رقم الترتيب: .....

رقم التسلسل: .....

**الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية**

**وزارة التعليم العالي والبحث العلمي**

**جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي**

**كلية العلوم الدقيقة**

**قسم الكيمياء**

**مذكرة مقدمة لاستكمال متطلبات نيل شهادة ماستر مهني**

**ميدان: علوم المادة**

**تخصص: كيمياء تحليلية**

**من إعداد الطالبتين : – بادي بشيرة**

**– عقيب نوبة الرحمان**

**تحت عنوان:**

# توليف مركب هجين من الشيتوزان والسيليكا النانوية المستخرجة من رمال الكثبان لإزالة صبغة كاتونية: تحسين متعدد المتغيرات، التوازن، الحركية، وآلية الامتزاز

**نوقشت يوم ...2026/06**

**أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:**

| | | | |
|---|---|---|---|
| أ.د. مفتاح نسيمة | أستاذ تعليم عالي | رئيسا | جامعة الوادي |
| د.زواري احمد رشيدة | أستاذ محاضر( أ) | مناقشا | جامعة الوادي |
| أ.د. زبيدي عمار | أستاذ تعليم عالي | مؤطرا | جامعة الوادي |

**الموسم الجامعي: 2026/2025**

بسم الله الرحمن الرحيم

# شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين، والصلاة والسلام على أشرف المرسلين سيدنا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين

بعد رحلة بحث وعطاء، نجد لزامًا علينا أن نتقدم بأسمى عبارات الشكر والامتنان، وأصدق مشاعر التقدير والعرفان إلى كل من مدّ لنا يد العون وساهم في إخراج هذا العمل العلمي إلى النور

نتقدم بجزيل الشكر وعظيم التقدير والامتنان إلى أستاذنا الفاضل **زبيدي عمار** الذي تولّى الإشراف علينا، ورافقنا في مسار هذا العمل البحثي بتوجيهاته القيمة ومتابعته المستمرة، ولم يبخل علينا بنصائحه ودعمه حتى إتمام هذا العمل

كما يطيب لنا أن نتوجه بخالص الشكر والامتنان المشفوع بالاحترام والتقدير إلى أعضاء لجنة المناقشة لتفضلهنّ بقبول قراءة هذه الأطروحة ومناقشتها، وإثرائها بملاحظاتهنّ العلمية القيمة التي ستسهم بلا شك في إثراء هذا البحث وتقويمه

ولا يفوتنا أن نتقدم ببالغ الشكر والتقدير إلى كافة الأساتذة ، وإلى طاقم المخبر المتميز، وخاصة المخبريات الفاضلات، على ما وفرنه من ظروف ملائمة وتسهيلات لازمة لإنجاز الجانب التطبيقي والتجارب بكل رحابة صدر

وفي ختام كلمات الشكر والتقدير، نخصّ بالتفاتة وفاء وعرفان أستاذنا الفاضل الدكتور **عطية جمال** –رحمه الله –وأسكنه فسيح جناته الذي كان قد عُيّن للإشراف علينا في بداية هذا المشوار إلا أن القدر شاء أن يرحل قبل مواصلة هذه الرحلة العلمية، فكان لخبر وفاته أثر بالغ في نفوسنا، نسأل الله أن يتغمده برحمته الواسعة ويجعل مثواه الجنة

# الاهداء

الحمد لله وكفى والصلاة والسلام على الحبيب المصطفى وأهله ومن والاه، أما بعد:

الحمد لله الذي وفقنا لتثمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بمذكرتنا هذه، ثمرة الجهد والنجاح بفضله تعالى مهداة إلى الوالدين الكريمين حفظهما الله وأدامهما نوراً لدربي.

إلى إخوتي وأخواتي، وسند حياتي، وخاصة "**سوسن**" و"**نبيلة**".

إلى رفيقات المشوار اللاتي قاسمنني لحظاته، إلى صديقاتي الغاليات، وخاصة توأم روحي "**أحلام**".

إلى من شاركتني تعب الدرب، وبذلت معي الجهد خطوة بخطوة، شريكة الكفاح"**نوبة** "

إلى كل من كان له أثر على حياتي، وإلى كل من أحبهم قلبي ونسيهم قلمي.

**بشيرة**

# الاهداء

الحمد لله حمد الشاكرين، والحمد لله حمد الذاكرين، الذي أعانني بفضله وكرمه على إنجاز هذا العمل، وصلاة وسلاماً على أشرف الخلق سيدنا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين.

إلى رمز الصبر والكفاح.. والدي الغالي، من شقّ لي طريق العلم بجهده وعرقه، وكان لي نِعمَ القدوة والسند. شكراً لأنك كنت دائماً تدفعني نحو القمة، فإليك أهدي هذا النجاح فخراً واعتزازاً.

إلى رمز الحب والحنان.. والدتي العزيزة، الجنة التي تمشي على الأرض، ودعاءها الذي لم يفارقني يوماً. شكراً لصبركِ، وسهركِ، وحضنكِ الذي كان لي ملاذاً من كل تعب كلمات الشكر كلها لا تفيكِ حقكِ.

إلى شريك الدرب ورفيق الكفاح.. زوجي الغالي، شكراً لوجودك بجانبي، ولصبرك ودعمك اللامحدود الذي كان الدافع الأكبر لي لإتمام هذا العمل، كنت دائماً نِعمَ المعين ونِعمَ الرفيق.

إلى قرة عيني وبهجة فؤادي.. ابنتي الغالية " قدس"، أنتِ الأمل الذي يضيء حياتي، ولأجلكِ أسعى دوماً لأكون في القمة.

إلى عائلتي الثانية.. أم زوجي الغالية، شكراً لكِ على دعواتكِ الصالحة ومعاملتكِ الطيبة التي كانت لي عوناً وسكينة، وإلى أهل زوجي جميعاً، ممتنة لكم على مودةٍ احتوتني ودعمٍ لم ينقطع.

إلى عائلتي وإخوتي.. جميعاً، سند حياتي وعزوتي، انتم سند والقلب الحنون شكرا لكم على وجودكم الدائم بجانبي ومشاركتي كل اللحظات وإلى جميع الأهل والأقارب كل باسمه، ممتنة لمشاعركم الطيبة وتشجيعكم الدائم.

إلى من جمعتني بهنّ المودة والقرابة.. سلفتيّ الغاليتين "يمنى" و"هاجر"، شكراً لكما على الكلمات الطيبة والوقفة الأخوية الصادقة.

الى رفيقة الدرب وشريكة هذا المشوار "بشيرة"، شكراً لكِ على العون والمساندة طوال هذا المشوار، كنتِ نِعم الرفيقة في السراء والضراء في رحلة العلم.

إلى رفيقات الدرب.. صديقاتي العزيزات كافة، من تقاسمت معهنّ أروقة العلم ومرارة السهر وحلاوة الإنجاز، شكراً لكنّ على الوفاء والمساندة.

**نوبة الرحمان**

# الملخص

تندرج هذه الدراسة في إطار تطوير مواد مازة فعالة ومنخفضة التكلفة، لذا تهدف هذه الدراسة في مرحلتها الأولى إلى استخلاص جزيئات السيليكا النانوية غير المتبلورة ($n\text{-}SiO_2$) من رمال الكثبان الرملية الجزائرية باستخدام طريقة سول–جيل، التي تتميز ببساطتها، واقتصاديتها، وملاءمتها للبيئة. وفي المرحلة الثانية، تم تحضير مادة هجينة جديدة واعدة، من خلال تعديل سطح هذه الجزيئات بالشيتوزان (CTS)، ثم ربطها كيميائيًا بسترات ثلاثي الصوديوم (CT) لتكوين المادة المازة($CTS\text{-}CT/SiO_2$) ، وذلك بهدف تحسين الخصائص السطحية ورفع القدرة الامتزازية. ولإختبار كفاءة هذه المادة، تمت دراسة إزالة صبغة البنفسج البلوري (CV )من محاليلها المائية، بالاعتماد على تقنية تصميم بوكس–بنكن (BBD) لتحسين الظروف التشغيلية. وقد خضعت المادة المحضرة لعملية توصيف دقيقة باستخدام عدة تقنيات تحليلية، بهدف دراسة خصائصها البنيوية والمورفولوجية. كما تم تقييم تأثير العوامل الرئيسية في عملية الامتزاز، وهي: جرعة المادة المازة، الأس الهيدروجيني (pH)، زمن التلامس، ودرجة الحرارة، وتم تحسينها إحصائيًا عبر منهجية سطح الاستجابة (RSM-BBD) للوصول إلى أقصى كفاءة إزالة. أظهرت النتائج أن المادة المحضرة تمتلك قدرة امتزازية عالية تجاه صبغة البنفسجي البلوري (CV) ، حيث بلغت أقصى سعة امتزازية 322.58 mg/g ، وبكفاءة إزالة وصلت إلى 96.12% في الظروف المثلى التي تمثلت في: جرعة مادة مازة 0.08 g، درجة حموضة 4، درجة حرارة 45°C، وزمن تلامس 60 min. أما فيما يخص حركية الامتزاز، فقد أظهرت النتائج تطابقًا جيدًا مع نموذج الرتبة الثانية الزائفة (Pseudo-second-order)، في حين كانت بيانات التوازن الامتزازي أكثر توافقًا مع نموذج فراندليش (Freundlich) ،تُؤكد هذه النتائج الفعالية العالية للسيليكا النانوية المعدلة والمحضرة من رمال الكثبان الرملية في إزالة الأصباغ الكاتيونية من المحاليل المائية، مما يجعلها مادة واعدة في تطبيقات معالجة المياه الملوثة.



**الكلمات المفتاحية:** السيليكا النانوية المعدلة، الكثبان الرملية، الشيتوزان، صبغة كاتيونية، الامتزاز، تصميم بوكس– بيكن.

**Abstract:**

This study falls within the framework of developing effective and low-cost adsorbent materials. Therefore, in its first phase, it aims to extract amorphous silica nanoparticles (n-$SiO_2$ ) from Algerian desert dune sand using the sol-gel method, which is characterized by its simplicity, cost-effectiveness, and environmental friendliness. In the second phase, a promising new hybrid material was prepared by modifying the surface of these nanoparticles with chitosan (CTS), followed by chemical binding with trisodium citrate (CT) to form the adsorbent material (CTS-CT/$SiO_2$ ), with the aim of improving surface properties and increasing adsorption capacity. To test the efficiency of this material, the removal of crystal violet dye (CV) from its aqueous solutions was studied, relying on the Box-Behnken design (BBD) technique to optimize the operating conditions. The prepared material underwent a precise characterization process using several analytical techniques to study its structural and morphological properties. The influence of the main factors affecting the adsorption process, namely adsorbent dose, pH, contact time, and temperature, was evaluated and statistically optimized using response surface methodology (RSM-BBD) to achieve maximum removal efficiency. The results showed that the prepared material possesses a high adsorption capacity towards CV dye, with a maximum adsorption capacity of 322.58 mg/g and a removal efficiency reaching 96.12% under the optimal conditions: adsorbent dose of 0.08 g, pH of 4, temperature of 45°C, and contact time of 60 minutes. Regarding adsorption kinetics, the results showed good agreement with the pseudo-second-order model, while the adsorption equilibrium data were more consistent with the Freundlich model. These results confirm the high effectiveness of modified silica nanoparticles prepared from dune sand in removing cationic dyes from aqueous solutions, making them a promising material for polluted water treatment applications.

**Keywords:** Modified Silica nanoparticles, Sand dune, Chitosan, Cationic dye, Adsorption, Box–Behnken design

**Résumé :**

Cette étude s'inscrit dans le cadre du développement de matériaux adsorbants efficaces et à faible coût. Ainsi, dans sa première phase, elle vise à extraire des nanoparticules de silice amorphe (n-$SiO_2$ ) à partir des sables de dunes du désert algérien en utilisant la méthode sol-gel, qui se caractérise par sa simplicité, son économie et son respect de l'environnement. Dans la deuxième phase, un nouveau matériau hybride prometteur a été préparé en modifiant la surface de ces nanoparticules avec du chitosane (CTS), puis en les liant chimiquement au citrate trisodique (CT) pour former le matériau adsorbant (CTS-CT/$SiO_2$ ), dans le but d'améliorer les propriétés de surface et d'augmenter la capacité d'adsorption. Pour tester l'efficacité de ce matériau, l'élimination du colorant violet cristallisé (CV) de ses solutions aqueuses a été étudiée, en s'appuyant sur la technique du plan de Box-Behnken (BBD) pour optimiser les conditions opératoires. Le matériau préparé a été soumis à une caractérisation minutieuse utilisant plusieurs techniques analytiques afin d'étudier ses propriétés structurales et morphologiques. L'influence des principaux facteurs agissant sur le processus d'adsorption, à savoir la dose d'adsorbant, le pH, le temps de contact et la température, a été évaluée et optimisée statistiquement par la méthodologie des surfaces de réponse (RSM-BBD) pour atteindre une efficacité d'élimination maximale. Les résultats ont montré que le matériau préparé possède une capacité d'adsorption élevée vis-à-vis du CV, avec une capacité maximale de 322,58 mg/g et une efficacité d'élimination atteignant 96,12 % dans les conditions optimales suivantes : dose d'adsorbant de 0,08 g, pH de 4, température de 45 °C et temps de contact de 60 minutes. Concernant la cinétique d'adsorption, les résultats ont montré une bonne concordance avec le modèle pseudo-second-ordre, tandis que les données d'équilibre d'adsorption étaient davantage en accord avec le modèle de Freundlich. Ces résultats confirment la haute efficacité de la silice nanométrique modifiée, préparée à partir des sables de dunes, pour l'élimination des colorants cationiques des solutions aqueuses, ce qui en fait un matériau prometteur dans les applications de traitement des eaux polluées.

**Mots-clés** :Silice nanométrique modifiée, Sables de dunes, Chitosane, Colorant cationique, Adsorption, Conception de Box-Behnken.

# قائمة الجداول


الجدول(I_1): نتائج نماذج لامتزاز الخاصة بصبغة ( رودامين B، أزرق الميثيلين، البنفسجي البلوري)..... 8

الجدول(II-1): أهم خصائص كل من الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي..... 21

الجدول(II-2): أهم الخواص الفيزيائية و الكيميائية للسيليكا..... 27

الجدول (II-3) مقارنة تصميم (BBD) و (CCD) ..... 34

الجدول (III-1) : المواد والأجهزة المستعملة..... 45

الجدول (III-2) : خصائص صبغة البنفسج البلوري (CV)..... 50

الجدول (III-3): المستويات التجريبية للعوامل المستقلة ورموزها في BBD..... 53

الجدول (IV -1): مصفوفة تصميم BBD ذات العوامل الاربع والنتائج التجريبية لإزالة صبغة CV على سطح CTS-CT/ $SiO_2$..... 65

الجدول(IV- 2) : تحليل التباين ( ANOVA) إزالة صبغة CV على سطح CTS-CT/ $SiO_2$..... 66

الجدول(IV- 3): التناسب الإحصائي إزالة صبغة CV على سطح CTS-CT/ $SiO_2$..... 67

الجدول (IV-4): ايزوتارم امتزاز صبغة CV على سطح CTS-CT/$SiO_2$..... 72

الجدول(IV-5): مقارنة $q_{max}$ لصبغة CV بواسطة الممتزات المختلفة:..... 73

الجدول (IV-6): المعاملات الحركية لامتزاز CV بواسطة CTS-CT /$SiO_2$..... 73

الجدول(IV-7): العوامل الترموديناميكية لامتزاز صبغة CV عند درجات حرارة مختلفة..... 74

# قائمة الاشكال


الشكل (I_1): عدد المنشورات (2015-2026) المتعلقة باستخدام السيليكا لإزالة التلوث وفقًا للبيانات المأخوذة من مجلات مفهرسة في Web of Science و Scopus. ..... 6

الشكل (I_2): الية امتزاز السيليكا على الصبغتين (HAS) و (MSA) ..... 7

الشكل (I_3) : رسم تخطيطي لتحضير جسيمات السيليكا النانوية أحادية التشتت المستخدمة كمادة ماصة لإزالة الأصباغ الكاتيونية من المحلول المائية..... 8

الشكل (I_4) :آلية امتزاز صبغة الميثيلين أزرق على سطح المركب النانوي Fe-γ-CS-SBA-15 ..... 10

الشكل(I_5) : الية امتزاز صبغة (crystal violet) على المادة الماصة ((mesoporous silica gel (SG)..... 11

الشكل (II-1): تمثيل لبعض المجموعات الكروموفورية الشائعة ..... 17

الشكل (II-2): تمثيل لبعض المجموعات الاوكسوكرومية على شدة اللون ..... 17

الشكل(II-3): مخطط يوضح تصنيف الاصباغ ..... 18

الشكل (II -4): أنواع روابط الامتزاز..... 21

الشكل (II-5): العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز ..... 22

الشكل (II-6): رسم تخطيطي يوضح خطوات الية الامتزاز..... 23

الشكل (II-7):رباعي السطوح السيليكا..... 27

الشكل (II-8): سيليكا متبلورة (a) ، سيليكا غير متبلورة (b) ..... 27

الشكل (II-9): مصادر السيليكا: الطبيعية والحيوية والمستدامة ..... 29

الشكل (II-10): تصنيف الطرق الشائعة لتصنيع جسيمات السيليكا النانوية ..... 29

الشكل (II-11): رسم تخطيطي لعملية سول-جل لتوليف جسيمات أكسيد المعادن النانوية (MONPs ) ..... 31

الشكل (II-12) : مبدأ منهجية استجابة السطح (RSM)..... 32

الشكل (II-13) : مراحل منهجية استجابة سطح..... 33

الشكل (III-1):خريطة توضح موقع أخذ العينات بدقة في منطقة الوادي- الجزائر

45

الشكل (III-2): البروتوكول التجريبي لتحضير السيليكا النانوية..... 47

الشكل ( III-3) : البروتوكول التجريبي لتحضير(CTS- CT / $SiO_2$)..... 48

الشكل(III-4): صورة فوتوغرافية لجهاز FTIR ..... 49

الشكل(III-5): صورة فوتوغرافية لجهاز XRD ..... 49

الشكل(III-6): صورة فوتوغرافية لجهاز SEM-EDX ..... 50

الشكل(III-7): صور فوتوغرافية لصبغة CV في الحالة الصلبة والسائلة..... 51

الشكل(III-8): صور فوتوغرافية لمحاليل صبغة CV مختلقة التراكيز لتحديد منحنى لمعايرة..... 51
الشكل (III-9): صور فوتوغرافية لجهاز الأشعة فوق البنفسجية –المرئية (UV-Vis)..... 52
الشكل (III-10): حمام مائي هزاز المستعمل في عملية الامتزاز..... 53
الشكل (III-11): صور لبرنامج منهجية سطح الإستجابة(RSM)..... 54
الشكل(III-12): صور فوتوغرافية توضح المحاليل (CV) مع المادة المازة CTS-CT/SiO2 بعد الطرد المركزي. .... 54
الشكل(IV-1): طيف الأشعة تحت الحمراء للسيليكا (a) وللمركب لـ $CTS-CT / SiO_2$ قبل (b) وبعد امتزاز صبغة CV (c)..... 62
الشكل(IV-2) : صورة SEM- EDX (a,b) $CTS-CT / SiO_2$ و (c,d) $CTS-CT / SiO_2$ بعد امتزاز صبغةCV..... 63
الشكل(IV-3): اطياف XRD لكل من السيليكا التجارية(a) ، السيليكا النانوية المحضرة($SiO_2$) (b) ، والمركب النانوي ($CTS-CT/ SiO_2$)..... 64
الشكل( IV- 4 ):الطول الموجي الأعظمي max λ لصبغة CV..... 64
الشكل( IV- 5 ):المنحنى الشاهد لصبغة CV..... 64
الشكل( IV- 6 ):العلاقة بين القيم التجريبية والمتوقعة إزالة صبغة CV على سطح $CTS-CT/ SiO_2$ ..... 67
الشكل( IV- 7 ): منحنيات الاستجابة لمتغيرات عملية إزالة صبغة (CV) على سطح $CTS-CT/ SiO_2$ ..... 68
**الشكل**( IV- 8 ):التأثير المتبادل بين زمن الإتصال درجة الحرارة على نسبة إزالة صبغة (CV) على سطح /CTS-CT $SiO_2$..... 69
**الشكل**( IV- 9 ):التأثير المتبادل بين الجرعة و زمن الإتصال على نسبة إزالة صبغة CV على سطح $CTS-CT/ SiO_2$ ..... 70
**الشكل**( IV- 10):التأثير المتبادل بين الجرعة و درجة الحرارة على نسبة إزالة صبغة CV على سطح $CTS-CT/ SiO_2$ ..... 70
الشكل( IV- 11): تأثير التركيزات الأولية لصبغة CV مقابل زمن الإتصال على سعة الامتزاز لـ .$CTS-CT/SiO_2$ ( الظروف التجريبية (الجرعة = 0.08 g، pH = 4، درجة الحرارة = 45°C، سرعة التحريك =100rpm، والحجم = 100ml)..... 71
الشكل( IV- 12): مخطط Van't Hoff (a) و نموذج التساوي الحراري لبيانات تجريبية (b) لامتزاز لصبغة CV على $CTS-CT/SiO_2$ (الجرعة = 0.08 g، pH = 4، درجة الحرارة = 45°C، سرعة التحريك =100rpm، والحجم = 100ml)..... 74
الشكل( IV-13 ):الية امتزاز صبغة (CV) على سطح المركب $CTS-CT/SiO_2$..... 75

## قائمة الرموز والمصطلحات

| الرمز | المصطلح باللغة الأجنبية | المصطلح باللغة العربية |
|---|---|---|
| CV | Crystal Violet | البنفسج البلوري |
| ΔG° | Standard Gibbs Free Energy Change | التغير القياسي في الطاقة الحرة لجيبس |
| ΔH° | Standard Enthalpy Change | التغير القياسي في الإنثالبي |
| ΔS° | Standard Entropy Change | التغير القياسي في الإنتروبي |
| $q_e$ | Equilibrium Adsorption Capacity | كمية المادة الممتزة عند التوازن(mg/g) |
| $C_e$ | Equilibrium Concentration | تركيز المادة الممتزة عند التوازن |
| KL | Langmuir Constant | ثابت لانغمویر |
| Kf | Freundlich Constant | ثابت فراندليش |
| Kint | Intraparticle Diffusion Constant | ثابت الانتشار داخل الجسيمات |
| K□ | Pseudo-First-Order Rate Constant | ثابت الحركية من الرتبة الشبه الأولى |
| K□ | Pseudo-Second-Order Rate Constant | ثابت الحركية من الرتبة الشبه الثانية |
| SiO□ | Silicon Dioxide / Silica | ثاني أكسيد السيليكون) السيليكا( |
| XRD | X-ray Diffraction | حيود الأشعة السينية |
| FTIR | Fourier Transform Infrared Spectroscopy | مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوربيه |
| UV-Vis | Ultraviolet-visible spectroscopy | مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية |
| SEM | Scanning Electron Microscopy | المجهر الإلكتروني الماسح |
| pH | Potential of Hydrogen | الرقم الهيدروجيني |
| SiO□ | Silica Tetrahedron | رباعي سطوح السيليكا |
| CTS | Chitosan | شيتوزان |
| CT | Trisodium Citrate | سترات ثلاثي الصوديوم) عامل تشابك( |
| CTS-CT/SiO□ | Crosslinked Chitosan/Silica Composite | مركب الشيتوزان المتشابك/السيليكا |
| SG | Silica Gel | هلام السيليكا |
| λmax | Maximum Wavelength | الطول الموجي الأعظمي للامتصاص |
| Si–OH | Silanol Group | مجموعة السيلانول |
| Si–O–Si | Siloxane Group | مجموعة السيلوكسان |
| SNPs | Silica Nanoparticles | جسيمات السيليكا النانوية |
| MSNs | Monodispersed Mesoporous Silica Nanoparticles | جسيمات السيليكا النانوية المسامية أحادية التشتت |
| qmax | Maximum Adsorption Capacity | السعة القصوى للامتزاز |
| C□ | Initial Concentration | التركيز الابتدائي |
| V | Volume of Solution | حجم المحلول |
| m | Mass of Adsorbent | كتلة المادة المازة |
| R% | Removal Percentage | نسبة الإزالة |
| KT | Temkin Equilibrium Constant | ثابت تمكين |
| n | Adsorption Intensity | شدة الامتزاز وفق نموذج فروندليش |
| $R^2$ | Coefficient of Determination | معامل الارتباط |
| Kd | Equilibrium Distribution Constant | ثابت التوازن |
| T | Absolute Temperature | درجة الحرارة المطلقة |
| R | Ideal Gas Constant | ثابت الغازات المثالية |

| | | |
|---|---|---|
| EDX/EDS | Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy | مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة |
| TEM | Transmission Electron Microscopy | المجهر الإلكتروني النافذ |
| ε | Molar Absorptivity Coefficient | معامل الامتصاصية الجزيئية |
| RSM | Response Surface Methodology | منهجية سطح الاستجابة |
| BBD | Box-Behnken Design | تصميم بوكس–بنكن |
| CCD | Central Composite Design | التصميم المركب المركزي |
| ANOVA | Analysis of Variance | تحليل التباين |
| PFO | Pseudo-First-Order Model | نموذج الحركية من الرتبة الأولى |
| PSO | Pseudo-Second-Order Model | نموذج الحركية من الرتبة الثانية |
| $m_f$ | Final mass | الكتلة النهائية |
| $m_i$ | Initial mass | الكتلة الابتدائية |

# فهرس المحتويات


**شكر وتقدير** ..... **I**

**الاهداء** ..... **II**

**الاهداء** ..... **III**

**الملخص** ..... **IV**

**قائمة الجداول** ..... **VII**

**قائمة الاشكال** ..... **VIII**

**قائمة الرموز والمصطلحات** ..... **X**

**فهرس المحتويات** ..... **XII**

**المقدمة العامة** ..... **1**

الجزء النظري

**الفصـل I : الدراسات السابقة**

تمهيد: ..... 6

تلخيص الدراسات السابقة: ..... 6

المراجع: ..... 12

**الفصـل II : بحث توثيقي**

الجزء الأول (I) : الأصباغ وتلوث المياه (Dyes and water pollution) ..... 15

I- تلوث المياه(Water pollution) ..... 15

II- الأصباغ (Dyes) ..... 16

III- طرق معالجة المياه الملوثة ..... 19

الجزء الثاني (II) : الامتـــــزاز(Adsorption) ..... 20

II-1- مفهوم الامتزاز : ..... 20

II-2- أنواع الامتزاز (Adsorption types) : ..... 20

II-3- العوامل المؤثرة على ظاهرة الامتزاز: ..... 21

II-4- آلية الامتزاز(Adsorption mechanism) : ..... 22

II-5- ايزوتارم الامتزاز : ..... 23

II-6 نماذج الإيزوتارم (Modeling of adsorption isotherms): ..... 23

II-7 حركية الإمتزاز (Adsorption kinetics) : ..... 25

II-8. الدراسة الترموديناميكية (Adsorption Thermodynamics) : ..... 25
الجزء الثالث (III) : أساسيات وخصائص وتطبيقات السيليكا ..... 26
(Fundamentals, characteristics and applications of silica) .....
III-1. نبذة تاريخية: ..... 26
III-2. مفهوم السيليكا: ..... 26
III-3. الخواص التركيبية : ..... 27
III-3. الخواص الفيزيائية و الكيميائية للسيليكا : ..... 27
III-4. مصادر السيليكا(Resources of Silica) ..... 28
III-5. طرق تصنيع السيليكا النانوية(Synthesis Methods for Silica Nanoparticles ) .. 29
III-6. تطبيقات السيليكا النانوية ..... 31
الجزء الرابع (IV): منهجيـــة سطـــح الاستجابـــة ..... 31
(Response Surface Methodology-RSM) .....
IV-1. تمهيد ..... 31
IV-2. مفهوم و مبدأ منهجية سطح الاستجابة ( Response Surface Methodology-RSM)
..... 32
IV -3. مراحل النمذجة باستخدام RSM ..... 32
IV -4. أنواع التصميمات ..... 33
IV-5. محاسن و مساوئ تصميم Box-behnken ..... 34
IV -6. تطبيقات منهجية سطح الإستجابة RSM ..... 35
المراجع : ..... 36

## الجزء التطبيقي

### الفصل III : الأجهزة والطرق

III-1. تمهيد ..... 44
III-2. الموقع الجغرافي لمنطقة أخذ عينة الرمل (Sampling Site of Sand): ..... 44
III-3. العمل التجريبي ..... 45
III-3-1 المواد الكيميائية المستخدمة ..... 45
III-3-2 إختيار عامل التعديل الفيزيائي ..... 46
III-3-3 إختيار عامل التعديل الكيميائي ..... 46
III-3-4 استخلاص السيليكا ..... 46
III-3-5 تحضير المادة المازة (CTS- CT / $SiO_2$): ..... 48

III-3-6 مردود كمية السيليكا المنتجة..... 48
III-4. دراسة الخصائص الفيزوكيميائية للمادة المازة ..... 48
III-4-1 مطيافية الأشعة تحت الحمراء ( FT-IR ) ..... 49
III-4-2 مطيافية حيود الأشعة الأشعة السينية ( XRD) ..... 49
III-4-3 المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ..... 50
III-5. خطوات تطبيق تقنية الامتزاز ..... 50
III-5-1 اختيار الصبغة ..... 50
III-5-2. طريقة تحضير المحلول..... 51
III-5-3 تحديد منحنى المعايرة:..... 52
III-6. الامتزاز بطريقة الدفعات..... 52
III-7. نمذجة بإستعمال برنامج منهجية إستجابة السطح (Response Surface Methodology): 53
III-8. تعيين قيم نسبة الامتزاز وكمية المادة المازة..... 54
III-9. دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز ..... 54
III-9-1 دراسة تأثير تركيز الصبغة ..... 54
III-9-2 دراسة تأثير درجة الحرارة ..... 55
III-10 تعيين ايزوتارم الامتزاز..... 55
III-11 دراسة حركية الامتزاز ..... 56
III-12 دراسة تأثير درجة الحرارة والمعاملات الترموديناميكية..... 56
المراجع..... 57

**الفصل IV: النتائج ومناقشتها**

IV-1. تمهيد..... 61
IV-2. تحليل نتائج تحضير السيليكا..... 61
IV-2-1. نتائج الاستخلاص ..... 61
IV-3. دراسة خواص المواد المحضرة..... 61
IV-3-1. التحليل بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء(FT-IR) ..... 61
IV-3-2. التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح(SEM /EDX) ..... 62
IV-3-3. تحليل مطياف حيود الأشعة السينية (XRD) ..... 63
IV-4. تحديد الطول الموجي الأعظم لصبغة CV ..... 64
IV-5. النمذجة باستعمال منهجية استجابة السطح(RSM) ..... 65
IV-5-1. ملائمة النموذج والتحليل الإحصائي (Model fitting and statistical analysis) .. 66

IV-5-2. العلاقة بين القيم التجريبية والمتوقعة لإزالة صبغة (CV) ..... 67
IV-5-3. تحليل منحنيات التأثيرات الرئيسية ( Main Effects Plots) ..... 68
IV-5-4. دراسة التأثيرات المتبادلة لإزالة صبغة CV :..... 69
IV-6 دراسة تأثير تركيز الصبغة وزمن الاتصال..... 71
IV-6-1 نمذجة نتائج امتزاز لصبغة CV بواسطة CTS-CT/SiO2..... 71
المراجع..... 78
**الخلاصة العامة**..... **80**

.

