لتحديد البنية البلورية، درجة التبلور، الأطوار البلورية. بحيث لا تنطبق هذه الطريقة إلا على الأوساط المتبلورة (معادن، الصخور، البلورات، الصبغيات...). وهي تعد طريقة للتوصيف الهيكلي أساسية في مجال المواد، والغرض من هذا الوصف هو تحديد هيكل مساحيق العينات المعدة ودراسة خصائصها الهيكلية (معلومات الشبكة، حجم الشبكة، طول الروابط، حجم البلورات).

الأشعة السينية هي عبارة عن أمواج كهرومغناطيسية ذات طول موجي من رتبة الانغستروم مساوي للمسافة بين ذرات في البلورات، تلعب الذرات دور مركز تبعثر الأشعة السينية، حيث تنشأ هذه الأخيرة نتيجة انصدام الإلكترونات عالية الطاقة بهدف من نحاس داخل أنبوب الأشعة السينية، تتشكل زاوية  $\theta$  مع الشعاع الساقط. يسجل العداد إشارة تتناسب مع شدة الأشعة المنفرجة تتيح معالجة الإثارة معرفة الشبكية البلورية ويعتمد عمل XRD على قياس زوايا حيود الأشعة السينية من العينة المراد تحليلها، حيث ترتبط مواضع قمم الحيود على الترتيب الذري والبنية البلورية للمادة ويعتمد عمل الجهاز على علاقة براغ. [3]

$$n.\lambda=2d.\sin \theta$$

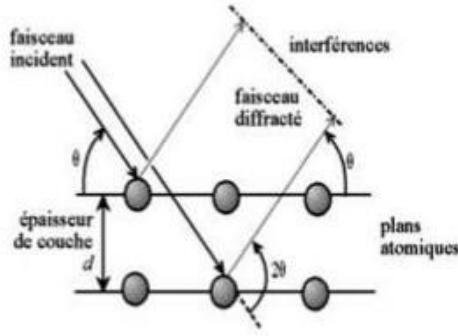
حيث:

d : المسافة الشبكية (المسافة التي تفصل بين المستويات البلورية )

$\theta$  : زاوية الحيود

$\lambda$  : طول موجة الأشعة السينية

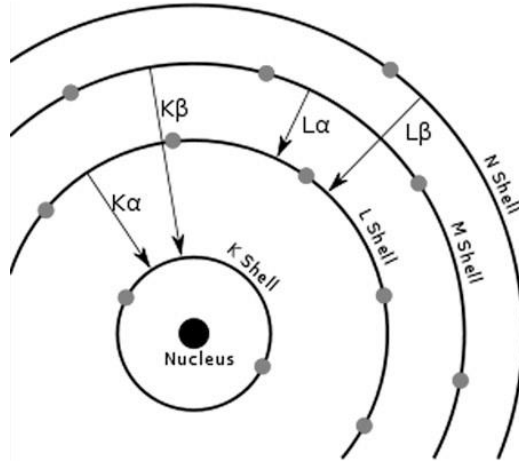
$n$  : يمثل رتبة الحيود



الشكل (12.3.11): رسم تخطيطي لمطيافية الأشعة السينية DRX [3]

#### 4.3.11 تقنية الفلورية بالأشعة السينية (XRF) :

تقنية التحليل بالفلورية بالأشعة السينية (XRF) هي طريقة تحليلية غير إتلافية تُستخدم لتحديد التركيب العنصري للمواد، خاصة المواد الجيولوجية، اعتمادًا على تفاعل الأشعة السينية مع الذرات. عند تعريض العينة لإشعاع عالي الطاقة، يمكن أن يُقتلع إلكترون من غلاف داخلي للذرة مثل الغلاف K ، مما يجعل الذرة في حالة عدم استقرار. وللمعودة إلى حالتها المستقرة، ينتقل إلكترون من غلاف أعلى طاقة لملء هذا الفراغ، وخلال هذا الانتقال تنبعث طاقة على شكل أشعة سينية فلورية ذات طاقة أقل من الأشعة الساقطة. وتتميز هذه الأشعة المنبعثة بأنها ذات طاقات محددة وثابتة لكل عنصر، نتيجة لاختلاف مستويات الطاقة بين الأغلفة الإلكترونية، مما يسمح بالتعرف على نوع العناصر الموجودة في العينة وتحديد تراكيزها بدقة. وتُعد خطوط  $K\alpha$  (الناجمة عن انتقال إلكترون من الغلاف L إلى K ) الأكثر شدة واستعمالًا في التحليل، تليها خطوط  $K\beta$  ، كما يمكن استخدام خطوط  $L\alpha$  و  $L\beta$  في حالة العناصر ذات العدد الذري الكبير. [4]



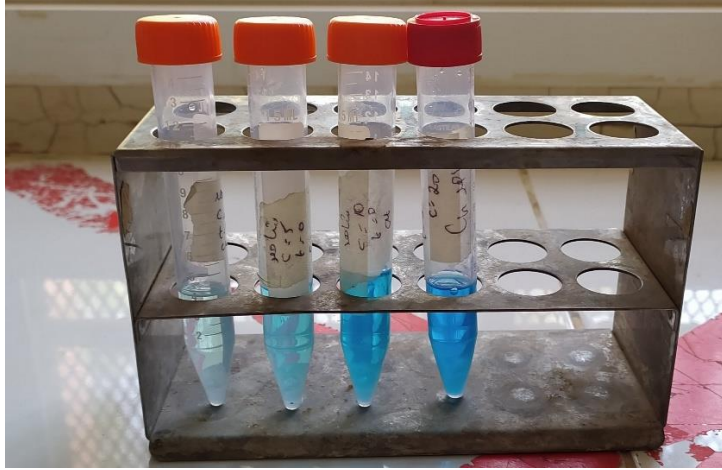
الشكل (13.3.ii): آلية انبعاث الأشعة السينية الفلورية [4]

#### 4.ii تحضير محلول أزرق الميثيلين القياسي (الملوث العضوي) :

تم تحضير محلول الأزرق الميثيلين الأم بتركيز (100mg/l) انطلاقاً من كتلة 0.1g من مسحوق أزرق الميثيلين (BM) نذيبها في إرلينة 1L ونواصل بالماء المقطر حتى خط العياري، ثم اعتمدنا على طريقة التمديد لتحضير محاليل مخففة حجمها 100ml بتركيز مختلفة (2-5-10-20) mg/l ثم نقرأ الامتصاصية لكل عينة بالطول موجي  $\lambda_{max}=665nm$ ، نرسم المنحنى  $f(A)=C$



الشكل (14.4.ii): محلول أزرق الميثيلين القياسي.



الشكل (15.4.ii): التراكيز الابتدائية.

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

$C_1$  : تركيز المحلول الأم

$V_1$  : حجم محلول الأم المسحوب

$C_2$  : تركيز المحلول بعد التخفيف

$V_2$  : حجم المحلول بعد التخفيف

بعد إضافة 0.1g من المادة الممتزة ( $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) الى المحاليل مختلفة التراكيز يتم سحب عينة حجمها 5ml عند كل مجال زمني (15.30.45.60 دقيقة) متبوعة بعملية الطرد المركزي بسرعة 4500 rpm لمدة 15 دقيقة ثم نقرأ بواسطة مطيافية UV-Visible لكل عينة بطول موجي  $\lambda_{\text{max}} = 664\text{nm}$ .

#### 1.4.ii جهاز الطرد المركزي :

يستخدم هذا الجهاز لفصل المواد عن بعضها، معتمدا في ذلك على قوة الطرد المركزي الناتجة من الحركة الدورانية التي يدور فيها ويتم فيها فصل الجزيئات من المحلول تبعا: الحجم الكثافة لزوجة الوسط سرعة دوران.

[5]



الشكل (16.4.11): جهاز الطرد المركزي المستعمل من نوع NF1200.

## 5.11 جهاز الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية: (UV-Visible Spectrophotometer)

يعتمد التحليل بواسطة جهاز الأشعة البنفسجية والمرئية UV-Visible على حقيقة أي محلول ملون يعبره شعاع من ضوء يمر بجزء بسيط من الضوء الساقط، وكمية الضوء الممتصة تتناسب مع تركيز المركب الملون المرغوب كما هو موضح في قانون بير-لا مبير [6].

$$A = (I/I_0) = \epsilon \cdot L \cdot C$$

A: الامتصاصية.

I: شدة الحزمة الضوئية الصادرة.

I<sub>0</sub>: شدة الحزمة الضوئية احادي الطور الموجي الساقط.

ε: معامل الامتصاصية الجزيئية (l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).

L : سمك الخلية المرجعية.

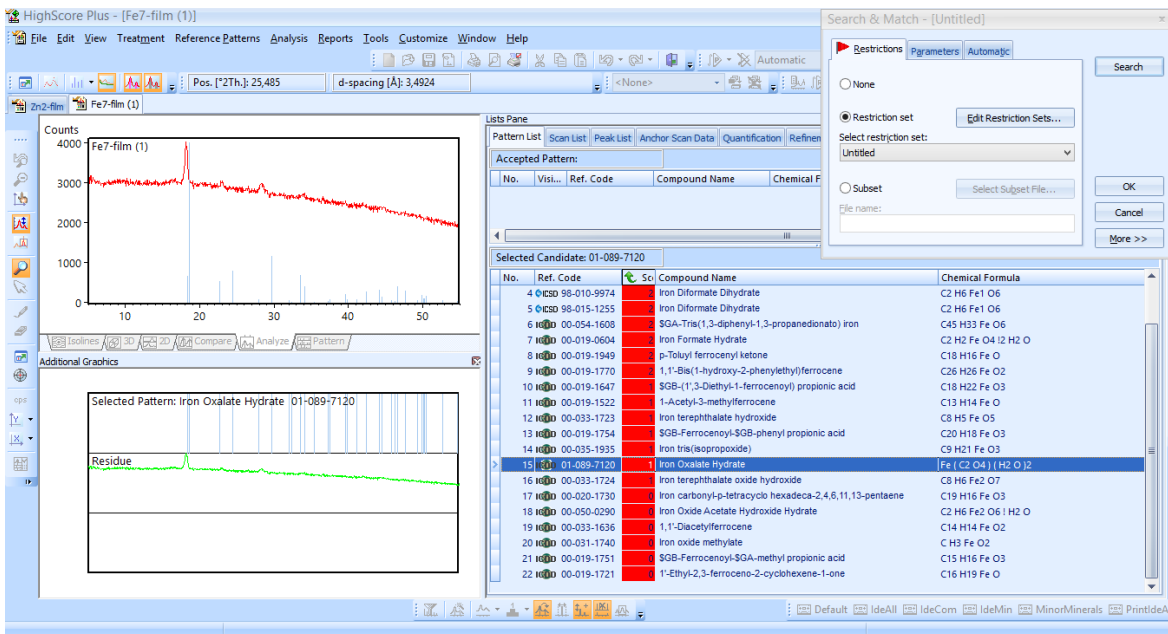
C : تركيز المحلول (mol/l) .



الشكل (17.5.11): جهاز الأشعة فوق بنفسجية - المرئية UV-Visible.

## 6.11 برنامج High Score Plus :

برنامج High Score Plus هو المنصة البرمجية لتحليل بيانات حيود الأشعة السينية (XRD) ؛ حيث يتيح للباحثين تحديد هوية المركبات الكيميائية (Phase ID) ومقارنتها بقواعد البيانات العالمية، بالإضافة إلى إجراء الحسابات الهيكلية المتقدمة مثل حجم الحبيبات النانوية وثوابت الشبكة البلورية. ويُعد الأداة الأساسية لتحويل النتائج الخام إلى بيانات كمية دقيقة تدعم توصيف المواد المحضرة مخبرياً.



## 7.11 سعة الامتزاز $Q_t$ :

تمثل كمية الملوث (صبغة أزرق الميثيلين) التي استطاع غرام واحد من المادة الممتزة احتجزها عند الزمن  $t$  تحسب بالعلاقة:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m}$$

$Q_t$ : كمية المادة الممتزة عند الزمن t (mg/l).

$C_0$ : التركيز الابتدائي (mg/l).

$C_t$ : التركيز عند الزمن t (mg/l).

V: حجم المحلول (L).

m: كتلة المادة الممتزة (g).

7.11 نسبة الازالة (%) R :

تسمى أيضا "كفاءة الازالة" وهي تعبر عن نسبة المئوية للملوث الذي تم التخلص منه من المحلول الأصلي تحسب بالعلاقة التالية:

$$R(\%) = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100$$

8.11 تأثير زمن التلامس :

لدراسة تأثير زمن التلامس على كفاءة إزالة صبغة أزرق الميثيلين بواسطة المركبات المحضرة ( $(Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O - Cu(C_2O_4) \cdot H_2O - Zn(C_2O_4) \cdot 2H_2O)$ )، تم وضع كتلة ثابتة قدرها 0.1g من المادة الماصة في سلسلة من الحوجلات تحتوي على 100ml من محلول الصبغة بتركيز ابتدائية مختلفة (2.5.10.20 mg/l) أجريت التجارب عند درجة حرارة الغرفة وتحت تحريك مستمر، حيث تم سحب عينات في فترات زمنية منتظمة (15.30.45.60 min) بعد ذلك، تم فصل المادة الماصة عن طريق الطرد المركزي وقياس الامتصاصية باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis) عند طول موجي  $\lambda_{max}=664nm$ .

9.11 تأثير التركيز الابتدائي :

لدراسة مدى استجابة المركبات المحضرة ( $(Zn(C_2O_4) \cdot 2H_2O, Cu(C_2O_4) \cdot H_2O, Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O)$ ) ولتغير كمية الملوثات، تم إعداد سلسلة من المحاليل لصبغة أزرق الميثيلين بتركيز ابتدائية متزايدة

(2.5.10.20 mg/l) في كل تجربة، تم تثبيت العوامل الأخرى لضمان دقة المقارنة، حيث استُخدمت كتلة قدرها 0.1g من المادة الممتزة مع حجم ثابت قدره 100ml من المحلول. استمرت عملية التماس لمدة ساعة كاملة (زمن التوازن المستخلص من الدراسة الحركية) تحت تحريك مستمر ودرجة حرارة الغرفة، ليتم بعدها قياس التركيز المتبقي لكل عينة.

## 10.11 دراسة إيزوتارم الامتزاز :

لفهم طبيعة التأثيرات الكيميائية والفيزيائية التي تحدث عند التماس بين المحلول الملوث و سطح المادة الممتزة، وتحديد مدى تجانس المواقع النشطة، تم إخضاع النتائج التجريبية المحصل عليها عند زمن التوازن (Equilibrium time) للتحليل الرياضي. وقد تم إجراء جميع القياسات في ظروف تجريبية موحدة من حيث درجة الحرارة وضمان الثبات الحركي للجزيئات، وذلك لضمان دقة المقارنة بين فاعلية الأوكسالات الثلاثة.

## 1.10.11 نموذج لانغموير (Langmuir Isotherm):

يعتمد هذا النموذج على افتراض أن عملية الامتزاز تحدث على سطح متجانس طاقياً، حيث تترتب جزيئات الملوث في طبقة أحادية (Monolayer) ، ولا يمكن للموقع الواحد أن يستوعب أكثر من جزيء واحد، مما يؤدي في النهاية إلى الوصول إلى حالة تشبع تامة للسطح.