# المقدمة العامة

# General Introduction

يُعتبر الماء من أهم الموارد الطبيعية الضرورية لاستمرار الحياة، إذ يلعب دورًا أساسيًا في مختلف الأنشطة الحيوية والاقتصادية والصناعية. ومع التزايد المستمر للتلوث الناتج عن الأنشطة البشرية والصناعية، أصبحت حماية الموارد المائية وتحسين جودة المياه من أبرز التحديات البيئية والصحية في العالم، مما يستوجب تطوير تقنيات فعالة لمعالجة المياه وإزالة الملوثات المختلفة[1] . يُعدّ تلوث البيئة بالأصباغ الاصطناعية من أبرز المشكلات البيئية التي تواجه الإنسان، نظرًا لما تتميز به هذه الأصباغ من سمّية عالية وتأثيرات ضارة قد تُسبب العديد من الأمراض للكائنات الحية[2] ، وفقًا لتقرير صادر عن (Grand View Research) ، كانت كمية الأصباغ المنتجة في العالم في عام 2025 تقريبًا 4.22 مليون طن، ومن المتوقع أن يستمر الإنتاج في الزيادة مع تزايد الطلب على الأصباغ في مختلف الصناعات [3]. تُفرز صناعة المنسوجات كميات هائلة من مياه الصرف الصحي المحملة بالأصباغ والمواد الصلبة المذابة، تعتبر الأصباغ العضوية الكاتيونية، مثل البنفسجي البلوري (CV)، أكثر سمية للإنسان والكائنات الحية الأخرى من تلك الكاتيونية[4] ، لذلك أصبح من الضروري بذل جهود مستمرة لحماية الموارد المائية والمحافظة على جودتها. وتعتمد تقنيات معالجة مياه الصرف الصحي الحالية على مزيج من العمليات الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية بهدف إزالة الملوثات وتحسين نوعية المياه. ومن بين هده الطرق نجد : التحلل البيولوجي [5] ، الحفز الضوئي [6]، الأكسدة[7]، التخثر[8] و الامتزاز [9]، وتُعتبر هذه الاخيرة من أكثر التقنيات فعالية في معالجة المياه الملوثة مقارنةً بالطرق التقليدية، لما تتميز به من كفاءة عالية في إزالة الملوثات، وسهولة في التشغيل، وانخفاض نسبي في التكلفة. كما تمتلك قدرة كبيرة على إزالة الأصباغ والمعادن الثقيلة والمواد العضوية حتى عند التراكيز المنخفضة. في المقابل، تواجه بعض الطرق التقليدية مثل التخثير والترسيب الكيميائي عدة محدوديات، من بينها انخفاض الكفاءة في بعض الحالات وتوليد كميات معتبرة من الحمأة الثانوية التي تتطلب معالجة إضافية [10]، و يُعدّ الامتزاز على الكربون المنشط من أكثر الطرق استخدامًا وفعالية في معالجة مياه الصرف الصناعي، لكنه يبقى مرتفع التكلفة ويعتمد غالبًا على مواد مستوردة [11]، لذلك، يتم التوجه نحو البحث عن بدائل رخيصة ومتوفرة محليًا [12].و يُعد الرمال الطبيعية مصدراً واعداً ورخيصاً لإنتاج السيليكا المسامية على نطاق واسع، نظراً لتوفرها وقلة شوائبها، لكنها لا تُستغل بشكل كافٍ. وتتميز الصحراء الجزائرية بكثبانها الغنية بالسيليكا (أكثر من 80%)، مما يجعلها مصدراً مثالياً ومنخفض التكلفة لتصنيع السيليكا النانوية[13] ..

في الوقت الحاضر، تحظى **السيليكا النانوية** باهتمام واسع من قبل العديد من الباحثين في مختلف المخابر حول العالم، وذلك بفضل توفرها الكبير في الطبيعة [14]، إضافة إلى امتلاكها مساحات سطحية نوعية عالية يمكن تطويرها لتحسين قدرتها على الامتزاز[15]. وقد أصبح التوجه الحديث في السنوات الأخيرة يركز على **تعديل السيليكا بطرق مختلفة** بهدف رفع فعاليتها في إزالة الملوثات[16]. ومن بين أهم هذه التعديلات دمجها مع مواد حيوية وفعالة مثل **الشيتوزان (CTS)** والذي يُعد بوليميرًا طبيعيًا صديقًا للبيئة يتميز بوجود مجموعات وظيفية قادرة على الارتباط بالملوثات وتحسين كفاءة الامتزاز[17]. ومع ذلك ، فإن استخدام (CTS) كمادة حيوية ماصة في طريقة الامتزاز لإزالة الأصباغ محدود بسبب قابلية الذوبان العالية في الأحماض العضوية المختلفة ، والقوة الميكانيكية المنخفضة ، والاستقرار الكيميائي الضعيف في البيئة الحمضية ، ومنخفضة المساحة[18].و من أكثر الطرق فعالية للتغلب على هذه القيود وتعزيز الخصائص الفيزيوكيميائية للبوليمر الحيوي( CTS) هو التعديل الكيميائي عن طريق تفاعل التشابك [19]. بشكل عام، ، تم استخدام العديد من عوامل الارتباط المتشابك مثل الجلوتارالدهيد ، والجليوكسال ،

الإبيكلوروهيدرين و سترات ثلاثي الصوديوم شكل شائع لإعداد الشيتوزان المتصالب[20]. لذلك ، كان سترات ثلاثي الصوديوم (CT)كعامل ربط ايوني أحادي الوظيفة بديلاً ناجحًا [21].

تهدف الدراسة الحالية بشكل أساسي إلى تحضير مركب هجين من السيليكا المحسنة بالشيتوزان االمعدلة ب سترات ثلاثي الصوديوم ($CTS-CT/SiO_2$) ، وذلك لتحسين الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المازة، وتطوير قدرتها على إزالة صبغة البنفسجي البلوري (CV) من محاليلها المائية كنموذجا ، كما تم الاعتماد على منهجية سطح الاستجابة (RSM) وتحديداً تصميم Box-Behnken (BBD) للخروج عن الدراسة الكلاسيكية ومواكبة الأبحاث الحالية تم الإعتماد على النمذجة وتم فحص وتحسين المعلمات الرئيسية للامتزاز مثل جرعة الممتزات ، ودرجة حموضة ، ودرجة حرارة ، ووقت الإتصال. كما تم تطبيق نماذج ايزوتارم لتقييم توازن الامتزاز، كما شملت الدراسة فحص الخصائص الحركية والترموديناميكية للمركب المحضر لضمان أعلى كفاءة في تنقية المحاليل المائية. أخيرًا، تمت مناقشة آلية الامتزاز لصبغة (CV) على سطح $CTS-CT/SiO_2$.

ولتحقيق الأهداف المذكورة سابقا، اعتمدنا خطة عمل قُسّمت الى جزئيين نظري وتطبيقي تسبقهما مقدمة عامة وتليهما خلاصة تتضمن بعض التوصيات بحيث:

**الجزء النظري:**

- **الفصل الأول**: الدراسات السابقة، والتي تناولنا فيها بالتفصيل أهم الدراسات لاثني عشر سنة الأخيرة الخاصة بإستخلاص وطرائق تعديل السيليكا وتطبيقاتها لإزالة للملوثات .
- **الفصل الثاني**: بحث توثيقي، حيث تناولنا فيه عموميات حول كل من السيليكا والملوثات العضوية (الاصباغ) وكذا نماذج وألية الامتزاز والطرق الأمثلية في النمذجة الإحصائية باستعمال منهجية سطح استجابة السطح.

**الجزء التطبيقي:**

- **الفصل الثالث**: يحتوي الطرق والأجهزة المستعملة في استخلاص السيليكا وتحضير المادة المازة وكذا آلية الإمتزاز.
- **الفصل الرابع**: النتائج والمناقشة عرضنا فيها جميع النتائج المتوصل اليها حيث قمنا بتحليليها ومناقشتها وكذا مقارناتها بدراسات سابقة ذات علاقة.

## المراجع :


[1] F. Edition, "Guidelines for drinking-water quality," *WHO chronicle*, vol. 38, pp. 104-8, 2011.

[2] M. B. Shakoor, N. K. Niazi, I. Bibi, M. M. Rahman, R. Naidu, Z. Dong, *et al.*, "Unraveling health risk and speciation of arsenic from groundwater in rural areas of Punjab, Pakistan," *International journal of environmental research and public health*, vol. 12, pp. 12371-12390, 2015.

[3] S. Santaeufemia, J. Abalde, and E. Torres, "Efficient removal of dyes from seawater using as biosorbent the dead and living biomass of the microalga Phaeodactylum tricornutum: Equilibrium and kinetics studies," *Journal of Applied Phycology*, vol. 33, pp. 3071-3090, 2021.

[4] S. Mani and R. N. Bharagava, "Exposure to crystal violet, its toxic, genotoxic and carcinogenic effects on environment and its degradation and detoxification for environmental safety," *Reviews of environmental contamination and toxicology volume 237*, pp. 71-104, 2016.

[5] D. Atia, A. A. Bebba, L. Haddad, and A. Zobeidi, "Elimination of organic pollutants from urban wastewater by illite-kaolinite local clay from south-east of Algeria," *Cienc. Tecn. Vitivinic*, vol. 33, pp. 17-28, 2018.

[6] K. Ghosh, K. Harms, A. Franconetti, A. Frontera, and S. Chattopadhyay, "A triple alkoxo bridged dinuclear cobalt (III) complex mimicking phosphatase and showing ability to degrade organic dye contaminants by photocatalysis," *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 883, pp. 52-64, 2019.

[7] P. Nidheesh, M. Zhou, and M. A. Oturan, "An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes," *Chemosphere*, vol. 197, pp. 210-227, 2018.

[8] N. d. C. L. Beluci, G. A. P. Mateus, C. S. Miyashiro, N. C. Homem, R. G. Gomes, M. R. Fagundes-Klen, *et al.*, "Hybrid treatment of coagulation/flocculation process followed by ultrafiltration in TIO2-modified membranes to improve the removal of reactive black 5 dye," *Science of the Total Environment*, vol. 664, pp. 222-229, 2019.

[9] Z. Zaheer, A.-A. Aisha, and E. S. Aazam, "Adsorption of methyl red on biogenic Ag@ Fe nanocomposite adsorbent: Isotherms, kinetics and mechanisms," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 283, pp. 287-298, 2019.

[10] J. Ayach, W. El Malti, L. Duma, J. Lalevée, M. Al Ajami, H. Hamad, *et al.*, "Comparing conventional and advanced approaches for heavy metal removal in wastewater treatment: an in-depth review emphasizing filter-based strategies," *Polymers*, vol. 16, p. 1959, 2024.

[11] G. Crini, "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review," *Bioresource technology*, vol. 97, pp. 1061-1085, 2006.

[12] M. Abbas, Z. Harrache, and M. Trari, "Removal of gentian violet in aqueous solution by activated carbon equilibrium, kinetics, and thermodynamic study," *Adsorption Science & Technology,* vol. 37, pp. 566-589, 2019.

[13] W. A. Al-Amrani, M. A. K. M. Hanafiah, and A.-H. A. Mohammed, "A comprehensive review of anionic azo dyes adsorption on surface-functionalised silicas," *Environmental Science and Pollution Research,* vol. 29, pp. 76565-76610, 2022.

[14] I. Latour, R. Miranda, and A. Blanco, "Silica removal in industrial effluents with high silica content and low hardness," *Environmental Science and Pollution Research,* vol. 21, pp. 9832-9842, 2014.

[15] T.-H. Liou, "Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk," *Materials Science and Engineering: A,* vol. 364, pp. 313-323, 2004.

[16] M. Ghaedi and E. Sharifpour, "Chemically modified nano silica gel with 2-((3silylpropylimino) methyl)-2-hydroxy-1-naphthol (SPIMHN) as good and efficient adsorbent for solid phase extraction," *Desalination and Water Treatment,* vol. 41, pp. 315-324, 2012.

[17] A. H. Jawad and M. Nawi, "Characterizations of the photocatalytically-oxidized cross-linked chitosan-glutaraldehyde and its application as a sub-layer in the TiO2/CS-GLA bilayer photocatalyst system," *Journal of Polymers and the Environment,* vol. 20, pp. 817-829, 2012.

[18] M. Vakili, M. Rafatullah, B. Salamatinia, A. Z. Abdullah, M. H. Ibrahim, K. B. Tan, *et al.*, "Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review," *Carbohydrate polymers,* vol. 113, pp. 115-130, 2014.

[19] A. S. Abdulhameed, A.-T. Mohammad, and A. H. Jawad, "Application of response surface methodology for enhanced synthesis of chitosan tripolyphosphate/TiO2 nanocomposite and adsorption of reactive orange 16 dye," *Journal of Cleaner Production,* vol. 232, pp. 43-56, 2019.

[20] M. Bilal, Z. Jing, Y. Zhao, and H. M. Iqbal, "Immobilization of fungal laccase on glutaraldehyde cross-linked chitosan beads and its bio-catalytic potential to degrade bisphenol A," *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology,* vol. 19, p. 101174, 2019.

[21] Y. Gutha, Y. Zhang, W. Zhang, and X. Jiao, "Magnetic-epichlorohydrin crosslinked chitosan schiff's base (m-ECCSB) as a novel adsorbent for the removal of Cu (II) ions from aqueous environment," *International journal of biological macromolecules,* vol. 97, pp. 85-98, 2017.

# الجزء النظري

# الفصـــل I : الدراسات السابقة

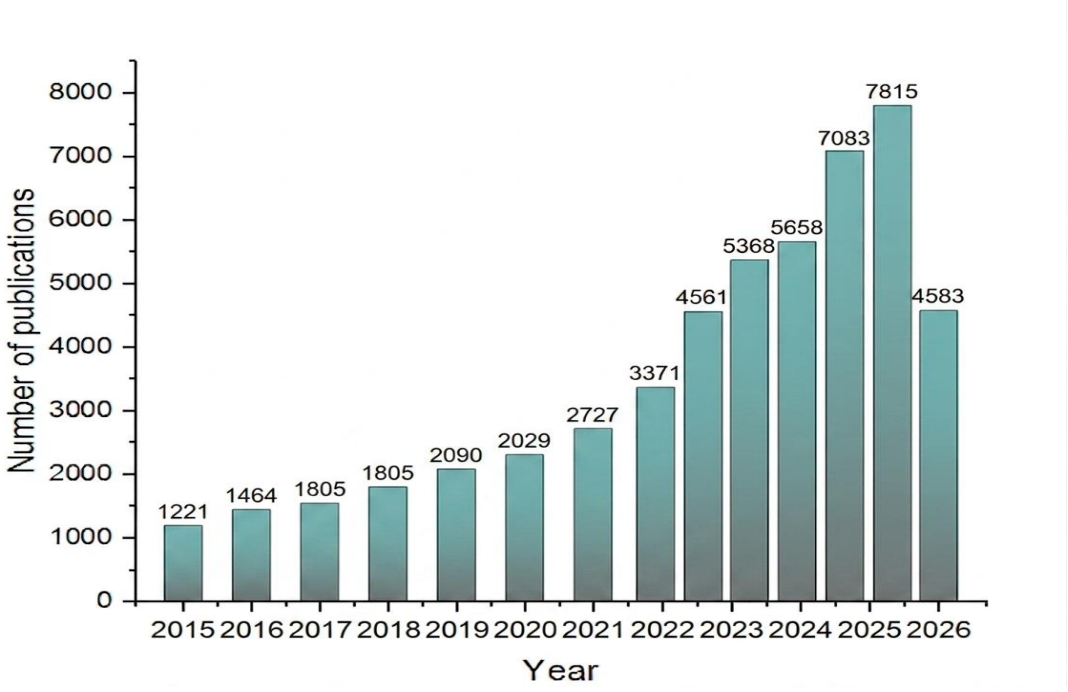
# Literature Review

## تمهيد

شهد العالم تلوثًا متزايدًا في مصادر المياه نتيجة تصريف النفايات السائلة المحتوية على ملوثات سامة مثل الأصباغ والمعادن الثقيلة من مصادر صناعية وزراعية وبلدية. ويُعدّ هذا التلوث تحديًا عالميًا متفاقمًا يستدعي تطوير تقنيات فعالة لمعالجة المياه والحد من آثاره البيئية[1].

تُعدّ جسيمات السيليكا النانوية والهجينة من المواد الفعّالة في إزالة الأصباغ من المياه بفضل مجموعات السيلانول السطحية، وقابليتها للتعديل الوظيفي، واستقرارها الكيميائي العالي. كما تعتمد كفاءتها على استراتيجيات متعددة مثل السيليكا العارية، والنواة–القشرة، والمطعمة بالبوليمرات، مع استمرار تطويرها لمواجهة التحديات المستقبلية في هذا المجال[2].

أظهرت النتائج أن ربط السيليكا بالشيتوزان يُحسّن بشكل ملحوظ كفاءة الامتزاز بفضل التأثير التآزري بين المجموعات الفعالة للشيتوزان والمساحة السطحية الكبيرة للسيليكا، مما يؤدي إلى زيادة السعة وسرعة إزالة الأصباغ[3]، وفقًا لبيانات المأخوذة من مجلات مفهرسة في Web of Science وScopus، فقد حدثت زيادة كبيرة في عدد المنشورات العلمية المتعلقة باستخدام السيليكا لإزالة التلوث خلال الفترة 2015–2026، حيث تم نشر أكثر من 47000 مقال وكتاب في جميع أنحاء العالم حول الامتزاز بواسطة هذه المادة.



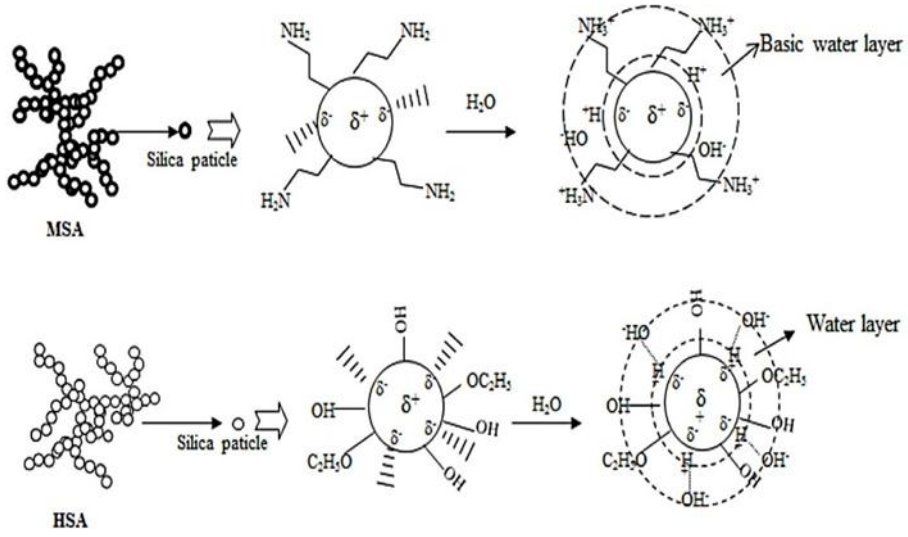

الشكل (I_1): عدد المنشورات (2015–2026) المتعلقة باستخدام السيليكا لإزالة التلوث وفقًا للبيانات المأخوذة من مجلات مفهرسة في Web of Science و Scopus.

## تلخيص الدراسات السابقة

- **أظهرت دراسة سابقة سنة 2015**، أن مركب السيليكا جل/الشيتوزان المحمّل بالزركونيوم (Zr–SGCS) يمتلك كفاءة عالية في إزالة الفلوريد من المياه، حيث ارتفعت قدرة الإزالة من 3,402 إلى 4,530 $mgF^-/g$ بعد تعديل المركب بالزركونيوم. كما

تبيّن أن عملية الامتزاز تتأثر بعوامل مثل زمن التلامس، الجرعة، ودرجة الحموضة، وقد تم تحديد الظروف المثلى من pH=7 وزمن عند 60 min للحصول على أفضل إزالة .وأوضحت الدراسة أن نموذج فراندليش هو الأنسب لوصف سلوك الامتزاز، وأن العملية تلقائية وماصة للحرارة وفق المعطيات الثرموديناميكية، كما أكدت تحاليل SEM وFTIR حدوث تغيّرات على سطح المادة ووجود مجموعات وظيفية فعالة تساهم في تثبيت الفلوريد[4].

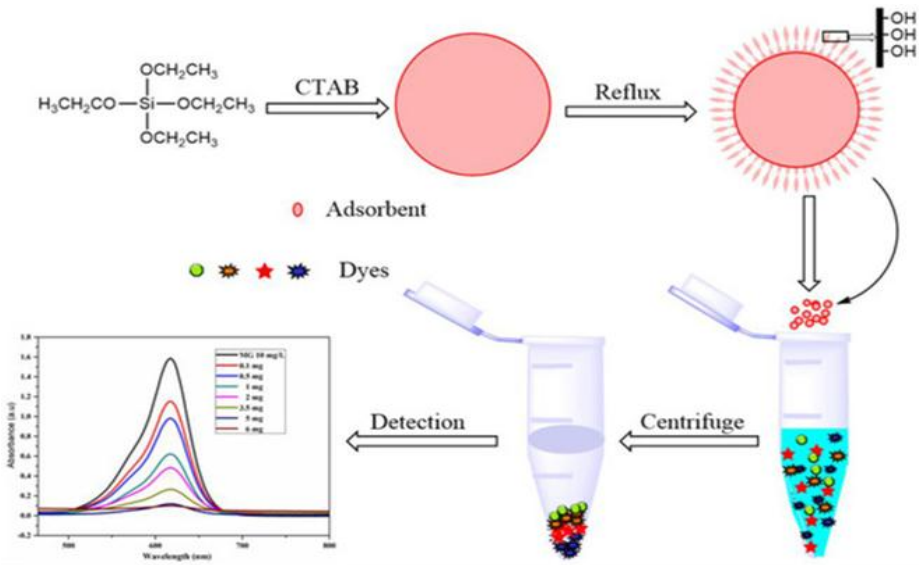
- **في دراسة سنة 2016** ، تم تحضير إيروجيل السيليكا بنوعيه الكاره للماء (MSA) والمحِب للماء (HSA) بطريقة السول-جل مع تعديل سطحي، حيث تميزت المواد بمساحة سطحية مرتفعة ($m^2/g$880,47 و 628,52) وبنية نانوية مسامية. أُجريت تجارب الامتزاز باستعمال0,02 g من المادة المازة مع 20 mL من محلول الصبغة، مع تغيير قيمة pH بين 1–13، وزمن تماس يصل إلى 140 min، ودرجة حرارة ثابتة، حيث أظهرت النتائج أن أفضل قيمة pH لامتزاز صبغة الميثيلين الأزرق (MB) هي 7، بينما مع صبغة الرودامينB (RhB) 5، مع مردود إزالة تجاوز 80 %. كما بلغت السعة القصوى للامتزاز حوالي 65,74 mg/g (MB) و 185,61 mg/g (RhB). و بيّنت نماذج الاتزان أن الامتزاز يتبع نموذج لانغمير، بينما وُصفت الحركية بشكل أفضل بنموذج الرتبة الثانية، كما أوضحت الدراسة أن آلية الامتزاز فيزيائية وتعتمد على الروابط الهيدروجينية، وقوى فان دير فال، والتجاذب الكهروستاتيكي، حيث كان امتزاز RhB أفضل على HSA بسبب الروابط الهيدروجينية، في حين كان امتزاز MB أفضل على MSA. كما أظهرت النتائج قابلية إعادة استخدام جيدة بكفاءة تقارب 90 % [5].




الشكل (I_2): الية امتزاز السيليكا على الصبغتين (HAS) و (MSA) [5].

- **اظهرت نتائج الدراسة سنة 2017**، ان استخدام جسيمات السيليكا النانوية المسامية أحادية التشت (MSNs) كمادة ممتزة لإزالة الأصباغ الكاتيونية وهي :الميثيلين الأزرق (Methylene Blue)، الرودامين ب (Rhodamine B)، والمالاكيت الأخضر (Malachite Green), من المحاليل المائية. أظهرت النتائج أن هذه الجسيمات تمتلك مساحة سطح نوعية عالية وبنية مسامية منتظمة، مما منحها كفاءة وسرعة كبيرتين في عملية الامتزاز، حيث تراوحت سعة الامتزاز بين(mg/g 14,70 و34,23) وتم الوصول إليها خلال دقائق قليلة (6–2min)، كما بينت الدراسة أن آلية الامتزاز تعتمد أساسًا على التفاعلات

الكهروستاتيكية وروابط الهيدروجين بين سطح السيليكا والأصباغ. وتبرز هذه النتائج فعالية السيليكا النانوية المسامية كمواد منخفضة التكلفة وصديقة للبيئة في معالجة المياه من الملوثات العضوية الكاتيونية[6].




الشكل (I_3) : رسم تخطيطي لتحضير جسيمات السيليكا النانوية أحادية التشتت المستخدمة كمادة ماصة لإزالة الأصباغ الكاتيونية من المحلول المائية[6].

- **في دراسة سابقة سنة 2018** ، تم تحضير إيروجيل السيليكا المحب للماء (HSA) بطريقة السول–جيل وتجفيفه في الظروف العادية، ثم استُعمل لإزالة الأصباغ العضوية من المياه. أظهرت نتائج التوصيف أن المادة تمتلك مساحة سطحية نوعية مرتفعة بلغت 888,73 $m^2/g$ ومتوسط حجم جسيمات قدره 2,6341 nm، مما ساهم في تحسين عملية الامتزاز. و بينت النتائج أن نسبة إزالة الأصباغ الكاتيونية (رودامين B، أزرق الميثيلين، البنفسجي البلوري) تجاوزت 90%، في حين لم تتعد إزالة الصبغة الأنيونية Acid Orange 7 نسبة 30%. كما بلغت السعات الامتزازية القصوى: للرودامين217,191mg/g ، أزرق الميثيلين: 51,1601 mg/g ،. أما البنفسجي البلوري: 24,85915 mg/g . وتؤكد هذه النتائج فعالية إيروجيل السيليكا (HSA) كمواد مازة عالية الكفاءة في إزالة الأصباغ الكاتيونية من المياه الملوثة[7].

الجدول(I_1): نتائج نماذج لامتزاز الخاصة بصبغة ( رودامين B، أزرق الميثيلين، البنفسجي البلوري)

| Adsorption isotherm | Parameters | RhB | MB | CV |
|---|---|---|---|---|
| Langmuir equation | $R$ | 0.88038 | 0.94900 | 0.85056 |
| | $Q_{max}$ (mg/g) | 191.217 | 51.1601 | 24.85915 |
| | $K_L$ (L/mg) | 0.04029 | 0.0269 | 0.24462 |
| Freundlich equation | $R$ | 0.98684 | 0.98823 | 0.98892 |
| | $K_F$ (mg/g) | 8.985 | 21.33573 | 17.7815 |
| | $1/n$ | 0.30048 | 0.44472 | 0.061237 |

- **أظهرت نتائج الدراسة سنة 2019**، أن امتزاز الأصباغ على السيليكا المعدلة كاتيونيًا (CM-SG) يتبع نموذج الحركية من الرتبة الثانية ونموذج فرانديليش، مع تأثر السعة بعوامل التشغيل. كما حققت المادة سعات امتزاز عالية لصبغتي Reactive

Black وReactive Redبلغت 190,0 mg/g و178,2 على التوالي، وهي أعلى بكثير من السيليكا غير المعدلة، مع الحفاظ على كفاءة تفوق 80% بعد5 دورات . ويُعزى هذا الأداء أساسًا إلى التفاعلات الكهروستاتيكية بين الأصباغ السالبة وسطح المادة الموجب[8].

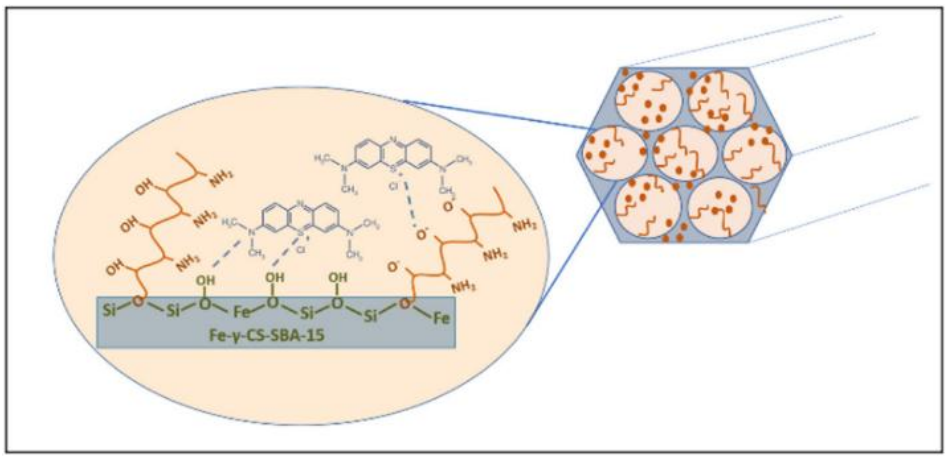
- **أظهرت دراسة سنة 2020**، استخدام هلام السيليكا المحضَّر من الرمال التونسية كمواد ماصّة منخفضة التكلفة كفاءة عالية في إزالة صبغة أزرق الميثيلين (MB)، حيث بلغت سعة الامتزاز القصوى 125mg/g بنسبة إزالة وصلت إلى 91% في وسط حمضي (pH = 3)، مع توافق الآلية مع نموذج لانغمير وحركية من الرتبة الثانية. كما بيّنت مركبات هلام السيليكا/$TiO_2$ فعالية إضافية في إزالة اللون عبر الامتزاز والتحلل الضوئي (dual adsorption and photocatalytic processes)، إذ حققت إزالة تصل إلى 99% بعد 5 ساعات من التعريض للأشعة فوق البنفسجية، مما يؤكد كفاءتها في المعالجة الضوئية التحفيزية للأصباغ [9].

- **أظهرت نتائج الدراسة سنة 2021**، نجاح تحضير مادة سليكاليت-1 ذات بنية ميزو مسامية منتظمة وبنية بلورية من نوع MFI، حيث بيّنت كفاءة جيدة في إزالة صبغة Methylene Blue من المحاليل المائية بسعة امتزاز قصوى بلغت mg/g 19,04، مع توافق حركية الامتزاز مع نموذج الرتبة الثانية. كما أظهر سلوك التوازن توافقًا مع نموذج فراندليش، مما يدل على طبيعة سطح غير متجانسة، وتم تحديد الشروط المثلى للعملية عند جرعة1 g/l =0,1wt% وزمن تماس240 min وتركيز ابتدائي 10 ppm ودرجة حرارة 60 C°. إضافةً إلى ذلك، احتفظت المادة بكفاءة إزالة مرتفعة بلغت 86% حتى بعد 6 دورات من إعادة الاستخدام، مما يعكس استقرارها وإمكانية تطبيقها في معالجة المياه بشكل فعال ومُستدامه [10].

- **في دراسة أُجريت سنة 2022**، تم تحضير هلام هوائي مركب منخفض التكلفة انطلاقًا من سيليكات الصوديوم باستخدام بلورات السليلوز النانوية مع السيليكا (cellulose nanocrystals/silica CNCs/$SiO_2$ composite)، وذلك بالاعتماد على تقنية التجفيف بالتجميد التي ساهمت في تكوين بنية مسامية عالية الكفاءة. استُخدمت هذه المادة كممتز فعال لإزالة صبغة الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية، حيث أظهرت نتائج الدراسة قدرة امتزاز مرتفعة بسعة قصوى بلغتmg/g 190,85، كما بيّنت نمذجة البيانات أن عملية الامتزاز تتوافق مع نموذج لانغمير، مما يدل على امتزاز أحادي الطبقة، وأن الحركية تتبع نموذج الرتبة الثانية ، وهو ما يشير إلى أن الامتزاز يتم بشكل أساسي عبر تفاعلات كيميائية[11].

- **وفي سنة 2023**، تم تطوير مادة ممتزة جديدة قائمة على سيليكا ميزومسامية من نوع SBA-15 مدعّمة بالكيتوزان المشعّع (γ-CS) ومحمّلة بالحديد، حيث تم تحضير المركب (Fe-γ-CS-SBA-15) بهدف إزالة صبغة أزرق الميثيلين من محاليلها المائية، أظهرت نتائج تقنيات التوصيف المختلفة التقنيات المعروفة نجاح عملية التحضير والحصول على بنية منتظمة ذات مسامية عالية وتوزيع جيد للمكونات داخل القنوات. كما بيّنت دراسات الامتزاز أن المادة تمتلك مساحة سطحية كبيرة 504 $m^2$/ g وحجم مسام مرتفع 0,88 $cm^3/g$ ، مما ساهم في تحسين كفاءة الإزالة. وقد تم التوصل إلى سعة امتزاز قصوى مرتفعة بلغت

حوالي 176,70 mg/g ، مما يدل على فعالية المركب في إزالة الملوثات العضوية من المياه، ويؤكد إمكانية استخدامه كمواد ممتزة واعدة في معالجة مياه الصرف[12].



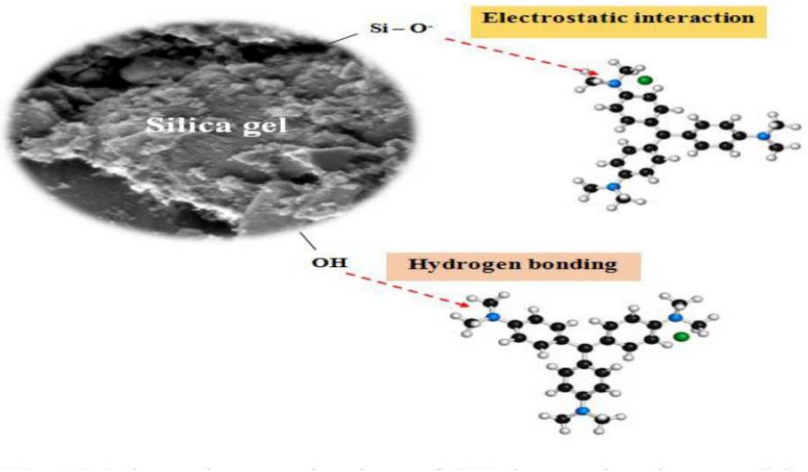

الشكل (I_4) :آلية امتزاز صبغة الميثيلين أزرق على سطح المركب النانوي Fe-γ-CS-SBA-15[12]

- **كما بينت الاوراق البحثية سنة 2024**، تم تحضير الماغنيتات(MAGNETITE) انطلاقا من مخلفات رمل الزركون باستعمال طريقة الترسيب المشترك، ثم استعمل كمادة مازة لإزالة صبغة ازرق الميثيلين من المحاليل المائية. أظهرت النتائج ان افضل شروط الامتزاز تحققت عندpH=9 وزمن تماس عند 80 min, حيث بلغت نسبة الازالة 68,52% ، بسعة امتزز قصوى بلغت 69,678 mg/g، كما كان نموذج لانجمير هو الأفضل لوصف سلوك الامتزاز ، و أتبع نموذج الدرجة الثانية مما يدل على ان الامتزاز من النوع الكيميائي احادي الطبقة [13].

- **تناولت دراسة سنة 2025**، تحضير مادتي امتزاز هما جسيمات السيليكا النانوية (SNp) وجسيمات السيليكا النانوية المغلفة بالشيتوزان (CSNp) انطلاقًا من الرمل الأبيض العُماني، بهدف إزالة أيونات الزئبق $Hg^{2+}$ من المحاليل المائية. تم توصيف المواد المحضرة باستخدام عدة تقنيات مثل TGA، XRD، BET، FTIR، SEM وTEM، حيث أظهرت النتائج أن مركب CSNp يمتلك مساحة سطحية مرتفعة $(483,2 m^2/g)$، ثباتًا حراريًا جيدًا، وحجم جسيمات يقارب120 nm ، بالإضافة إلى غنى بالمجموعات الوظيفية النشطة. فقد أُجريت تجارب الامتزاز بنظام الدفعات مع دراسة تأثير عدة عوامل (pH، التركيز الابتدائي، جرعة المازّ، الزمن ودرجة الحرارة). أظهرت النتائج أن أعلى سعة امتزاز لمركب CSNp بلغت 497,45 mg/g وفق نموذج لانغمير. كما تبين أن سلوك الامتزاز يتوافق مع نموذج لانغمير ونموذج الحركية من الرتبة الثانية (PSO) بمعاملات ارتباط مرتفعة. ومن الناحية الثرموديناميكية، تبين أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة، تلقائية، ومفضلة، كما أنها ذات طبيعة فيزيائية. وأظهرت تجارب إعادة الاستخدام أن المادة تحتفظ بكفاءة عالية، حيث لم تنخفض سعة الامتزاز إلا بنسبة 5% بعد 10 دورات باستخدام EDTA كمادة مزيلة، مما يدل على إمكانية إعادة استخدامها بكفاءة[14].

- **في سنة 2026**، تم تحضير هلام سيليكا مسامي ((mesoporous silica gel (SG) صديق للبيئة من رمال تونسية، واستُخدم لإزالة صبغة Crystal Violet من المياه. أظهرت نتائج التوصيف بنية غير متبلورة، ومساحة سطحية مرتفعةg /

$103\ m^2$ ومتوسط قطر مسام (19~nm) مع شحنة سطحية سالبة، مما يعزز كفاءة الامتزاز. بيّنت النتائج أن سعة الامتزاز القصوى بلغت 164 mg/g وفق نموذج لانغمير، وأن أفضل شروط الامتزاز كانت عند pH = 10 وزمن تماس 30 min m كما اتبعت الحركية نموذج الرتبة الثانية ، مع استقرار جيد للمادة حيث احتفظت بحوالي 84% من كفاءتها بعد ثلاث دورات[15].




الشكل(I_5) : الية امتزاز صبغة (crystal violet) على المادة الماصة (mesoporous silica gel (SG)).

## المراجع


[1] R. Rashid, I. Shafiq, P. Akhter, M. J. Iqbal, and M. Hussain, "A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, pp. 9050-9066, 2021.

[2] S. A. Jadhav, H. B. Garud, A. H. Patil, G. D. Patil, C. R. Patil, T. D. Dongale, *et al.*, "Recent advancements in silica nanoparticles based technologies for removal of dyes from water," *Colloid and Interface Science Communications*, vol. 30, p. 100181, 2019.

[3] M. Blachnio, M. Zienkiewicz-Strzalka, A. Derylo-Marczewska, L. V. Nosach, and E. F. Voronin, "Chitosan–silica composites for adsorption application in the treatment of water and wastewater from anionic dyes," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 24, p. 11818, 2023.

[4] S. M. Prabhu and S. Meenakshi, "Defluoridation of water using synthesized Zr (IV) encapsulated silica gel/chitosan biocomposite: Adsorption isotherms and kinetic studies," *Desalination and Water Treatment*, vol. 53, pp. 3592-3.2015 ,603

[5] H. Han, W. Wei, Z. Jiang, J. Lu, J. Zhu, and J. Xie, "Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto hydrophobic/hydrophilic silica aerogel," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 509, pp. ,549–539 .2016

[6] P. Qin, Y. Yang, X. Zhang, J. Niu, H. Yang, S. Tian, *et al.*, "Highly efficient, rapid, and simultaneous removal of cationic dyes from aqueous solution using monodispersed mesoporous silica nanoparticles as the adsorbent," *Nanomaterials* ,vol. 8, p. 4, 2017.

[7] W. Wei, H. Hu, X. Ji, Z. Yan, W. Sun, and J. Xie, "Selective adsorption of organic dyes by porous hydrophilic silica aerogels from aqueous system," *Water Science and Technology*, vol. 78, pp. 402-414, 2018.

[8] Y. Zhang, K. Xia, X .Liu, Z. Chen, H. Du, and X. Zhang, "Synthesis of cationic-modified silica gel and its adsorption properties for anionic dyes," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 102, pp. 1-8, 2019.

[9] K. Lazaar, W. Hajjaji, R. C. Pullar, H. Chargui, B. Moussi, J. Labrincha, *et al.*, "Effective decoloration of cationic dyes by silica gel prepared from Tunisian sands and TiO2/silica gel composites: dual adsorption and photocatalytic processes," *Desalination and Water Treatment*, vol. 179, pp. 368-.2020 ,377

[10] S. Radoor, J. Karayil, A. Jayakumar, J. Parameswaranpillai, and S. Siengchin, "Release of toxic methylene blue from water by mesoporous silicalite-1: characterization, kinetics and isotherm studies," *Applied Water Science*, vol. 11, p. 110,.2021

[11] C. Ruan, Y. Ma, G. Shi, C. He, C. Du, X. Jin, *et al.*, "Self-assembly cellulose nanocrystals/SiO2 composite aerogel under freeze-drying: Adsorption towards dye contaminant," *Applied Surface Science*, vol. 592, p. 153280, 2022.

[12] T. Meechai, T .Poonsawat, N. Limchoowong, S. Laksee, P. Chumkaeo, R. Tuanudom, *et al.*, "One-pot synthesis of iron oxide-Gamma irradiated chitosan modified SBA-15 mesoporous silica for effective methylene blue dye removal," *Heliyon*, vol. 9, 2023.

[13] M. H. Pasaribu, K .Karelius, R. Agnestisia, E. P. Toepak, and Z. Pereiz, "POTENTIAL OF MAGNETITE (Feâ ,ƒOâ ,,,) SYNTHESIZED FROM ZIRCON SAND WASTE AS METHYLEN BLUE DYE ADSORBENT," *Jurnal Inovasi Teknik Kimia*, vol. 9, pp. 98-107, 2024.

[14] L. M. Alshandoudi, A. F. Hassan, A. Y. Al-Azri, and B. M. Al Rushaidi, "Efficient adsorption of mercuric ions from an aqueous medium by novel chitosan-coated silica nanoparticles based on oman's white sand," *Next Nanotechnology*, vol. 7, p. 100130, 2025.

[15] A. Andolsi and I. Chaari, "Valorization of Tunisian silica sand for the synthesis of silica gel and its application as a sustainable adsorbent for crystal violet dye removal," *Environmental Science and Pollution Research*, pp. 1-14, 2026.

# الفصـــل II : بحث توثيقي

# BIBLIOGRAPHIC REASERCH

# الجزء الأول (I) : الأصباغ وتلوث المياه (Dyes and water pollution)

## I- تلوث المياه (Water pollution)

ازداد تلوث المياه من المستوى المحلي إلى الإقليمي ثم العالمي مع تقدم التصنيع. تُلوث الأنشطة الصناعية والزراعية والسكنية كميات كبيرة من المياه. تستخدم الصناعة كميات هائلة من المياه، ومع ذلك يُلقى جزء كبير منها في البيئة ملوثًا بالنفايات والمواد الكيميائية والمعادن الثقيلة. يُطلق حوالي 85% من المياه الصناعية كنفايات [1].

### I -1- مفهوم تلوث المياه

يشير تلوث المياه إلى تدهور الخصائص الطبيعية للمياه نتيجة للنشاط البشري، مما يؤدي إلى تغييرات فيزيائية أو كيميائية أو بيولوجية. يُخل وجود هذا التلوث بالظروف المعيشية وتوازن النظام البيئي المائي، وبالتالي يؤثر على صلاحية المياه للاستخدام [2].

### I -2- أنواع التلوث

### I -2- 1-حسب مصدر الملوثات

يمكن تمييز أربعة أنواع من التلوث، حسب مصدر الملوثات: التلوث المنزلي والحضري، والتلوث الصناعي، والتلوث الزراعي، والتلوث الطبيعي [2, 3].

**أ- التلوث المنزلي والحضري**: تُعدّ المناطق السكنية مصدرًا للملوثات المنزلية والحضرية، والتي تنتقل عادةً عبر نظام الصرف الصحي إلى محطة المعالجة. تشمل الملوثات المنزلية الشائعة البراز، والمواد الكيميائية العضوية، والأملاح المعدنية بما فيها النيتروجين والفوسفور، والمنظفات [4]. يبلغ إجمالي مياه الصرف الصحي المنزلية والحضرية 400 لتر للفرد يوميًا. تُؤثر المنظفات، من خلال تكوين طبقة ورغوة على سطح الماء، على صفائه ومستويات الأكسجين فيه. كما تُساهم في ظاهرة التخثث النهري [3].

**ب- التلوث الصناعي**: تأتي مياه الصرف الصناعي من المصانع وتحتوي على مجموعة متنوعة من السموم التي تعتمد على استخدام المياه في التبريد والتنظيف والاستخلاص والإذابة [5].

يمكن للنشاط الصناعي أن يُلوث البيئة. تشمل هذه المواد الدهون والمواد العضوية من صناعات الأغذية والمسالخ والطحن، والهيدروكربونات من النفط والنقل، والمعادن من معالجة الأسطح والتعدين، والأحماض القاعدية والمواد الكيميائية المختلفة من الصناعات الكيميائية والصيدلانية والمدابغ، والمواد المشعة من محطات الطاقة النووية ومعالجة النفايات المشعة [4].

يمكن للنشاط الصناعي أن يُلوث البيئة. يمكن أن تُسبب الملوثات الصناعية التلوث من خلال آليات عضوية أو كيميائية أو فيزيائية، مثل انبعاث الحرارة من المصانع، أو المواد العالقة في الفولاذ، أو النشاط الإشعاعي [3].كما يمكن أن تُلحق المعادن والمبيدات الموجودة في الغذاء الضرر بالكائنات الحية [3].

**ت- التلوث الزراعي**: تُسبب زراعة المحاصيل والعمليات الزراعية التلوث الزراعي. وتُعد الأملاح المعدنية مثل النيتروجين والبوتاسيوم والفوسفات، والمواد الكيميائية مثل منتجات العناية بالنباتات ومبيدات الأعشاب، من الملوثات الرئيسية [5].

تتراكم مبيدات الأعشاب والحشرات وغيرها من المواد الكيميائية المستخدمة في العناية بالنباتات في التربة والمياه الجوفية والسلسلة الغذائية. وتتجاوز مستويات النترات في العديد من أنهار بريتاني 50 ملغم/لتر. وعندما تتجاوز الأسمدة الغنية بالنيتروجين والفوسفور احتياجات النباتات، تتلوث التربة والمياه [3].

**ث– التلوث الطبيعي**: يُعزى إلى مجموعة من الظواهر الطبيعية، مثل الانفجارات البركانية، وتسربات الهيدروكربونات تحت سطح البحر، والتعرض للرواسب الجيولوجية للمعادن الثقيلة، والمصادر الحرارية المعدنية [3].

### I –2– 2– حسب طبيعة الملوثات

تختلف أنواع التلوث باختلاف طبيعة الملوثات: فيزيائي، وكيميائي، وبيولوجي[6].

**أ– التلوث الفيزيائي**: يُعرف هذا النوع من التلوث بالتغير الفيزيائي للدخن نتيجة مصادر متعددة. ويمكن تصنيفه إلى ثلاث فئات متميزة: ميكانيكي، وحراري، وإشعاعي [6, 7].

**ب– التلوث الكيميائي**: تُلحق الملوثات الكيميائية في الماء الضرر بالنباتات والحيوانات والبشر. وتنتشر هذه الملوثات بكثرة في الطبيعة، ويمكن أن تُلحق الضرر بالإنسان والبيئة. تُعدّ النترات والفوسفات والمنظفات ومبيدات الآفات النباتية والمذيبات المكلورة والمعادن الثقيلة (الرصاص والنيكل والزئبق والكروم) والملونات والمنتجات المعدنية من الملوثات المعروفة في مياه الصرف. تُظهر هذه الأمثلة الملوثات الكيميائية العضوية والمعدنية [6, 8].

**ت– التلوث البيولوجي**: يشمل التلوث البيولوجي جميع المواد العضوية التي تتخمر بكتيريًا.

تنتقل معظم مسببات الأمراض المائية (بكتيريا، فيروسات، طفيليات، فطريات، طحالب) عبر الماء، مما يقلل صلاحيتها للاستخدام. يُعد التلوث الميكروبيولوجي لمياه الشرب سببًا رئيسيًا للوفاة عالميًا، ويتضمن أوبئة بكتيرية وفيروسية وبروتوزوا. فرغم زوالها طبيعيًا خلال أيام، فهي شديدة العدوى؛ إذ يلوح 1 م$^3$ من مياه الصرف 50,000 م$^3$ من المياه المالحة [6, 9].

## II– الأصباغ (Dyes)

### II–1–نبذة تاريخية

تُعدّ الأصباغ من المركبات العضوية التي تُستخدم على نطاق واسع في العديد من المجالات الصناعية، مثل صناعة النسيج والورق والبلاستيك والجلود، حيث تُكسب المواد ألوانًا جذابة وتحسّن من مظهرها النهائي. ومع التطور الصناعي المتزايد شهد إنتاج واستهلاك الأصباغ ارتفاعًا ملحوظًا، إذ تتوفر أنواع عديدة منها للاستخدامات المختلفة. ويُعد قطاع النسيج من أكثر القطاعات استهلاكًا للأصباغ [1]. وبسبب طبيعتها الكيميائية المعقدة وصعوبة تحللها، فإن تصريفها مع المياه الصناعية قد يؤدي إلى تلوث المسطحات المائية وإحداث آثار سلبية على الكائنات الحية والبيئة بشكل عام [2]. لذلك تم تطوير العديد من التقنيات لمعالجة المياه الملوثة بالأصباغ، ويُعد الامتزاز من أكثر الطرق شيوعًا وفعالية نظرًا لكفاءته العالية وسهولة تطبيقه [3].

## II–2– مفهوم الأصباغ

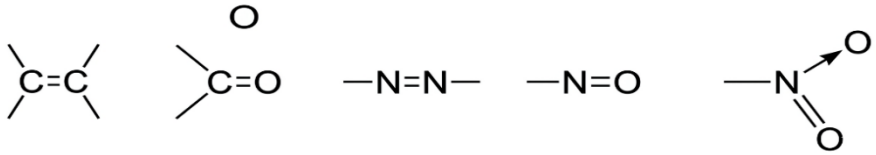
تُعدّ الأصباغ مركبات كيميائية ملوّنة تُستخدم في العديد من الصناعات مثل المنسوجات والطباعة ومستحضرات التجميل والأغذية بهدف إكساب المواد ألوانًا مختلفة [10]. وتُعرَّف الأصباغ بأنها مواد حاملة للون (Chromophoric substances) تمتلك القدرة على التفاعل أو الارتباط كيميائيًا أو فيزيائيًا مع الأسطح، مما يسمح بتثبيت اللون على المادة المراد تلوينها . ويرتبط ظهور اللون في هذه المركبات بقدرتها على امتصاص أطوال موجية محددة من الضوء المرئي (من380إلى750نانومتر) نتيجة وجود أنظمة مترافقة من إلكترونات π (π –electrons) في بنيتها الجزيئية [11].

وباختصار يتم تعريف الصبغة كمنتوج قادر على صباغة مادة بطريقة دائمة. لديها مجموعات تعطيها لونًا يسمى (chromophores) والمجموعات التي تسمح بتثبيتها تسمى (auxochromes) [12].

## II–3– التركيب الكيميائي للأصباغ

### أ– الكروموفور:(Chromophore)

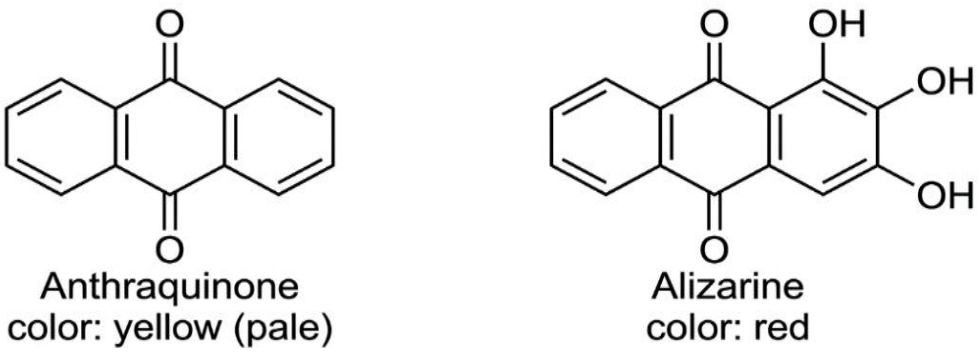
هو الجزء المسؤول عن امتصاص الضوء وظهور اللون في جزيء الصبغة، ويحتوي غالبًا على مجموعات مثل الأزو(–N=N–) ، والنيترو($–NO_2$) ، والنيتروزو(–N=O) ، والكربونيل(–C=O) ، والثيوكربونيل(–C=S) ، والروابط المزدوجة (-C=C) [13] .




الشكل (II–1): تمثيل لبعض المجموعات الكروموفورية الشائعة [14].

### ب– المجموعات المساعدة على التلوين:(Auxochromes)

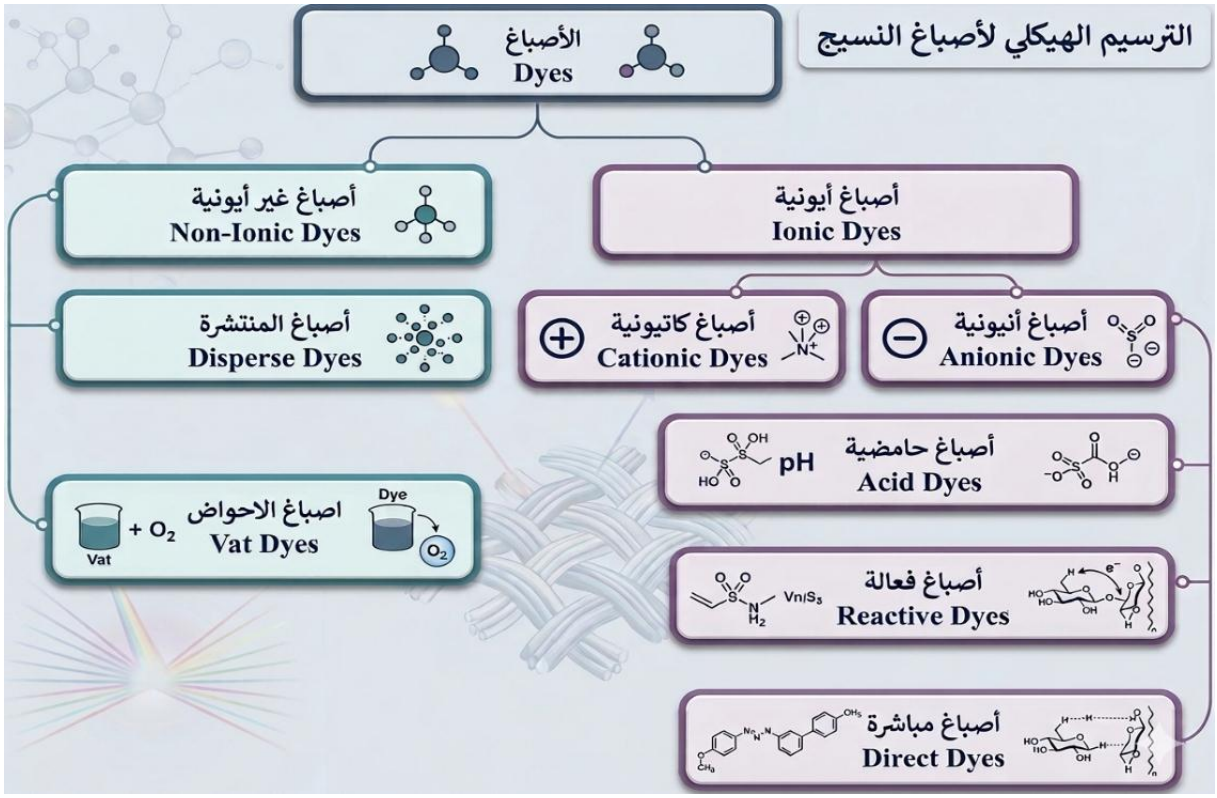
هي مجموعات وظيفية ترتبط بالكروموفور وتعمل على زيادة شدة اللون وتحسين تثبيت الصبغة على المادة المراد تلوينها، وقد تكون حمضية مثل(COOH، $SO_3H$ ،OH)أو قاعدية مثل ($NH_2$ ، NHR، $NR_2$ ) [15].




الشكل (II–2): تمثيل لبعض المجموعات الاوكسوكرومية على شدة اللون [14]

## II-4- تصنيف الأصباغ

تُصنف الأصباغ عادة وفقًا للمجموعات الهيكلية أو الوظيفية واللون، وكذلك عن طريق الشحنة الأيونية عند الذوبان في محلول مائي. لأن التصنيف الأيوني للصبغة بقوة يؤثرعلى فعالية امتزاز الصبغة. كما هو مبين في الشكل (II-3)، يتم تصنيف الأصباغ إلى أصباغ أيونية(Ionic dyes) وغير أيونية(Non-ionic dyes). يتم تصنيف الأصباغ غير الأيونية بشكل إضافي إلى أصباغ الاحواض والأصباغ المشتتة، والأصباغ الأيونية الكاتيونية (القاعدية)، والأصباغ الأيونية (التفاعلية والمباشرة والحمضية). تسمى الأصباغ الكاتيونية(Cationic Dyes) أيضًا بالأصباغ القاعدية نظرًا لوجود أيونات موجبة في بنية جزيئاتها، الأصباغ القاعدية قابلة للذوبان في الماء ويمكن رؤيتها بشكل كبير في الماء حتى عند التركيز المنخفض للغاية (مثل أزرق الميثيلين).أما الأصباغ الأنيونية (Anionic dyes) فتحتوي على أيونات سالبة وذلك لوجود فائض من أيونات($OH^-$) في محلول مائي، الأصباغ الأنيونية أيضا تذوب في الماء وتشمل الأصباغ الحمضية (مثل الميثيل الأحمر)، الأصباغ المباشرة (مثل الكونغو الأحمر) و الأصباغ الفعالة (مثل الفعالة الزرقاء 4). أصباغ الأحواض (Vat dyes) وهي أصباغ غير أيونية لا تذوب في الماء (مثل لأحواض البرتقالية 28). الأصباغ المنتشرة(Disperse dyes) هي أيضا أصباغ غير أيونية وغير قابلة للذوبان في الماء (مثل الصبغة المنتشرة الحمراء) [13, 16].




الشكل(II-3): مخطط يوضح تصنيف الاصباغ [17].

## II-5- استخدامات الأصباغ

المجالات الرئيسية لتطبيق الأصباغ هي كما يلي:

- ✓ في صناعة النسيج، الفراء والجلود.

- ✓ في صناعة البلاستيك.
- ✓ في صناعة البناء: الدهانات (الأصباغ).
- ✓ في صناعة الأدوية.
- ✓ في صناعة مستحضرات التجميل.
- ✓ في الصناعات الغذائية (ألوان الطعام).
- ✓ في مختلف الصناعات المستخدمة للوقود والزيوت.
- ✓ في المطبعة (حبر، ورق) [18].

## II-6 مخاطر(سمية) الأصباغ

تأتي سمية الأصباغ من جهل الباحثين أو مستخدمي هياكلها الكيميائية التي تختلف من نوع إلى آخر. وكذلك تعليمات الإستخدام عند الإستخدام[19]:

### II-6-1. السمية على صحة الإنسان:

- ✓ التسبب في تهيج الجلد والتهاب الجلد الأكزيمي.
- ✓ ردود فعل تحسسية.
- ✓ الإصابة بالسرطان والأورام البولية وخاصة الأورام الحميدة والخبيثة في المثانة.
- ✓ الربو والتهاب الأنف.
- ✓ اضطرابات الجهاز الهضمي: هضم مؤلم، غثيان، إسهال ويمكن أن يكون سبب تهيج الجلد، الأغشية المخاطية الرئوية والعينية وخاصة السرطان[19].

### II-6-2. السمية على الأوساط المائية:

يؤدي إلى اضطرابات كبيرة في الآليات الطبيعية المختلفة الموجودة[20]:

- ✓ في النباتات (قوة التنظيف الذاتي للمجاري المائية، ومنع نمو النباتات المائية...إلخ).
- ✓ وفي الحيوانات (تدمير فئة من الأسماك والكائنات الدقيقة...إلخ).

## III- طرق معالجة المياه الملوثة

لقد طبقت العديد من التقنيات لمعالجة التلوث الحاصل في مياه المخلفات الصناعية منها ما يمثل عمليات كيميائية واخري فيزيائية إن أغلب هذه التقنيات تمتلك محددات سلبية تحول دون إستعمالها حيث أن تطبيق قسم منها مكلف اقتصاديا أو ما ينتج منها مخلفات سامة**[18]**، ومن أهم الطرق المستخدمة لمعالجة المياه من الملوثة تتضمن :

- ✓ الترسيب.
- ✓ الترشيح.

- ✓ التحفيز الضوئي.
- ✓ التبادل الأيوني.
- ✓ الإمتزاز.

وقد وجد أن هذا الأخير أفضل من التقنيات الأخرى لإعادة استخدام المياه من حيث التكلفة الأولية، ومرونة التصميم وبساطته، وسهولة التشغيل وعدم الحساسية للملوثات السامة. إضافة لذلك فإن الامتزاز لا ينتج مواد ضارة[21].

## الجزء الثاني (II) : الامتـــــــزاز(Adsorption)

### II–1– مفهوم الامتزاز

اقترح كايزر(Kayser) مصطلح الامتزاز(adsorption) لأول مرة عام 1881، بهدف التمييز بين تكثيف الغاز على السطح وامتزاز الغاز، وهي عملية تتغلغل فيها جزيئات الغاز إلى داخل المادة. وفي عام 1909، اقترح إم. سي. بين (M.C. Bain) مصطلح الإزالة(desorption)، الذي يشير إلى كلٍ من ظاهرة الامتزاز والإزالة [22]. ويشير الامتزاز إلى انجذاب جزيئات المادة الممتزة (Adsorbate) نحو سطح المادة المازّة (Adsorbent). وبعبارة أخرى، فهو ظاهرة سطحية يتم من خلالها انجذاب خليط مائع متعدد المكونات (غازي أو سائل) إلى سطح مادة مازة صلبة، حيث تتكوّن روابط أو ارتباطات بينهما إما فيزيائية أو كيميائية [23]

### II–2– أنواع الامتزاز (Adsorption types)

ينقسم الامتزاز بشكل رئيسي إلى نوعين بناءً على طبيعة القوى الرابطة بين المادة الممتزة والسطح الماز:

**أ – الامتزاز الفيزيائي (Physisorption)** : يتميز هذا النوع من الامتزاز بأن القوى المؤثرة فيه هي قوى فان دير فالس الضعيفة، مما يجعل طبيعته غير محددة إذ يمكن أن يحدث لأي غاز على أي سطح تقريبًا. يحدث عادة عند درجات حرارة منخفضة لأنه تفاعل طارد للحرارة، وبالتالي تقل كفاءته مع ارتفاع درجة الحرارة. كما يمكن أن يتشكل في عدة طبقات (امتزاز متعدد الطبقات)، ويتميز أيضًا بأنه عكسي، حيث يمكن إزالة المادة الممتزة بسهولة. بالإضافة إلى ذلك، فإن طاقة التنشيط فيه منخفضة جدًا أو قد لا تكون مطلوبة أصلًا [24].

**ب– الامتزاز الكيميائي (Chemisorption)** : يتميز هذا النوع من الامتزاز بوجود روابط كيميائية حقيقية، سواء كانت تساهمية أو أيونية، مما يجعله ذا طبيعة محددة جدًا ويحدث فقط على أسطح معينة. يتم هذا الامتزاز عند درجات حرارة مرتفعة، حيث تزداد كفاءته مع ارتفاع درجة الحرارة. كما يقتصر على تكوين طبقة أحادية، إذ ترتبط الجزيئات مباشرة بسطح المادة الممتزة. وغالبًا ما يكون غير عكسي، أي يصعب إزالة المادة الممتزة بعد ارتباطها، ويرتبط ذلك بكون طاقة التنشيط فيه عالية [25].

الشكل (II –4): أنواع روابط الامتزاز[26].

**الجدول(II–1)**: أهم خصائص كل من الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي [27].

| الخصائص | الامتزاز الفزيائي(Physisorption) | الامتزاز الكيميائي (Chemisorption) |
|---|---|---|
| أنواع الروابط | روابط فاندر فالس | روابط كيميائية |
| درجة الحرارة العملية | ضعيفة نسبيا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة | مرتفعة جدا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة |
| طاقة التنشيط | لا يحتاج إلى تنشيط | يحتاج إلى تنشيط |
| الحركية | سريع ومستقل عن درجة الحرارة | بطيء جدا |
| نوع التكوين | تكوين أحادي ومتعدد الطبقة | تكوين أحادي الطبقة |
| انفرادية الجزيئات | انفرادية الجزيئات المحفوظة | تدمير انفرادية الجزيئات |
| الطاقة المطبقة | ضعيفة | مرتفعة جدا |
| الانعكاسية | إنعكاسي | غير إنعكاسي |

## II–3– العوامل المؤثرة على ظاهرة الامتزاز:

تتاثر عملية الامتزاز بعدة عوامل أهمها:

أ- **درجة الحرارة**: تؤثر درجة الحرارة بشكل ملحوظ على عملية الامتزاز من خلال تأثيرها على التوازن وسرعة التفاعل، كما تساهم في تحديد طبيعة العملية سواء كانت ماصة أو طاردة للحرارة[28].

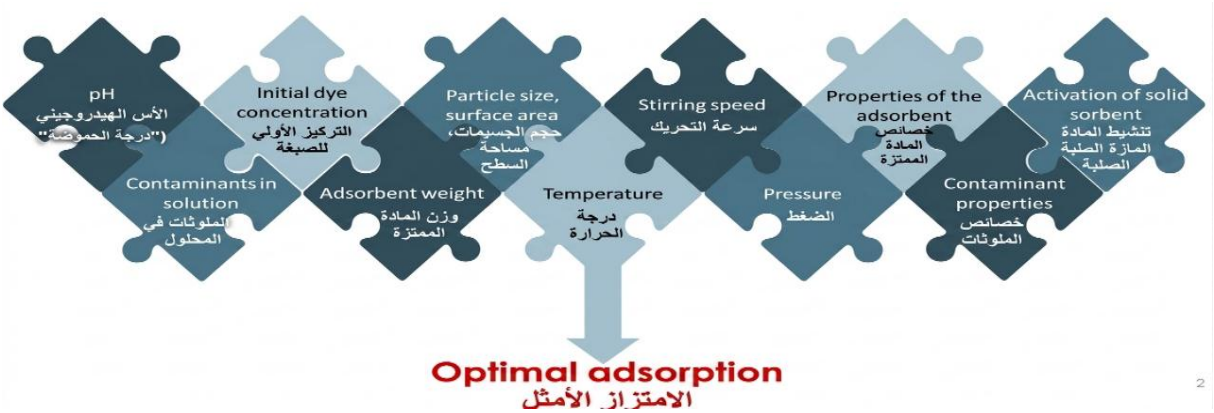
ب- **نوع المادة الماصة**: يؤثر نوع المادة الماصة بشكل كبير على كفاءة الامتزاز، وذلك تبعًا لخصائصها الفيزيائية والكيميائية مثل مساحة السطح وطبيعة المجموعات الوظيفية[29].