المعادلة الرياضية:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_e + K_L} + \frac{C_e}{q_e}$$

يتم تمثيل هذا النموذج برسم العلاقة بين  $C_e$  و  $\frac{C_e}{Q_e}$ :

حيث ثوابت تعبر عن:

$Q_e$  : سعة الامتزاز القصوى وهي تمثل كمية المادة اللازمة لتغطية سطح بالكامل.

$K_L$  : ثابت لانغموير، ويرتبط بطاقة الامتزاز ومدى قوة اللفة بين المادة والصبغة.

لحساب الثوابت:

الميل ( $\alpha$ ) : يمثل  $\frac{1}{Q_{max}}$  اذن

$$Q_{max} = \frac{1}{\alpha}$$

التقاطع (b): يمثل القيمة  $\frac{1}{Q_{max}K_L}$  اذن

$$K_L = \frac{1}{Q_{max} \times b}$$

## 2.10.11 نموذج فرنديش (Freundlich Isotherm) :

على عكس النموذج السابق، يصف نموذج فرنديش الامتزاز على الأسطح غير المتجانسة (Heterogeneous surfaces)، حيث تختلف طاقة الامتزاز من موقع لآخر، مما يسمح بإمكانية تشكل طبقات متعددة (Multilayers) من جزيئات الملوث فوق بعضها البعض.  
المعادلة الرياضية:

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln(K_f)$$

يتم تطبيق هذا النموذج من خلال رسم اللوغاريتم للقيم  $\ln C_e$  مقابل  $\ln Q_e$  حيث ثوابت تعبر عن:  
 $K_f$  : ثابت فرنديش وهو مؤشر نسبي لسعة الامتزاز وقدرة المادة على الاحتجاز.

$n$  : يعطي فكرة عن شدة الامتزاز وتوزع المواقع النشطة.

تحسب الثوابت:

الميل ( $\alpha$ ) : يمثل  $\frac{1}{n}$  اذن

$$n = \frac{1}{\alpha}$$

التقاطع (b) : يمثل  $\ln(K_f)$  اذن

$$K_f = e^b$$

## المراجع العربية:

[3] وزاني & مروة. النمذجة الجزيئية البنوية لمركب السلفارلام (Doctoral dissertation) ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة.

[5] بالخرفي, نجوى, بوليفة & بسمة نمذجة حركية امتزاز صبغة أزرق الميثيلين على طين طبيعية (Doctoral dissertation)، جامعة قاصدي مرباح ورقلة.

[6] بوحادة, صفاء, بن دادي & عفاف. امتزاز صبغة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية: مقارنة بين فعالية طين الإيليت-كاولنيت والسيليلوز البلوري متناهي الصغر كمواد مازة (Doctoral dissertation) جامعة قاصدي مرباح ورقلة.

## المراجع الاجنبية:

[1] Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018, November). Scanning electron microscopy (SEM): A review. In Proceedings of the 2018 international conference on hydraulics and pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania (Vol. 2018, pp. 7-9).

[2] Movasaghi, Z., Rehman, S., & ur Rehman, D. I. (2008). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues. Applied spectroscopy reviews, 43(2), 134-179.

[4] Shackley, M. S. (2010). An introduction to X-ray fluorescence (XRF) analysis in archaeology. In X-ray fluorescence spectrometry (XRF) in geoarchaeology (pp. 7-44). New York, NY: Springer New Y

## III. الفصل الثالث

### (النتائج والمناقشة)

## تمهيد

يستعرض هذا الفصل النتائج التجريبية المحصل عليها ومناقشتها بهدف تقييم كفاءة المواد المازة المحضرة في هذا البحث. استُهل العمل بتوصيف بنيوي وكيميائي دقيق عبر تقنيات حيود الأشعة السينية (DRX) وفلورة الأشعة السينية (XRF) لإثبات البنية البلورية، متبوعاً بمطيافية (FTIR) لتحديد المجموعات الوظيفية والروابط الكيميائية، وصولاً إلى المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لتوصيف مورفولوجيا السطح والتركيب العنصري، وهذا ما أكد جاهزية هذه المواد لعملية الإزالة.

بناءً على هذا التوصيف، تم الانتقال لدراسة كفاءة امتزاز الملوثات من خلال اختبار تأثير العوامل الفيزيوكيميائية المختلفة، وهذا ما فسّر الآلية التي يتم بها التفاعل بين الممتز والملوث. وختاماً، تم إخضاع النتائج التجريبية للنماذج الرياضية لكل من لانغموير (Langmuir) وفرندليش (Freundlich)، مما يعد دليلاً على طبيعة الامتزاز وتوزيع المواقع الفعالة على السطح، وهذا ما أكد بدوره مدى مطابقة النتائج للفرضيات العلمية المعتمد

## 1.1.1. تحضير المركبات

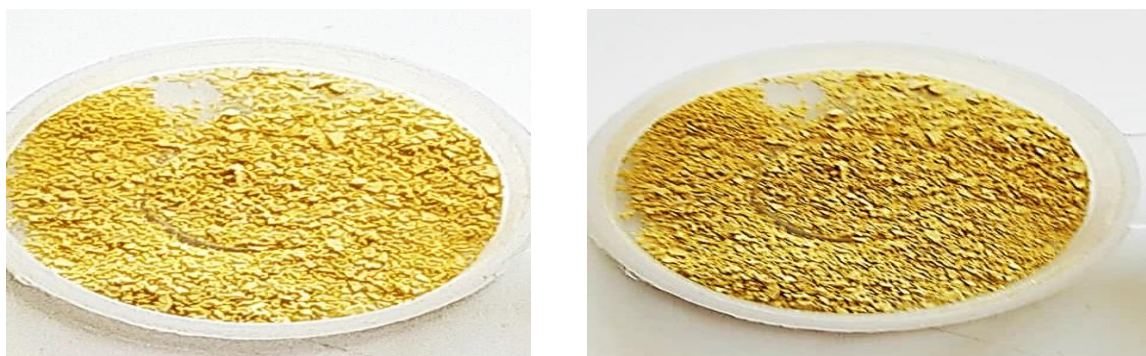
1.1.1. III. تحضير  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

في بيشر بسعة 50ml، نذيب كتلة قدرها 0.1421g من المادة الامينية ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) في 10ml من الماء المقطر. يوضع البشير فوق جهاز الرج المغناطيسي (Magnetic Stirrer) مع إضافة القضيب المغناطيسي لضمان خلط المحلول الذي يكون عديم اللون في البداية في جهة أخرى، نذيب 0.1267g من كلوريد الحديد الثنائي ( $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) في 10ml من الايثانول. نقوم بإضافة محلول الحديد الى المحلول الاميني قطرة بقطرة تحت التحريك مستمر. بمجرد إضافة القطرة الأول من محلول  $\text{FeCl}_2$  نلاحظ تشكل فوري لراسب دقيق ذو لون اصفر استمر التفاعل لعدة دقائق لضمان الترسيب الكامل، ثم أجريت عملية الترشيح وغسل الراسب الناتج بالايثانول لإزالة الشوائب وأخيراً تم تجفيف المادة الناتجة.

○ كتلة الوعاء فارغ ( $m_1$ ): 2.1959g

○ كتلة الوعاء + المركب ( $m_2$ ): 2.3094g

○ كتلة التجربة للمركب ( $m_{\text{exp}}$ ):  $m_2 - m_1 = 0.1135\text{g}$

الشكل (18.1.III): حبيبات  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

### III.1.2. تحضير $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ :

في بيشر بسعة 50ml، نقوم بإذابة كتلة قدرها 0.1421g من المادة الامينية ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) في 10ml من الماء المقطر، ويتم وضعه فوق جهاز الرج المغناطيسي للحصول على محلول رائق وعديم اللون في جهة أخرى نذيب 0.1700g من كلوريد النحاس الثنائي ( $\text{CuCl}_2$ ) في 10ml من الماء المقطر، نقوم بإضافة محلول النحاس الى المحلول الأول قطرة بقطرة تحت التحريك المستمر بمجرد تلامس المحلولين، نلاحظ تشكل فوري لراسب ذو لون ازرق فيروزي (**Turquoise Blue**) استمر التفاعل لعدة دقائق لضمان الترسيب الكامل بعد اكتمال التفاعل، يتم ترشيح الراسب الناتج وغسله بالماء المقطر، ثم تجفيفه في درجة الحرارة المخبر.

○ كتلة الوعاء فارغ ( $m_1$ ): 2.1959g

○ كتلة الوعاء + المركب ( $m_2$ ): 2.3133g

○ كتلة التجريبية للمركب ( $m_{\text{exp}}$ ):  $m_2 - m_1 = 0.1174\text{g}$

الشكل (19.1.III): حبيبات  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$

3.1.1.3. تحضير  $Zn(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ 

في بيشر بسعة 50ml، نقوم بإذابة كتلة قدرها 0.1421g من المادة الامينية ( $C_2H_8N_2O_4 \cdot H_2O$ ) في 10ml من الماء المقطر، ويتم وضعه فوق جهاز الرج المغناطيسي للحصول على محلول رائق وعديم اللون في جهة أخرى، نذيب كتلة 0.1342g من كلوريد النحاس الثنائي ( $ZnCl_2$ ) في 10ml من الماء المقطر. نقوم بإضافة محلول الزنك الى المحلول الأول قطرة بقطرة تحت تحريك مستمر بمجرد إضافة القطرات الأولى من محلول  $ZnCl_2$  نلاحظ تشكل الفوري لراسب كثيف ذو لون ابيض ناصع (Snow White). بعد انتهاء التفاعل نقوم بترشيح الراسب المتشكل وغسله جيدا بالماء المقطر ونتركه ليجف في درجة حرارة المخبر.

○ كتلة الوعاء فارغ ( $m_1$ ): 2.1959g

○ كتلة الوعاء + المركب ( $m_2$ ): 2.3609g

○ كتلة التجريبية للمركب ( $m_{exp}$ ):  $m_2 - m_1 = 0.165g$



الشكل (20.1.111): حبيبات  $Zn(C_2O_4) \cdot 2H_2O$

## 2.111. توصيف المركبات:

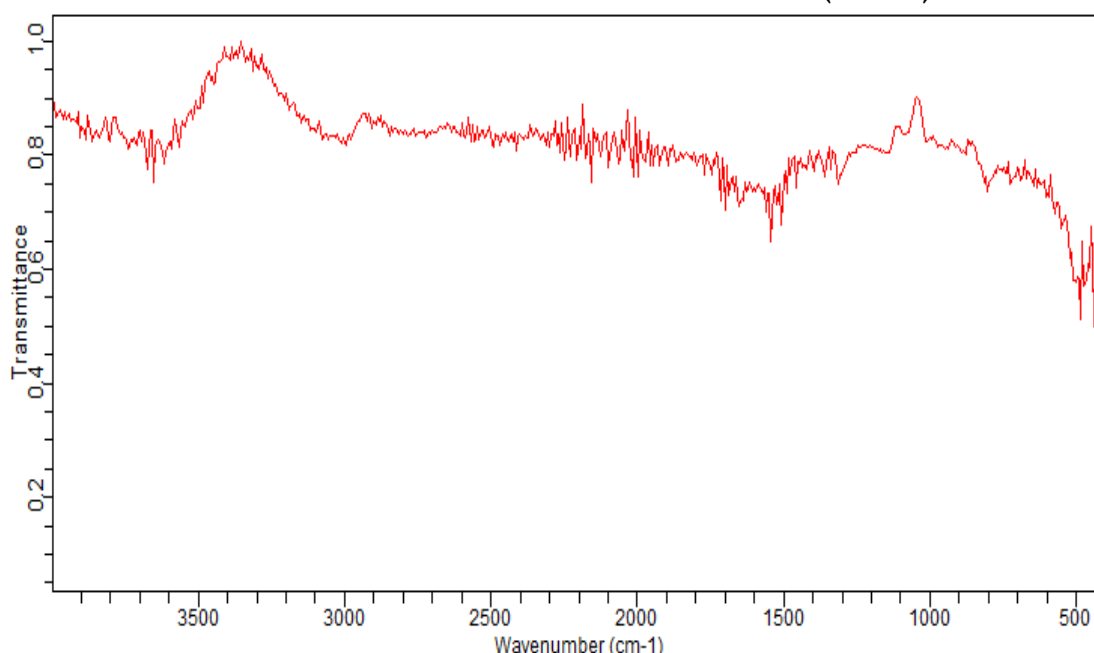
## 1.2.111. المظهر المورفولوجي للمركبات :

أظهرت المعاينة البصرية للمركبات المحضرة تشكل مواد صلبة ذات نقاوة عالية، حيث تم الحصول على معقد الحديد في شكل مادة ذات لون أصفر تعكس استقرار حالة الأكسدة ( $Fe^{2+}$ )، بينما ظهر معقد النحاس بمورفولوجيا حبيبية ولون أزرق فيروزي متجانس، وتميز معقد الزنك بلون أبيض ناصع وقوام بلوري دقيق. وتشارك جميع هذه المركبات في كونها تتكون من حبيبات دقيقة ومنفصلة ناتجة عن نمو بلوري متزن ومنظم بفضل الإضافة التدريجية للمتفاعلات، مما أدى إلى الحصول على مساحيق جافة.

✚ هذه النتائج على توافق تام مع النتائج المتحصل عليها من تحليل بالمجهر الالكتروني الماسح الواردة

### 2.2.III تحليل نتائج مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR:

#### أ. تحليل لـ $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$



الشكل (21.2.III): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR لـ  $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$

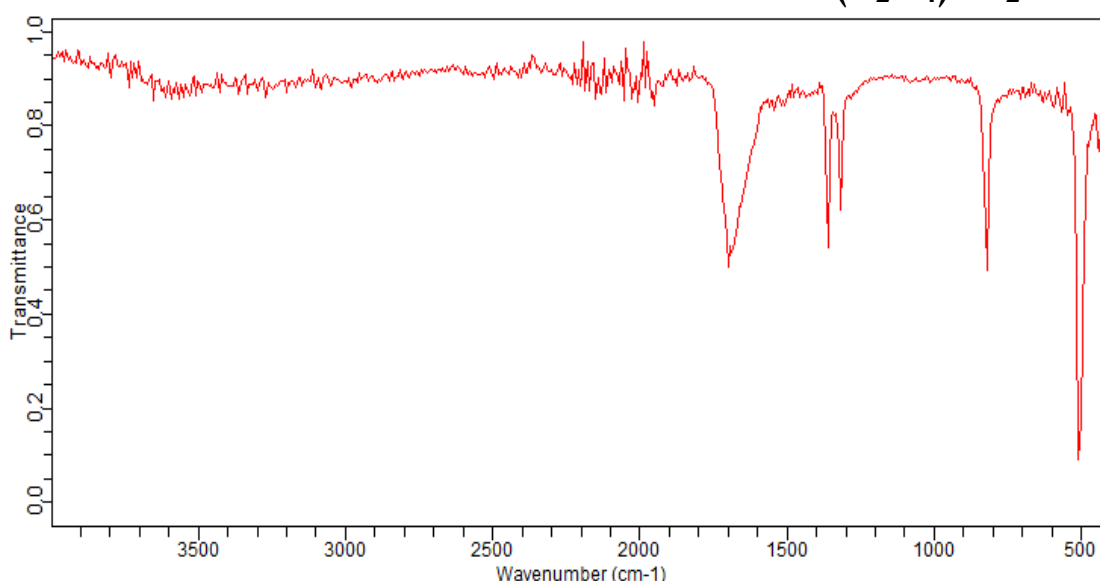
الجدول (5.2.III): المجموعات الوظيفية لـ  $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$  لتحليل طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR.