ج- **تركيز الصبغة الأولي**: يؤثر تركيز المادة الممتزة في المحلول على كفاءة الامتزاز، حيث يؤدي ارتفاعه إلى زيادة التفاعل في البداية ثم ينخفض الأداء نتيجة تشبع مواقع الامتزاز على سطح المادة الماصة [29].

د- **الأس الهيدروجيني (pH)**: يلعب الأس الهيدروجيني دورًا مهمًا في الامتزاز، حيث يؤثر على شحنة سطح المادة الماصة وطبيعة الجزيئات الممتزة، مما ينعكس على كفاءة العملية[29].

هـ- **زمن التماس** : يُعد زمن التماس من العوامل المهمة المؤثرة في كفاءة الامتزاز، حيث يزداد معدل الامتزاز في المرحلة الأولى نتيجة توفر المواقع النشطة، ثم يتباطأ تدريجيًا إلى أن يصل إلى حالة التوازن [30].

و- **المساحة السطحية والمسامية** : تُعد المساحة السطحية والمسامية من العوامل الأساسية التي تؤثر على كفاءة الامتزاز، حيث تساهم زيادة مساحة السطح وتطور البنية المسامية في توفير عدد أكبر من المواقع النشطة وتعزيز قدرة المادة على تثبيت الجزيئات [31].

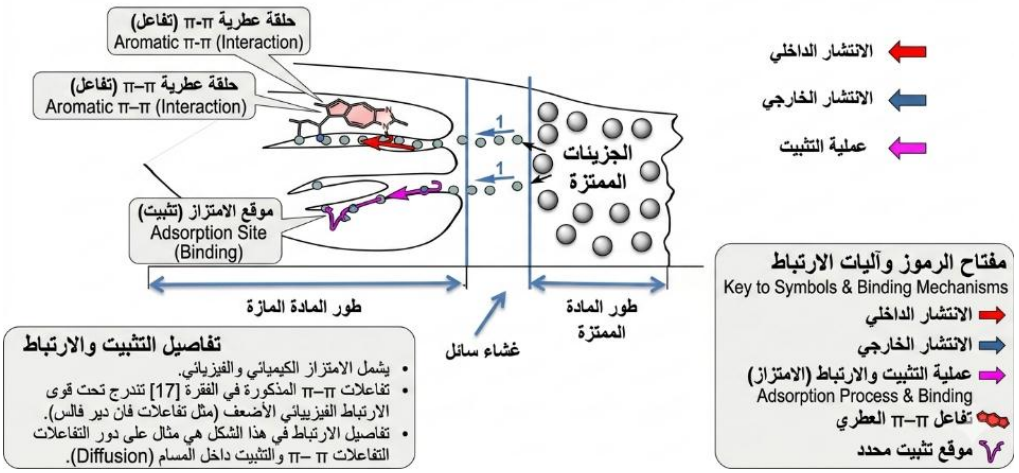



الشكل (II-5): العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز [32].

## II-4- آلية الامتزاز(Adsorption mechanism) :

قبل عملية الامتزاز، يمر المذاب (المادة الممتزة) عبر عدة مراحل، ويوضح الشكل (II - 3 ) المادة المازة مع المناطق المختلفة التي من المحتمل أن ترتبط فيها الجزيئات العضوية أو غير العضوية مع المادة الصلبة. يمكن تلخيص آلية الإمتزاز في الخطوات الأربعة التالية[33, 34]:

- **الخطوة الاولى**: إنتشار المادة الممتزة من الطور السائل الى المنطقة القريبة من سطح المادة المازة (مرحلة سريعة جدا).
- **الخطوة الثانية**: إنتشار خارجي للحبيبات من المواد أي إنتقال المادة الممتزة من خلال غشاء سائل نحو سطح المادة المازة (مرحلة سريعة).
- **الخطوة الثالثة**: إنتقال داخلي للحبيبات من المواد من خلال إنتقال المادة داخل البنية المسامية للسطح الخارجي للحبيبات نحو المواقع النشطة (مرحلة بطيئة).
- **الخطوة الرابعة**: ظاهرة الامتزاز في إتصال مع المواقع النشطة (مرحلة سريعة جدا)




الشكل (II–6): رسم تخطيطي يوضح خطوات الية الامتزاز[33].

## II–5– ايزوتارم الامتزاز :

يمكن وصف عملية الامتزاز باستخدام ايزوتارم الامتزاز ، لهذا فان الايزوتارم هو منحنى يمثل العلاقة بين كمية المادة الممتزة وتركيز المادة في المحلول عند التوازن ،يتم الحصول على هذا المنحنى من نتائج الاختبارات العملية التي أجريت في درجة حرارة ثابتة ، يتم حساب كمية المادة الممتزة باستخدام المعادلة التالية [35]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

$C_0$: التركيز الابتدائي للممتز في المحلول (mol/L) ، Ce: تركيز الممتز في المحلول عند الاتزان ( mol/L)

$q_e$ : كمية المذاب/ الماز بوحدة الوزن للمادة المازة( mg/g) ،V: حجم المحلول ( L) ،m : كتلة المادة (g)

## II–6 نماذج الإيزوتارم (Modeling of adsorption isotherms):

تُستخدم دراسات الإيزوترم لتحديد حالة التوازن بين المادة الممتزة والمادة المازّة عند درجة حرارة ثابتة، وذلك من خلال مقارنة كمية المادة المتبقية في المحلول مع الكمية الممتزة على السطح. ومن أجل فهم سلوك الامتزاز واختيار النموذج الأنسب في التصميم، يتم ملاءمة البيانات التجريبية مع عدة نماذج إيزوثرم، أهمها لانغمير(Langmuir) ، فراندليش (Freundlich) و تمكين(Temkin) حيث تساعد هذه النماذج في تفسير آلية الامتزاز وخصائص السطح [36].

### II–1.6. نموذج فراندليش(Freundlich):

عام 1894 وضع العالم الألماني فراندليش معادلة وصفية مهمة للامتزاز وهي معادلة تجريبية تستخدم لوصف الأنظمة غير المتجانسة و التي تتميز بمعامل عدم تجانس $\frac{1}{n}$ تصف الامتزاز العكوس و كذلك حالة الامتزاز متعدد الطبقات . يمكن وصفه بالمعادلة الخطية التالية وهو الشكل الاكثر استخداما[40] :

$$\mathbf{Ln\ q_e = ln\ K_f + \frac{1}{n}\ ln\ C_e}$$

حيث: $\mathbf{K_f}$ :ثابت فراندليش (L/mg) ، **n**: شدة الامتزاز ،و تكون بشكل عام قيمته بين 0 و 1.

وتعطى شدة الامتزاز انطلاقا من الثابت n حيث: n<1 فإن الإمتزاز كيميائي أو إذا كان n>1 فإن الإمتزاز فيزيائي.

### II 2-6. نموذج لانغمير (Langmuir):

وضع العالم لانغمير في العام 1916 ميلادي نموذجا لعملية الامتزاز في حالة الامتزاز الكيميائي حيث أدى إلى استنتاج نظري بسيط وهام للإيزوتارم الامتزاز يتالفى العيوب الموجودة في إيزوثارم فراندليش، وقد بنى هذا النموذج على الفرضيات التالية:

- ✓ جميع المناطق النشطة للسطح لها نفس الطاقة.
- ✓ الغازات الممتزة على سطح الصلب عند ضغط منخفض تكون طبقة واحده.
- ✓ الطبقة الممتزة تعمل كأنها امتداد للشبكة البلورية للصلب.
- ✓ جزيئات الغاز الممتزة تحل محل ذرات البلورة.
- ✓ استمرار البلورة في النمو يجعل الجزيئات الممتزة تتجه الى فراغات امتزازية ثابتة.
- ✓ عملية الامتزاز تعتبر حالة امتزاز ديناميكي تحتوي على عمليتين متعاكستين[18].

يعبر عن إيزوثارم لانغمير بالعلاقة الخطية التالية[37]:

$$\frac{\mathbf{C_e}}{q_e} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{q_m \times K_L}} + \frac{\mathbf{C_e}}{\mathbf{q_m}}$$

حيث:

$\mathbf{q_e}$: كمية الامتزاز عند التوازن لكل جرام من الممتزات ($mg.\ g^{-1}$)، $\mathbf{C_e}$ : تركيز الامتزاز عند التوازن(mg/L)

$\mathbf{q_m}$ :قدرة الامتصاص القصوى (mg/ g) ، $\mathbf{K_L}$ : ثابت Langmuir المتعلق بطاقة الامتزاز (L/ mg ).

حيث يعطى $K_L$ بالعلاقة التالية [38, 39] :

$$\mathbf{K_L = \frac{q_m}{C_e(q_m - q_e)}}$$

ويمكن لقابلية الامتزاز ان تحدد انطلاقا من عامل الفصل البعدي $R_L$ حيث :

$$\boldsymbol{R_L = \frac{1}{1 + K_L . C_0}}$$

حيث: $R_L = 0$ : الامتزاز غير عكوس، $0 < R_L < 1$ : شروط الامتزاز مفضلة

$R_L = 1$ : الامتزاز خطي ، $R_L > 1$ : شروط الامتزاز غير مفضلة

### II-3-6. نموذج تيـــــمكن (Temkin):

ينص هذا النموذج على ان حرارة الامتزاز تختلف خطيا مع درجة التداخل بحيث يكون هذا الاختلاف إما:

- ✓ اختلاف يتعلق بتجانس السطح

✓ يتعلق بتفاعل الجزيئات جانبيا

يمكن وصف نموذج Temkin بالمعادلة الخطية[41]:

$$q_e = \frac{R.T}{b} \ln K_T + \frac{R.T}{b} \ln C_e$$

حيث: $\mathbf{K_T}$ ثابت رابط التوازن (mol/l) ، $b$ : ثابت Temkin متعلق بحرارة الإمتزاز(J/mol)

## II-7 حركية الإمتزاز (Adsorption kinetics) :

تمثل حركيات الإمتزاز الاختلاف في كمية المواد المذابة الممتزة بواسطة مادة ماصة كدالة لوقت الاتصال المذاب / الممتز. اذ تتيح دراسة هذه الحركية تحديد الآليات التي تتحكم في سرعة الإمتزاز[18]. لتحديد سرعة وآلية التحكم في امتزاز الملوثات، يتم استخدام العديد من النماذج الحركية[42].

### II-7.1. النموذج الحركي من الدرجة الأولى (First-order kinetic model):

النموذج الحركي من الدرجة الأولى المعروف من معادلة **Lagergren** يعتمد على افتراض أن معدل الاحتفاظ بالمذاب، بمرور الوقت، يتناسب مع الفرق بين الكمية الممتزّة عند التوازن في لحظة t، و يمكن ترجمته بالمعادلة التالية[19]:

$$ln(q_e - q_t) = ln\, q_e - K_1\, t$$

حيث:$q_t$ : قدرة الامتزاز عند الزمن t$(mg.\ g^{-1})$ ، $k_1$: ثابت معدل الامتزاز من الدرجة الأولى $(min^{-1})$

$q_e$ : كمية الامتزاز عند التوازن لكل جرام من الممتزات $(mg.\ g^{-1})$ ، t : وقت الاتصال (min).

### II-7.2. النموذج الحركي من الدرجة الثانية (Second-order kinetic model):

كما استخدم العديد من الباحثين هذا النموذج الأخير لتحديد حركيات امتزاز باستخدام ممتزات مختلفة، إذ يفترض أن معدل العملية يعتمد على مربع الفرق بين الكمية الممتزة عند التوازن وعند زمن معين، مما يشير غالبًا إلى سيادة الامتزاز الكيميائي، يتم تمثيل هذا النموذج بالصيغة التالية [21]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^{\,2}} + \frac{1}{q_e} t$$

$q_t$، $q_e$: يمثلان على التوالي قدرة الامتصاص (mg / g) عند التوازن وفي الزمن t

و $k_2$ هو ثابت معدل الامتزاز لنموذج الرتبة الثانية (g /mg.min)

## II-8. الدراسة الترموديناميكية (Adsorption Thermodynamics) :

تعكس الدراسة الديناميكية الحرارية جدوى وطبيعة تلقائية عملية الامتزاز. وتشمل الدراسة الترموديناميكية الطاقة الحرة ($\Delta G°$)، و التغير في الانتالبي ($\Delta H°$) والاختلاف في الانتروبي( $\Delta S°$) والتي يمكن ان تكون مقدرة من ثوابت التوازن عند درجات حرارة مختلفة ، ولتقدير الاختلاف في الطاقة الحرة للتفاعل يتم إعطاء الامتزاز بواسطة :

$$\mathbf{\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°}$$

$\Delta G°$: التغير في الانثالبي الحرة :($kJ.mol^{-1}$) و $\Delta S°$ : التغير في الأنتروبي ($kJ.mol^{-1}.k^{-1}$)

بشكل عام، ظاهرة الإمتزاز مصحوبة دوما بعملية حرارية يمكن أن تكون ناشرة للحرارة ($\Delta H°<0$) او ماصة للحرارة ($\Delta H° > 0$).

العوامل الحرارية توضح تأثير درجة الحرارة، والتي نستطيع تعيينها من علاقة $\Delta G°$ وعلاقة Van't Hoff [44 ,43].

$$\Delta G° = -RTLnK_d$$

من هاتين المعادلتين، يمكن ربط المعلمات الديناميكية الحرارية بمعامل توزيع المعادن بين الطور الصلب والطور السائل ($k_d$) بالمعادلة التالية[45]:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S°}{R} - \frac{\Delta H°}{RT}$$

$K_d$: ثابت الاتزان

يتم تعريف $K_d$ بالعلاقة التالية: $K_d = \left(\frac{(Ci-Ct)}{Ct}\right) * \frac{V}{W}\left[\frac{mg}{ml}\right]$ .

## الجزء الثالث (III) : أساسيات وخصائص وتطبيقات السيليكا

## (Fundamentals, characteristics and applications of silica)

### III–1. نبذة تاريخية:

تُعدّ السيليكا (ثاني أكسيد السيليكون $SiO_2$ )من أكثر المواد وفرة في القشرة الأرضية، وقد عُرفت منذ العصور القديمة كمكوّن رئيسي في الصخور والرمال والمعادن الطبيعية بأشكال بلورية وغير بلورية. ومع تطور الدراسات الجيولوجية والكيميائية، تم التمييز تدريجياً بين أشكالها المختلفة وفهم بنيتها التركيبية بشكل أدق، مما أسهم في توسع الاهتمام بها كمادة أساسية في علوم المواد[46]

ومع التقدم العلمي الحديث في مجال الكيمياء البيئية وعلوم المواد، انتقل استخدام السيليكا من كونها مادة طبيعية شائعة إلى مادة وظيفية ذات تطبيقات متقدمة، خصوصاً في معالجة المياه. ويعود ذلك إلى خصائصها البنيوية المميزة مثل الصلابة الميكانيكية والمساحة السطحية العالية، إضافة إلى وجود مجموعات الهيدروكسيل ($OH-$) النشطة على سطحها، والتي تجعلها فعالة في امتزاز الملوثات العضوية مثل الأصباغ الصناعية والمبيدات الحشرية، بكفاءة قد تصل إلى 99.9%[47].

### III–2. مفهوم السيليكا:

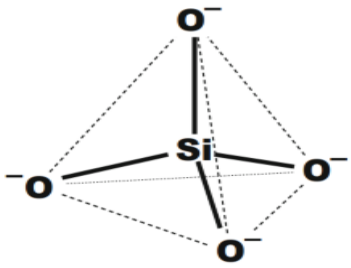
السيليكا، المعروفة كيميائيًا بثاني أكسيد السيليكون($SiO_2$) ، هي معدن شائع موجود في القشرة الأرضية. توجد في شكلين رئيسيين: بلوري (c-silica) وغير بلوري (amorphous or a-silica) ، يُظهر الشكل البلوري متعدد الشكل (polymorphism)، مما يعني أنه يمكن أن يتخذ عدة تراكيب متميزة، و يتميز كل متعدد أشكال بخصائصه الفريدة من حيث التباعد بين الذرات، والبنية الشبكية، والعلاقة الزاوية بين الذرات، و من بين متعددات أشكال السيليكا البلورية البارزة: كوارتز ألفا

(alpha quartz)، كوارتز بيتا (beta quartz) ، التريديميت (tridymite) ، الكريستوباليت (cristobalite) ، الكياتيت (keatite)، الكويسيت (coesite) ، الستيشوفيت (stishovite) ، والموجانيت (moganite) [48]. في المقابل، توجد السيليكا غير البلورية في أنواع طبيعية مثل الدياتوميت (diatomite) والسيليكا الزجاجية التي قد تحتوي على بعض المحتوى البلوري[49].

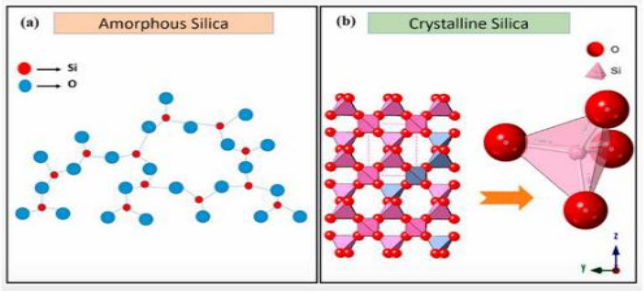
### III–3. الخواص التركيبية :

كيميائيًا، تشترك كل من السيليكا البلورية وغير البلورية في نفس التركيب الأساسي، الذي تمثله الصيغة التجريبية $SiO_2$ والاسم الكيميائي ثاني أكسيد السيليكون. وهذا يدل على وجود نسبة ثابتة 1:2 بين ذرات السيليكون والأكسجين عبر جميع مركبات السيليكا [50].

على المستوى الذري، يعتمد تركيب معظم أشكال السيليكا على وحدة رباعية السطوح ($SiO_4$) ، تشكل ذرة سيليكون مركزية روابط تساهمية مع أربع ذرات أكسجين محيطة، مما يخلق هندسة هرمية. يُصوَّر هذا الترتيب التركيبي تقليديًا في الرسوم البيانية حيث تمثل الخطوط الصلبة روابط Si-O، والخطوط المتقطعة تحدد الشكل الهرمي، كما هو موضح في الشكل (II–4).




الشكل (II–7):رباعي السطوح السيليكا[51]




الشكل (II–8): سيليكا متبلورة (b) ، سيليكا غير متبلورة (a)[51]

تتميز **السيليكا البلورية (Crystalline silica)** ببنية شبكية ثلاثية الأبعاد عالية الانتظام، ترتبط ذرات الأكسجين الداخلية بروابط تساهمية مع ذرتي سيليكون متجاورتين، مكونة شبكة مستمرة من رباعيات السطوح $SiO_4$ المترابطة، كما هو موضح في الشكل (II—b8 ).

في المقابل، تفتقر **السيليكا غير البلورية (Amorphous silica)** إلى الانتظام بعيد المدى. فتركيبها الذري غير منتظم، ويتكون من رباعيات سطوح $SiO_4$ مرتبطة بشكل عشوائي دون نمط متكرر، كما هو موضح في الشكل (II—-a8 ) .

### III–3. الخواص الفيزيائية و الكيميائية للسيليكا الغير بلورية :

يمكن تلخيص أهم للخواص الفيزيائية و الكيميائية للسيليكا الغير بلورية في الجدول التالي[52, 53]:

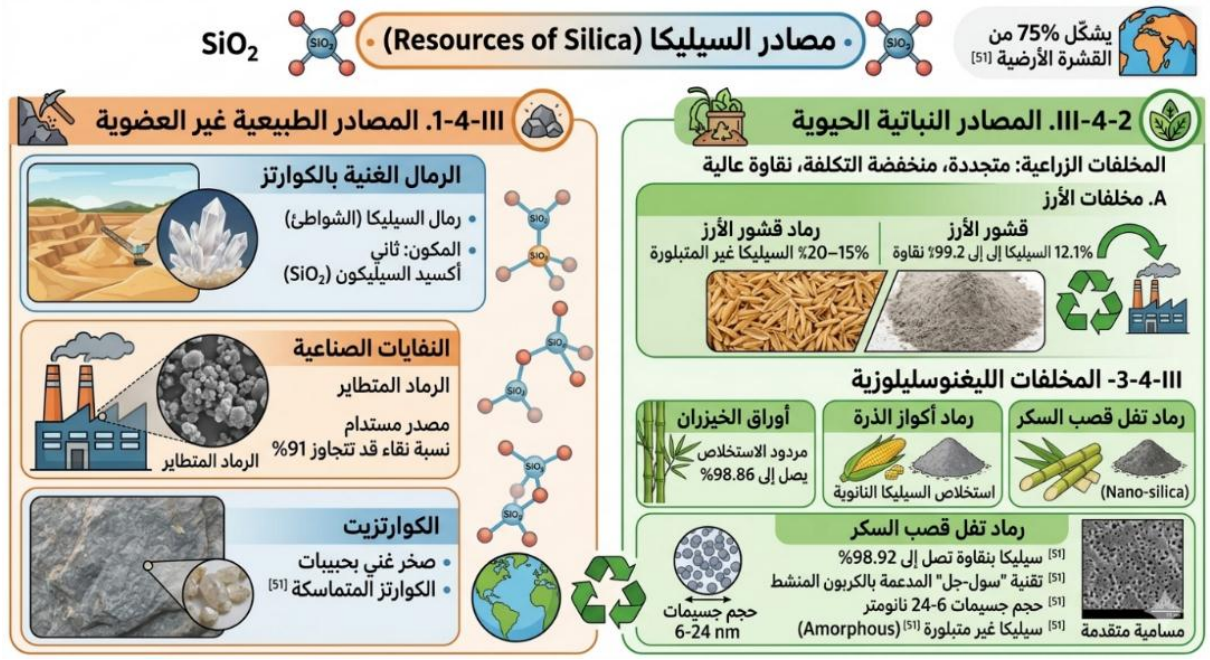
الجدول(II–2): أهم الخواص الفيزيائية و الكيميائية للسيليكا الغير بلورية

| الخواص الكيميائية | الخواص الفيزيائية |
|---|---|

| | |
|---|---|
| $SiO_2$ صيغته الكيميائية هي غير متطايرة، غير قابلة للاشتعال، وغير تآكلية. | مادة صلبة بيضاء أو عديمة اللون، عديمة الرائحة والطعم |
| يحتوي سطحها على مجموعات وظيفية نشطة هي: السيلانول . (Si-OH)والسيلوكسان(Si-O-Si) | تميز بدرجة انصهار مرتفعة (1700–1710 °م) ودرجة غليان تقارب 2230 °م. |
| تُظهر طبيعة محبة للماء نتيجة وجود مجموعات الهيدروكسيل السطحية . | تمتلك كتلة مولية قدرها 60.08 غ/مول. |
| خاملة كيميائياً تجاه معظم الأحماض المائية، باستثناء مزيج حمض(HNO_3/HF) | تختلف كثافتها حسب البنية؛ حيث تصل إلى 2.65 غ/سم$^3$ في الأشكال المتبلورة وتنخفض في الأشكال غير المتبلورة. |
| تتأثر ذوبانية السيليكا بالرقم الهيدروجيني، حيث تزداد في الأوساط الحمضية والقاعدية القوية | تتواجد في شكلين رئيسيين: متبلور (مثل الكوارتز) وغير متبلور. |
| قابلة للتعديل الكيميائي بإضافة بوليمرات أو مجموعات وظيفية | تتميز بمساحة سطحية مرتفعة جداً خاصة في الحالة النانوية |

## III–4. مصادر السيليكا (Resources of Silica)

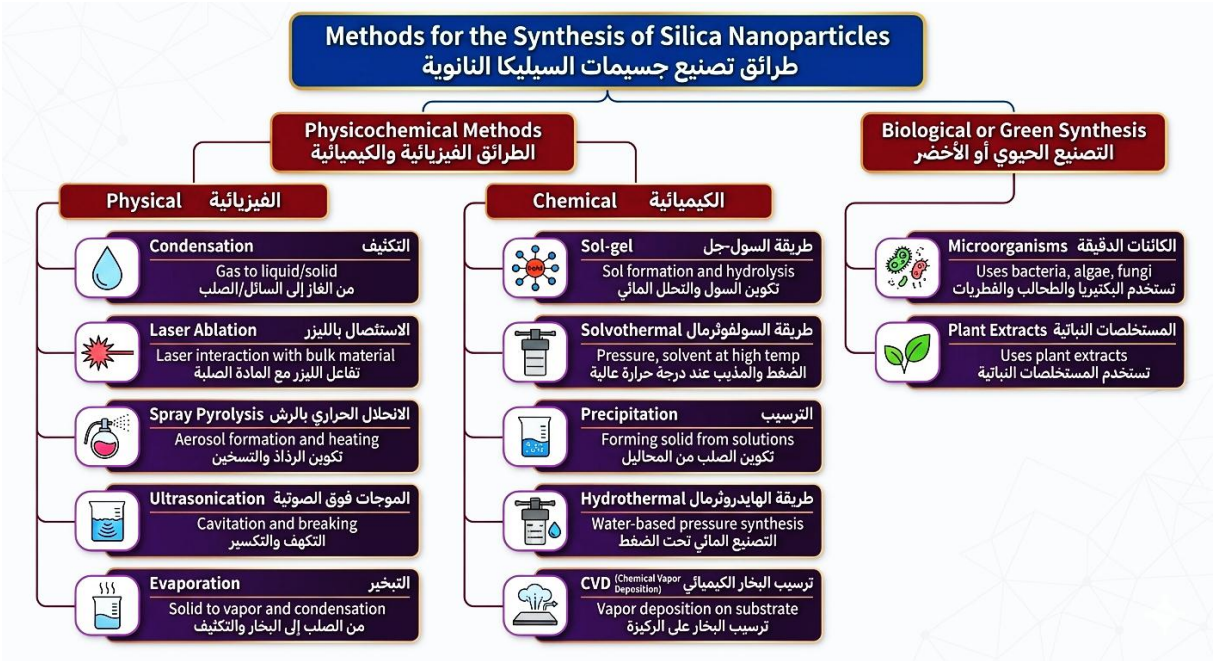
تتنوع مصادر السيليكا بين مصادر طبيعية غير عضوية (Inorganic Natural Sources) ومصادر نباتية حيوية، حيث تشكل السيليكا نسبة 75% من القشرة الأرضية. وتعتمد الطرق الصناعية التقليدية بشكل أساسي على الموارد الجيولوجية الطبيعية مثل الرمال الغنية بالكوارتز[54]، والنفايات الصناعية[55]، والكوارتزيت (صخر غني بحبيبات الكوارتز) [54]. وتعتبر رمال الشواطئ مصدرًا شبه كامل من $SiO_2$.كما برزت النفايات الصناعية مثل الرماد المتطاير كمصدر بديل لاستخلاص السيليكا بنقاوة قد تتجاوز 91% [55]. أما بالنسبة للمصادر النباتية الحيوية (Biogenic Plant Sources) ، فتمثل المخلفات الزراعية مثل قشور الأرز ورمادها موردًا متجددًا لإنتاج السيليكا غير المتبلور بتكلفة منخفضة ونقاوة عالية تصل إلى 99.2% بعد المعالجة [56]. كما تشمل المخلفات الليغنوسليلوزية (Lignocellulosic wastes) نباتات أخرى تراكم السيليكا مثل أوراق الخيزران (Bamboo Leaves) بنسبة مردود 98.86% [57] ورماد أكواز الذرة لاستخلاص السيليكا النانوية، ورماد تفل قصب السكر(Sugarcane bagasse Ash) لإنتاج السيليكا النانوية بنقاوة 98.92% باستخدام تقنية "سول–جل" (Sol-Gel) وخصائص سطحية متقدمة [58]. يمكن تلخيص أهم مصادر السيليكا في الشكل (II–6) [59].




الشكل (II–9): مصادر السيليكا: الطبيعية والحيوية والمستدامة [59].

## III–5. طرق تصنيع السيليكا النانوية(Synthesis Methods for Silica Nanoparticles )

توجد عدة طرق لتصنيع جسيمات السيليكا النانوية، وتعتمد هذه الطرق على عمليات كيميائية أو حرارية باستخدام مواد أولية عضوية أو غير عضوية. وتتميز كل طريقة بخصائص تشغيلية ونتائج فيزيائية–كيميائية تختلف حسب طبيعة المواد وظروف التحضير، و تلخيص الشكل (II–7) طرق تصنيع السيليكا النانوية [60].




الشكل (II–10): تصنيف الطرق الشائعة لتصنيع جسيمات السيليكا النانوية [60].

في هذه المذكرة، تم اعتماد طريقة سول–جل (Sol–Gel) لإجراء جميع التجارب. وفيما يلي بعض خصائص هذه الطريقة.

### III-5-1. طريقة سول–جل (Sol–Gel)

تُعد طريقة سول–جيل (Sol-Gel) من أكثر الطرق شيوعًا وكفاءة في تحضير جسيمات السيليكا النانوية (Silica Nanoparticles - SNPs)، وذلك لقدرتها الفائقة على التحكم بحجم الجسيمات وشكلها وتوزيعها ومساميتها في ظروف تفاعل معتدلة، وتعتمد الطريقة على مبدأ "القاع إلى القمة" (Bottom-up) ، حيث تُبنى الجسيمات النانوية من خلال تفاعلات كيميائية على المستوى الجزيئي، مما يتيح تحكمًا دقيقًا بخصائص المنتج النهائي .

**1) التحلل المائي (Hydrolysis)**

في هذه المرحلة يتم تفكيك طليعات المعدن مثل ألكوكسيدات الفلزات عند مزجها بالماء أو الكحول. يحدث تفاعل كيميائي يؤدي إلى استبدال المجموعات العضوية بذرات هيدروكسيل، مما يهيئ لتكوين روابط أكسجينية لاحقاً. كما أن كمية الماء تلعب دوراً حاسماً في تحديد درجة التشابك والبنية النهائية للمادة.

**2) التكثيف (Condensation)**

تبدأ الجزيئات الناتجة من التحلل في الارتباط مع بعضها البعض، حيث يتم التخلص من جزيئات الماء أو الكحول وتتشكل روابط معدن–أكسجين–معدن (M–O–M). هذه العملية تؤدي إلى نمو شبكة ثلاثية الأبعاد تتحول تدريجياً من محلول (Sol) إلى بنية هلامية (Gel) ذات مسامية.

**3) التعتيق (Aging)**

خلال هذه المرحلة تستمر التفاعلات البطيئة داخل الهلام، حيث تحدث إعادة ترتيب للبنية الداخلية وزيادة في الترابط بين الجسيمات. هذا يؤدي إلى تقليل المسامية تدريجياً وزيادة صلابة وكثافة الشبكة الناتجة.

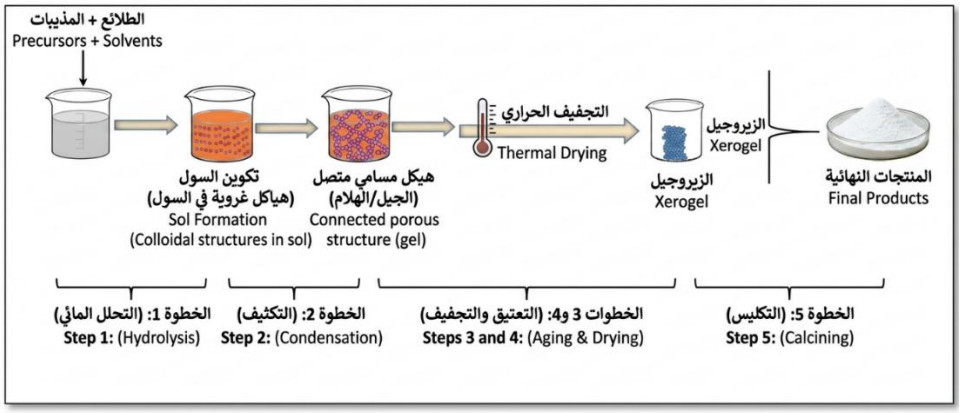
**4)التجفيف (Drying)**

تُعد مرحلة التجفيف خطوة حساسة يتم فيها إزالة المذيب مثل الماء أو الكحول من البنية الهلامية. وتؤثر هذه المرحلة بشكل مباشر على الخصائص النهائية للمادة. ومن بين طرق التجفيف المختلفة، يُعد التجفيف الحراري الأكثر استخداماً، حيث يعتمد على تسخين الهلام لتبخير المذيب تدريجياً. وينتج عن هذه العملية انكماش في الشبكة المسامية وتناقص في حجم المسامات، مما يؤدي في النهاية إلى تكوين مادة تُعرف باسم Xerogel ذات مسامية أقل مقارنة بالطرق الأخرى.

**5) التكليس (Calcination)**

في هذه المرحلة النهائية يتم تسخين المادة عند درجات حرارة مرتفعة لإزالة الشوائب والمخلفات العضوية والماء المتبقي، من اجل تحسين البلورة، وتحديد حجم المسام، وضبط كثافة المادة النهائية

ويمكن تلخيصها في الشكل (II-11):




الشكل (II-11): رسم تخطيطي لعملية سول-جل لتوليف جسيمات أكسيد المعادن النانوية (MONPs) [61].

### III-6. تطبيقات السيليكا النانوية

- تستخدم في المجال الطبي لتوصيل الأدوية والتشخيص.
- تُطبَّق في تنقية المياه وإزالة الملوثات، بما في ذلك المعادن الثقيلة والعناصر السامة، بفضل مساحتها السطحية العالية وقدرتها على الامتزاز الفعّال.
- تُساهم في تحسين عمليات استخلاص النفط.
- تدخل في تصنيع المواد المسامية النانوية.
- تُستخدم في الزراعة والبحث العلمي لتحسين الإنتاج.
- تُوظَّف في التقنيات الحيوية لتوافقها الحيوي.
- تُحسّن الثبات الكيميائي للمواد في التطبيقات الصناعية [22].

## الجزء الرابع (IV): منهجيـــة سطـــــح الاستجابـــــة
## (Response Surface Methodology-RSM)

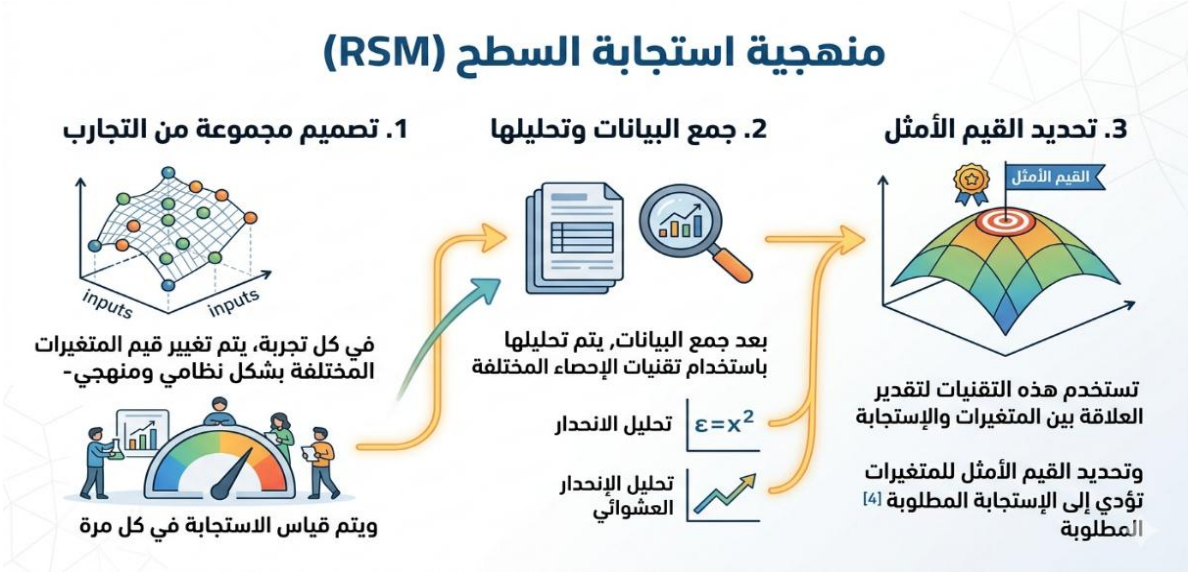
### IV-1. تمهيد:

مع التطور المتسارع في المجالات الصناعية والعلمية، أصبح من الضروري اعتماد أساليب منهجية تساعد على تحسين العمليات وفهم تأثير العوامل المختلفة على مخرجاتها. إذ إن دراسة الأنظمة المعقدة التي تتداخل فيها عدة متغيرات تتطلب أدوات تحليلية قادرة على تقليل الجهد التجريبي مع ضمان دقة النتائج، في هذا السياق، برزت منهجيات إحصائية حديثة تُعنى بتخطيط التجارب وتحليل البيانات بشكل منهجي، بما يسمح باستخلاص نماذج تقريبية تعبّر عن سلوك الظواهر المدروسة. كما تساهم هذه الأساليب في تقليل عدد التجارب اللازمة، وتوفير الوقت والتكلفة، مع الحفاظ على جودة التنبؤ بالنتائج، ومن بين هذه الأساليب، ظهرت منهجية سطح الاستجابة ( **Response Surface Methodology-RSM**) كأحد أهم الأدوات المستخدمة في تحسين العمليات، حيث مكّنت الباحثين من دراسة تأثير عدة عوامل في آنٍ واحد، وتحليل التفاعلات بينها ضمن إطار تجريبي منظم، مما جعلها تُستخدم على نطاق واسع في مختلف التطبيقات العلمية والهندسية[62, 63].

## IV–2. مفهوم و مبدأ منهجية سطح الاستجابة ( Response Surface Methodology-RSM)

منهجية استجابة السطح (RSM) هي عبارة عن مجموعة من التقنيات الإحصائية والرياضية المستعملة لنمذجة وتحسين التجارب العلمية ، وتهدف هذه المنهجية إلى تحليل العلاقة بين المتغيرات المختلفة التي تؤثر على متغير استجابة معين، وتحديد القيم الأمثل لهذه المتغيرات التي تؤدي إلى تحسين الإستجابة المطلوبة[64].

تعتمد منهجية سطح الاستجابة (RSM) على تصميم تجارب منهجية بتغيير قيم المتغيرات وقياس الاستجابة، ثم تحليل البيانات باستخدام تقنيات إحصائية لتقدير العلاقة بين المتغيرات والاستجابة، وتحديد القيم المثلى للمتغيرات لتحقيق الاستجابة المطلوبة [65].




**الشكل (II–12)** : مبدأ منهجية استجابة السطح (RSM)

## IV –3. مراحل النمذجة باستخدام RSM

### IV– 3–1. التخطيط التجريبي لمنهجية استجابة السطح (RSM)

للحصول على تخطيط تجريبي جيد، من المستحسن التقليل من عدد التجارب قدر المستطاع وهذا لتقليل احتياجات الحوسبة والتأخير وتكاليف التجربة، مما يسمح بتقليل تباين معاملات النموذج الرياضي المستخدم، والذي سيجعل أسطح الإستجابة المتحصل عليها أكثر دقة. يجب أن نحدد التصميم التجريبي الأنسب للحصول على التجارب المراد الوصول إليها. التخطيطات المستخدة في إطار دراسة RSM هي تخطيطات تربيعية مثل تصميم التركيب المركزي (Central Composite Design - CCD) أو تصميم (Box–Behnken Design-BBD) [66].

### IV– 3–2. النمذجة لمنهجية استجابة السطح (RSM)

عند استخدام RSM نحاول ربط الاستجابة المستمرة Y (Optimizing) بعدد عوامل المؤثرة على عملية الاستجابة (K) باستخدام نموذج الإنحدار الخطي , والذي يمكن كتابته كالتالي [67]:

$$Y=f_B\ (X_1, X_2.....X_k)$$

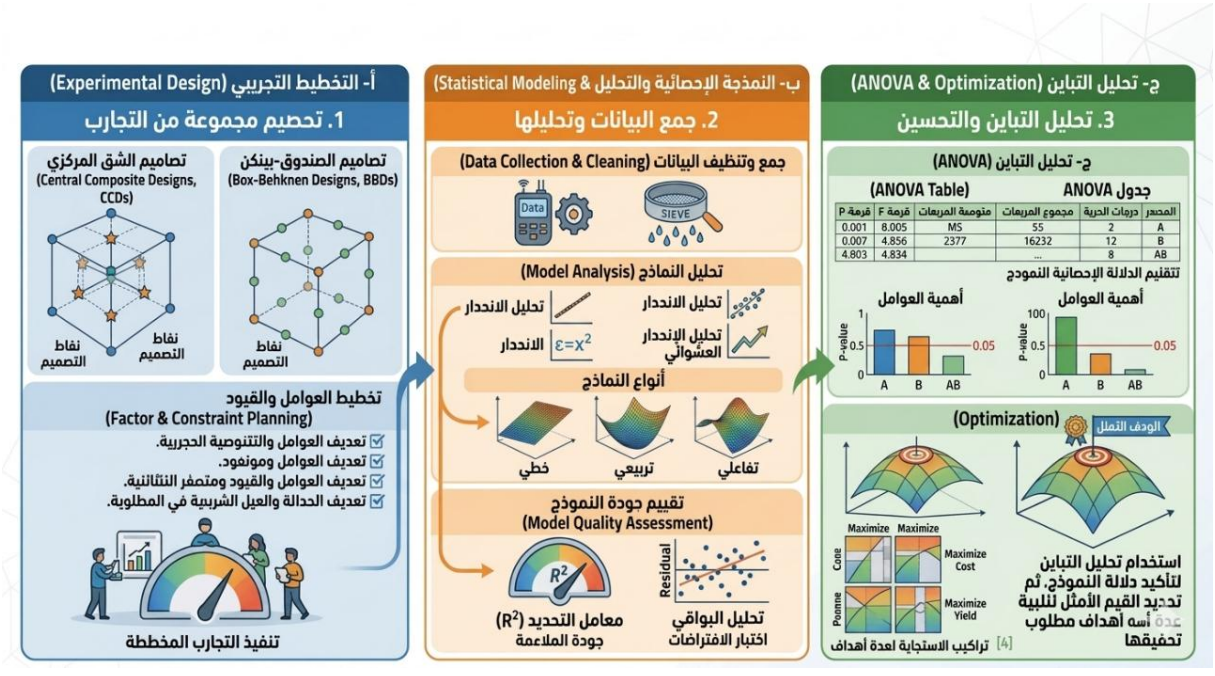
على الرغم من أن الشكل الدقيق لوظيفة الاستجابة $f_B$ غير معروف، إلا أن التجربة توضح ذلك. يمكننا الحصول على تقريب جيد من خلال كثير الحدود. في حالة وجود عاملين، يكون نموذج الإنحدار الخطي بالشكل :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i \chi_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} \chi_i^2 + \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{k} \beta_{ij} \chi_i \chi_j + \varepsilon$$

حيث: يتم استخدام المؤشرين i و j لتمثيل العدد المتغير ، و $\beta_0$ هو المعامل الثابت ، تمثل $\beta_i$, $\beta_{ii}$ و $\beta_{ij}$ المعاملين الخطي والمربعي ، على التوالي. يشير $\varepsilon$ خطأ عشوائيًا. تتوافق القيمتان Xi و Xj مع استجابة والقيم المشفرة للعوامل المستقلة (−1 ، 0 ، +1).

## IV– 3–3 تحليل التباين :

يسمى تحليل التباين "Analysis of variance"، عادة ما يتم اختصاره بـ ANOVA. بشكل عام، من حيث الانحدار، فإن مبدأ تحليل التباين هو تقسيم التباين الكلي إلى مكون عاملي يتعلق بمعادلة الانحدار أو النموذج المستخدم والمكون. يتم تمثيل المكونات العاملية المتبقية رياضيا بالمربعات المتوسطة، أي التباينات. وتتمثل ميزة تحليل التباين في القدرة على الاختبار المطلق لتأثير العوامل على الاختلافات في استجابة معينة[68].




الشكل (II–13) : مراحل منهجية استجابة سطح.

## IV– 4. أنواع التصميمات :

يوجد عدة أنواع من التصميمات الخاصة بمنهجية استجابة السطح (RSM) ونذكر من بين التصميمات الشائعة:

### IV– 4–1. التصميم المركب المركزي (Central Composite Design - CCD) :

يرمز له بتصميم (CCD)والذي قدمه (Box and Wilson) في عام 1951 , وهو التصميم الأكثر استخداما لبناء نماذج من الدرجة الثانية، وقد طرأت عليه الكثير من التغييرات لتطويره بسبب خصائصه، كما أنه له العديد من الاستخدامات في الجانب العلمي . يجمع هذا التصميم بين التصميم العاملي الكامل (full factorial design) أو الجزئي (fractional factorial design) ، مع نقاط بداية إضافية ونقطة واحدة على الأقل في مركز مجال التجارب[69].

### IV- 2-4. تصميم Box–Behnken Design-BBD:

تم تطوير هذا التصميم من قبل (Box and Behnken)، يقدم هذا التصميم ثلاث مستويات (1- , 0 , 1+) لكل متغير، وهي متساوية المسافات . كل النقاط باستثناء المركزية تقع على منتصف أضلاع المكعب داخل دائرة نصف قطرها (1)، لهذا نجد أن هذا التصميم متناظر وقابل للدوران، بالإضافة إلى ذلك لا يحتوي هذا التصميم على أي نقاط عند رؤوس المكعب أو عند الحدود العليا والدنيا لكل متغير[67].

لتصميم (BBD) مزايا أفضل مقارنة بـ (CCD) عموما، خاصة عندما يكون عدد المتغيرات قليل، فهو يتطلب أقل عدد من التجارب لنفس الظاهرة المدروسة كما هو موضح في الجدول أدناه.

الجدول (II-3) مقارنة تصميم (BBD) و (CCD) .

Create Response Surface Design - Display Available Designs

Available Response Surface Designs (with Number of Runs)

| Design | | Factors | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Central Composite full | unblocked | 13 | 20 | 31 | 52 | 90 | 152 | | | |
| | blocked | 14 | 20 | 30 | 54 | 90 | 160 | | | |
| Central Composite half | unblocked | | | | 32 | 53 | 88 | 154 | | |
| | blocked | | | | 33 | 54 | 90 | 160 | | |
| Central composite quarter | unblocked | | | | | | | 90 | 156 | |
| | blocked | | | | | | | 90 | 160 | |
| Central Composite eighth | unblocked | | | | | | | | | 158 |
| | blocked | | | | | | | | | 160 |
| Box-Behnken | unblocked | | 15 | 27 | 46 | 54 | 62 | | 130 | 170 |
| | blocked | | | 27 | 46 | 54 | 62 | | 130 | 170 |

Help OK

### IV-5. محاسن و مساوئ تصميم Box-behnken

أ- **محاسن تصميم Box-behnken** [67, 70] :

- يعتبر أقل تكلفة مقارنة بالتصميمات الأخرى.
- يحتوي على نقاط تصميم أقل.
- لا تحتوي تصميم (BBD)على نقاط محورية، بالتالي يمكن التأكد من أن كل نقاط التصميم تقع داخل فضاء التجارب.

- أكثر اقتصادا وفعالية من حيث عدد التجارب المطلوبة.
- يضمن تصميم (BBD) عدم تعيين جميع العوامل على مستوياتها العلمية في نفس الوقت.
- مفيد في تجنب التجارب التي سيتم اجراؤها في ظروف صعبة والتي قد تنتج عنها نتائج غير مطلوبة.
- يتطلب هذا التصميم عدد أقل من التجارب مقارنة بتصميم العامل التام أو المجزأ.

**ب– مساوئ تصميم Box-behnken** [67]:

- غير فعال في الحالات التي نود فيها معرفة الاستجابات العكسية.
- غير مناسب للتجارب المتسلسلة.

## IV –6. تطبيقات منهجية سطح الإستجابة RSM [71]:

يمكن استخدام منهجية سطح الإستجابة في العديد من التطبيقات، مثل:

- عمليات الإنتاج وتحسين جودة المنتجات.
- تحسين كفاءة العمليات الصناعية .
- تحسين العمليات الزراعية والبيئية.
- تحسين التصميم الهندسي للمنتجات والأجهزة والأنظمة .
- استخدام تصميم (BBD) في المحاكاة.
- التحليل الكروماتوغرافي باستخدام تصميم (BBD) لتحسين شروط اجراء الكروماتوغرافيا.

## المراجع


[1] D. Gupta, "The importance of water resources for urban socioeconomic development," in *International Conference on Water and the Environment: Development Issues for the 21st Century. Dublin. Irlanda*, 1992 .

[2] L. R. Berg, P. H. Raven, and D. M. Hassenzahl, *Environnement*. De Boeck Supérieur, 2009.

[3] É. Gilli, C. Mangan, and J. Mudry, *Hydrogéologie: objet, méthodes, applications*. Dunod, 2008.

[4] C. Faurie, C. Ferra, P. Médori, J. Dévaux, and J.-L. Hemptinne, *Ecologie: Approche scientifique et pratique*. Tec & doc, 2011.

[5] D. Gaujous, La pollution des milieux aquatiques: aide-mémoire. 1993.

[6] L. Fishbein, "Sources, nature and levels of air pollutants," in *Air pollution and human cancer*: Springer, 1990, pp. 9-34.

[7] C. Rao, Environmental pollution control engineering. New Age International, 2007.

[8] B. B. Fischer, F. Pomati, and R. I. Eggen, "The toxicity of chemical pollutants in dynamic natural systems: the challenge of integrating environmental factors and biological complexity," *Science of the Total Environment*, vol. 449, pp. 253-259, 2013.

[9] F. Çeçen and U. Tezel, Hazardous pollutants in biological treatment systems: fundamentals and a guide to experimental research. IWA Publishing, 2017.

[10] S. El Harfi and A. El Harfi, "Classifications ,properties and applications of textile dyes: A review," *Applied Journal of Environmental Engineering Science*, vol. 3, no. 3, pp. 00000J. Envir. Eng. Sci. 3 N° 3 (2017) 311-320, 2017.

[11] E. O. Alegbe and T. O. Uthman, "A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes," *Heliyon*, vol. 10, no. 13, 2024.

[12] Z. Soumia, "Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie," GUELMA .2015 ,

[13] S. Benkhaya, S. M'rabet, and A. El Harfi, "A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 115, p. 107891, 2020.

[14] K. Ahmouda, M. Boudiaf, and B. Benhaoua, "A novel study on the preferential attachment of chromophore and auxochrome groups in azo dye adsorption on different

greenly synthesized magnetite nanoparticles: investigation of the influence of the mediating plant extract's acidity," *Nanoscale Advances*, vol. 4 ,no. 15, pp. 3250-3271, 2022.

[15] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, and M. S. Gürses, "Dyes and pigments: their structure and properties," in *Dyes and pigments*: Springer, 2016, pp. 13-29.

[16] S. A. Dawood, "Development and characterization of biomass based novel adsorbent in the removal of Congo red dye by adsorption," Curtin University, 2013 .

[17] S. Kaliramna, S. S. Dhayal, R. Chaudhary, S. Khaturia, K. L. Ameta, and N. Kumar, "A review and comparative analysis of different types of dyes for applications in dye-sensitized solar cells," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 52, no. 4, p. 136, 2022.

[18] المقدم .ش and" ,بالحسين .ر Adsorption of textile dye from aqueous solution onto natural and activated illite-kaolin Clay: El-Oued .2020 ,جامعة قاصدي مرباح ورقلة, مذكرة ماستر كيمياء المياه "

[19] I. BELBACHIR, "Modification de la Bentonite de Maghnia et application dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds," Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid .

[20] G. Samira, "Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau," Université Badji Mokhtar, 2015 .

[21] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, and A. Ahmad, "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review," *Journal of hazardous materials*, vol. 177, no. 1-3, pp. 70-80, 2010.

[22] I. Gaballah and G. Kilbertus, "Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks," *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 62, no. 1-3, pp. 241-286, 1998.

[23] N. An, R. Zagorščak, and H. R. Thomas, "Adsorption characteristics of rocks and soils, and their potential for mitigating the environmental impact of underground coal gasification technology: a review ",*Journal of environmental management*, vol. 305, p. 114390, 2022.

[24] S. S. Ray, R. Gusain, and N. Kumar, Carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification: Fundamentals and applications. Elsevier, 2020.

[25] E. G. Söğüt and M. Gülcan, "Adsorption: basics, properties, and classification," in *Adsorption through advanced nanoscale materials*: Elsevier, 2023, pp. 3-21.

[26] M. Li, X. Wang, X. Wang, W. Zhang, and G. Xiu, "Influence of different types of humic substances on the adsorption behavior of perfluorooctanoic acid in soils: experimental insights and spectral characterization," *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 48, no. 1, p. 2, 2026.

[27] N. M. Aljamali, R. Khdur, and I. O. Alfatlawi, "Physical and chemical adsorption and its applications," *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics*, vol. 7, no. 2, pp. 1-8, 2021.

[28] D. Brahma, S. Brahma, and Y. Kumar, "Face centered central composite design-Response surface methodology (FCC-RSM) a multivariate optimization of crystal violet dye adsorption by Cajanus cajan residues with thermodynamic, kinetic and mechanistic insights," *Next Materials*, vol. 10, p. 101476, 2026.

[29] T. Alamri *et al.*, "Bacillus subtilis-CuO nanocomposites as a sustainable solution for Congo red dye remediation: Adsorption studies and kinetic modeling," *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 2025.

[30] A. Wijaya, N. Ahmad, L. Hanum, E. Melwita, Y. Hanifah, and A. Lesbani, "Biohybrid ZnCr-LDH/Spirogyra algae composite for selective adsorption from multi-dye anionic mixtures: toward enhanced removal of direct yellow," *Next Materials*, vol. 9, p. 101094, 2025.

[31] A. Kusmayadi, Y.-S. Cheng, Y. K. Leong, and J.-S. Chang, "Microwave-assisted hydrothermal carbonization of microalgae grown in swine wastewater: Process optimization and application of hydrochar for dye adsorption," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 201, p. 107469, 2025.

[32] C. D. Díaz-Marín, L. Zhang, Z. Lu, M. Alshrah, J. C. Grossman, and E. N. Wang, "Kinetics of sorption in hygroscopic hydrogels," *Nano Letters*, vol. 22, no. 3, pp. 1100-1107, 2022.

[33] M. Alaqarbeh, "Adsorption phenomena: definition, mechanisms, and adsorption types: short review," *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, vol. 13, pp. 43-51, 2021.

[34] N. A. Rosli, M. A. Ahmad, and T. U. Noh, "Regeneration and mass transfer simulation for remazol brilliant violet dye adsorption by pineapple peel–based adsorbent," *Journal of Engineering Research*, vol. 13, no. 2, pp. 433-444, 2025.

[35] N. Sedira, "Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes " Mémoire de magister, université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2013 .

[36] R. Khudhur, N. Ali, E. Khader, N. Abbood, I. Salih, and T. Albayati, "Adsorption of anionic azo dye from aqueous wastewater using zeolite NaX as an efficient adsorbents. Desalin Water Treat 306: 245–252," ed, 2023.

[37] M. I. Boughaita, "Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants," Thèse doctorat, Université 20 Août 1955-Skikda Faculté de Technologie …, 2017 .

[38] H.-L. Liu, B.-Y. Chen, Y.-W. Lan, and Y.-C. Cheng, "Biosorption of Zn (II) and Cu (II) by the indigenous Thiobacillus thiooxidans," *Chemical Engineering Journal*, vol. 97, no . ,3–2pp. 195-201, 2004.

[39] A. Y. Dursun and C. S. Kalayci, "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin," *Journal of hazardous materials*, vol. 123, no. 1-3, pp. 151-157, 2005.

[40] Y. Ho, J. Porter, and G. McKay, "Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems," *Water, air, and soil pollution*, vol. 141, no. 1, pp. 1-33, 2002.

[41] I. D. Mall, V. C. Srivastava, N. K. Agarwal, and I. M. Mishra, "Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses," *Chemosphere*, vol. 61, no. 4, pp. 492-501, 2005.

[42] U. d'Oran, "KADI Samir," Université de Mostaganem, 20 .13

[43] V. Ponec, Z. Knor, and S. Cerny, *Adsorption on solids*. Butterworth, 2018.

[44] A. Jawad, "Removal of reactive red 4 dye using chitosan-epichlorohydrin/TiO2 nanocomposite: application of response surface methodology," *Science Letters*, vol. 14, no ,1 .pp. 96-108, 2020.

[45] K. Kapoor, *A textbook of physical chemistry*. Macmillan, 2001.

[46] L. Datnoff, "A Review of Silicon in Soils and Plants and Its Role in US Agriculture," *Soil Science*, 2022.

[47] S. Zeb *et al.*, "Silica-based nanomaterials as designer adsorbents to mitigate emerging organic contaminants from water matrices," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 38, p. 101675, 2020.

[48] D. Barltley, P. Baron, R. Key-Schwartz, F. Rice, and P. Schlecht, "Determination of airborne crystalline silica," 2003.

[49] U. D. o. Health and H. Services, "Agency for Toxic Substances and Disease Registry-ATSDR," 1999.

[50] N. R. Keskar and J. R. Chelikowsky, "Structural properties of nine silica polymorphs," *Physical Review B,* vol. 46, no. 1, p. 1, 1992.

[51] D. A. Keen and M. T. Dove, "Local structures of amorphous and crystalline phases of silica, SiO2, by neutron total scattering," *Journal of Physics: Condensed Matter,* vol. 11, no. 47, pp. 9263-9273, 1999.

[52] T. Roshchina, N. Shoniya, O. Y. Tegina ,O. Tkachenko, and L. Kustov, "Physicochemical properties of the surfaces of silica species," *Russian Journal of Physical Chemistry A,* vol. 91, no. 2, pp. 217-225, 2017.

[53] A. Azzahra, E. Yusefin, G. Salima, M. Mudita, N. Febriani, and A. NANDYIANTO, "Synthesis of nanosilica materials from various sources using various methods," *Journal of Applied Science and Environmental Studies,* vol. 3, no. 4, pp. Appl. Sci. Envir. Stud. 3 (4)(2020) 254-278, 2020.

[54] N. R. Shaffer, "The time of sands: Quartz-rich sand deposits as a renewable resource," *Electronic Green Journal,* vol. 1, no. 24, 2006.

[55] B. B. Seghir *et al.*, "Methods for the preparation of silica and its nanoparticles from different natural sources," *Biological Trace Element Research,* vol. 201, no ,12 .pp. 5871-5883, 2023.

[56] Y. Shen, "Rice husk silica derived nanomaterials for sustainable applications," *Renewable and sustainable energy reviews,* vol. 80, pp. 453-466, 2017.

[57] N. Gautam, Y. Rajesh, N. Kale, M. Jagtap, H. Chaudhari, and S. Pansare" ,Silica extraction from bamboo leaves using alkaline extraction method," *Materials Today: Proceedings,* vol. 111, pp. 155-160, 2024.

[58] E. A. Okoronkwo, P. E. Imoisili, S. A. Olubayode, and S. O. Olusunle, "Development of silica nanoparticle from corn cob ash," *Advances in Nanoparticles,* vol. 5, no. 02, p. 135, 2016.

[59] R. J. Haynes, "The nature of biogenic Si and its potential role in Si supply in agricultural soils," *Agriculture, Ecosystems & Environment,* vol. 245, pp. 100-111, 2017.

[60] I. Ijaz ,E. Gilani, A. Nazir, and A. Bukhari, "Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles," *Green chemistry letters and reviews,* vol. 13, no. 3, pp. 223-245, 2020.

[61] M. Parashar ,V. K. Shukla, and R. Singh, "Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics,* vol. 31, no. 5, pp. 3729-3749, 2020.

[62] D. C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*. John wiley & sons, 2017.

[63] L. C. Onyiah, Design and analysis of experiments: classical and regression approaches with SAS. CRC Press, 2008.

[64] C. M. Anderson-Cook, "Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments," *Journal of the American Statistical Association,* vol. 97, no. 460, p. 1216, 2002.

[65] A. I. Khuri, Response surface methodology and related topics. World scientific, 2006.

[66] A. I. Khuri and S. Mukhopadhyay, "Response surface methodology," *Wiley interdisciplinary reviews: Computational statistics,* vol. 2, no. 2, pp. 128-149, 2010.

[67] M. Kousha, E. Daneshvar, H. Dopeikar, D. Taghavi, and A. Bhatnagar, "Box–Behnken design optimization of Acid Black 1 dye biosorption by different brown macroalgae," *Chemical Engineering Journal,* vol. 179, pp. 158-168, 2012.

[68] A. B. Naik and A. C. Reddy, "Optimization of tensile strength in TIG welding using the Taguchi method and analysis of variance (ANOVA)," *Thermal Science and Engineering Progress,* vol. 8, pp. 327-339, 2018.

[69] J. Li, C. Ma, Y. Ma, Y. Li, W. Zhou, and P. Xu, "Medium optimization by combination of response surface methodology and desirability function: an application in glutamine production," *Applied microbiology and biotechnology,* vol. 74, pp. 563-571, 2007.

[70] L. Wu, K.-l. Yick, S.-p. Ng, and J. Yip, "Application of the Box–Behnken design to the optimization of process parameters in foam cup molding," *Expert Systems with Applications,* vol. 39, no. 9, pp.2012 ,8065–8059 .

[71] M. Yolmeh and S. M. Jafari, "Applications of response surface methodology in the food industry processes," *Food and bioprocess technology,* vol. 10, no. 3, pp. 413-433, 2017.

# الجزء التطبيقي

# الفصل III : الأجهزة والطرق

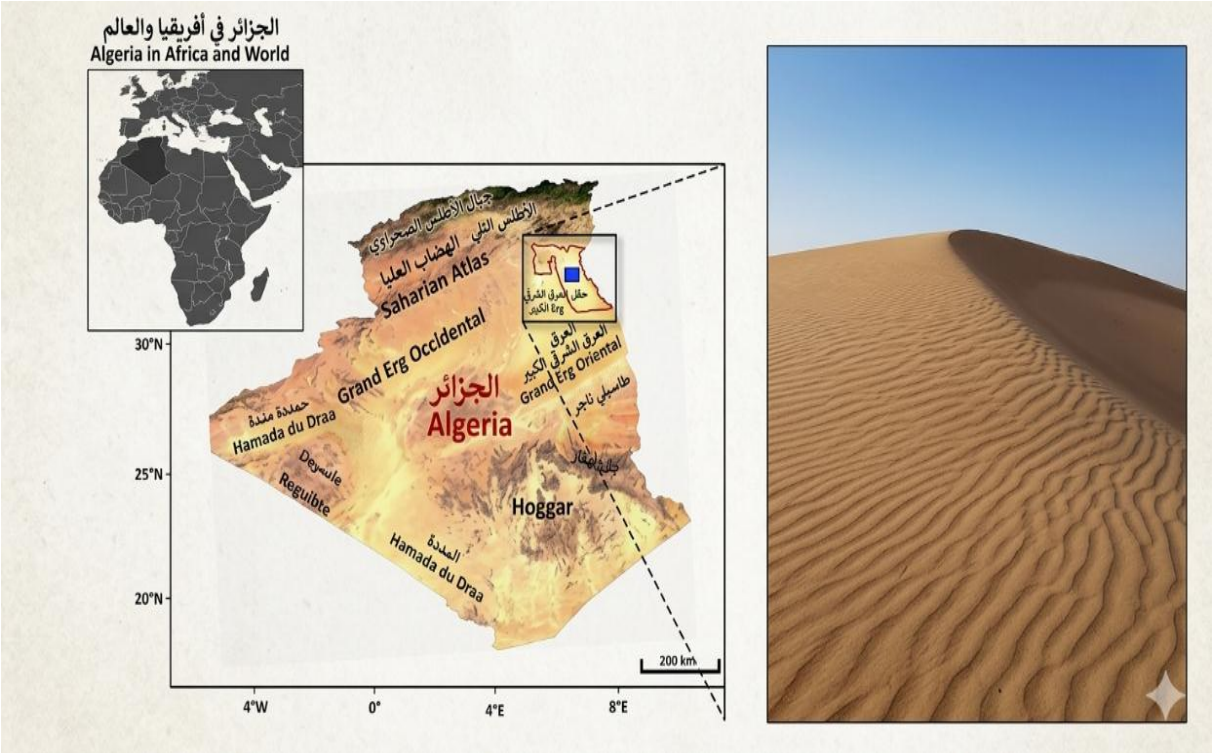
# Materials and Methods

## III–1. تمهيد

يتألف هذا الفصل من أربعة أقسام رئيسية، ويمكن تلخيصها فيما يلي. تتضمن الخطوة الأولى طريقة تصنيع جسيمات السيليكا النانوية من رمال الكثبان الرملية بإعتماد على طريقة هلام السيليكا (Silica gel). في القسم الثاني، يصف إنتاج المادة الحيوية المركبة من جسيمات السيليكا النانوية ($SiO_2$) المعدَّله بالشيتوزان التجاري (CTS) ،حيث تم تعزيز خصائصها الامتزازية من خلال ربط الشيتوزان كيميائيًا الشيتوزان بسترات ثلاثي الصوديوم (CT ) لتحسين استقراره الكيميائي وكفاءته في إزالة الملوثات، وقد سُمّي هذا المركب بـ $CTS\text{-}CT\ /SiO_2$ .يتناول القسم الثالث بإيجاز الأجهزة والتقنيات المستخدمة في الدراسة لتوصيف الجسيمات النانوية والمركب المنتَج نهائيا،و التي : مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)، وحيود الأشعة السينية (XRD)، و الماسح المجهر الإلكتروني الماسح المزود بمطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (SEM-EDX)، وغيرها من التقنيات. أما في القسم الرابع، فخُصص لدراسة كفاءة هذه المادة المركبة في إزالة صبغة البنفسجي البلوري (CV) من محاليلها المائية، وذلك باستخدام تصميم بوكس–بنكن (BBD)، بهدف تحسين الظروف التشغيلية ، حيث سيتم تقييم تأثير كل من: جرعة المادة الماصة، ودرجة حموضة المحلول، وزمن التلامس، ودرجة الحرارة. ويهدف هذا التصميم إلى الوصول إلى الظروف المثلى دراسة تأثيرات المتغيرات. بالإضافة إلى ذلك، تم تحليل نتائج الامتزاز باستخدام نماذج متساوية الحرارة مختلفة، إلى جانب النماذج الحركية والديناميكية الحرارية، الحرارية، بهدف فهم أعمق لآلية الامتزاز وتحديد الظروف المثلى لعملية الإمتزاز.