التردد ( $cm^{-1}$ )	نوع الاهتزاز	المجموعة الوظيفية
3348	(O - H)	جزيئات الماء ( $H_2O$ )
1621	(C = O)	الكربونيل
1314	(C - O)	الكربونيل
821	(O - C = O)	الأوكسالات
492	(Fe - O)	الرابطية التناسقية

تظهر نتائج تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب الحديد بصمة طيفية واضحة يمكن تفسيرها بنيوياً من حزمة عريضة عند التردد  $3348cm^{-1}$  تعود لاهتزازات روابط (O-H)، وهذا يدل على وجود جزيئات الماء داخل الشبكة البلورية للمركب، مما يفسر طبيعة الأوكسالات الناتجة كمركب متميه. ومنطقة المجموعات

الوظيفية، نلاحظ وجود قمتين حادتين عند  $1621\text{ cm}^{-1}$  و  $1314\text{ cm}^{-1}$  تعبران عن الروابط الكربونيلية  $(C=O)$  و  $(C-O)$  على التوالي، كما تم رصد حزمة الامتصاص عند التردد  $821\text{ cm}^{-1}$  تعود لاهتزاز الانحاء الخاص بمجموعة الأوكسالات  $(O - C = O)$  وهذا التباعد الترددي يوضح أن أيون الأوكسالات لا يرتبط بشكل عشوائي، بل يتخذ نمطاً تناسقياً ثنائي السن مع مركز الحديد، وختاماً، تظهر قمة مميزة في منطقة الترددات المنخفضة عند  $492\text{ cm}^{-1}$  تخص اهتزاز الرابطة  $(Fe-O)$ ، وهو ما يفسر نجاح عملية التنسيق بين المعدن والمادة المسربة، حيث تعتبر هذه القمة الدليل التجريبي المباشر على تشكل الروابط التساهمية التناسقية بين أيون الحديد وذرات الأكسجين، مؤكدة بذلك الحصول على مركب أوكسالات الحديد .

### ب. تحليل $Cu(C_2O_4) \cdot H_2O$



الشكل (22.2.III): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR لـ  $Cu(C_2O_4) \cdot H_2O$ .

الجدول (6.2.III): المجموعات الوظيفية لـ  $Cu(C_2O_4) \cdot H_2O$  لتحليل طيف امتصاص الأشعة تحت

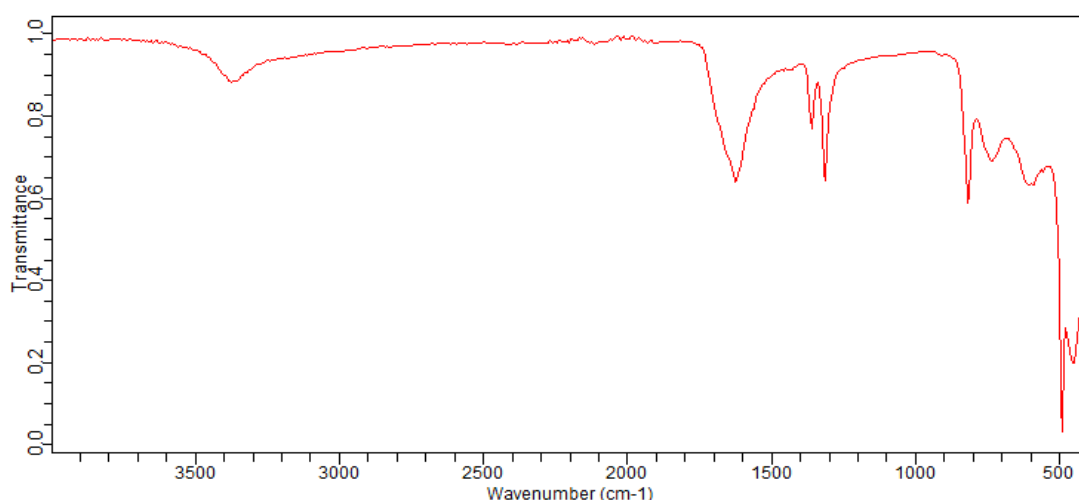
الحمراء بتحويل فورييه FTIR.

التردد ( $\text{cm}^{-1}$ )	نوع الاهتزاز	المجموعة الوظيفية
3400	$(O - H)$	الهيدروكسيل
1665	$(C = O)$	الكربونيل
1358	$(C - O)$	الكربونيل
819	$(O - C = O)$	الأوكسالات
498	$(Cu - O)$	الرابطة التناسقية

تظهر نتائج تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب النحاس بصمة طيفية حادة يمكن تفسير بنويماً نلاحظ أن الحزمة الخاصة بروابط  $(O-H)$  عند المدى  $3400\text{ cm}^{-1}$  أقل حدة وعرضاً مقارنة بمركب الحديد، وهذا

يدل على أن مركب النحاس المحضر يحتوي على كمية أقل من ماء التبلور أو قد يكون في صورة متميهة جزئياً. وبالانتقال إلى منطقة المجموعات الوظيفية، ظهر قمة حادة جداً عند  $1665\text{cm}^{-1}$  تعود للرابطة الكربونيلية ( $\text{C}=\text{O}$ )، متبوعة بقمة عند  $1358\text{cm}^{-1}$  تخص الرابطة ( $\text{C}-\text{O}$ )، وهذا يوضح أن أيون الأوكسالات يرتبط بمركز النحاس بنمط تناسقي قوي، كما تظهر الحزمة المميزة عند  $819\text{cm}^{-1}$  خاصة بإنحاء مجموعة الأوكسالات ( $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ) وتظهر قمة وواضحة في منطقة الترددات المنخفضة عند  $498\text{cm}^{-1}$  تخص اهتزاز الرابطة ( $\text{Cu}-\text{O}$ )، وهو ما يفسر كفاءة عملية الترسيب ونشوء الروابط التساهمية التناسقية بين النحاس وذرات الأكسجين التابعة للأوكسالات، مؤكدة بذلك الحصول على مركب أوكسالات النحاس بنقاوة .

### ت. تحليل لـ $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



الشكل (23.2.III): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR لـ  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

الجدول (7.2.III): المجموعات الوظيفية لـ  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  لتحليل طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء

بتحويل فورييه FTIR.

التردد ( $\text{cm}^{-1}$ )	نوع الاهتزاز	المجموعة الوظيفية
3385	( $\text{O}-\text{H}$ )	الهيدروكسيل
1626	( $\text{C}=\text{O}$ )	الكربونيل
1317	( $\text{C}-\text{O}$ )	الكربونيل
821	( $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ )	الأوكسالات
485	( $\text{Zn}-\text{O}$ )	الرابطة التناسقية

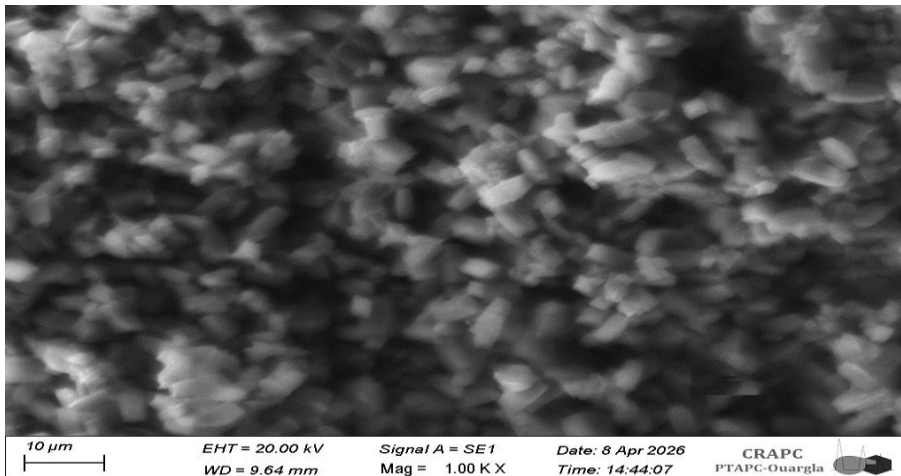
تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب أوكسالات الزنك تبرز حزمة واضحة عند التردد  $3385\text{cm}^{-1}$  تعود لاهتزازات روابط (O-H) ، وهذا يدل بوضوح على أن أوكسالات الزنك المحضرة هي مركب متميه يحتوي على جزيئات ماء التبلور داخل بنيته. ومنطقة المجموعات الوظيفية، نلاحظ وجود قمة حادة وقوية عند  $1626\text{cm}^{-1}$  تخص الرابطة الكربونيلية (C=O) لأيون الأوكسالات، متبوعة بقمة عند  $1317\text{cm}^{-1}$  تخص الرابطة (C-O)، كما تظهر الحزمة المميزة عند  $821\text{cm}^{-1}$  والخاصة بانحناء هيكل الأوكسالات (O-C=O) ، وهذا يفسر الحفاظ على البنية الجزيئية لليجانر بعد التفاعل. و تظهر قمة بارزة عند  $485\text{cm}^{-1}$  لاهتزاز الرابطة (Zn-O)، وهو ما يدل على نجاح التنسيق بين ذرة الزنك وذرات الأكسجين التابعة لأيون الأوكسالات.

تبين النتائج التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) ان جميع المركبات المحضرة هي أوكسالات معادن متميهة، حيث أكدت البصمة الطيفية نجاح عملية الترسيب بين الايونات (Fe,Zn,Cu) والايونات الأوكسالات

### 3.2.III المجهر الإلكتروني تحليل نتائج المجهر الإلكتروني الماسح MEB :

#### أ. تحليل $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

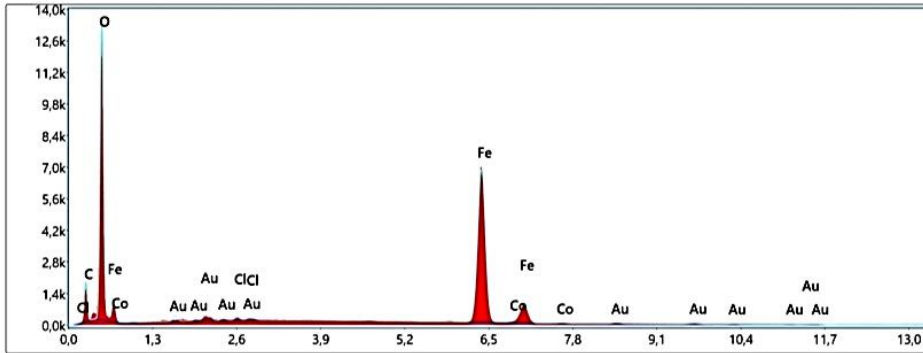
يُظهر الشكل المواصفات المرفولوجية لسطح العينة المحضرة باستخدام تقنية المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)



الشكل (24.2.III): صورة التحليل المجهر الإلكتروني MEB لعينة  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

ومن خلال فحص الصورة المأخوذة عند درجة تكبير  $1.00\text{ K X}$  أي تكبير قدره 1000 مرة وبمقياس عياري قدره  $10\mu\text{m}$  ، نلاحظ بوضوح تشكل بنية مسامية تتألف من حبيبات دقيقة ذات أبعاد ميكرومتريّة

ومنتظمة التوزيع. يظهر السطح بشكل خشن ومحفر، مما يشير إلى توفر مساحة سطحية نوعية كبيرة ومواقع نشطة متعددة؛ وهو ما يعد مؤشراً إيجابياً يعزز من قدرة المادة على حجز وجذب الملوثات من الوسط المائي أثناء عملية الامتزاز.



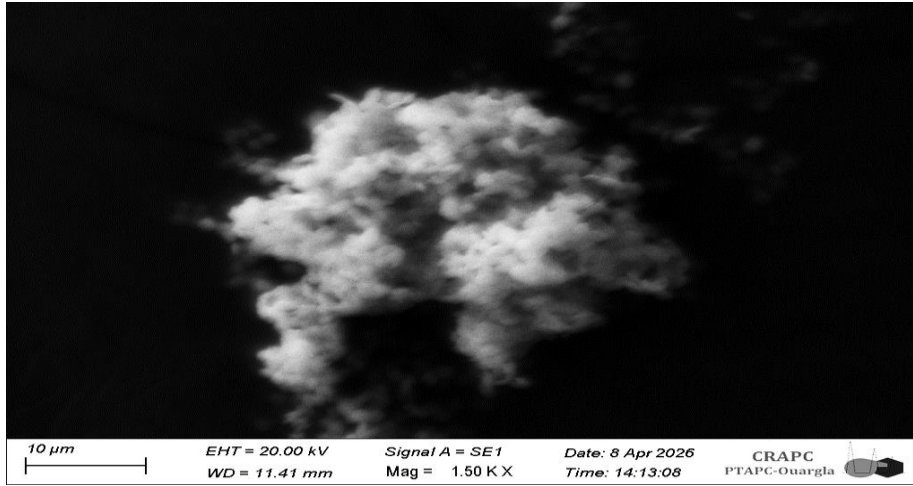
**Résultats quantitatifs intelligents**

Elément	% de masse	% atomique	Kratio	Z	A	F
C K	9.97	21.65	0,0321	1.1824	0.2725	1.0000
O K	31.87	51.96	0,1523	1.1363	0.4205	1.0000
ClK	0.31	0.23	0,0025	0.9727	0.8315	1.0124
FeK	54.85	25.62	0,4930	0.8852	1.0065	1.0087
CoK	0.45	0.20	0,0039	0.8654	0.9997	1.0131
AuL	2.55	0.34	0,0154	0.5975	1.0205	0.9867

كشفت نتائج التحليل الكيميائي النوعي والكمي عن العناصر الأساسية المكونة للعينة، حيث أظهرت البيانات سيطرة واضحة لعنصر الحديد (**Fe**) بنسبة كتلة وصلت إلى **54.85%**، متبوعاً بعنصر الأكسجين (**O**) بنسبة **31.87%**. هذه النسب المرتفعة، خاصة النسبة الذرية للأكسجين التي بلغت **51.95%**، تؤكد أن المادة تتكون بشكل رئيسي من أكسيد الحديد، بينما ظهرت آثار طفيفة جداً لكل من البالاديوم والكوبالت بنسب لا تتعدى **1%** أما وجود عنصر الذهب (**Au**) بنسبة **5.11%** فيعود تقنياً لعملية تغليف العينة أثناء التحضير للفحص المجهرى.