## III–2. الموقع الجغرافي لمنطقة أخذ عينة الرمل (Sampling Site of Sand):

تم جمع عينة الرمل من بلدية النخلة، التابعة لـ ولاية الوادي، الواقعة في الجنوب الشرقي من الجزائر. تتميز هذه المنطقة بطابعها الصحراوي، حيث تنتشر الكثبان الرملية التابعة لمنطقة العرق الشرقي الكبير، لضمان موثوقية النتائج، تم أخذ العينات من كثبان طبيعية غير متأثرة بالأنشطة البشرية. تم جمع حوالي 3 عينات من الكثبان الرملية الشرقية لمنطقة الوادي (33°24′31 شمالا و 6°54′51.012″ شرقا) من وحدات جيومورفولوجية مختلفة (القمة، القاعدة، والأعماق الطبقية). تم تجانس العينات للحصول على عينات مركبة متجانسة. تؤكد المراجع الجيوكيميائية أن هذه الكثبان تتكون أساساً من السيليكا ($SiO_2$)، مما يجعلها مادة أولية اقتصادية لتصنيع مركبات السيليكا النانوية [1]. ثم نقوم بإزالة الشوائب الظاهرة مثل الحصى والمواد العضوية، ثم حُفظت في وعاء نظيف ونُقلت إلى المخبر لإجراء المعالجة اللاحقة.




**الشكل (1-III):** خريطة توضح موقع أخذ العينات بدقة في منطقة الوادي- الجزائر [2].

## III-3. العمل التجريبي

### III-3-1 المواد الكيميائية المستخدمة

**الجدول (III-1)** : المواد والأجهزة المستعملة

| المواد المستعملة | الادوات والاجهزة المستعملة |
|---|---|
| الشيتوزان (Deacetylation ≥75%)<br>سترات ثلاثي الصوديوم(Trisodium Citrate)<br>البنفسجي البلوري (Crystal Violet)<br>HCl, NaOH, CH3COOH | حمّام مائي مهتز (Shaker Bath)<br>جهاز التسخين والرج المغناطيسي<br>جهاز الترشيح تحت الفراغ<br>ميزان إلكتروني حساس، pH متر<br>فرن التجفيف (Drying Oven)<br>جهاز XRD<br>جهاز الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)<br>المجهر الإلكتروني الماسح المزود بمطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (SEM-EDX) |

### III-3-2 إختيار عامل التعديل الفيزيائي :

تشمل طريقة التعديل الفيزيائي إضافة بوليمرات طبيعية لتحسين الخصائص السطحية والكيميائية للمواد، ويُعد الشيتوزان (Chitosan- CTS) من أهم هذه المواد المستخدمة [3, 4]. إذ هو بوليمر طبيعي مشتق من الشيتين ويتكون أساسًا من وحدات N-acetyl-D-glucosamine الحاوية على مجاميع الأمين الحرة المرتبطة مع بعضها البعض بروابط β(1-4) بصيغة عامة $(C_6H_{11}O_4N)_n$ ، ويتميّز بوجود مجموعات أمينية ($NH_2^-$) وهيدروكسيلية ($OH^-$) فعالة تمنحه قدرة عالية على التفاعل مع الأيونات والملوثات خاصة المعادن الثقيلة [5] والأصباغ [6]، كما أنه مادة حيوية غير سامة وقابلة للتحلل البيولوجي، ويمتلك خصائص سطحية تساعد على تعزيز عملية الامتزاز، ومن الناحية الفيزيائية يكون على شكل مسحوق أبيض إلى مائل للصفرة، عديم الرائحة تقريبًا، غير قابل للذوبان في الماء لكنه يذوب في المحاليل الحمضية المخففة مثل حمض الأسيتيك، وتختلف كتلته المولية حسب درجة البلمرة ونزع الأسيتيل، لذلك يُستخدم الشيتوزان كعامل تعديل كيميائي فعال يساهم في زيادة عدد المواقع النشطة وتحسين كفاءة الامتزاز، كما يمكن أن يدخل في تكوين بنى شبكية عند استخدام عوامل ربط تشابكي مناسبة [7] .

### III-3-3 إختيار عامل التعديل الكيميائي :

هناك العديد من طرق لتحسين البنية السطحية للشيتوزان وتعزيز خواصه الكيميائية بالتعديل الكيميائي للشيتوزان الذي يعتمد على تكوين روابط كيميائية لمجموعات وظيفية معينة للهيكل العام للشيتوزان مع عوامل تشابك عضوية ، عبر تفاعل التشابك (Cross-linking) لتشكيل قواعد شيف [8, 9] ، حيث يعد عامل (Trisodium citrate ) من أهم عوامل التشابك الايونية (Ionic crosslinking agents). تعرف هذه المادة أيضا باسم سترات ثلاثي الصوديوم ثنائية الهيدرات ( Trisodium citrate 2 hydrate) وهي مادة صلبة بلورية بيضاء صيغتها الكيميائية $C_6H_5Na_3O_7$ ووزنها الجزيئي 258,07g/mol ، الشحنة الأيونية (Ionic Charge) محددة بـ (-3)، و قابلة للذوبان بشكل جيد في الماء [10]. يُستخدم سترات الصوديوم في عدة مجالات، حيث يدخل في الصناعات الغذائية كمادة منكهة، وفي المجال الطبي كمضاد للتخثر وعامل قلوي، إذ يعمل على معادلة الحموضة الزائدة [11].

### III-3-4 استخلاص السيليكا :

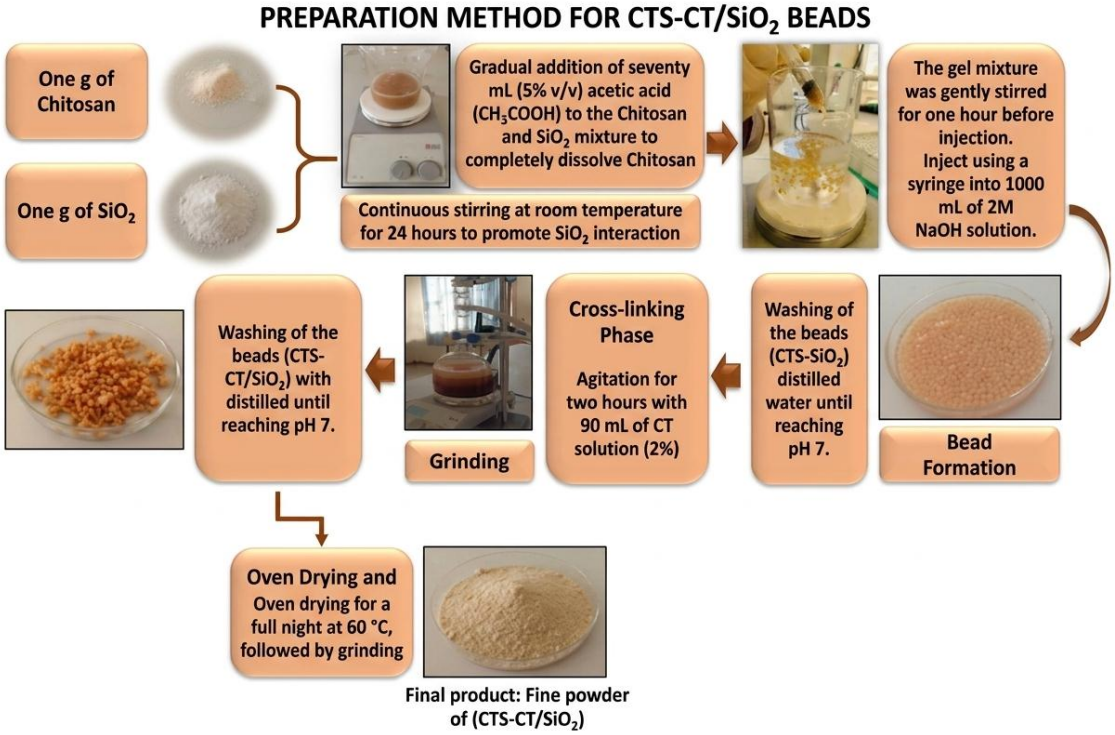
ان الطريقة المتبعة في هذه المذكرة لتحضير السيليكا من الرمل الطبيعي وضعت بعد دراسة ومراجعة العديد من الأعمال السابقة، ليتم في الأخير تحديدها وهي في الحقيقة الطريقة المنجزة في عدة بحوث [12-14] مع بعض التعديلات ، وهي تم بمرحلتين رئيسيتين: التنقية واستخلاص سلكيات الصوديوم و ترسيب السليكا النقية.

يمكن تلخيص هذا البروتوكول التجريبي في الخطوات التالية:

**الشكل (2-III)**: البروتوكول التجريبي لتحضير السيليكا

### III–3–5 تحضير المادة المازة ($CTS- CT / SiO_2$):

تم تحضير مادة الامتزاز ($CTS-CT/SiO_2$) وفقًا للإجراء المحدد في الأبحاث السابقة [15, 16] باتباع الخطوات الموضحة في الشكل ( III–3) :




**الشكل ( III–3)** : البروتوكول التجريبي لتحضير($CTS- CT / SiO_2$)

### III–3–6 مردود كمية السيليكا المنتجة:

تم حساب كمية السيليكا المنتجة من الكثبان الرملية بالعلاقة التالية حيث $m_i$ هي الكتلة الأولية للرمل و $m_f$ الكتلة المتحصل عليها بعد المعالجة للسيليكا .

$$\boldsymbol{Yield}(\%) = \frac{\boldsymbol{m_f}}{\boldsymbol{m_i}} \times \mathbf{100}$$

## III–4. دراسة الخصائص الفيزوكيميائية للمادة المازة :

### III–4–1 مطيافية الأشعة تحت الحمراء ( FT–IR ) :

تُعد مطيافية الأشعة تحت الحمراء تقنية تحليلية تعتمد على امتزاز الجزيئات للإشعاع تحت الأحمر نتيجة اهتزاز الروابط، وتُستخدم أساسًا في التعرف على المركبات وتقديرها نوعيًا وكميًا، مع اعتماد واسع على تقنية Fourier Transform Infrared Spectroscopy لما توفره من دقة وحساسية [17] , حيث سنتطرق الى دراسة لاشعة تحت الحمراء عبر جهاز Agilent Technologies Cary 630 وللعينات قبل وبعد الامتزاز .

**الشكل(III–4):** صورة فوتوغرافية لجهاز FTIR

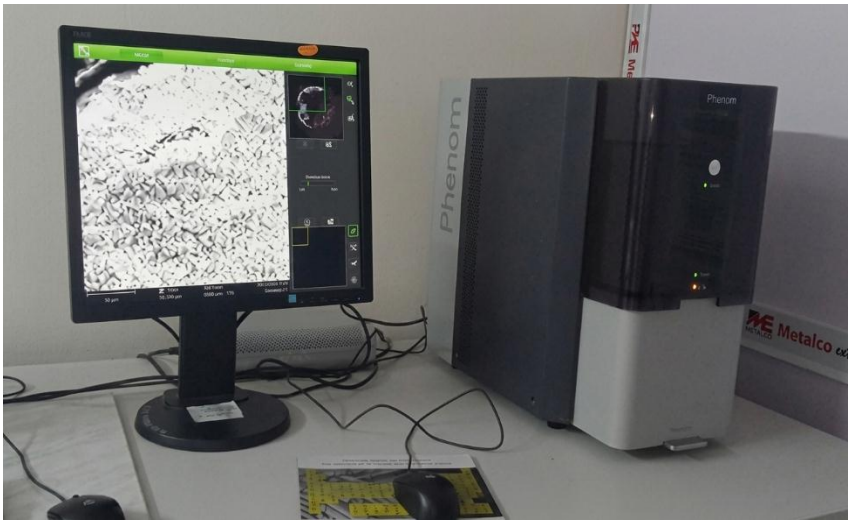
## III–4–2 مطيافية حيود الأشعة الأشعة السينية ( XRD) :

الأشعة السينية ( XRD) هي تقنية تحليلية تعتمد على تفاعل الأشعة السينية مع البنية البلورية للمواد، حيث ينتج عن هذا التفاعل نمط حيود مميز يُستخدم في تحديد التركيب البلوري وتحديد الأطوار المعدنية نوعيًا وكميًا. وتُبنى هذه التقنية على قانون Bragg's Law الذي يربط بين زاوية الحيود والمسافات البينية في الشبكة البلورية، مما يجعلها أداة أساسية في دراسة المواد الصلبة[18].حيث سنقوم بواسطة جهاز ( PROTO ) بتطبيقه على العينات ($SiO_2$) و( $SiO_2$ /CTS-CT) قبل الامتزاز و بعد الامتزاز .

**الشكل(III–5):** صورة فوتوغرافية لجهاز XRD .

### III–4–3 المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) :

تمت دراسة البنية المجهرية للماز بغرض تحديد تأثير المعالجة الكيميائية عليها عن طريق فحصها بالمجهر الالكتروني (SEM/EDX)باستخدام الجهاز (Phenom ProX) كما تم تحديد العناصر الكيميائية الداخلة في تركيب العينات قبل وبعد عملية الامتزاز.



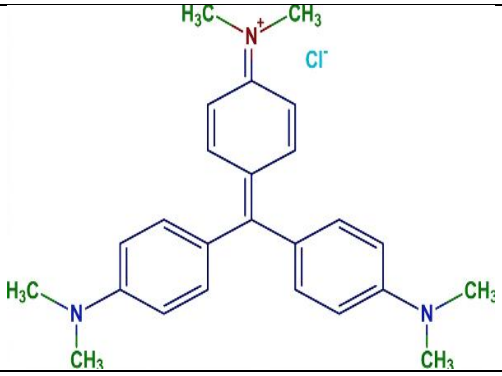

**الشكل(III–6):** صورة فوتوغرافية لجهاز SEM-EDX .

## III–5. خطوات تطبيق تقنية الامتزاز :

### III–5–1 اختيار الصبغة :

تم اختيارصبغة البنفسجي البلوري (CV) بسبب الخصائص التالية [19]:

**الجدول (III–2)** : خصائص صبغة البنفسج البلوري (CV)

| الاسم الشائع | البنفسجي البلوري (Crystal Violet ) |
|---|---|
| الاسم النظامي | [4-[bis [4-( dimethylamino) phenyl] methylidene] cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene]-dimethylazanium chloride |
| نوع الصبغة | صبغة كاتيونية |
| البنية الجزيئية |  |

| | |
|---|---|
| الكتلة المولية | 407.98 g /mol |
| الصيغة الاجمالية | $C_{25}H_{30}ClN_3$ |
| الكثافة | 1.19 g/$cm^3$(عند درجة حرارة 20°C). |
| اللون | في حالتها الصلبة (بودرة): تكون عبارة عن مسحوق أو بلورات ذات لون أخضر داكن لامع، عند إذابتها في الماء أو الكحول: تتحول إلى محلول ذو لون بنفسجي غامق وكثيف جداً. |
| الطول الموجي الاعظمي($\lambda_{max}$) | 590 nm |

**الشكل(III–7):** صور فوتوغرافية لصبغة CV في الحالة الصلبة والسائلة

## III–5–2. طريقة تحضير المحلول:

تم وزن 1g من صبغة البنفسجي البلوري (CV) ، يضاف لها حجم 1000ml ماء مقطر مع رجه لمدة 10 min للتأكد من ذوبان الصبغة. نقوم بتحضير محاليل معلومة التركيز تتراوح ما بين (10-40ppm) انطلاقا من محلول الأم. ثم تم تحديد الطول الموجي الأعظمي وذلك بتمرير محلول المخفف على جهاز UV-vis لقياس طيف الامتصاص في المدى المرئي (380 –750 نانومتر).

**الشكل(III–8):** صور فوتوغرافية لمحاليل صبغة CV مختلفة التراكيز لتحديد منحنى لمعايرة

### III–5–3 تحديد منحنى المعايرة:

تم قياس امتصاصية محلول الصبغة القياسي باستعمال مطياف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية احادي الشعاع من النوع (Scan 800V Spectro) بعد تثبيت الطول الموجي الأعظمي **($\lambda_{max}$=590nm)** وتغيير التركيز الابتدائي ، نقرأ الامتصاصية (A) للحصول على منحنى المعايرة.

يعتمد مبدأ عمل التحليل بواسطة جهاز الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) على أن أي محلول ملون يعبره شعاع من الضوء يمر بالمحلول، و كمية الضوء الممتصة تتناسب مع تركيز المركب الملون المراد تحليله. كما هو موضح في قانون بير–لامبرت[20]

$$A=(I/I_0)= \varepsilon . L . C$$

حيث:

| | | | |
|---|---|---|---|
| **A** | الامتصاصية | ***I*** | شدة الحزمة الضوئية الصادرة |
| **ε** | معامل الامتصاصية الجزيئي ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$) | **L** | سمك الخلية المرجعية |
| $I_0$ | شدة الحزمة الضوئية احادي الطور الموجي الساقط. | **C** | تركيز المحلول(*mol/l*) |

**الشكل (III-9)**: صور فوتوغرافية لجهاز الأشعة فوق البنفسجية –المرئية (UV-Vis)

## III–6. الامتزاز بطريقة الدفعات:

تم إجراء تجارب الامتزاز لصبغة البنفسجي البلوري( CV) من محاليلها المائية باستعمال تقنية الدفعات، حيث استُخدمت مادتا السيليكا ($SiO_2$) والشيتوزان كمادة مازة. تم تحضير محاليل الصبغة بحجم (50 mL)، بعد ذلك، خضعت المحاليل إلى الرج باستعمال حمام مائي هزاز من نوع Shaking Water Bath ولفترات زمنية محددة لضمان تحقيق التوازن الامتزازي. عقب ذلك، تم فصل الطور الصلب عن السائل باستخدام جهاز الطرد المركزي من نوع SIGMA بسرعة 3000 دورة/الدقيقة لمدة 15 دقيقة.

تم قياس امتصاصية المحلول الراشح باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية—المرئية عند الطول الموجي الأعظمي ( $\lambda max$ = 590 nm)، ومن ثم تحديد تركيز الصبغة المتبقي بالاعتماد على منحنى المعايرة.

**الشكل (III-10)**: حمام مائي هزاز المستعمل في عملية الامتزاز

## III–7. نمذجة بإستعمال برنامج منهجية إستجابة السطح (Response Surface Methodology):

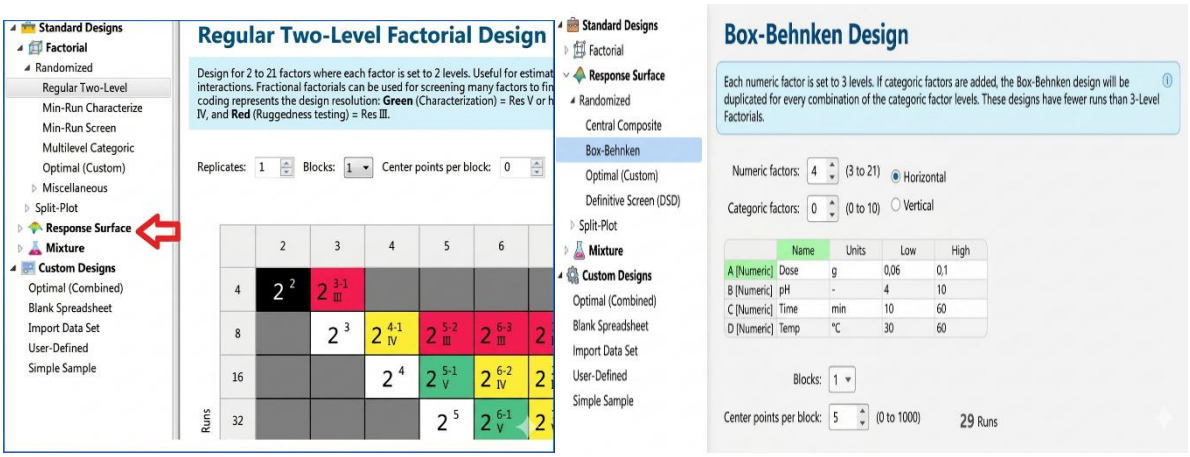
تم إجراء دراسة أولية بهدف تحديد العوامل الرئيسية المؤثرة وتحديد مجالات عملها المناسبة. بعد ذلك، تم اختيار مجموعة من المتغيرات المستقلة لدراسة تأثيرها على عملية الامتزاز، وهي: A: جرعة الممتزات (0,06 -0,1 g)، B: درجة الحموضة (pH: 4-10)، C: وزمن التلامس (5-120 min)، D: درجة الحرارة (30-60 °C ). تم تحسينها باستخدام تصميم Box – Behnken (BBD) في منهجية سطح الاستجابة Response Surface Methodology (RSM).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i \chi_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} \chi_i^2 + \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{k} \beta_{ij} \chi_i \chi_j + \varepsilon$$

حيث تمثل Y هي الاستجابة المتوقعة لإزالة صبغة (CV%) ؛ $x_i$ و $x_j$ المتغيرات المستقلة المشفرة، $\beta_0$ وهو ثابت ، و $\beta_i$ و $\beta_{ii}$ وهي المعاملات الخطية والتربيعية للمتغيرات المستقلة ، على التوالي. وفقًا لـ BBD ، تم تنفيذ 29 تجربة بثلاثة مستويات واربعة معاملات على إزالة صبغة CV باستخدام المادة المازة CTS -CT/$SiO_2$

**الجدول (III-3)**: المستويات التجريبية للعوامل المستقلة ورموزها في BBD

| Codes | Variables | Level 1(-1) | Level 2 (0) | Level 3 (+1) |
|---|---|---|---|---|
| A | Adsorbent dose(g) | 0.06 | 0.08 | **0.1** |
| B | pH | 4 | 7 | **10** |
| D | Time (min) | 10 | 35 | **60** |
| C | Temperature (°C) | 30 | 45 | **60** |




**الشكل (III–11)**: صور لبرنامج منهجية سطح الإستجابة(RSM)

## III–8. تعيين قيم نسبة الامتزاز وكمية المادة المازة:

لإيجاد قيم نسبة الامتزاز (Dye Removal -DR%) وكمية المادة المازه (Adsorption capacity-$q_e$) بمعرفة تركيز الصبغة المتبقي بعد المعالجة بالرجوع إلى منحني المعايرة حسب المعادلات التالية :

$$DR\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

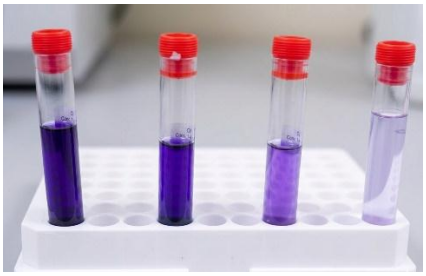
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)\,V}{m}$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $q_e$ | السعة الوزنية للمادة الممتزة(mg/g) | V | حجم محلول الصبغة (L) |
| $C_i$ | التركيز الابتدائي لصبغة CV بوحدات ( mg/L) | m | كتلة المادة المازة (g) |
| $C_e$ | التركيز النهائي لصبغة CV بوحدات(mg/L) | | |

## III–9. دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز :

### III–9–1 دراسة تأثير تركيز الصبغة :

تم دراسة تأثير تركيز الصبغة على عملية الامتزاز وذلك بأخذ ستة أرلينات حجم 250 ml ثم وضع 50 ml من محلول الصبغة بتراكيز مختلفة (25 - 300 mg/l) مع 0.08mg لمدة زمنية من (5–120 دقيقة ) وعند درجة حرارة 45°C وفي pH = 4 .حيث كل 5دقائق يؤخذ حجم معين من كل عينة ويوضع في الطرد المركزي ثم تقاس امتصاصية الراشح .



**الشكل(III–12):** صور فوتوغرافية توضح المحاليل (CV) مع المادة المازة CTS-CT/SiO2 بعد الطرد المركزي.

### III–9–2 دراسة تأثير درجة الحرارة :

بنفس الخطوة السابقة مع تثبيت تركيز الصبغة 50mg/l وعند pH = 4 تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على امتزاز محلول وأجريت الدراسة عند درجات حرارة تراوحت ما بين ( 30-60 ° C) باستعمال حمام مائي هزاز ،عند ازمنة مختلفة من (5min-120) وكل مرة نقوم بحساب قيمة السعة الوزنية للمادة الممتزة ($q_e$)، وذلك بهدف عزل أثر درجة الحرارة وتقييم تأثيرها المباشر على كفاءة الامتزاز

## III–10 تعيين ايزوتارم الامتزاز:

لتفسير ظاهرة امتزاز (CV) على العينة الدراسة، غالبا ما يستخدم ايزوتارم الامتزاز باعتباره عاملًا مهمًا لوصف الطريقة التي يمكن أن تتوزع بها الجزيئات الممتزة بين المرحلة السائلة والمرحلة الصلبة عندما تصل عملية الامتزاز إلى حالة توازن. حيث يتم التعبير عن نموذج الايزوتارم للامتزاز بالمعادلة الرياضية الخاصة بـ Langmuir، Temkin وFreundlich التي تحتوي على بعض العوامل الثابتة التي تصف خصائص السطح وتقارب الممتزات وتسمح لها بحساب أقصى سعة للامتزاز [21]

نموذج Freundlich هو نموذج تجريبي يأخذ في الاعتبار طاقات الامتصاصية غير المتجانسة على السطح الممتز، والمعادلة الخطية المعبر عنها على النحو التالي [22]

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

وعند رسم $\ln q_e$ مقابل $\ln C_e$ نحصل على خط مستقيم له ميل $\frac{1}{n}$ الذي يكون مقياسا لشدة الإمتزاز أما تقاطع $\ln k_f$ فيعتبر مقياسا لسعة الامتزاز.

نموذج Langmuir هو المعادلة الأكثر استخدامًا، والذي يكتب الشكل الخطي على النحو التالي [23, 24]:

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{q_{max} \times k_L} + \frac{1}{q_{max}} C_e$$

حيث $k_L$ ثابت Langmuir و $q_{max}$ تمثل أقصى كمية من المادة الممتزة، التي يمكن الحصول عليها برسم $\frac{Ce}{qe}$ مقابل $C_e$ نحصل على خط مستقيم ميله: $\frac{1}{q_{max}}$ وتقاطعه مع محور التراتيب: $\frac{1}{q_{max} \times k_L}$

يفترض نموذج Temkin أن حرارة الامتزاز لجميع الجزيئات تتناقص خطيًا مع زيادة تغطية السطح الممتز، يمكن وصف نموذج Temkin بالمعادلة الخطية [25]:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln k_T + \frac{RT}{b} \ln C_e$$

حيث $K_T$ ثابت رابط التوازن (mol/l) وR : ثابت الغازات المثالية (8,31J/mol.K ) و Tدرجة الحرارة (K) ويمكن الحصول على $K_T$ برسم $q_e$ مقابل $\ln C_e$ نحصل على خط مستقيم ميله $\frac{RT}{b_T}$ و تقاطعه مع محور التراتيب $\frac{RT \ln K_T}{b}$

## III–11 دراسة حركية الامتزاز

من أجل التحقيق في آلية الامتزاز، تم استخدام النماذج الحركية من الدرجة الأولى (PFO) والدرجة الثانية (PSO) لاختبار البيانات التجريبية الديناميكية، يتم التعبير الخطي لنموذج الحركي للرتبة الأولى [26] بالعبارة التالية:

$$\mathbf{ln(q_e - q_t) = lnq_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right)t}$$

يتم التعبير الخطي لنموذج الحركي للرتبة الثانية [27] بالعبارة التالية:

$$\mathbf{\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right)t + \frac{1}{K_2 q_e^2}}$$

حيث تمثل $K_1$ ثابت نموذج الرتبة الأولى. $K_2$ : تمثل ثابت نموذج الرتبة الثانية.

t :الزمن. $q_e$ و $q_t$ تمثلان كمية المادة الممتزة عند الاتزان و عند الزمن t على التوالي.

## III–12 دراسة تأثير درجة الحرارة والمعاملات الترموديناميكية

تمت استخدام الدوال الديناميكية الحرارية بما في ذلك التغيير في الطاقة الحرة $\Delta G°$ (kJ/mol)، الأنتالبي $\Delta H°$ (kJ/mol) والانتروبي $\Delta S°$ (kJ/mol.K) لفهم طبيعة امتزاز صبغة (CV) على CTS-CT/$SiO_2$ ، وأجريت الدراسة بتأثير درجات الحرارة تراوحت ما بين**(30–50 °C)** باستعمال حمام مائي هزاز ، ثُم حسب التركيز المتبقي وكمية المادة الممتزة.

استخدمت هذه النتائج استنادا للتطبيق معادلة «Vant Hoff equation»، حيث يتم تعيين قيمة كمية الحرارة (الانتالبي) المصاحبة للامتزاز (**$\Delta H°$**) برسم (Ln $k_d$)=$f(\frac{1}{T})$ [29 ,28]

$$\boldsymbol{K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \cdot \frac{V}{m}}$$

حيث : $K_d$ ثابت الاتزان، T درجة الحرارة وR ثابت الغازات المثالية R= 8.314 J/mol.K

اما التغير في قيمة الطاقة الحرة (**$\Delta G°$**) فتم حسابها من المعادلة الاتية [30] :

$$\mathbf{\Delta G° = -RTlnK_d}$$

وبذلك يمكن الحصول على قيم التغير في الانتروبي (**$\Delta S°$**)من خلال تطبيق المعادلة الاتية:

$$\boldsymbol{\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°}$$

## المراجع


[1] N. Meftah and A. Hani, "Characterization of Algerian dune sand as a source to metallurgical-grade
silicon production," *Materials Today: Proceedings*, vol. 51, pp. 2105-2108, 2022.

[2] N. Meftah and M. S. Mahboub, "Spectroscopic characterizations of sand dunes minerals of El-Oued (Northeast Algerian Sahara) by FTIR, XRF and XRD analyses," *Silicon*, vol. 12, pp. 147-153, 2020.

[3] I. BELBACHIR, "Modification de la Bentonite de Maghnia et application dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds," Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid.

[4] G. Z. Kyzas and D. N. Bikiaris, "Recent modifications of chitosan for adsorption applications: a critical and systematic review," *Marine drugs*, vol. 13, pp. 312-337, 2015.

[5] W. W. Ngah, L. Teong, and M. M. Hanafiah, "Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review," *Carbohydrate polymers*, vol. 83, pp. 1446-1456, 2011.

[6] A. Hamidi, D. Atia, A. Rebiai, A. Reghioua, A. Zobeidi, M. Messaoudi, *et al.*, "Investigation of adsorption kinetics and isothermal thermodynamics for optimizing methylene blue adsorption onto a modified clay with cellulose using the response surface approach," *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 14, pp. 22573-22587, 2024.

[7] S. Ahmed and S. Ikram, "Chitosan based scaffolds and their applications in wound healing," *Achievements in the life sciences*, vol. 10, pp. 27-37, 2016.