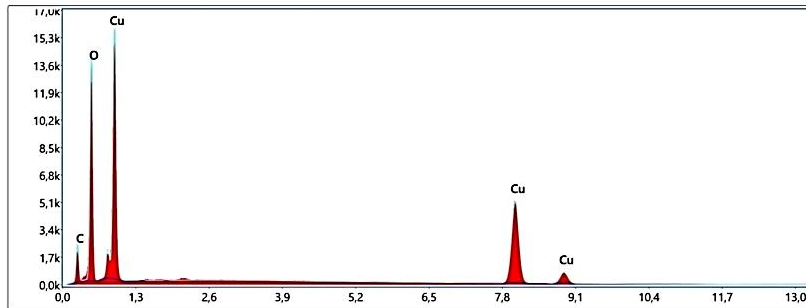
**ب. تحليل لـ  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$**

تُظهر صورة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) الملتقطة عند درجة تكبير **1.50 K X** ومقياس عياري **10µm** المورفولوجيا السطحية للعينة



الشكل (25.2.III): صورة التحليل المجهرى MEB لعينة  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

حيث نلاحظ تشكل تجمعات حبيبية غير منتظمة وذات مظهر ليفي أو قطني متداخل. تتميز هذه البنية بوجود فراغات بينية واضحة وتضاريس سطحية خشنة، مما يعطي انطباعاً بوجود مساحة سطحية نوعية تسمح بتوفير مواقع ارتباط نشطة، وهو أمر ضروري لتعزيز كفاءة عملية الامتزاز وتسهيل نفاذ جزيئات الملوثات إلى داخل المادة.



Résultats quantitatifs intelligents

Elément	% de masse	% atomique	Kratio	Z	A	F
C K	12.03	26.22	0,0339	1.1900	0.2365	1.0000
O K	30.68	50.19	0,1292	1.1439	0.3680	1.0000
CuK	57.28	23.59	0,4982	0.8574	1.0077	1.0065

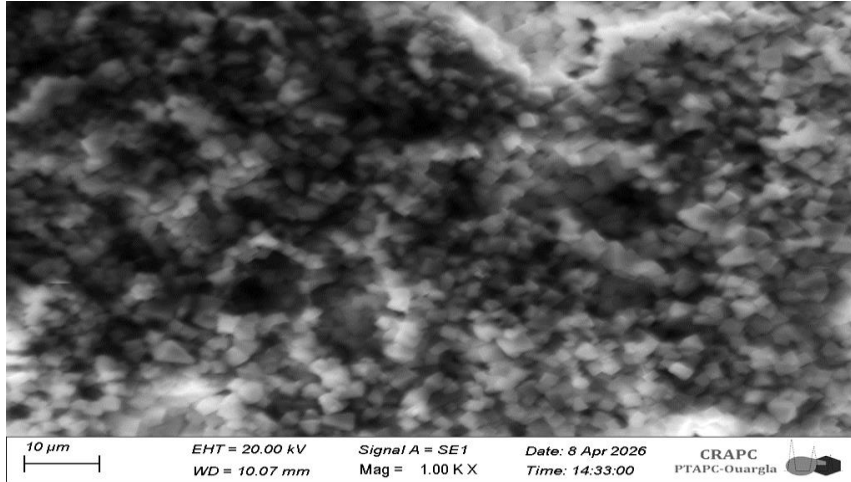
كشفت نتائج عن العناصر المكونة للعينة، حيث سُجّلت أعلى نسبة لعنصر النحاس (Cu) بمقدار 57.28% بالنسبة للكتلة، متبوعاً بعنصر الأكسجين (O) بنسبة 30.08% تؤكد هذه النسب أن المادة عبارة عن أكسيد

النحاس المحمل على مادة كربونية، لوجود نسبة من الكربون (C) 12.03% أما عنصر الذهب (Au) فقد ظهر بنسبة ضئيلة جداً.

### ت. تحليل لـ $Zn(C_2O_4) \cdot 2H_2O$

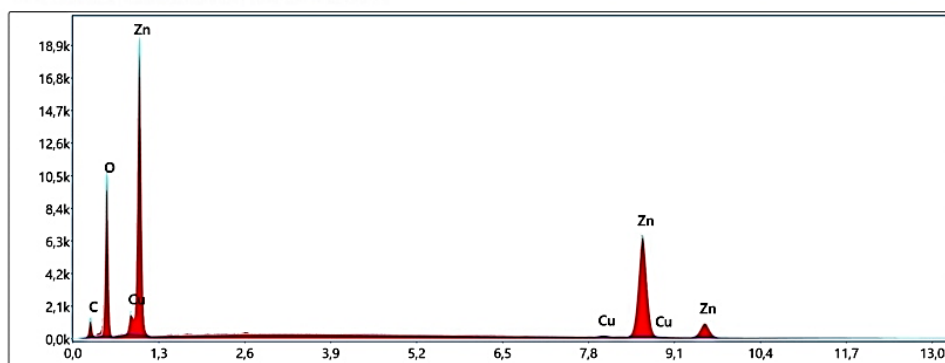
تُظهر صورة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) لعينة الزنك، عند درجة تكبير 1.00 K X ومقياس عياري

10  $\mu m$



### الشكل (26.2.III): صورة التحليل المجهرية لعينة $Zn(C_2O_4) \cdot 2H_2O$

تظهر مرفولوجيا سطحية متميزة جداً تتكون من حبيبات دقيقة ذات شكل بلوري منتظم يشبه المكعبات الصغيرة المتراسة. نلاحظ أن السطح يتميز بتركيبية مسامية عالية وتوزيع متجانس للحبيبات، مما يخلق فراغات بينية واضحة. هذه الخصائص المرفولوجية تزيد من مساحة السطح النوعية للمادة، مما يوفر عدداً كبيراً من المواقع النشطة الجاهزة لاستقبال وحجز الملوثات من الوسط المائي، وهو ما يجعلها مادة ماصة واعدة.



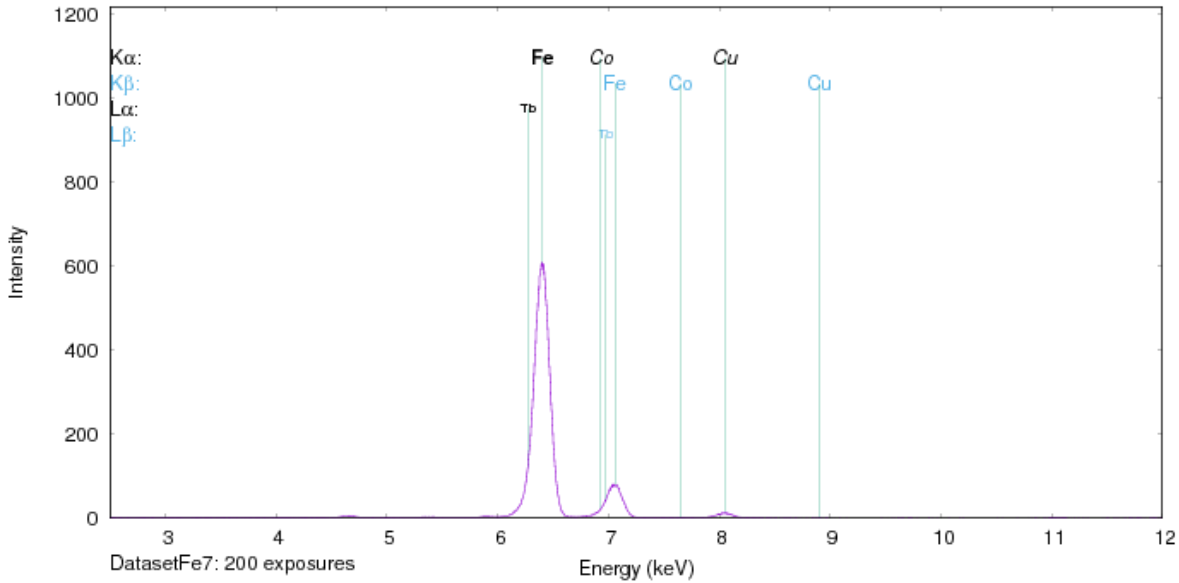
#### Résultats quantitatifs intelligents

Elément	% de masse	% atomique	Kratio	Z	A	F
C K	7.48	20.23	0,0143	1.2363	0.1548	1.0000
O K	22.05	44.75	0,0793	1.1893	0.3025	1.0000
CuK	0.55	0.28	0,0062	0.8977	1.0041	1.2582
ZnK	69.92	34.74	0,6327	0.8965	1.0052	1.0041

يُظهر تحليل EDX الخاص بهذه العينة سيطرة واضحة لعنصر الزنك (Zn) ، حيث برزت قممه بشكل حاد وكبير في الطيف، وسجل أعلى نسبة كتلية وصلت إلى 69.92% ومن خلال الفحص الكيفي، تتبين قمم مميزة لكل من الأكسجين (O) بنسبة ذرية قدرها 44.75% والكربون (C) بنسبة 20.23%، مما يعكس الارتباط الكيميائي الوثيق للزنك بهذه العناصر داخل بنية المركب. كما رُصد وجود طفيف جداً لعنصر النحاس (Cu) بنسبة ضئيلة.

### 3.2.III تحليل نتائج مطيافية فلورة الأشعة السينية (XRF) :

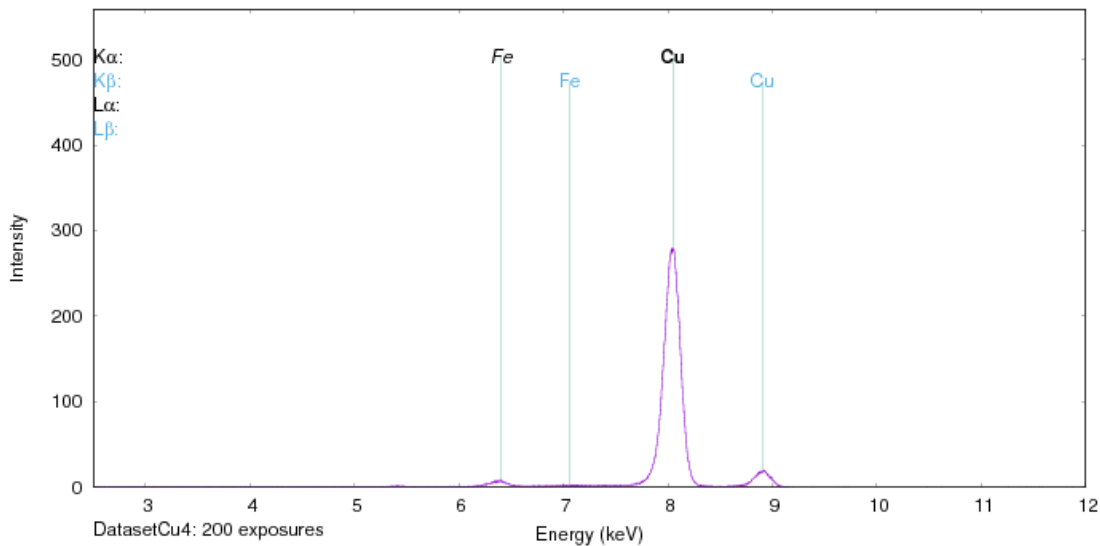
أ. تحليل لـ  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



الشكل (27.2.III): مطيافية فلورة الأشعة السينية (XRF) تحليل لـ  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

يُظهر المنحنى البياني الموضح في الشكل (27.2.III) نتائج التحليل النوعي لعينة أوكسالات الحديد ثنائي الهيدرات  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  باستخدام تقنية مطيافية الأشعة السينية الفلورية (XRF). من خلال القراءة التحليلية للطيف، نلاحظ تفوق واضح لعنصر الحديد (Fe) عند طاقة قدرها تقريباً 6.4KeV و 7.06KeV، واللذان يمثلان الانتقالات الإلكترونية المميزة  $K\alpha$  و  $K\beta$  على التوالي. كما تظهر في الطيف بعض القمم ذات الشدة الضئيلة جداً لعناصر الكوبالت (Co) والنحاس (Cu)، والتي تُصنف كعناصر أثر (Trace elements) ناتجة غالباً عن شوائب طفيفة في المواد الأولية المستخدمة في عملية التحضير وبشكل عام، تعكس هذه النتائج نقاوة كيميائية عالية للعينة المحضرة.

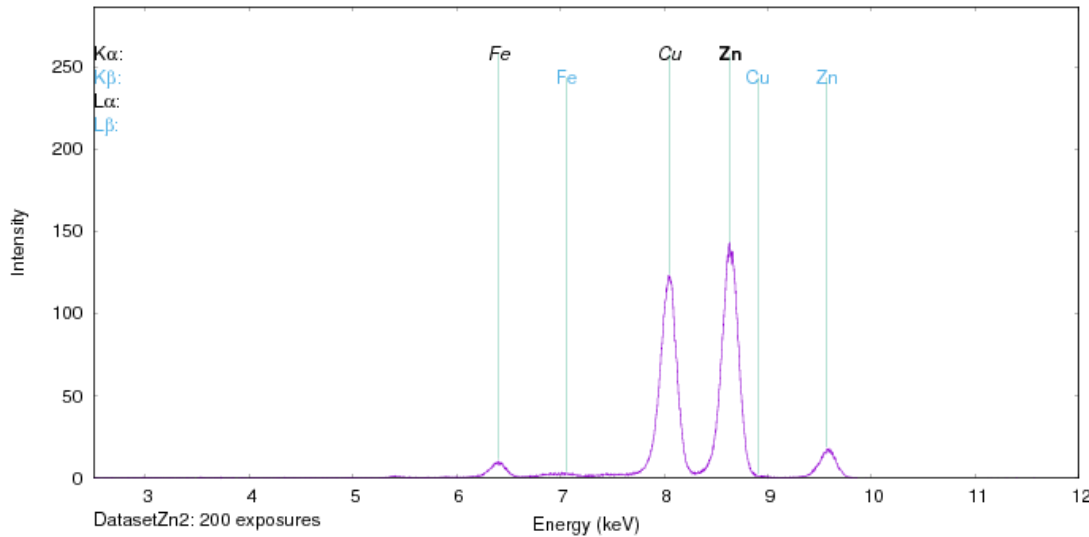
ب. تحليل لـ  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  :



الشكل (28. 2.III): مطيافية فلورة الأشعة السينية (XRF) تحليل لـ  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$

يُبين المنحنى طيف الأشعة السينية الفلورية للعينة المحضرة والمتمثلة في أوكسالات النحاس (Cu). من خلال نلاحظ ظهور قمة رئيسية حادة عند طاقة تقارب 8.04KeV، وهي تمثل الانتقال الإلكتروني  $K\alpha$  المميز لذرات النحاس (Cu)، متبوعة بقمة ثانوية أقل شدة عند حوالي 8.9KeV تعود للانتقال  $K\beta$  لنفس العنصر وهذا ما يؤكد ان البلورات التي تم رصدها في تحليل DRX هي فعلاً بلورات أوكسالات النحاس. كما يُظهر الطيف وجود إشارة طيفية ضعيفة جداً عند طاقة 6.4 keV تعود لعنصر الحديد (Fe)، وهو ما يُفسر كشوائب معدنية بتركيز ضئيل جداً لا يؤثر على البنية العامة للمركب.

ت. تحليل لـ  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



الشكل (29.2.III): نتائج مطيافية فلورة الأشعة السينية (XRF) تحليل لـ  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

تتضح نتائج تحليل XRF لمركب أوكسالات الزنك المحضر. نلاحظ ظهور القمة الرئيسية المميزة لعنصر الزنك (Zn) عند طاقة تقارب 8.63 KeV والتي تعود للانتقال الإلكتروني من النوع  $K\alpha$  بالإضافة إلى قمة ثانوية عند طاقة 9.75 KeV تمثل الانتقال  $K\beta$ . إن الكثافة العالية لهذه القمم تؤكد بوضوح أن الزنك هو المعدن الأساسي المكون للعينة. كما يلاحظ وجود قمم متداخلة أقل شدة تعود لعنصري النحاس (Cu) والحديد (Fe) عند طاقات 8.04KeV و6.4KeV على التوالي.