[8] A.-T. Mohammad, A. S. Abdulhameed, and A. H. Jawad, "Box-Behnken design to optimize the synthesis of new crosslinked chitosan-glyoxal/TiO2 nanocomposite: methyl orange adsorption and mechanism studies," *International journal of biological macromolecules*, vol. 129, pp. 98-109, 2019.

[9] Y. Zheng, W. Yang, C. Wang, J. Hu, S. Fu, L. Dong, *et al.*, "Nanoparticles based on the complex of chitosan and polyaspartic acid sodium salt: preparation, characterization and the use for 5-fluorouracil delivery," *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, vol. 67, pp. 621-631, 2007.

[10] I. A. Udoetok, R. M. Dimmick, L. D. Wilson, and J .V. Headley, "Adsorption properties of cross-linked cellulose-epichlorohydrin polymers in aqueous solution," *Carbohydrate polymers*, vol. 136, pp. 329-340, 2016.

[11] N. C. f. B. Information, "PubChem compound summary," ed: National Center for Biotechnology Information Bethesda, MD, USA, 2021.

[12] L. P. Singh, S. K. Bhattacharyya, R. Kumar, G. Mishra, U. Sharma, G. Singh, *et al.*, "Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications," *Advances in colloid and interface science*, vol. 214, pp. .2014 ,37–17

[13] L. A. September, N. Kheswa, N. S. Seroka, and L. Khotseng, "Green synthesis of amorphous silica nanoparticles (SiO2NPs) from sugarcane bagasse ash by sol-gel method," *Next Materials*, vol. 10, p. 101396, 2026.

[14] A. Hani, N. Meftah, L. Zeghoud, A. Sdiri, and A. H. Jawad, "Statistical optimization and desirability function for producing nano silica from dune sand by sol–gel method towards methylene blue dye removal," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 33 ,pp. 1882-1897, 2023.

[15] R. S. Riseh, M. Vatankhah, M. Hassanisaadi, and J. F. Kennedy, "Chitosan/silica: A hybrid formulation to mitigate phytopathogens," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 239, p. 124192, 2023.

[16] T. M. Budnyak, I. V. Pylypchuk, V. A. Tertykh, E. S. Yanovska, and D. Kolodynska, "Synthesis and adsorption properties of chitosan-silica nanocomposite prepared by sol-gel method," *Nanoscale research letters*, vol. 10, p. 87, 2015.

[17] N. Othman, "IR spectroscopy in qualitative and quantitative analysis," *Infrared Spectroscopy-Perspectives and Applications*, 2022.

[18] M. Al-Mashhdany and A. Al-Hadethi, " دراسة حيود الاشعة السينية والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لنوعين من الزيولايت المشبع بالزنك," 2025.

[19] O. O. Oluwasina, A. A. Adelodun, O. O. Oluwasina, H. A. Duarte, and S. J. Olusegun, "Experimental and computational studies of crystal violet removal from aqueous solution using sulfonated graphene oxide," *Scientific Reports*, vol. 14, p. 6207, 2024.

[20] S. GUESMIA, "L'ADSORPTION DES COLORANTS (BLEU DE METHYLENE ET CHROME III) SUR LA BENTONITE," 2015.

[21] Z. Meçabih, S. Kacimi, and B. Bouchikhi, "Adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fe (III), Al (III) et Cu (II)," *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, vol. 19, pp. 23-31, 2006.

[22] Y. Ho, J. Porter, and G. McKay, "Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems," *Water, air, and soil pollution*, vol. 141, pp. 1-33, 2002.

[23] H.-L. Liu, B.-Y. Chen, Y.-W. Lan, and Y.-C. Cheng, "Biosorption of Zn (II) and Cu (II) by the indigenous Thiobacillus thiooxidans," *Chemical Engineering Journal*, vol. 97, pp. 195-201, 2004.

[24] A. Y. Dursun and C. S. Kalayci, "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin," *Journal of hazardous materials*, vol. 123, pp. 151-157, 2005.

[25] I. D. Mall, V. C. Srivastava, N. K. Agarwal, and I. M. Mishra, "Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses," *Chemosphere*, vol. 61, pp. 492-501, 2005.

[26] S. Lagergren, "Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe," *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, vol. 24, pp. 1-39, 1898.

[27] Y.-S. Ho and G. McKay, "Sorption of dye from aqueous solution by peat," *Chemical engineering journal*, vol. 70, pp. 115-124, 1998.

[28] V. Ponec, Z. Knor, and S. Cerny, *Adsorption on solids*: Butterworth, 2018.

[29] A. H. Jawad, N. S. A. Mubarak, and A. S. Abdulhameed, "Hybrid crosslinked chitosan-epichlorohydrin/TiO2 nanocomposite for reactive red 120 dye adsorption: kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism study," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 28, pp. 624-637, 2020.

[30] K. Kapoor, *A textbook of physical chemistry* vol. 3: Macmillan, 2001.

# الفصل IV: النتائج ومناقشتها

# Results and Discussion

## IV–1. تمهيد

سوف نقوم في هذا الفصل بتحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية لسيليكا ($SiO_2$) المستخلصة و كذا للمركب-CTS $CT/SiO_2$ من اجل استخدامه في دراسة مدى إزالة صبغة البنفسجي البلوري (CV) من المحاليل المائية وكذلك دراسة العوامل المؤثرة بالاستعانة بتصميم Box – Behnken في برنامج نمذجة استجابة السطح ( RSM) من أجل اختيار ظروف تجريبية مثلى و التي تحقق افضل كمية امتزاز ، ومناقشة النتائج لكل من الديناميكية الحرارية والحركية وايزوتارم الامتزاز.

## IV–2. تحليل نتائج تحضير السيليكا :

### IV–2-1. نتائج الاستخلاص :

قمنا بتجربة العديد من الطرق لاستخلاص السيليكا المذكورة في الفصل الرابع وتم الحصول على النتائج التالية : حيث تم الحصول على **g** 0.424 من السيليكا انطلاقا من g 2 رمل معالج .

$$\mathbf{R\% = \frac{m_f}{m_i} \times 100}$$

$$\mathbf{R\% = \frac{0.424}{2} \times 100}$$

$$\mathbf{R\% = 21.24\%}$$

تعتبر قيمة المردود والتي تقارب 21.24% مقبولة نسبيا، والقابلة للارتفاع بتحسين الظروف التجريبية .

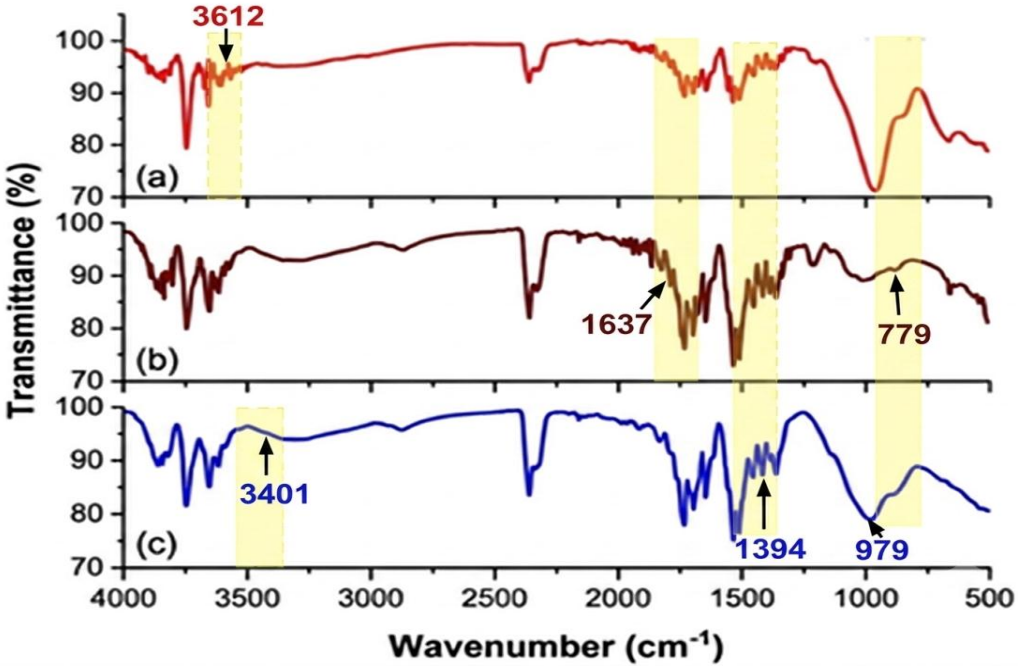
## IV–3. دراسة خواص المواد المحضرة

### IV–3–1. التحليل بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء(FT-IR) :

يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للسيليكا الخام ($SiO_2$) الشكل (VI-1-a) مجموعة من الحزم المميزة التي تؤكد البنية السيليكية للمادة. فقد ظهرت حزمة عريضة في المجال ( $3200_3600cm^{-1}$) تعود إلى اهتزازات التمدد لمجموعات الهيدروكسيل OH– المرتبطة بسطح السيليكا والماء الممتز في بنيتها[1]. كما سُجلت قمة قوية ومميزة ضمن المجال $cm^{-1}$ 1100 - 1080 تُنسب إلى اهتزاز التمدد غير المتماثل لروابط Si-O-Si، وهي القمة الأساسية المميزة للسيليكا. كذلك ظهرت قمة عند حوالي $cm^{-1}$ 800 تعود إلى اهتزاز التمدد المتماثل لروابطSi-O [2]، إضافة إلى حزمة ضعيفة قرب $cm^{-1}$ 490 مرتبطة باهتزازات الانثناء لروابط Si-O-Si أظهرت أطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للمركب المتشابك (CTS-CT/ $SiO_2$) قبل الامتزاز الشكل (IV-1-b) وبعد الامتزاز الشكل(IV-1-c) تغيرات واضحة تؤكد نجاح عملية التشابك وحدوث امتزاز صبغة (CV)على سطح المادة الممتزة، فقد ظهرت حزمة عريضة في المجال $cm^{-1}$ 3200-3600 تعود إلى اهتزازات التمدد لمجموعات الهيدروكسيل OH– والأمين $NH_2$– الموجودة في الشيتوزان[3]، مما يدل على وجود مجموعات وظيفية فعالة قادرة على التفاعل مع جزيئات

الصبغة. كما ظهرت قمم ضمن المجال 1500-1700 $cm^{-1}$ مرتبطة بمجموعات الأميد الخاصة بالشيتوزان[4]،وهو ما يؤكد نجاح تثبيت الشيتوزان وتشابكه مع السيليكا.

وبعد عملية الامتزاز الشكل (IV-1-c) ، لوحظ تغير في شدة بعض القمم مع حدوث انزياحات طفيفة في مواقعها، خاصة في منطقة$cm^{-1}$ 1580-1700، مما يشير إلى تفاعل جزيئات صبغة (CV) مع المجموعات الوظيفية الموجودة على سطح (CTS- CT/ $SiO_2$) ، سواء عبر الروابط الهيدروجينية أو التجاذبات الكهروستاتيكية. وفي المقابل، بقيت القمة المميزة لروابط Si-O-Si 1080 - 1100 $cm^{-1}$ مستقرة تقريبًا دون تغير كبير، مما يدل على أن البنية الأساسية للسيليكا ظلت ثابتة ولم تتأثر أثناء عملية الامتزاز[5].



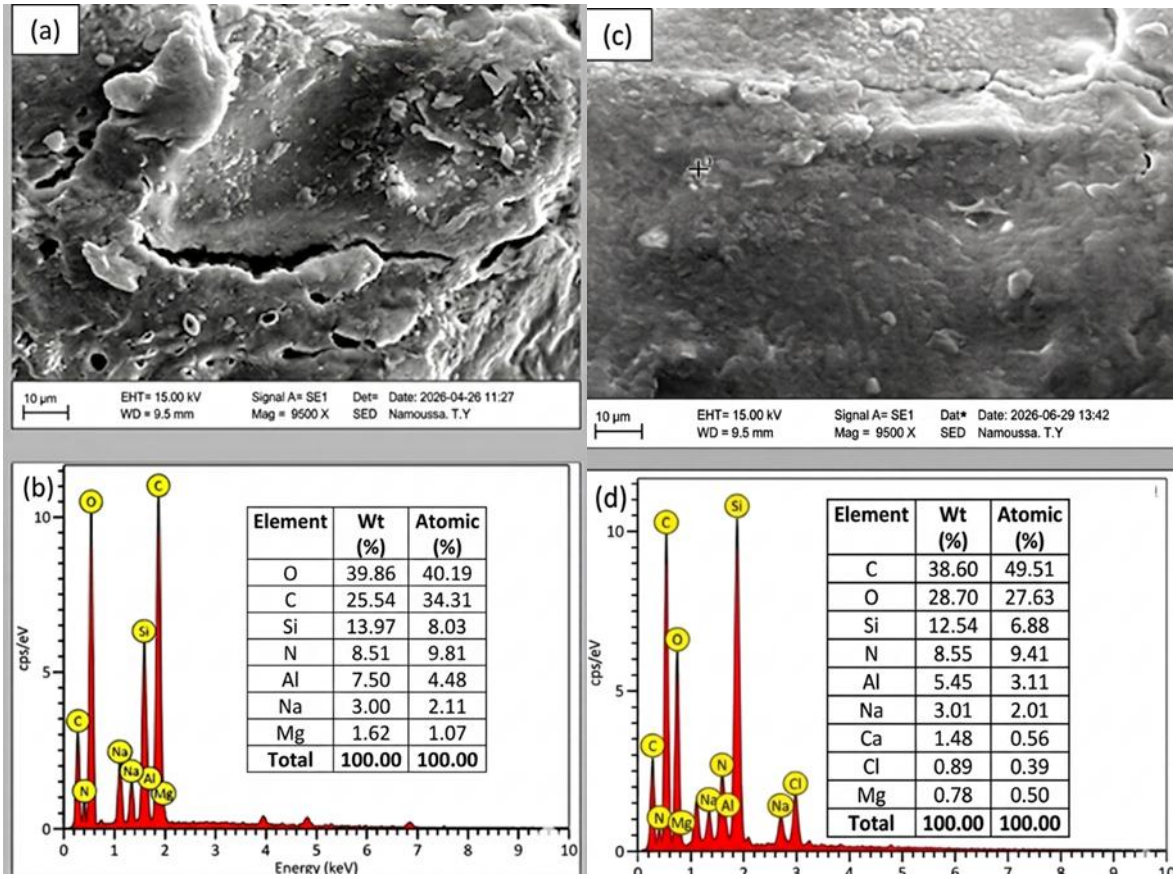

**الشكل(IV–1)**: طيف الأشعة تحت الحمراء للسيليكا (a) وللمركب لـ CTS-CT / $SiO_2$ قبل (b) وبعد امتزاز صبغة CV (c)

### IV–3–2. التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح(SEM /EDX) :

تم إجراء تحليل SEM-EDX بهدف التعرف على مورفولوجيا السطح والتركيب الكيميائي. يوضح الشكل(IV–2) صور SEM وأطياف EDX لكل **من** (a,b) CTS-CT / $SiO_2$ **و** (c,d) CTS-CT / $SiO_2$ بعد امتزاز صبغةCV **على** التوالي .

كما هو موضح في الشكل(IV–2–a,b)، تظهر مورفولوجيا سطح CTS-CT / $SiO_2$ على شكل سطح غير منتظم وغير متجانس مع وجود شقوق. يكشف طيف EDX لـ CTS-CT / $SiO_2$ عن وجود العناصر C و O و N والتي تُعزى إلى سلسلة البوليمر الأساسية (CTS)[6] ، وكذلك و جود العناصرSi و O المقابل لوجود $SiO_2$، و إضافة إلى ذلك، تم تسجيل نسب منخفضة لبعض العناصر الأخرى Mg Al, Na ، والتي قد تعود إلى شوائب معدنية أو بقايا ناتجة عن عملية التحضير[7]. من ناحية أخرى، تحولت مورفولوجيا سطح CTS-CT / $SiO_2$ بعد امتزاز CV الشكل(IV–2–c,d) إلى سطح أكثر إحكامًا،

مع مسام وتجاويف أقل وضوحًا بسبب تحميل جزيئات صبغة CV على سطحه. علاوة على ذلك، فإن زيادة في نسبة C و N وظهور ذرة Cl في طيف EDX يؤكد مرة أخرى توافر جزيئات صبغة CV على سطح CTS-CT / $SiO_2$ نتيجة لعملية الامتزاز[6]




الشكل(**IV**–2) : صورة SEM- EDX (a,b) CTS-CT / $SiO_2$ و (c,d) CTS-CT / $SiO_2$ بعد امتزاز صبغةCV

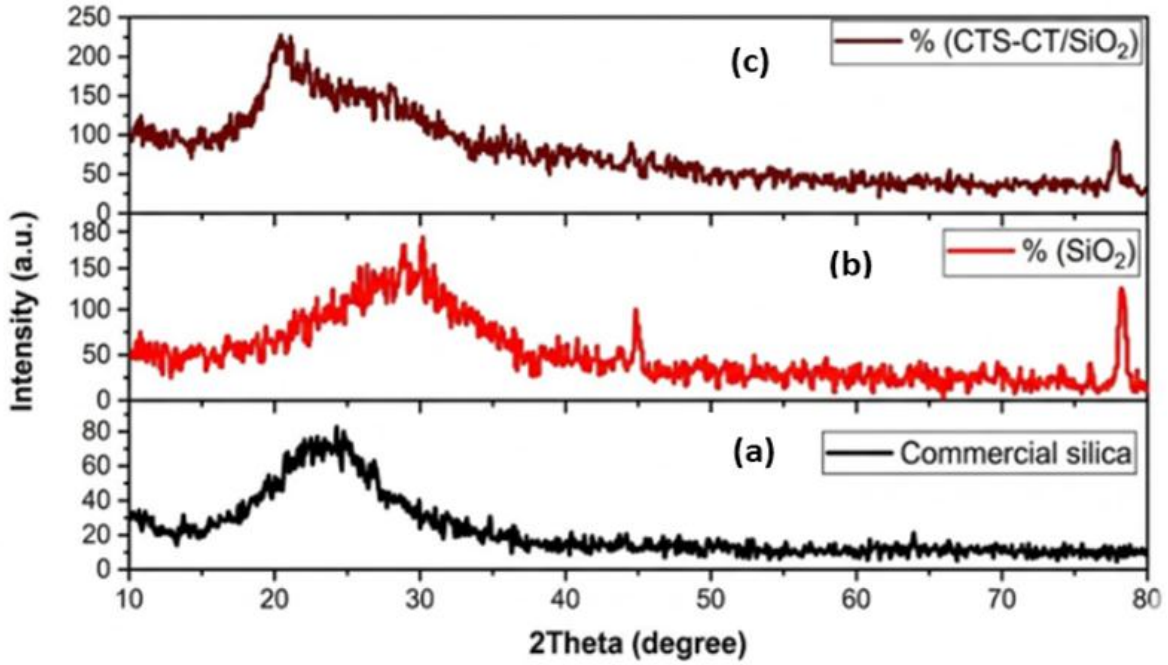
### IV–3–3. تحليل مطياف حيود الأشعة الأشعة السينية (XRD) :

يُظهر الشكل(IV-3) أطياف XRD لكل من السيليكا التجارية(a) ، السيليكا النانوية المحضرة($SiO_2$) (b) ، والمركب النانوي (CTS-CT/ $SiO_2$) (c) ومن خلال القراءة التحليلية للمنحنيات نجد ما يلي:

أظهرت جميع العينات قمة عريضة وواسعة متمركزة عند زاوية حيود 2θما بين 20° و 30° هذه القمة تدل على وجود السيليكا في العينات المحضرة ويؤكد الطبيعة غير المتبلورة(Amorphous Silica) للسيليكا المحضرة [7–9].وتتفق هذه النتائج مع أنماط XRD المماثلة للسيليكا غير المتبلورة المحضرة بطرق مختلفة، على سبيل المثال، طريقة سول–جل (sol–gel)، والموجات فوق الصوتية (sonication)، والتحلل الحراري بالرش (spray pyrolysis) [9, 10]، كما نلاحظ من خلال المقارنة تطابقاً بنيوياً عالياً بين السيليكا النانوية المحضرة والسيليكا التجارية.

من جهة أخرى، بقاء هذه الطبيعة غير المتبلورة مستقرة حتى بعد تشكيل المركب النانوي(CTS-CT/$SiO_2$) ، مما يثبت أن السيليكا عملت كدعامة (Support) صلبة ومستقرة احتوت المكونات العضوية بتجانس تام دون حدوث إعادة تبلور للهيكل

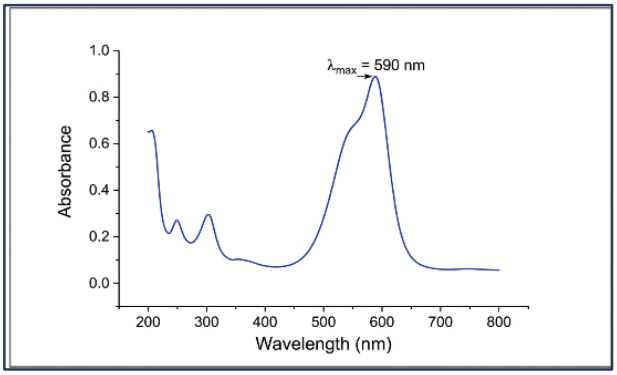
الذري. أما القمم الثانوية الضئيلة جداً عند الزوايا 45° و 78° ، فيُعزى ظهورها إلى آثار متبقية لشوائب معدنية خلال مراحل المعالجة الكيميائية. وتتفق هذه النتائج بشكل قطعي مع ما توصل إليه الباحث Deshmukh وزملاؤه [11]، الذين أكدوا أن السيليكا المستخلصة حرارياً تظهر هذا السنام العريض عند الزاوية 22.6° كدليل على طورها غير المتبلور، معتبرين ظهور أي انعكاسات ثانوية ضئيلة جزءاً طبيعياً من سلوك السيليكا المستخلصة من المصادر الحيوية.



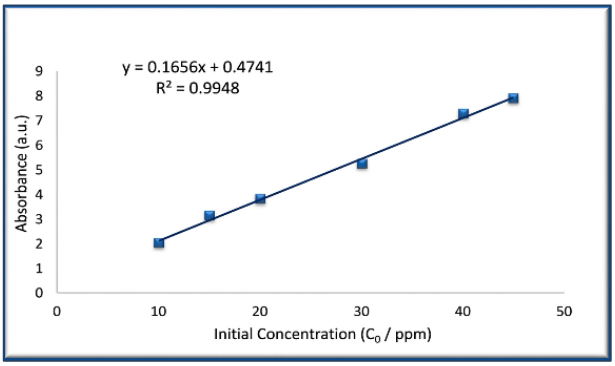

**الشكل(IV-3)**: اطياف XRD لكل من السيليكا التجارية(a) ، السيليكا المحضرة($SiO_2$) (b) ، والمركب الهجين ($CTS\text{-}CT/\ SiO_2$)

## IV–4. تحديد الطول الموجي الأعظم لصبغة CV :

عند تحديد امتصاص CV بدلالة طول الموجة، تم ملاحظة ذروة في حدود 590 nm كما في الشكل التالي، لذا تم تحديد الطول الموجي الأعظمي $\lambda_{max}$ لصبغة CV 590 nm .




الشكل( IV- 4 ):الطول الموجي الأعظمي $\lambda_{max}$ لصبغة CV




الشكل( IV- 5 ):المنحنى الشاهد لصبغة CV

## IV–5. النمذجة باستعمال منهجية استجابة السطح(RSM) :

يُبين الجدول (IV – 1) أن تصميم بوكس–بينكن (BBD) شمل 29 تجربة، وقد اعتُمد هذا التصميم لدراسة التأثيرات الفردية والتفاعلية لعوامل مختلفة على كفاءة إزالة صبغة CV على سطح ، باعتبارها متغيرات استجابة. أما العوامل المستقلة التي أُخذت في الاعتبار فهي: جرعة المادة الماصة (A)، وزمن التلامس (B)، ودرجة الحرارة (C)، ودرجة حموضة المحلول (D). وأشارت النتائج إلى أن أعلى كفاءة إزالة لصبغة CV بلغت 96.12%، وقد تحققت في التجربة رقم 3الجدول (IV – 1).

**الجدول (IV –1)**: مصفوفة تصميم BBD ذات العوامل الاربع والنتائج التجريبية لإزالة صبغة CV على سطح CTS-CT/ $SiO_2$

| Run | A: Adsorbent Dose (g) | B:pH | C:Tmie (min) | D:Temp (°C) | CV removal (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,08 | 4 | 35 | 60 | 86,66 |
| 2 | 0,08 | 10 | 60 | 45 | 30,18 |
| 3 | 0,08 | 4 | 60 | 45 | 96,12 |
| 4 | 0,06 | 10 | 35 | 45 | 23,95 |
| 5 | 0,1 | 7 | 10 | 45 | 53,07 |
| 6 | 0,06 | 7 | 10 | 45 | 57,12 |
| 7 | 0,08 | 7 | 10 | 60 | 53,94 |
| 8 | 0,1 | 7 | 35 | 60 | 51,09 |
| 9 | 0,08 | 7 | 35 | 45 | 44,93 |
| 10 | 0,06 | 7 | 60 | 45 | 42,66 |
| 11 | 0,08 | 7 | 35 | 45 | 53,53 |
| 12 | 0,08 | 10 | 35 | 60 | 31,05 |
| 13 | 0,06 | 4 | 35 | 45 | 87,38 |
| 14 | 0,08 | 7 | 35 | 45 | 53,53 |
| 15 | 0,1 | 7 | 60 | 45 | 75,81 |
| 16 | 0,08 | 4 | 10 | 45 | 86,83 |
| 17 | 0,08 | 7 | 35 | 45 | 43,53 |
| 18 | 0,06 | 7 | 35 | 30 | 24,78 |
| 19 | 0,08 | 7 | 10 | 30 | 25,41 |
| 20 | 0,08 | 7 | 35 | 45 | 34,93 |
| 21 | 0,08 | 10 | 10 | 45 | 45,06 |
| 22 | 0,1 | 7 | 35 | 30 | 63,48 |
| 23 | 0,06 | 7 | 35 | 60 | 55,74 |
| 24 | 0,08 | 7 | 60 | 60 | 63,27 |
| 25 | 0,1 | 4 | 35 | 45 | 92,4 |
| 26 | 0,08 | 4 | 35 | 30 | 83,52 |
| 27 | 0,1 | 10 | 35 | 45 | 54,81 |
| 28 | 0,08 | 7 | 60 | 30 | 69,58 |
| 29 | 0,08 | 10 | 35 | 30 | 31,56 |

### IV-5-1. ملائمة النموذج والتحليل الإحصائي (Model fitting and statistical analysis)

تم تقييم التأثيرات الفردية والتفاعلية للعوامل المدروسة، والمتمثلة في الجرعة (A) ودرجة الحموضة (B) والزمن (C) ودرجة الحرارة(D) ، على كفاءة إزالة صبغة (CV)باستخدام منهجية سطح الاستجابة (BBD-RSM) وتحليل التباين (ANOVA) . أظهرت النتائج أن النموذج الإحصائي معنوي بدرجة عالية، حيث بلغت قيمة F = 15.28 مع0.0001 > p ، مما يؤكد ملاءمة النموذج وقدرته على تفسير التغيرات في كفاءة الإزالة [12] .

أشارت النتائج إلى أن العاملين A و B لهما تأثير معنوي، حيث يسهم ارتفاع الجرعة في زيادة نسبة الإزالة، بينما يؤدي ارتفاع قيمة pH إلى انخفاضها بشكل واضح، مما يبرز حساسية العملية لهذا العامل. في المقابل، لم يظهر كل من الزمن (C) ودرجة الحرارة (D) تأثيرًا معنويًا ضمن المجال المدروس. كما بينت التفاعلات الثنائية أن AC و AD و CDذات دلالة إحصائية، مما يعكس وجود تأثيرات مشتركة بين العوامل، في حين لم تكن باقي التفاعلات معنوية.

من جهة أخرى، أظهرت الحدود التربيعية لبعض العوامل، خاصة $B^2$ و$C^2$، دلالة إحصائية، مما يدل على وجود سلوك غير خطي ووجود نقطة مثلى لعملية الإزالة. كما أن اختبار عدم الملاءمة (Lack of Fit) كان غير معنوي(F = 0.93 ، p = 0.5823)، وهو ما يدل على توافق النموذج مع البيانات التجريبية.

وبناءً على ذلك، تم تمثيل العلاقة بين العوامل المدروسة وكفاءة إزالة صبغة CV من خلال نموذج رياضي من الدرجة الثانية كما يلي:

$$\textbf{CV removal (\%)} = +46.09 + 8.25A - 26.35B + 9.3AC - 10.83AD - 8.71CD + 12.91B^2 + 6.60D^2$$

**الجدول(IV- 2)** : تحليل التباين ( ANOVA) إزالة صبغة CV على سطح $CTS\text{-}CT/SiO_2$

| المصدر | مجموع المربعات | df | مربع | F-قيمة | P-قيمة | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Model** | 12338,83 | 14 | 881,35 | 15,28 | < 0.0001 | Significant |
| **A-Dose** | 817,25 | 1 | 817,25 | 14,17 | 0,0021 | Significant |
| **B-pH** | 8337,14 | 1 | 8337,14 | 144,57 | < 0.0001 | Significant |
| **C-Tmie** | 263,11 | 1 | 263,11 | 4,56 | 0,0508 | not significant |
| **D-Temp** | 157,11 | 1 | 157,11 | 2,72 | 0,1211 | not significant |
| **AB** | 166,93 | 1 | 166,93 | 2,89 | 0,1110 | not significant |
| **AC** | 345,96 | 1 | 345,96 | 6,00 | 0,0281 | Significant |
| **AD** | 469,81 | 1 | 469,81 | 8,15 | 0,0127 | Significant |
| **BC** | 146,05 | 1 | 146,05 | 2,53 | 0,1338 | not significant |
| **BD** | 3,33 | 1 | 3,33 | 0,0578 | 0,8136 | not significant |
| **CD** | 303,46 | 1 | 303,46 | 5,26 | 0,0378 | Significant |
| **$A^2$** | 132,13 | 1 | 132,13 | 2,29 | 0,1524 | not significant |
| **$B^2$** | 1082,28 | 1 | 1082,28 | 18,77 | 0,0007 | not significant |
| **$C^2$** | 283,27 | 1 | 283,27 | 4,91 | 0,0437 | not significant |
| **$D^2$** | 3,78 | 1 | 3,78 | 0,0655 | 0,8018 | not significant |
| **Residual** | 807,36 | 14 | 57,67 | | | |
| **Lack of Fit** | 564,21 | 10 | 56,42 | 0,9282 | 0,5823 | |
| **Pure Error** | 243,15 | 4 | 60,79 | | | |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Cor Total** | 13146,19 | 28 | | | | |

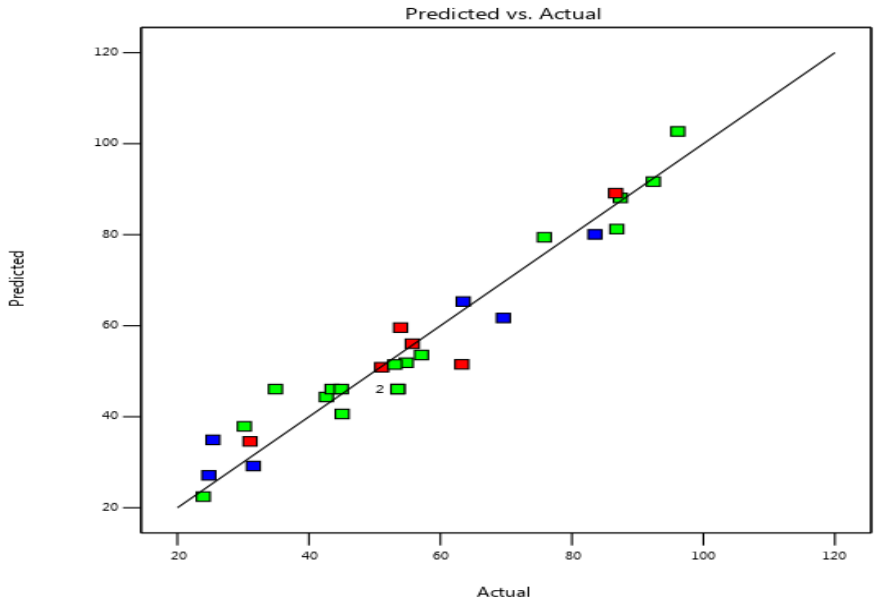
كما أن معامل الارتباط (correlation coefficient) ($R^2$= 0.938) وهو قريب من 1، كما هو موضح في الجدول (IV-3)، مما يشير إلى الارتباط العالي بين الكميات التجريبية والمتوقعة من صبغة CV التي تمت إزالتها. من جهة أخرى، تتوافق قيمة $R^2$ لنتائج المعدلة ($R^2$=0.877) مع قيمة $R^2$ المتنبا بها ($R^2$=0.723) ، حيث أن الفرق بينهما أقل من 0,2وهذا يشير إلى قوة النموذج الرياضي في تنبؤه بالنتائج. كما تم قياس الدقة المناسبة (14.69) وهي تمثل قيمة مقبولة كونها أكبر من 4، وهذا يدل على أنها إشارة جيدة للتصميم (النموذج) [13]

**الجدول(IV- 3)**: التناسب الإحصائي إزالة صبغة CV على سطح CTS-CT/ $SiO_2$

| | | | |
|---|---|---|---|
| **انحراف معياري** | **7.59** | **$R^2$** | **0.9386** |
| **متوسط** | 55.72 | مُعدلة (Adjusted) $R^2$ | 0.8772 |
| | | مُتنبأه (Predicted) $R^2$ | 0.7239 |
| | | الدقة المناسبة | 14.6935 |

## IV-5-2. العلاقة بين القيم التجريبية والمتوقعة لإزالة صبغة (CV)

الاعتماد على التمثيل البياني لمقارنة القيم التجريبية بالقيم المتوقعة الخاصة بنسبة إزالة صبغة CV من اجل تقييم مدى ملاءمة النموذج، يوضح الشكل ( IV- 6) ان النقاط التجريبية تتموضع بالقرب من المستقيم المرجعي وهو ما يعكس درجة عالية من التوافق بين القيم المحسوبة تجريبيا وتلك المتوقعة بواسطة النمودج، يشير هذا التقارب إلى قدرة النموذج على التنبؤ بدقة بسلوك عملية الامتزاز، كما يدل على جودة الضبط الإحصائي للنموذج المستعمل. تتماشى هذه النتيجة مع ما ورد في الأدبيات العلمية، حيث يُعتبر تموضع النقاط حول خط الاستقامة مؤشراً على موثوقية النموذج [14].