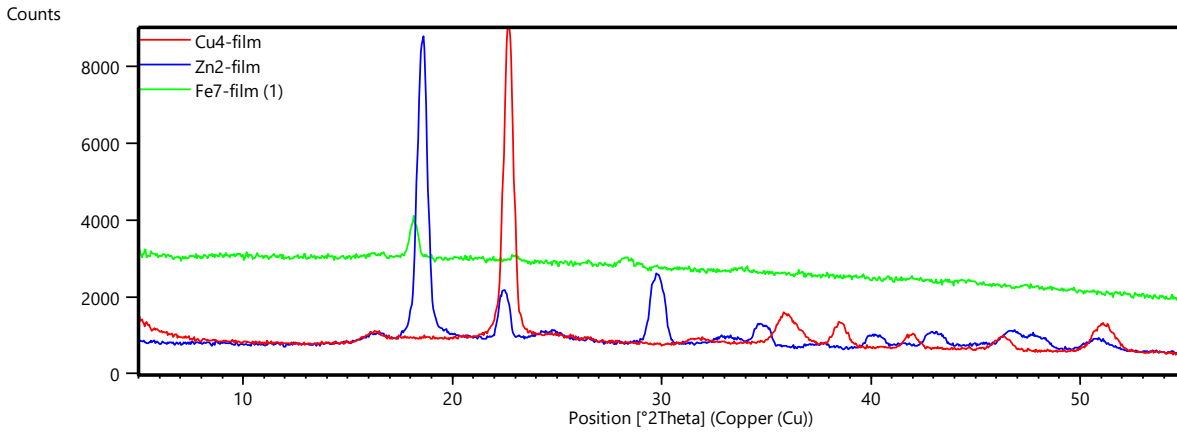
المقارنة بين المركبات الممتازة:

تُظهر المقارنة التحليلية لنتائج مطيافية XRF للعينات الثلاث المحضرة (أوكسالات الحديد، النحاس، والزنك) توافقاً ملحوظاً بين المعطيات التجريبية والتركيب العنصري المتوقع لكل مركب. حيث رُصدت إزاحة منتظمة في قيم طاقة الانتقالات الإلكترونية المميزة  $K\alpha$  و  $K\beta$  نحو مستويات طاقة أعلى بزيادة العدد الذري للمعدن المركزي، بدءاً من الحديد وصولاً إلى الزنك، مما يؤكد دقة التمييز العنصري للجهاز المستخدم. وقد سجلت جميع الأطياف ظهوراً مهيماً لقمم المعادن الأساسية بشدة إشعاعية عالية، مما يعكس التركيز المرتفع والواضح

للمعدن في مصفوفة كل مركب. ورغم ظهور بعض الإشارات الطيفية الثانوية الضئيلة لمعادن أخرى كشوائب أثرية (مثل رصد النحاس في عينة الحديد)، إلا أنها تظل ضمن الحدود الدنيا التي لا تؤثر على الهوية الكيميائية للمركبات. إن هذا التطابق النوعي بين القمم المرصودة والصيغ الكيميائية المقترحة ( $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) نجاح مسار الاصطناع المخبري ودقة عمليات الترسيب المنفذة. وتؤكد هذه النتائج الحصول على معقدات معدنية ذات نقاوة عالية، مما يجعلها مواداً مرجعية فعالة في تجارب الامتزاز لمعالجة المياه الملوثة.

### 3. III تحليل نتائج حيود الأشعة السينية DRX

يوضح الشكل (30.3. III) منحنيات الأشعة السينية للعينات A، B، C المسجلة باستعمال حيود الأشعة السينية على المسحوق



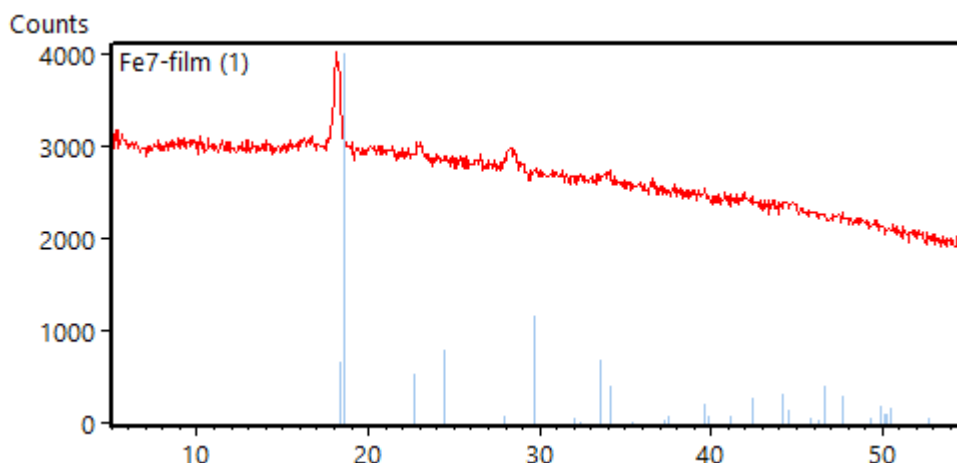
الشكل (30.3. III) : منحنيات الأشعة السينية للعينات A، B، C المسجلة باستعمال حيود الأشعة السينية.

من الشكل يتضح ان العينتين A وB تمثلان نفس الطور لكن العينة A تبلورت بشكل مختلف مع ملاحظة إزاحة خفيفة بينهما حيث شدة العظمى في حالة A تقع عند  $2\theta = 18.269$  أما في حالة B فإنها تقع عند 18.635 يرجع سبب هذا الإزاحة الى اختلاف نصف قطر الذرات الحديد والنحاس، بينما العينة C يظهر بوضوح ان المنحى يختلف تماما عن سبقيه هذا ما يدل على اختلاف بنيته البلورية، وهذا ما اثبتته نتائج المجهر الماسح للشكل المورفولوجي للعينة C التي تشبه القطن عن الحبيبات المادة في A و B كما سنشرحه في جزء الموالي.

### 1.3. III التوصيف بالأشعة السينية

#### أ. تحليل $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

يمثل الشكل التالي المنحنى الذي تم تسجيله بالأشعة السينية لهذه العينة A



الشكل (31.3.III): حيود الاشعة السينية DRX تحليل لـ  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

تم البحث في قواعد البيانات باستخدام برنامج High Score Plus الذي يعمل على البحث في قواعد البيانات عن منحنى انعراج الاشعة السينية يتطابق مع المنحنى الذي تم تسجيله ومن خلال البحث في قاعدة البيانات ICSD تم تحديد طبيعة العينة وهي عبارة عن  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

رقم البطاقة رقم 01-089-7120

اسم المركب هو Iron oxalate Hydrate

صيغته  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

اسمه العلمي Humboldtine

صيغته المجملة هي  $\text{C}_2\text{FeH}_4\text{O}_6$

يتبلور في النظام البلوري Monoclinic في المجموعة الفضائية C2/c [1]

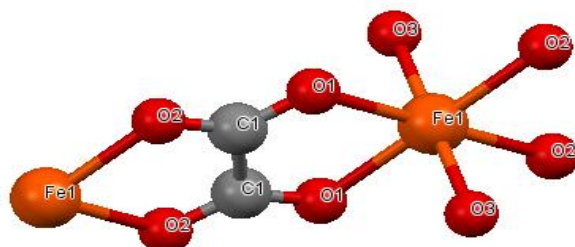
الجدول (8.3.III): معاملات الخلية لمركب  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [1]

a (Å):	12,0400
b (Å):	5,5800
c (Å):	9,8900
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	127,5700
Gamma (°):	90,0000

المزيد من المعلومات حول هذا المركب موضحة في الملحق 1

### III. 2.3 وصف البنية البلورية

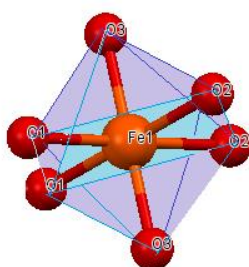
يُظهر الشكل تشكّل مركب هجين من أوكسالات الحديد، حيث ترتبط ذرة الحديد بست ذرات أكسجين: أربعة منها تأتي من أيونات الأوكسالات المرتبطة ك ربيطات ثنائية السن (Bidentate)، وذرتي أكسجين من جزيئات الماء. هذا التوزيع يمنح المركب بنية هندسية ثمانية السطوح



الشكل (32.3.III): البنية البلورية للمركب  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### III. 3.3 وحدة البناء الثانوية غير العضوية (SBU)

توجد ذرات الحديد في بيئة محاطة بـ 6 ذرات أكسجين، مما يؤدي إلى تشكّل ثمانيةات سطوح من نوع  $\text{FeO}_6$



الشكل (33.3.III): البنية البلورية للمركب  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ثمانيةات سطوح

تتكون بنية هذا المركب من وحدات أساسية ترتبط ببعضها لتشكل شبكة معقدة، حيث ترتبط ذرات الحديد بجزيئات الأوكسالات والماء لتكوين سلاسل تمتد في أبعاد مختلفة، مدعومة بروابط هيدروجينية تمنح البلورة استقرارها النهائي.

أ-الوصف البنوي:

تتكون بنية هذا المركب من تجميع وحدات غير عضوية. وتتشكل هذه البنية من خلال ارتباط ذرات الحديد بأيونات الأوكسالات لتكوين سلاسل، حيث تعمل أيونات الأوكسالات كجسور تربط بين مراكز الحديد. وصف شكلين متعددي ( $\alpha, \beta$ ) لهذا المركب، حيث تترتب هذه السلاسل بطرق مختلفة لتشكل الشبكة البلورية.

تتكون الوحدة البنائية من ذرة حديد مرتبطة بنصف أيون أوكسالات وجزء ماء، مما يؤدي في النهاية إلى الصيغة الكيميائية  $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$  وتُظهر النتائج أن ذرة الحديد محاطة بست ذرات أكسجين (ثمانية الأوجه)، أربعة منها تأتي من مجموعات الأوكسالات واثنان من جزيئات الماء.

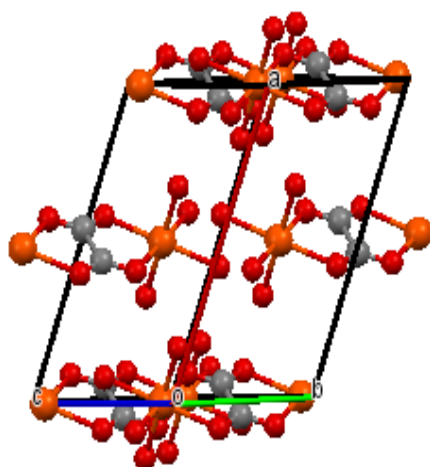
### 4.3.III التنظيم الفراغي والروابط:

تتصل هذه الوحدات لتشكل مركباً هجيناً من أوكسالات الحديد، وتتنظم السلاسل في مستويات متوازية. وبما أن الدراسات السابقة لم تفصل في الوصف الدقيق، نوضح هنا أن استقرار البنية ثلاثية الأبعاد يعتمد بشكل أساسي على الروابط الهيدروجينية القوية التي تربط بين السلاسل وجزيئات الماء المنسقة.

- السلاسل: ترتبط ذرات الحديد بواسطة مجموعات الأوكسالات لتكوين سلاسل ممتدة.
- الروابط الهيدروجينية: تلعب جزيئات الماء دوراً حاسماً في ربط هذه السلاسل مع بعضها البعض، مما يحول البنية من مجرد سلاسل أحادية البعد إلى شبكة ثلاثية الأبعاد مستقرة.
- التآصل: يختلف شكل  $\alpha$  عن  $\beta$  في طريقة رص هذه السلاسل والزوايا بينها، وهو ما تمت دراسته عبر النمذجة الحاسوبية والكيمياء الحسابية لتحديد الطاقة والخصائص الفيزيائية
- تتكون بنية هذا المركب من تجميع وحدات غير عضوية. كما وصفت دراسات شكلين متعددي التآصل لهذا المركب:  $\alpha$ -أوكسالات الحديد (الهومبولتين) و  $\beta$ -أوكسالات الحديد. يوضح الشكل (34.3.III)

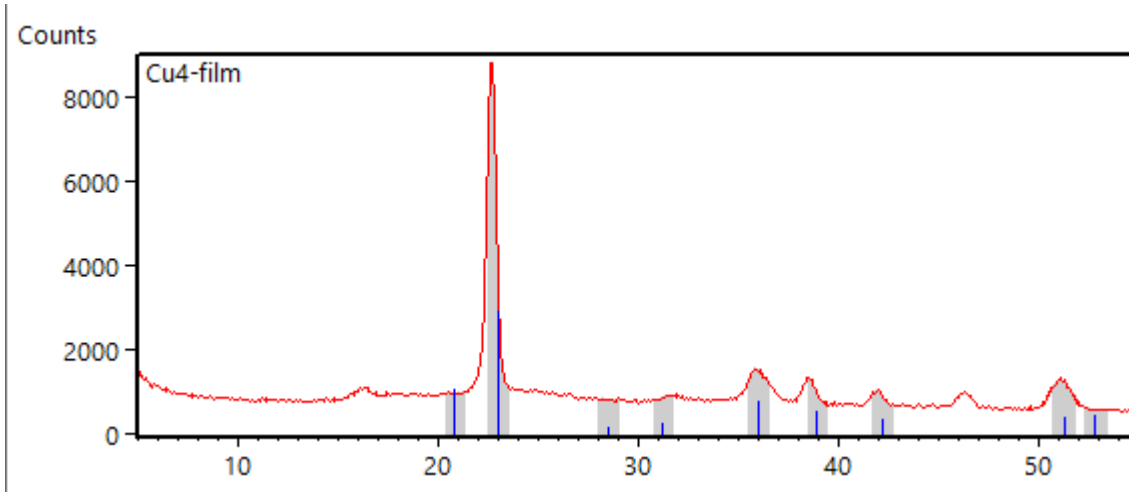
تشكل مركب هجين من أوكسالات الحديد بصيغته  $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$

- تتكون الوحدة غير المتماثلة من ذرة حديد، ذرة كربون، ثلاث ذرات أكسجين (أي نصف أنيون أوكسالات)، وجزء ماء. وبما أن الدراسات السابقة لم تصل إلى وصف تفصيلي للبنية، فإننا نقدم وصفها باستخدام الأدوات المعلوماتية الحديثة، ونختتم بتقديم دراسة نمذجة لهذه الجزيئة في إطار الكيمياء الحسابية متنوعة ببعض الحسابات الهامة.
- تنتظم هذه الوحدات في الفراغ لتشكل سلاسل، وتلعب الروابط الهيدروجينية دوراً أساسياً في تماسك البنية البلورية النهائية للمركب.



الشكل (34.3.III): البنية البلورية للمركب النهائي  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ب. تحليل لـ  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  :



الشكل (35.3.III): حيود الأشعة السينية DRX تحليل لـ  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

بناءً على نتائج تحليل منحنى حيود الأشعة السينية (DRX) باستخدام برنامج **High Score Plus**، تمت مطابقة البيانات التجريبية مع قاعدة البيانات حيث أظهرت قمة حيود مركزية حادة عند الزاوية  $(2\theta) = 23^\circ$  التي تؤكد تشكل الطور البلوري لأوكسالات النحاس حيث

تم تحديد المركب  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  اسمه Copper Oxalate Hydrate

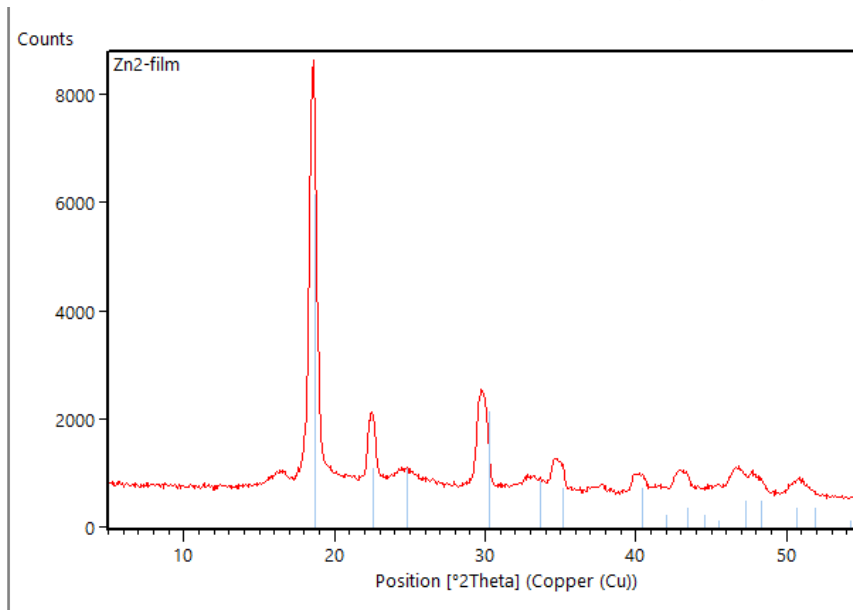
يحمل المركب بطاقة التعريف رقم 00-048-1054

الصيغة المفصلة هي  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  ، بينما صيغته المجملة هي  $\text{C}_2\text{H}_2\text{CuO}_5$

يتبلور المركب ضمن النظام البلوري **Unknown [2]**

المزيد من المعلومات حول هذا المركب موضحة في الملحق 2

ت. تحليل لـ  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



الشكل (36.3.III): حيود الأشعة السينية DRX تحليل لـ  $Zn(C_2O_4) \cdot 2H_2O$

بعد معالجة نتائج حيود الأشعة السينية للعينة لـ  $Zn(C_2O_4) \cdot 2H_2O$  باستخدام برنامج High Score Plus، أظهر البحث مطابقة في قاعدة بيانات مع النتائج التجريبية حيث بينت نتائج حيود حادة وشديدة تتركز عند الزاوية  $18.9^\circ = (2\theta)$  التي تؤكد تشكل الطور البلوري لأوكسالات الزنك بحيث

اسم المركب Zinc Oxalate Hydrate

رقم البطاقة المرجعية 00-014-0740

الصيغة المفصلة هي  $Zn(C_2O_4) \cdot 2H_2O$  ، والصيغة المجملية  $C_2H_4O_6Zn$

يتبلور المركب في النظام [3]Unknown

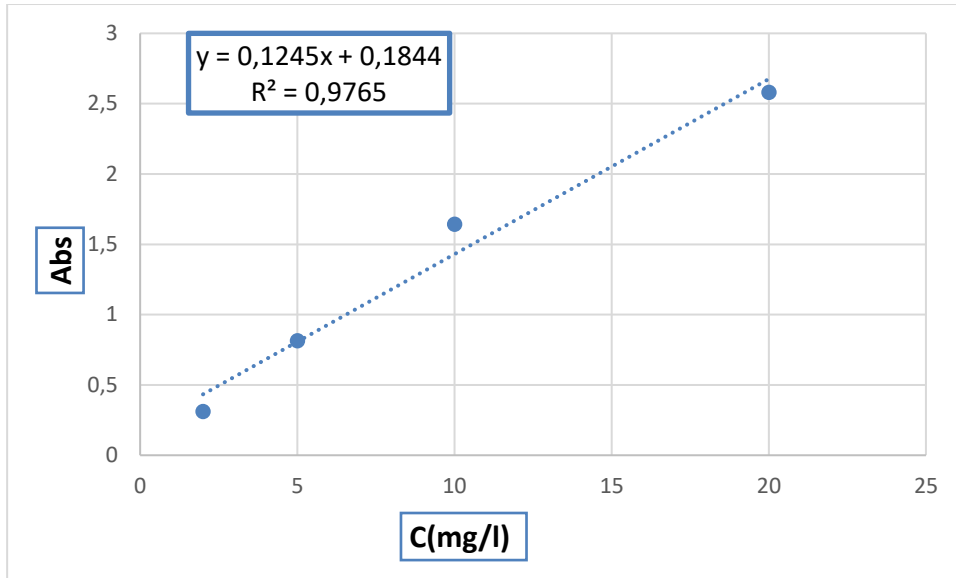
المزيد من المعلومات حول هذا المركب موضحة في الملحق 3

#### 4.III منحنى المعايرة BM

منحنى المعايرة يتم إنشائه من خلال تحضير عدة محاليل مخففة بتركيزات مختلفة للصبغة BM وتقاس الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظمي  $\lambda_{max}=664nm$ ، حيث تعطى النتائج المبينة في الجدول وترسم قيم الامتصاصية مقابل التركيز  $Abs=f(C)$  ، كما موضح في الشكل وقد أظهرت الصبغة المدروسة علاقة خطية جيدة موافقة لقانون بير لا مبير. تستخدم المعادلة الخطية المحصل عليها في إيجاد قيمة تركيز الصبغة الممتزة.

الجدول (9.4.III): نتائج المعايرة لصبغة أزرق الميثيلين.

C(mg/l)	Abs
2	0.3102
5	0.8131
10	1.6423
20	2.5794



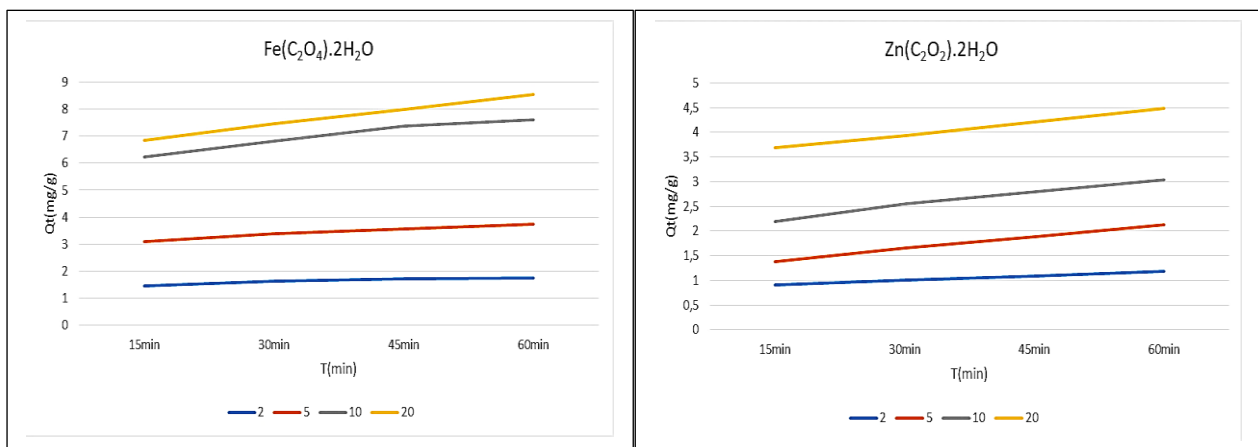
الشكل (37.4.III): منحنى معايرة أزرق الميثيلين.

### 5.III تأثير زمن التلامس والتركيز الابتدائي:

دراسة تأثير زمن التلامس يعتبر من العوامل المهمة في عملية الامتزاز لمعرفة سرعة استجابة المواد المحضرة وتحديد زمن الازم لتوازن المادة

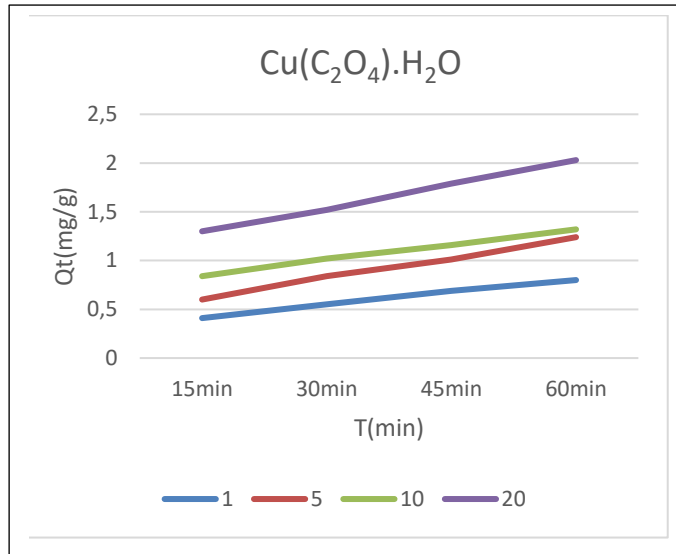
تم تتبع تطور سعة الامتزاز  $Q_t$  زمنياً (من 15 إلى 60 دقيقة) لمركبات أوكسالات (الحديد، الزنك، والنحاس) عند تراكيز ابتدائية مختلفة (2, 5, 10, 20) استخدمت معادلة الانحدار  $y=0.1245x+0.1844$  لحساب التراكيز المتبقية وتحديد كفاءة النزاع لكل مركب، كما هو موضح في المنحنيات التالية:

### 1.5.III تحليل لكل من $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ و $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



A

B

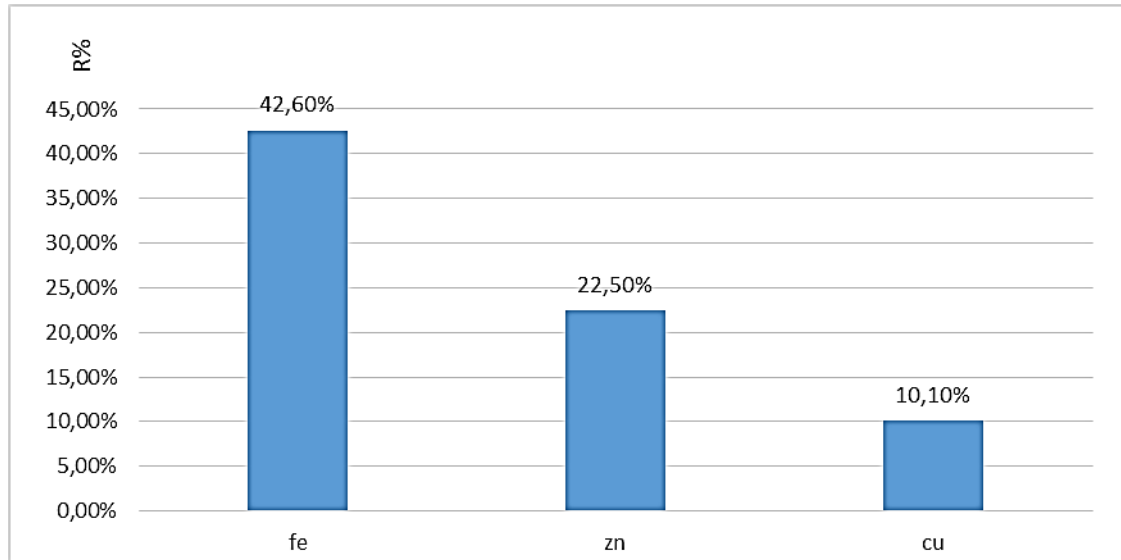


C

**الأشكال (III.5.38):** تأثير زمن التلامس والتركيز الابتدائي لصبغة الميثيلين أزرق على سعة الامتزاز لمركب أوكسالات (الحديد A والزنك B والنحاس C).

تُمثل الأشكال البيانية الموضحة أعلاه تغيرات سعة الامتزاز  $Q_t$  لصبغة أزرق الميثيلين بواسطة أوكسالات الحديد والزنك والنحاس كدالة لزمن التلامس والتركيز الابتدائي، حيث نلاحظ من خلال هذه المنحنيات أن سعة الامتزاز تسلك منحى تصاعدياً مستمراً بمرور الزمن لجميع المركبات، مع تسجيل قفزة سريعة في كمية الصبغة المحتجزة خلال الدقائق الأولى تليها مرحلة تباطؤ تدريجي حتى تقول للاستقرار عند زمن 60 دقيقة. ويُفسَّر هذا المسار الزمني بالتوفر الواسع للمواقع النشطة الشاغرة على أسطح الأوكسالات في بداية التفاعل، بينما يُبرر التباطؤ اللاحق بالامتلاء التدريجي لهذه المواقع وصولاً إلى حالة التشبع وتولد قوى تنافر بين الجزيئات.

**III.5.2 تأثير طبيعة المادة الماصة ومقارنة بين نسب إزالة (R %)**



الشكل (39.5.III): مخطط الاعمدة بياني لمقارنة نسب إزالة الملوث بواسطة المركبات النانوية المحضرة خلال نفس الظروف.

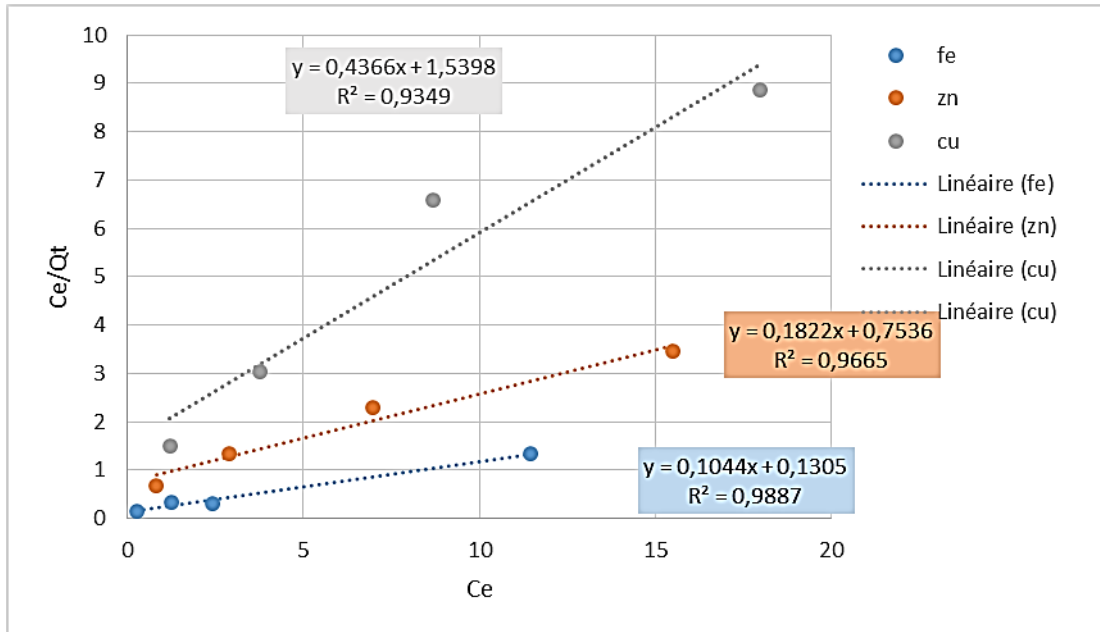
يمثل المخطط البياني دراسة مقارنة لنسب إزالة صبغة الميثيلين أزرق (R %) بواسطة المركبات الثلاثة المحضرة (أوكسالات الحديد، الزنك، والنحاس) تحت نفس الظروف التجريبية الموحدة. ومن خلال الملاحظة للأعمدة، حيث تظهر أوكسالات الحديد كفاءة عالية جداً في الإزالة، تليها أوكسالات الزنك، بينما تظهر أوكسالات النحاس قدرة ضئيلة جداً على الامتزاز.

ويُفسَّر هذا التدرج الواضح في نسب الإزالة (42.60% للحديد مقابل 10.10% للنحاس) باختلافها في الخصائص السطحية والبنوية لكل معدن؛ فكلما كانت المادة تمتلك مواقع نشطة أكثر وألفة كيميائية أقوى تجاه جزيئات الصبغة، زادت قدرتها على سحب الملوث من الوسط المائي.

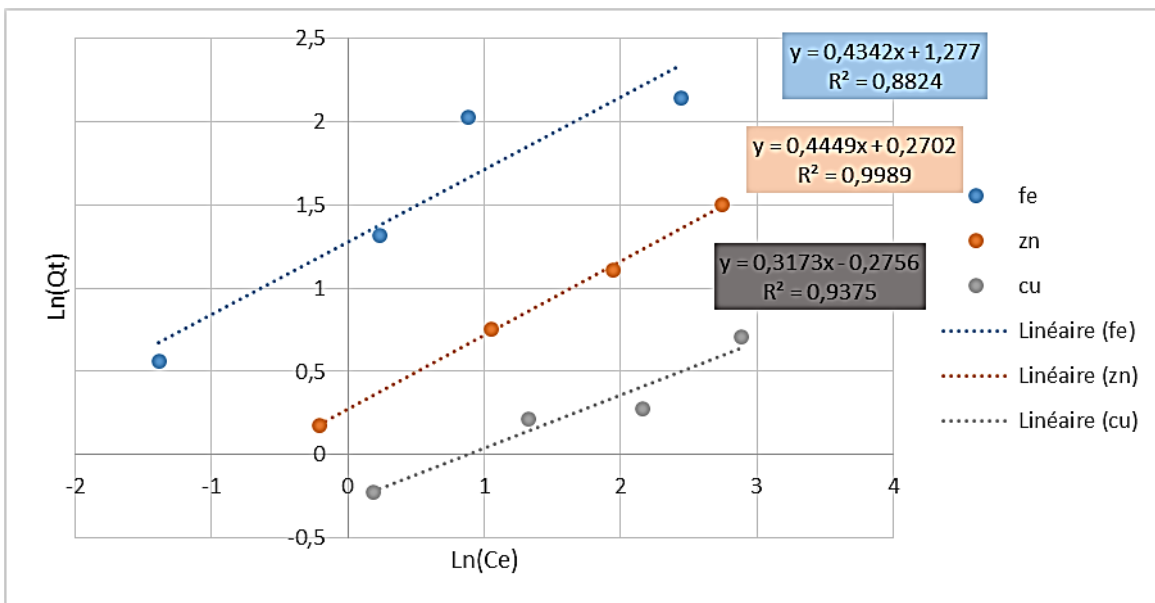
وهذا ما وضحته نتائج التحليل بالمجهر الإلكتروني الماسح (MEB)، حيث أظهرت أن أوكسالات الحديد تتمتع بمساحة سطحية واسعة وتوزيع مسامي كثيف مقارنة بالمركبات الأخرى، وهو ما يفسر سبب تفوقها الكبير في احتجاز جزيئات الميثيلين أزرق وتحقيقها لأعلى نسبة إزالة، بينما أظهر المجهر أن أوكسالات النحاس تمتلك سطحاً قطني هذا ما أدى في النهاية إلى تسجيل قيم المتدنية في الكفاءة

### 6.III دراسة مقارنة بين نموذجي لانغموير (Langmuir) وفرندليش (Freundlich):

بناءً على النتائج التجريبية عند توازن عملية الامتزاز، ومن أجل تحديد النموذج الرياضي الأكثر دقة في وصف التفاعل بين صبغة الميثيلين أزرق وأسطح الأوكسالات (الحديد، الزنك، النحاس)، تم إجراء دراسة مقارنة من خلال تطبيق الصيغ الخطية لكل من نموذجي لانغموير (Langmuir) وفرندليش (Freundlich) تهدف هذه الخطوة إلى الموازنة بين فرضية الامتزاز في طبقة أحادية متجانسة وبين فرضية التوزيع غير المتجانس على طبقات متعددة، مما يتيح استخراج الثوابت الفيزيائية والكيميائية التي تحدد كفاءة كل مركب.



الشكل (III.5.40): منحنيات بيانية لتطبيق نموذج لانغموير على امتزاز أوكسالات المعادن.



الشكل (III.5.41): منحنيات بيانية لتطبيق نموذج فرنديش على امتزاز أوكسالات المعادن.

الجدول (10.4.iii): قيم ثوابت نموذج "لانغموير" و "فرنديلش".

المادة الممتزة	النموذج	معامل الارتباط ( $R^2$ )	الثوابت المستخدمة
أوكسالات الحديد	Langmuir	0.9887	$Q_{max}=9.57$ $K_L=0.80$
	Freundlich	0.8824	$K_f=18.92$ $n=2.30$
أوكسالات الزنك	Langmuir	0.9665	$Q_{max}=5.48$ $K_L=0.24$
	Freundlich	0.9989	$K_f=1.86$ $n=2.24$
أوكسالات النحاس	Langmuir	0.9349	$Q_{max}=2.29$ $K_L=0.28$
	Freundlich	0.9375	$K_f=0.53$ $n=3.15$

تُمثل النتائج الحسابية من المنحنيات الخطية دراسة مقارنة تهدف لتحديد النموذج الرياضي الأنسب لوصف التفاعل بين صبغة أزرق الميثيلين وأسطح الأوكسالات المحضرة. ومن خلال الموازنة بين قيم معاملات الارتباط ( $R^2$ ) للنموذجين، نلاحظ أن امتزاز الصبغة على أسطح أوكسالات الحديد يتبع نموذج لانغموير ( $R^2 = 0.9887$ )، وهو ما يفسره حدوث الامتزاز في طبقة أحادية متجانسة على مواقع نشطة محددة. في المقابل، نجد أن أوكسالات الزنك مالت نحو نموذج فرنديلش بمعامل ارتباط ( $R^2 = 0.9989$ )، وهو ما يفسره طبيعة السطح غير المتجانس وتوزع طاقات الامتزاز بشكل متفاوت على طبقات متعددة. أما أوكسالات النحاس، فقد أظهرت توافقاً متقارباً بين النموذجين مع أفضلية طفيفة لنموذج فرنديلش.

وعند إجراء مقارنة بين كفاءة استيعاب المركبات، يتضح من خلال قيم سعة الامتزاز القصوى ( $Q_{max}$ ) المستخرجة من لانغموير وثوابت  $K_f$  من فرنديلش تفوق أوكسالات الحديد، تليها أوكسالات الزنك، بينما سجلت أوكسالات النحاس القيم الأدنى في جميع المعايير. ويُفسّر هذا التباين بالاختلاف في البنية المرفولوجية التي كشف عنها التحليل بالمجهر الإلكتروني الماسح (MEB)، حيث وفرت بنية الحديد مواقع ألفة كيميائية أقوى بكثير تجاه الصبغة مقارنة بالبنية النحاس التي أظهرت محدودية في احتجاز الجزيئات.

## المراجع

- [1] Calculated from ICSD using POWD-12++  
Mazzi, F., Garavelli, C., *Period. Mineral.*, **26**, 269, (1957)
- [2] Costisor, O., Brezeanu, M., *Rev. Roum. Chim.*, **37**, 731, (1992)
- [3] Hanawalt, et al., *Anal. Chem.*, **10**, 475, (1938)

## الخلاصة العامة

أصبح البحث عن مواد جديدة ذات كفاءة عالية في معالجة المشكلات البيئية، وخاصة تلوث المياه، أحد أكثر المجالات توسعاً في الكيمياء الحديثة. وتعد الكيمياء التناسقية مصدراً فعالاً لإنتاج هذه المواد، حيث تسمح بالربط بين خصائص المعادن الانتقالية وليجانادات عضوية بسيطة لإنشاء أنظمة قادرة على استئصال الملوثات السامة بكفاءة عالية. وخلال عملنا هذا، وبالاعتماد على أسلوب الكيمياء اللينة (الترسيب الكيميائي)، قمنا بمجموعة من التجارب بهدف توليف مواد تتمتع بخصائص امتزازية نوعية، أين جمعنا بين المعادن الانتقالية (Fe, Zn, Cu) وحمض الأوكساليك لتحقيق هذا التزاوج، حيث تمكنا في الأخير من الحصول على أوكسالات معدنية متميعة، قمنا بتوصيفها وتشخيصها بمعىة تقنيات التحليل الطيفي والبنوي DRX و FTIR و XRF، بالإضافة إلى دراسة مورفولوجيا السطح بواسطة تقنية BEM/EDX التي أظهرت مسامية عالية وتراكيب هندسية متميزة. وعليه، نكون قد حققنا شوطاً مهماً من الأهداف المسطرة في هذا البحث، والتي بدأت بتوليف مواد تناسقية، وتوصيف بنيتها البلورية، وصولاً إلى دراسة كفاءتها في إزالة صبغة أزرق الميثيلين مخبرياً. حيث أظهرت النتائج تفوق أوكسالات الحديد (Fe) في عملية النزغ، متبوعة بالزنك (Zn) ثم النحاس (Cu) ومن خلال دراسة "إيزوتريمات الامتزاز"، تمكنا من تحديد الآلية الحركية والرياضية التي تتبعها هذه المواد، مما سمح لنا بفهم طبيعة المواقع النشطة على أسطحها. إن هذه النتائج المحصل عليها تؤكد نجاعة المركبات المحضرة كحلول استراتيجية في التطهير البيئي، ونظراً للدراسات المكتبية والنتائج المخبرية، فإننا نتوقع أن تفتح هذه المواد آفاقاً واسعة في معالجة طيف أكبر من الملوثات العضوية والمعدنية، نظراً لتركيبها الكيميائي المستقر وسهولة تطويرها مستقبلاً.

## آفاق مستقبلية

بناءً على النتائج الهامة التي توصلنا إليها في هذه الدراسة، ومن أجل تعميق البحث وتوسيع مجالات تطبيق هذه المواد الممتازة في المستقبل، نقترح ما يلي:

- استغلال الأوكسالات المعدنية المحضرة (Fe, Zn, Cu) كسلائف كيميائية للحصول على أكاسيد معدنية نانوية الحجم عن طريق التفكك الحراري، ومقارنة كفاءتها الامتزازية مع المواد الأصلية.
- تحسين الخصائص السطحية للأوكسالات من خلال دمجها مع مواد داعمة طبيعية مثل (الطين، الكربون النشط، أو المخلفات الزراعية) لإنتاج مركب هجين يتميز بمسامية أعلى ومواقع نشطة أكثر عدداً.

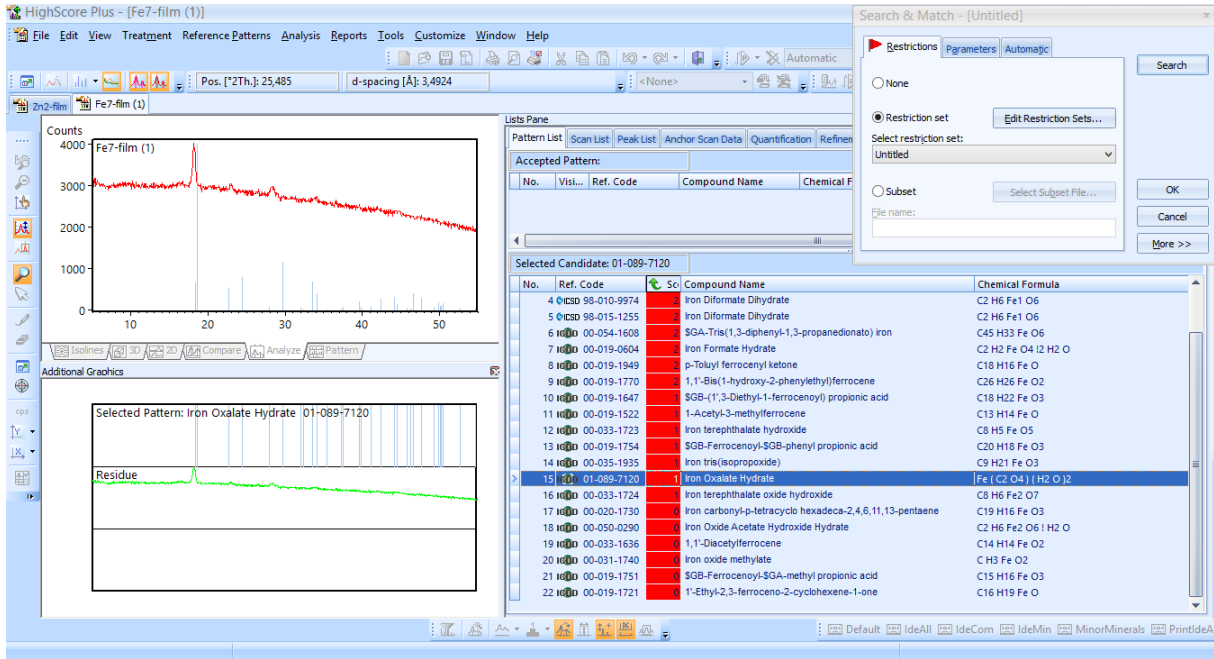
- اختبار قدرة هذه المواد على إزالة ملوثات أخرى غير الأصباغ، مثل المعادن الثقيلة السامة (الرصاص، الكاديوم، والزنك) أو الملوثات الصيدلانية، لتقييم كفاءتها الشاملة في تنقية المياه.
- إجراء تجارب على محاليل تحتوي على مزيج من عدة ملوثات في وقت واحد لمحاكاة مياه الصرف الصناعي الحقيقية ودراسة ظاهرة التنافس على مواقع الامتزاز.
- دراسة تأثير درجات الحرارة المتفاوتة على عملية الامتزاز لتحديد قيم الطاقة الحرة، الإنطالبي، والإننتوبي، مما يسمح بفهم دقيق لآلية التفاعل ومدى تلقائيته.
- دراسة إمكانية استرجاع الصبغة وإعادة تنشيط المواد الممتزة لاستخدامها في دورات متتالية، مما يقلل من التكاليف ويزيد من الجدوى الاقتصادية والبيئية للمشروع.
- الانتقال بتجارب الامتزاز من نظام الدفعات (Batch System) إلى نظام الأعمدة المستمرة (Fixed-bed column)، بهدف تقريب النتائج المخبرية من التطبيقات الواقعية في محطات تصفية المياه.

# الملاحق

الملحق 1  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

15	01-089-7120	1	Iron Oxalate Hydrate	$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$
----	-------------	---	----------------------	---

## Annexe



## Name and formula

Reference code: 01-089-7120  
 Mineral name: Humboldtine  
 Compound name: Iron Oxalate Hydrate  
 ICSD name: Iron Oxalate Hydrate  
 Empirical formula:  $\text{C}_2\text{FeH}_4\text{O}_6$   
 Chemical formula:  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

## Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic  
 Space group: C2/c  
 Space group number: 15  
 a (Å): 12,0400  
 b (Å): 5,5800  
 c (Å): 9,8900  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 127,5700  
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 2,27  
Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 2,32  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 526,64  
Z: 4,00

RIR: 1,53

## **Subfiles and quality**

Subfiles: Corrosion  
ICSD Pattern  
Inorganic  
Mineral  
Quality: Calculated (C)

## **Comments**

ICSD collection code: 076659  
Creation Date: 01/01/1970  
Modification Date: 01/01/1970  
ICSD Collection Code: 076659  
Calculated Pattern Original Remarks: ATOM H 1 +1. 16.00 Atoms not located in unit cell  
Calculated Pattern Original Remarks: REM M PDF 23-293, cp. 16813  
Test from ICSD: Calc. density unusual but tolerable  
Temperature Factor: ITF. The structure of oxalite Fe C2 O4 \* 2 H2 O.

## **References**

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*  
Structure: Mazzi, F., Garavelli, C., *Period. Mineral.*, **26**, 269, (1957)

## **Peak list**

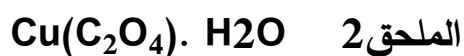
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	-1	1	1	4,81852	18,398	16,3
2	-2	0	2	4,77753	18,557	100,0
3	0	0	2	3,91945	22,669	13,4
4	-1	1	2	3,63522	24,467	19,9
5	-3	1	2	3,18931	27,953	1,7
6	-4	0	2	3,01000	29,655	28,8
7	0	2	0	2,79000	32,054	1,1
8	-3	1	3	2,76613	32,339	0,4
9	-1	1	3	2,66636	33,584	17,1
10	0	2	1	2,62848	34,082	9,8
11	-2	2	1	2,53136	35,432	0,1
12	-2	2	2	2,40926	37,293	0,8
13	-2	0	4	2,39806	37,473	1,7
14	0	2	2	2,27295	39,620	5,2
15	-3	1	4	2,25807	39,892	2,1
16	-5	1	3	2,18962	41,194	1,8
17	-2	2	3	2,12696	42,466	6,7
18	1	1	3	2,04780	44,192	7,8
19	-5	1	4	2,03531	44,478	3,3
20	-4	2	3	1,98028	45,783	1,3
21	0	0	4	1,95973	46,291	0,9
22	-6	0	4	1,94459	46,672	10,2

23	0	2	3	1,90716	47,644	7,5
24	-3	1	5	1,84658	49,310	1,3
25	-1	3	1	1,82565	49,913	4,7
26	-2	2	4	1,81861	50,120	2,3
27	-4	2	4	1,81454	50,240	2,5
28	-5	1	5	1,80792	50,437	4,0
29	-1	3	2	1,73416	52,743	1,4
30	-3	3	2	1,67798	54,653	0,9
31	-1	1	5	1,64748	55,752	2,3
32	-4	0	6	1,64330	55,907	1,3
33	-7	1	4	1,63451	56,234	0,4
34	-6	2	3	1,62907	56,438	0,8
35	-4	2	5	1,61170	57,102	2,4
36	-3	3	3	1,60566	57,337	1,4
37	0	2	4	1,60365	57,415	0,9
38	-6	2	4	1,59533	57,743	0,9
39	-6	0	6	1,59251	57,855	0,6
40	-1	3	3	1,58565	58,129	0,3
41	-5	1	6	1,57248	58,663	2,2
42	-7	1	5	1,56852	58,826	1,8
43	-2	2	5	1,55002	59,598	0,7
44	-3	1	6	1,53552	60,219	0,4
45	-2	0	6	1,51766	61,003	0,6
46	-6	2	5	1,50487	61,577	4,0
47	-3	3	4	1,48636	62,429	0,1
48	-5	3	3	1,46545	63,423	1,7
49	-7	1	6	1,45504	63,930	1,0
50	-1	3	4	1,42104	65,649	0,3
51	-5	3	4	1,41717	65,851	0,8
52	4	2	2	1,41469	65,981	0,4
53	-8	0	6	1,40560	66,463	0,1
54	-8	0	2	1,40437	66,529	0,1
55	0	4	0	1,39500	67,034	0,2
56	-6	2	6	1,38306	67,691	0,7
57	6	2	0	1,38175	67,764	0,7
58	0	4	1	1,37342	68,231	1,3
59	-1	1	6	1,37173	68,327	0,9
60	-5	1	7	1,36909	68,477	1,3
61	-2	4	1	1,35899	69,057	0,6
62	-3	3	5	1,34744	69,734	0,1
63	-2	4	2	1,33908	70,234	0,2
64	2	2	4	1,33207	70,658	0,2
65	-7	1	7	1,32591	71,036	0,7
66	0	4	2	1,31424	71,764	0,1
67	0	0	6	1,30648	72,257	1,0
68	-9	1	5	1,29659	72,897	0,1
69	-2	4	3	1,28411	73,721	0,2
70	-1	3	5	1,26429	75,074	0,7
71	-9	1	3	1,26201	75,233	0,4
72	-7	3	4	1,25884	75,456	0,7
73	-8	2	6	1,25529	75,707	0,5
74	-8	2	2	1,25341	75,840	0,6
75	6	2	1	1,25210	75,934	0,6
76	-4	4	3	1,24960	76,113	0,8
77	-6	0	8	1,23621	77,088	0,4
78	6	0	2	1,23465	77,203	0,4
79	0	4	3	1,23061	77,504	0,5
80	-7	3	5	1,22722	77,758	0,4
81	-3	3	6	1,21240	78,892	0,2
82	-4	4	4	1,20463	79,502	0,1
83	-9	1	7	1,20214	79,699	0,2
84	-4	0	8	1,19903	79,947	0,4
85	4	0	4	1,19727	80,089	0,5
86	-7	1	8	1,19624	80,172	0,4

87	7	1	1	1,19476	80,291	0,6
88	-10	0	6	1,19028	80,655	0,5
89	-8	2	7	1,18199	81,339	0,3
90	-8	2	1	1,18090	81,430	0,3
91	-1	1	7	1,17330	82,071	0,2
92	-7	3	1	1,17100	82,267	0,1
93	-2	2	7	1,16123	83,111	0,1
94	-6	4	3	1,14541	84,522	0,5
95	-4	4	5	1,13933	85,079	0,1
96	0	4	4	1,13647	85,344	0,1
97	-6	4	4	1,13350	85,621	0,2
98	3	1	5	1,13060	85,894	0,2
99	-1	3	6	1,12646	86,286	0,7
100	-9	1	1	1,12390	86,531	0,8
101	-2	4	5	1,11690	87,209	0,1
102	-1	5	1	1,10846	88,043	0,1
103	-10	2	5	1,10546	88,344	0,1
104	-6	4	5	1,09965	88,934	0,4
105	8	2	0	1,09683	89,223	0,2
106	-10	2	6	1,09481	89,432	0,1

## **Structure**

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,17200	0,08100	0,25000	1,7400	1,0000	8f
2	O2	O	0,08500	0,38100	0,42000	1,7400	1,0000	8f
3	O3	O	0,41500	0,28100	0,08000	1,7400	1,0000	8f
4	C1	C	0,45000	0,08100	0,15000	1,7400	1,0000	8f
5	FE1	Fe	0,00000	0,08100	0,25000	1,7400	1,0000	4e



## **Name and formula**

Reference code:	00-048-1054
Compound name:	Copper Oxalate Hydrate
PDF index name:	Copper Oxalate Hydrate
Empirical formula:	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> CuO <sub>5</sub>
Chemical formula:	C <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O
Second chemical formula:	CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O

## **Crystallographic parameters**

Crystal system: Unknown

RIR: -

## **Subfiles and quality**

Subfiles: Inorganic  
Organic  
Quality: Low precision (O)

## **Comments**

Creation Date: 01/01/1970  
Modification Date: 01/01/1970

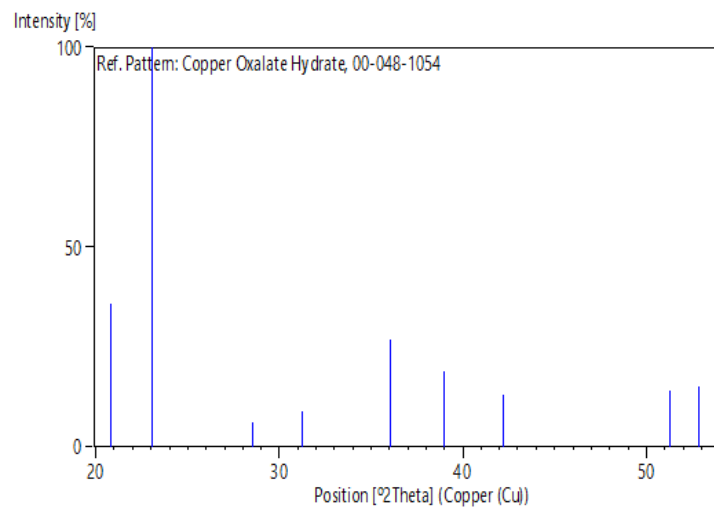
## **References**

Primary reference: Costisor, O., Brezeanu, M., *Rev. Roum. Chim.*, **37**, 731, (1992)

## **Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1				4,26000	20,835	36,0
2				3,86000	23,022	100,0
3				3,13000	28,494	6,0
4				2,86000	31,249	9,0
5				2,49000	36,041	27,0
6				2,31000	38,958	19,0
7				2,14000	42,195	13,0
8				1,78000	51,285	14,0
9				1,73000	52,880	15,0

## **Stick Pattern**



$\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  الملحق 3

## **Name and formula**

Reference code: 00-014-0740  
Compound name: Zinc Oxalate Hydrate  
PDF index name: Zinc Oxalate Hydrate  
Empirical formula:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{Zn}$   
Chemical formula:  $\text{C}_2\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

## **Crystallographic parameters**

Crystal system: Unknown

Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 2,56

RIR: -

## **Status, subfiles and quality**

Status: Marked as deleted by ICDD

Subfiles: Inorganic

Quality: Low precision (O)

## **Comments**

Color: White

Creation Date: 01/01/1970

Modification Date: 01/01/1970

Additional Patterns: To replace 00-001-0295

Deleted Or Rejected By: Deleted by 00-025-1029

Color: White.

## **References**

Primary reference: Hanawalt, et al., *Anal. Chem.*, **10**, 475, (1938)

## **Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1				4,73000	18,745	100,0
2				3,93000	22,607	18,0
3				3,58000	24,851	18,0
4				2,95000	30,273	35,0
5				2,66000	33,666	14,0
6				2,55000	35,165	12,0
7				2,23000	40,416	12,0
8				2,15000	41,989	4,0
9				2,08000	43,473	6,0
10				2,03000	44,600	4,0
11				1,99000	45,547	2,0
12				1,92000	47,306	8,0
13				1,88000	48,376	8,0
14				1,80000	50,674	6,0
15				1,76000	51,911	6,0
16				1,69000	54,233	2,0
17				1,65000	55,660	2,0
18				1,59000	57,955	2,0
19				1,55000	59,599	2,0
20				1,52000	60,899	2,0
21				1,48000	62,728	2,0
22				1,43000	65,186	2,0
23				1,37000	68,425	2,0
24				1,24000	76,809	2,0

## الملخص

تناولت هذه الدراسة موضوعاً بيئياً حيوياً تمثل في تحضير وتوصيف سلسلة من الأوكسالات المعدنية (Fe, Zn, Cu) لاستخدامها كمواد ممتزة فعالة في معالجة المياه من الملوثات العضوية، وبالتحديد صبغة أزرق الميثيلين (Methylene Blue). فمن خلال الجانب التجريبي، اعتمدت تقنية الترسيب الكيميائي ضمن منهجية "الكيمياء اللينة" لاصطناع المركبات، حيث أثبتت نتائج التوصيف الهيكلي والبنوي باستخدام تقنيات FTIR و DRX و XRF نجاح عملية التحضير والحصول على أوكسالات متميعة ذات نقاوة عالية، كما كشف الفحص المجهرى BEM/EDX عن تباين واضح في مورفولوجيا السطح، لاسيما في أوكسالات الحديد التي تميزت ببنية مسامية وخشنة وفرت مواقع نشطة متميزة لعملية الامتزاز. وقد بينت نتائج دراسة كفاءة الإزالة أن طبيعة المعدن المركزي تؤثر بشكل جوهري على سعة الامتزاز، حيث سجلت أوكسالات الحديد أعلى كفاءة إزالة، تلتها أوكسالات الزنك ثم النحاس؛ وبإسقاط النتائج على النماذج الرياضية، اتضح أن العملية تتبع نموذج "لانغموير" في حالة الحديد، مما يشير إلى تشكل طبقة أحادية متجانسة على السطح، بينما مالت النتائج في حالة الزنك والنحاس نحو نموذج "فرنلديش". وتخلص الدراسة في مجموعها إلى أن هذه الأوكسالات المعدنية تمثل مواد واعدة، صديقة للبيئة، ومنخفضة التكلفة، مما يفتح آفاقاً واسعة لاستخدامها في تقنيات معالجة مياه الصرف الصناعي وتثمين الموارد الكيميائية في حماية المنظومة البيئية.

**الكلمات المفتاحية:** الأوكسالات المعدنية، الامتزاز الفيزيوكيميائي، أزرق الميثيلين، الكيمياء اللينة، التوصيف

## Abstract

This study addresses a vital environmental issue: the preparation and characterization of a series of metal oxalates (Fe, Zn, Cu) for use as effective adsorbents in water treatment to remove organic pollutants, specifically Methylene Blue (MB) dye. In the experimental phase, the chemical precipitation technique within the "Soft Chemistry" methodology was adopted for synthesis.

Structural and compositional characterization results using FTIR, DRX, and XRF confirmed the successful preparation and the acquisition of high-purity hydrated oxalates. Furthermore, SEM/EDX microscopy revealed a clear variation in surface morphology, particularly in iron oxalate, which featured a porous and rough structure providing distinct active sites for the adsorption process.

The removal efficiency results demonstrated that the nature of the central metal significantly influences adsorption capacity; iron oxalate recorded the highest removal efficiency, followed by zinc and then copper. By applying the results to mathematical models, it was found that the process follows the Langmuir model for iron—indicating the formation of a homogeneous monolayer on the surface—while the results for zinc and copper tilted toward the Freundlich model. Overall, the study concludes that these metal oxalates represent promising, eco-friendly, and low-cost materials, opening broad horizons for their application in industrial wastewater treatment and the valorization of chemical resources for environmental protection.

### Keywords

Metal Oxalates, Physicochemical Adsorption, Methylene Blue, Soft Chemistry,