**الشكل( IV- 6 )**:العلاقة بين القيم التجريبية والمتوقعة إزالة صبغة CV على سطح CTS-CT/ $SiO_2$

### IV-5-3. تحليل منحنيات التأثيرات الرئيسية ( Main Effects Plots)

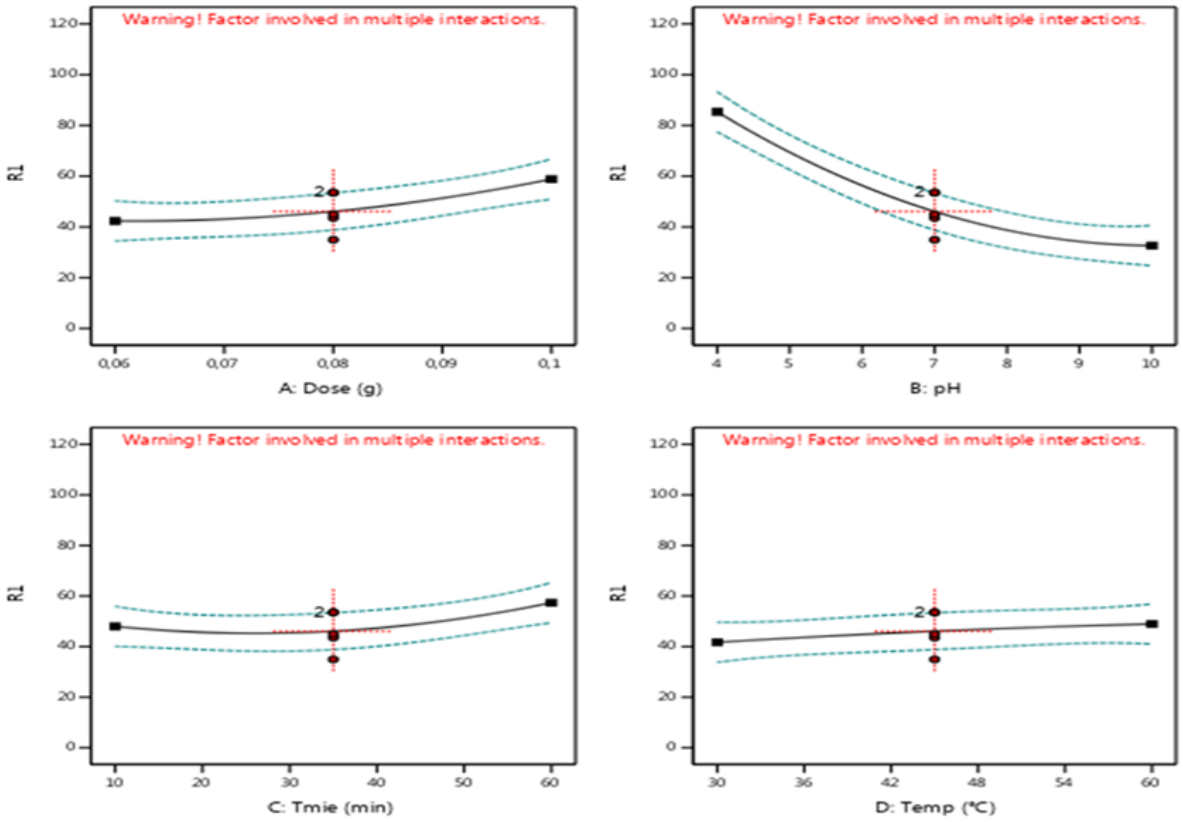
توضح المخططات البيانية المتحصل عليها اتجاه تأثير المتغيرات المستقلة على كفاءة الإزالة (%)

**A-عامل الجرعة (Dose) :** يبين المنحنى وجود علاقة طردية بين كمية المادة وكفاءة الإزالة (%) .حيث يؤدي رفع مقدار الجرعة إلى تحسن ملموس في النتائج؛ ويعود ذلك علمياً إلى أن زيادة كمية المادة توفر مساحة سطحية أكبر وتزيد من عدد المواقع النشطة المتاحة للارتباط بالملوثات [15].

**B-عامل الرقم الهيدروجيني (pH) :** يظهر من خلال ميل المنحنى الحاد أنه العامل الأكثر تأثيراً على العملية. حيث لوحظ أن عامل كفاءة الإزالة (%) تتناقص بشكل كبير عند الانتقال من الوسط الحمضي إلى الوسط القاعدي، مما يشير إلى أن الظروف الحمضية هي الأكثر ملاءمة لتحقيق أعلى النتائج.

**C-عامل الزمن (Time) :**وضح المسار الصعودي للمنحنى أن زيادة مدة التلامس تؤدي إلى تحسن تدريجي في كفاءة الإزالة، حيث تكون مواقع الامتزاز النشطة على سطح المادة متاحة بشكل كبير في المراحل الأولى. يعكس هذا السلوك حاجة النظام إلى حيز زمني كافٍ لضمان التماس الفعال والارتباط المستقر بين المكونات، وهي عملية تستمر تصاعدياً حتى الوصول إلى حالة الثبات أو التوازن التي يتشبع عندها السطح تماما[16].

**D-عامل درجة الحرارة (Temp) :** يظهر المنحنى بشكل شبه مستوٍ (أفقي)، مما يدل على أن درجة الحرارة لها تأثير طفيف جداً أو غير معنوي على كفاءة الإزالة (%) ضمن النطاق المدروس، مما يعكس استقرار العملية تجاه التغيرات الحرارية.



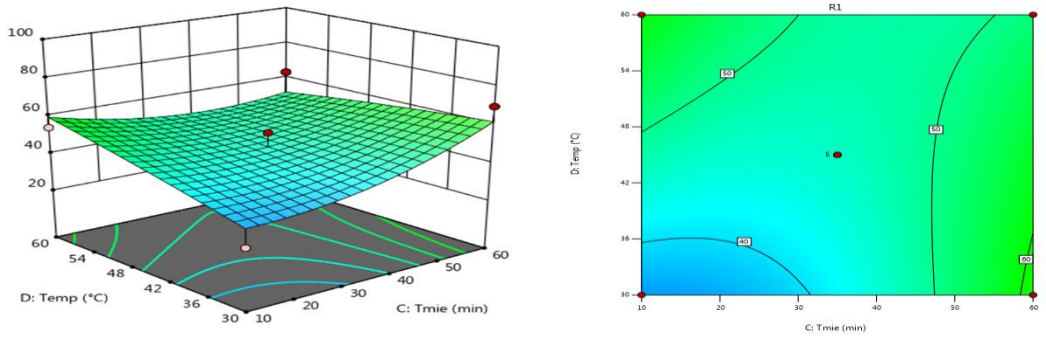

**الشكل( IV- 7 ):** منحنيات الاستجابة لمتغيرات عملية إزالة صبغة (CV) على سطح $CTS\text{-}CT/\ SiO_2$

### IV-5-4. دراسة التأثيرات المتبادلة لإزالة صبغة CV :

#### أ. دراسة تأثير درجة الحرارة وزمن الإتصال :

تمت دراسة التأثير بين المتغيرين C و D ( زمن الإتصال و درجة الحرارة على الترتيب) على إزالة صبغة CV .كان التأثير بين درجة الحرارة (D) وزمن الإتصال (E) بثبات باقي المعاملات ( جرعة الممتزات 0.08 g ودرجة الحموضة 4 ) ذات دلالة إحصائية (p=0,0378)، والشكل (8-VI) على التوالي (a) و (b) يبين مخططات سطح الإستجابة ثلاثية الأبعاد وثنائي الأبعاد لتأثير درجة الحرارة وزمن الإتصال على إزالة صبغة CV على سطح على سطح CTS-CT/ $SiO_2$.

نلاحظ أن للمتغيرين تأثير مباشر على نسبة الإزالة، حيث الزيادة في كل متغير تؤدي إلى تحسين نسبة الإزالة، تتغير نسبة الإزالة بين 23,95 و96,12% . يُعزى الارتفاع في كفاءة الإزالة إلى دور الحرارة في تنشيط حركة جزيئات الصبغة واكتسابها طاقة حركية كافية، مما يقلل من مقاومة الوسط ويزيد من معدل تصادم الجزيئات مع المواقع النشطة للمركب. حيث توفر الطاقة الحرارية الدفع اللازم للجزيئات للتغلب على حواجز الانتشار والنفاذ بعمق داخل المسام، بينما يضمن عامل الزمن (C) إتمام مراحل الارتباط الفيزيائي والكيميائي والوصول إلى حالة الاتزان، مما يرفع من المردود الإجمالي لعملية الإزالة[17] .

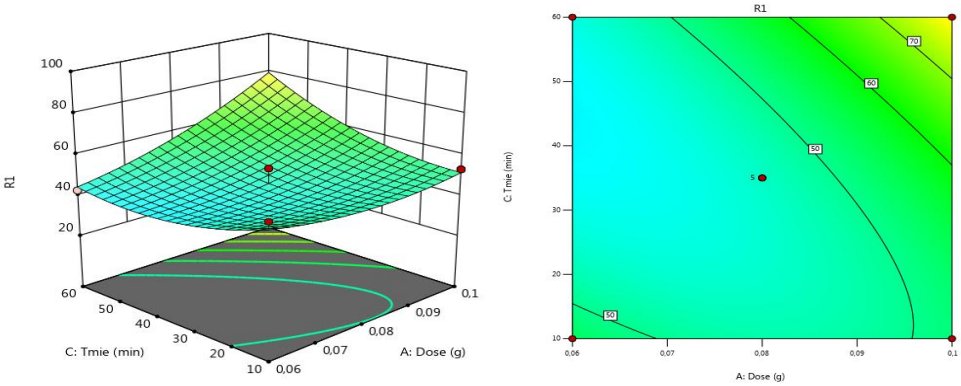



**الشكل**( IV- 8 ):التأثير المتبادل بين زمن الإتصال درجة الحرارة على نسبة إزالة صبغة (CV) على سطح CTS-CT/ $SiO_2$

#### ب. دراسة تأثير جرعة الممتزات وزمن الإتصال :

كان تأثر كل من جرعة الممتزات (A) وزمن الإتصال (C) على إزالة صبغة CV بثبات باقي المعاملات ( درجة الحرارة 45 °C ودرجة الحموضة 4 ) ذات دلالة إحصائية (p=0,0281)، والشكل (9-VI) على التوالي (a) و (b) يبين مخططات سطح الإستجابة ثلاثية الأبعاد وثنائي الأبعاد لتأثير جرعة الممتزات وزمن الإتصال على إزالة صبغة CV على سطح CTS-CT/ $SiO_2$

نلاحظ أن المعاملين يؤثران على نسبة الإزالة بحيث تزداد هذه الأخيرة بزيادة كل من جرعة الممتزات وزمن الإتصال. تُعزى هذه النتائج إلى أن زيادة الجرعة (A) ترفع من عدد المواقع النشطة والمساحة السطحية المتاحة للارتباط، بينما يضمن تمديد الزمن (C)تجاوز عوائق الانتقال الكتلي وصولاً إلى حالة التوازن. هذا التكامل يوفر فرصة أكبر لجزيئات الصبغةCV للتغلغل داخل البنية المسامية للمركب والارتباط بمجموعاته الوظيفية، مما يؤدي إلى استغلال أمثل للقدرة الامتزازية وتحقيق أقصى مردود للعملية [18].

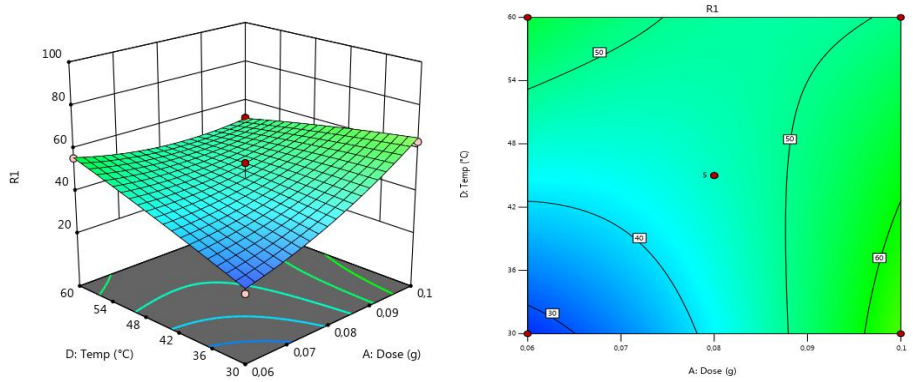



**الشكل**( IV- 9 ):التأثير المتبادل بين الجرعة و زمن الإتصال على نسبة إزالة صبغة CV على سطح $CTS\text{-}CT/\ SiO_2$

**ج. دراسة تأثير جرعة الممتزات و درجة الحرارة:**

كما كان تأثر كل من جرعة الممتزات (A) و درجة الحرارة (D) على إزالة صبغة CV بثبات باقي المعاملات ( زمن التلامس 60 min ودرجة الحموضة 4 ) ذات دلالة إحصائية (p=0,0127) , والشكل (9-VI) على التوالي (a) و (b) يبين مخططات سطح الإستجابة ثلاثية الأبعاد وثنائي الأبعاد لتأثير جرعة الممتزات و درجة الحرارة على إزالة صبغة CV على سطح $CTS\text{-}CT/\ SiO_2$ .

نلاحظ أن للمتغيرين تأثير مباشر على نسبة الإزالة، حيث الزيادة في كل متغير تؤدي إلى تحسين نسبة الإزالة، تتغير نسبة الإزالة بين23,95 و96,12% . يُعزى التحسن الملحوظ في كفاءة الإزالة مع زيادة الجرعة إلى توفر وفرة من المواقع النشطة (Active Sites)والمجموعات الوظيفية على سطح $CTS\text{-}CT/\ SiO_2$، مما يرفع من احتمالية تصادم واحتجاز جزيئات صبغة CV. ومن جهة أخرى، يعمل رفع درجة الحرارة كعامل محفز يزيد من الطاقة الحركية (Kinetic Energy) للجزيئات، مما يعزز معدل انتشارها داخل القنوات المسامية الدقيقة لمركب. هذا التآزر الحراري–الحركي يؤدي إلى خفض لزوجة الوسط وتسهيل نفاذ الجزيئات نحو المواقع النشطة ، وهو ما يؤكد الطبيعة الماصة للحرارة (Endothermic) لعملية الامتزاز، وهذا ما سيتم مناقشته بالتفصيل في قسم (**حساب الدوال الترموديناميكية للامتزاز**).

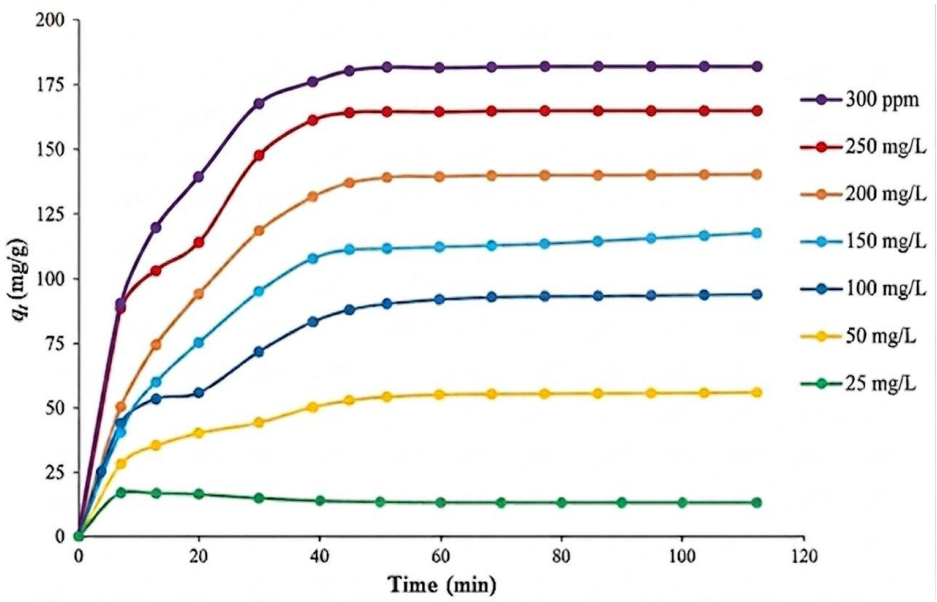



**الشكل**( IV- 10 ):التأثير المتبادل بين الجرعة و درجة الحرارة على نسبة إزالة صبغة CV على سطح $CTS\text{-}CT/\ SiO_2$

## IV–6 دراسة تأثير تركيز الصبغة وزمن الاتصال:

تم دراسة تأثير تركيز الصبغة (CV ) الابتدائي وزمن الاتصال على عملية الامتزاز، من خلال فحص قدرة الامتزاز بمرور الزمن وذلك عند تراكيز أولية للصبغة (25-300 mg/l) لمدة زمنية من (5-120 min) مع ثبات كل من الجرعة 0.08mg ، درجة حرارة (45°C) وفي (pH = 4)

تظهر نتائج الشكل( **IV– 10** ) أن كمية المادة الممتزة في تزايد خلال 20 min الأولى، ولوحظ أن كمية جزيئات صبغة CV الممتصة على سطح $CTS\text{-}ECH/TiO_2$ زادت من 14,45 إلى 169,87 mg/g مع زيادة تركيزات صبغة CV الأولية من 25-300 mg/l . بشكل عام، يحتوي $CTS\text{-}CT/SiO_2$ على نسبة عالية من المجموعات الوظيفية النشطة ($NH_2$– ) و (– OH ) من ($SiO_2$)التي تفسر الامتزاز السريع والفعال لجزيئات الصبغة. يمكن أن يعزى ذلك إلى التدرج العالي التركيز الذي يوفر قوة دافعة لتحريك جزيئات صبغة CV نحو مواقع الامتزاز النشطة [19].




**الشكل( IV- 11)**: تأثير التركيزات الأولية لصبغة CV مقابل زمن الإتصال على سعة الامتزاز لـ $CTS\text{-}CT/SiO_2$. (الظروف التجريبية (الجرعة = 0.08 g، pH = 4، درجة الحرارة = 45°C، سرعة التحريك =100rpm، والحجم = 100ml).

### IV–6–1 نمذجة نتائج امتزاز لصبغة CV بواسطة CTS-CT/SiO2

❖ **دراسة ايزوتارم الامتزاز:**

ايزوتارم الامتزاز عامل مهم يستخدم لوصف توزيع الجزيئات الممتزة بين الطورين السائل والصلب عند حالة التوازن إذ يعبر عن النماذج المختلفة لايزوتارم الامتزاز بمعادلات رياضية تحتوي على متغيرات تعطينا إمكانية تحديد خصائص السطح وحساب السعة القصوى للامتزاز.

وفقًا للجدول (IV-4)، يمكن ملاحظ أن أعلى قيمة لمعامل الارتباط $R^2$ سُجلت لنموذج Freundlich حيث بلغت (0,995)، مقارنة بنموذج Temkin (0,987) ونموذج Langmuir (0,978). وهذا يشير الى أن نموذج

Freundlich هو الأنسب لوصف ايزوتارم صبغة CV على سطح CTS-CT/$SiO_2$. وتؤكد هذه النتيجة أن الامتزاز حدث على أسطح غير متجانسة من خلال تغطية متعددة الطبقات (Multilayer coverage) [20]

من جهة أخرى وفقًا لدراسة سنة 2018 [21] ، يمكن التعبير عن نوع الامتزاز من خلال حساب ثوابت ايزوتارم Freundlich ، حيث قيمة n (Coefficient adsorption) n=6,84 (n < 1) القيمة المرتفعة لثابت تعكس قدرة امتزاز عالية للمادة المدروسة تجاه الصبغة ، مما يدل على أن الامتزاز ملائم (favorable) ويتم بسهولة[22]. و مما يؤكد أن آلية الامتزاز هو الامتزاز كيميائي[23].

بالنسبة لنموذج Langmuir، ورغم أن قيمة $R^2$= 0,978 تشير إلى توافق مقبول، إلا أنه أقل من نموذج Freundlich، مما يدل على أن فرضية الامتزاز في طبقة أحادية وعلى سطح متجانس غير محققة بشكل كامل والنموذج لا يصف النظام بدقة كافية مقارنة ب Freundlich. ومع ذلك، فإن قيمة السعة القصوى $q_{max}$=322.58 mg/g تؤكد أن المادة CTS-CT/$SiO_2$ تمتلك قدرة امتزاز كبيرة. في المقابل، فإن القيمة المنخفضة لثابت $K_L$ =0.005788 تشير إلى ضعف نسبي في الفة الارتباط بين صبغة CV وسطح المادة المازة [24].

أما نموذج Temkin، فقد أعطى معامل ارتباط جيد $R^2$= 0,987، مما يدل على أن النموذج يمكن أن يفسر جزئيًا سلوك الامتزاز. وتشير قيمة $K_T$=0.0183 إلى وجود تفاعل متوسط بين الصبغة وسطح المادة، بينما تدل القيمة المنخفضة لـ $b_T$=0.021 على أن حرارة الامتزاز ضعيفة [25].

**الجدول (IV–4)**: ايزوتارم امتزاز صبغة CV على سطح CTS-CT/$SiO_2$

| Adsorption isotherm | Parameter | Value |
|---|---|---|
| **Langmuir** | $q_{max}$ (mg/g) | 322,58 |
| | $K_L$ (L/mg) | 0,005788 |
| | $R^2$ | 0,978 |
| **Freundlich** | $K_f$ (mg/g) $(L/mg)^{1/n}$ | 71,41 |
| | N | 6,84 |
| | $R^2$ | 0,995 |
| **Temkin** | $K_T$(L/mg) | 0,0183185 |
| | $b_T$ (JHZ[J/mol) | 0,02100109 |
| | $R^2$ | 0,987 |

علاوة على ذلك، تمت مقارنة ($q_{max}$) لصبغة CV على CTS-CT/$SiO_2$ مع مواد ماصة أخرى تم الإبلاغ عنها في بعض المراجع لإزالة CV كما هو موضح في الجدول (IV–5). يوضح الجدول أن CTS-CT/$SiO_2$ هو مادة ممتزة واعدة لإزالة صبغة أنيونية (CV) من المحاليل المائية مع قدرة امتزاز عالية نسبيا بين عدة ممتزات.

**الجدول(IV–5)**: مقارنة $q_{max}$ لصبغة CV بواسطة الممتزات المختلفة:

| العينة (المادة المازة) | qmax (mg /g) | المرجع |
|---|---|---|
| البينتونيت المغطة بالشيتوزان المتشابك | 169.49 | **[26]** |
| مسحوق طبيعي محضر من أغلفة أوراق النخيل | 454.5455 | **[27]** |
| الكربون المنشط من سعف النخيل | 188.4 | **[28]** |
| الشيتوزان المعدل بالطين | 37.03 | **[29]** |
| قشور الأرز المعدلة | 90.02 | **[30]** |
| السيليلوز الورقي | 239 | **[31]** |
| سيليكا | 169 | **[32]** |
| السيليلوز المستخرج من تفل السكر | 107.5 | **[33]** |
| CTS-CT /$SiO_2$ | 322,58 | **الدراسة الحالية** |

❖ **دراسة حركية الامتزاز:**

لغرض فهم ديناميكية الارتباط بين الصبغة والمادة الممتزة، أُجريت دراسة زمنية للنتائج التجريبية ومعالجتها بواسطة النماذج الحركية المعروفة. يوضح الجدول في الجدول (IV–6) المعطيات الديناميكية التي تصف سلوك الامتزاز.

تم حساب ثوابت نماذج الحركية من الدرجة الأولى والثانية لامتزاز صبغة CV على المادة المازة CTS-CT/$SiO_2$ أظهرت النتائج أن نموذج الرتبة الثانية (PSO) يتميز بقيمة معامل ارتباط مرتفعة جدًا حيث كانت $R^2 = 0.999$ مقارنة بنموذج الرتبة الأولى (PFO) الذي سجل قيمًا أقل نسبيًا .بالإضافة إلى ذلك، لوحظ وجود تقارب كبير بين القيم التجريبية لكمية الامتزاز ($q_{exp}$) والقيم النظرية المحسوبة($q_{cal}$) في نموذج الرتبة الثانية، في حين أظهر نموذج الرتبة الأولى فروقًا واضحة بين القيم التجريبية والمحسوبة، مما يدل على ضعف ملاءمته لوصف سلوك الامتزاز.تشير هذه النتائج بوضوح إلى أن عملية امتزاز صبغة CV على السطح CTS-CT/$SiO_2$ يمكن وصفها بشكل أفضل بواسطة نموذج حركي من الدرجة الثانية، مما يدل على أن عملية الامتزاز تعتمد أساسًا على آلية كيميائية (chemisorption) تتضمن تفاعلات بين الصبغة والمواقع الفعالة على سطح المادة المازّة [34].

**الجدول (IV–6)**: المعاملات الحركية لامتزاز CV بواسطةCTS-CT /$SiO_2$

| Con. (mg/L) | $q_{e\,exp.}$ (mg/g) | Pseudo-first-order | | | Pseudo-second-order | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $q_{ecal}$ (mg/g) | $k_1$ (1/min) | $R^2$ | $q_{ecal}$ (mg/g) | $k_2$ *10$^{-2}$ (g/mg. min) | $R^2$ |
| 25 | 14,45 | 0,42 | 0,039 | 0,978 | 14,22 | 0,03758 | **0,996** |
| 50 | 60,31 | 48,05 | 0,182 | 0,842 | 60,61 | 0,00566 | **0,998** |
| 100 | 103,89 | 72,45 | 0,258 | 0,81 | 103,09 | 0,00702 | **0,999** |
| 150 | 108,88 | 103,54 | 0,0997 | 0,979 | 107,53 | 0,00460 | **0,999** |
| 200 | 129,48 | 125,71 | 0,0652 | 0,977 | 126,58 | 0,00039 | **0,995** |
| 250 | 140,33 | 138,13 | 0,031 | 0,856 | 138,89 | 0,00022 | **0,950** |
| 300 | 169,87 | 158,97 | 0,0252 | 0,8857 | 169,49 | 0,00027 | **0,986** |

❖ **حساب الدوال الترموديناميكية للامتزاز:**

تحديد المعاملات الترموديناميكية مهم جدا إذ يعطينا معلومات تخص تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز، فالامتزاز يمكن أن يكون ماصاً، ناشراً للحرارة أو لا حرارياً وهذا حسب طبيعة المادة المازة والممتزة.

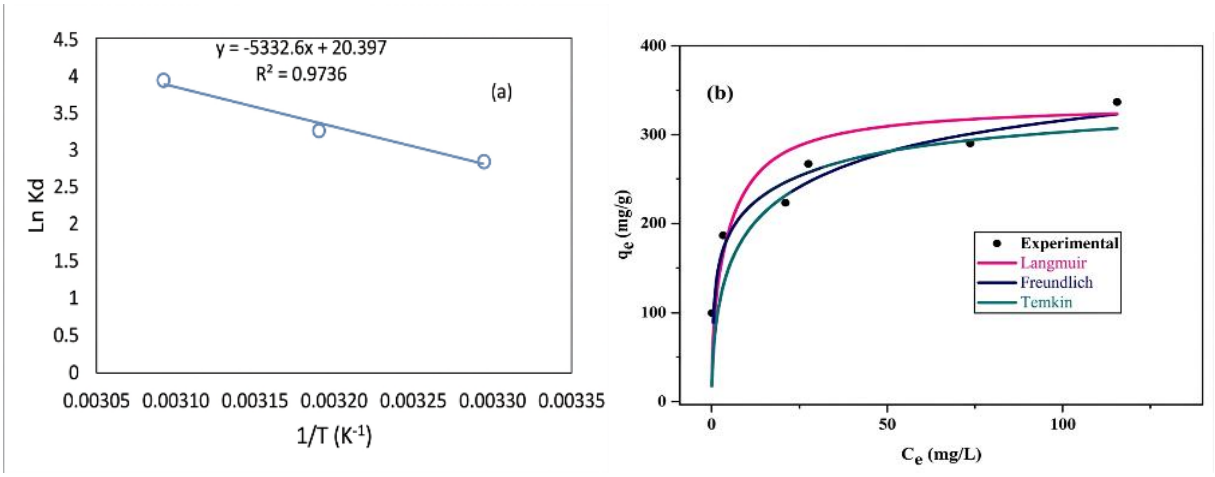
**الجدول(IV–7)**: العوامل الترموديناميكية لامتزاز صبغة CV عند درجات حرارة مختلفة

| T (K) | Ln $k_d$ | $\Delta G^o$ (kJ/mol) | $\Delta H^o$ (kJ/mol) | $\Delta S^o$ (kJ/mol K) |
|---|---|---|---|---|
| 303,15 | 2,857 | -7,20 | 44,31 | **0,168** |
| 313,15 | 3,265 | -8,50 | | |
| 323,15 | 3,949 | -10,61 | | |

تشير النتائج (الجدولIV- 7) إلى أنه مع زيادة درجة حرارة تزيد قيم $k_d$ وبالتالي زيادة في سعة الامتزاز أي أن عملية الإمتزاز ماصة للحرارة، وهذا ما تؤكده القيمة الموجبة ل $\Delta H^o$ أي أن عملية أمتزاز CV على سطح عملية ماصة للحرارة (process Endothermic) [35]، تتوافق هذه الملاحظة مع نتائج تحسين معلمات BBD الموضحة في الشكل( IV- 9 ).

علاوة على ذلك، قد تتأثر البنية الداخلية لـ $CTS\text{-}CT/SiO_2$ بارتفاع درجة الحرارة، مما يُسهّل توزيع جزيئات صبغة CV في الفراغات البينية لبنية $CTS\text{-}CT/SiO_2$ ، إلى جانب ذلك، تتعزز عملية بروتنة (protonation process) مجموعات الأمين (-NH2)والهيدروكسيل (-OH) عند درجات الحرارة العالية، مما يُتيح المزيد من المواقع الكاتيونية على سطح $CTS\text{-}CT/SiO_2$ لامتزاز الأنواع الأنيونية من صبغة CV.

زيادة لذلك، تشير القيمة الموجبة لـ $\Delta S^\circ$ إلى زيادة العشوائية عند السطح البيني بين المادة الصلبة والسائلة، أي أن الجزيئات الممتزة لا تصبح أكثر ترتيبًا؛ نتيجة زيادة محتملة في درجة حرية الأنواع الممتزة بسبب اضطراب CV و/أو فقدان جزيئات الماء عند ارتباط صبغة CV على $CTS\text{-}CT/SiO_2$ [35]. من جهة أخرى، أما القيم السالبة لـ $\Delta G^\circ$ تشير الى وأظهر امتزاز صبغة CV على $CTS\text{-}CT/SiO_2$ قيمًا سالبة لـ ، مما يشير إلى أنها عملية تلقائية (Spontaneous) ، حيث أن المادة تتمتع بقدرة امتزاز عالية[36].

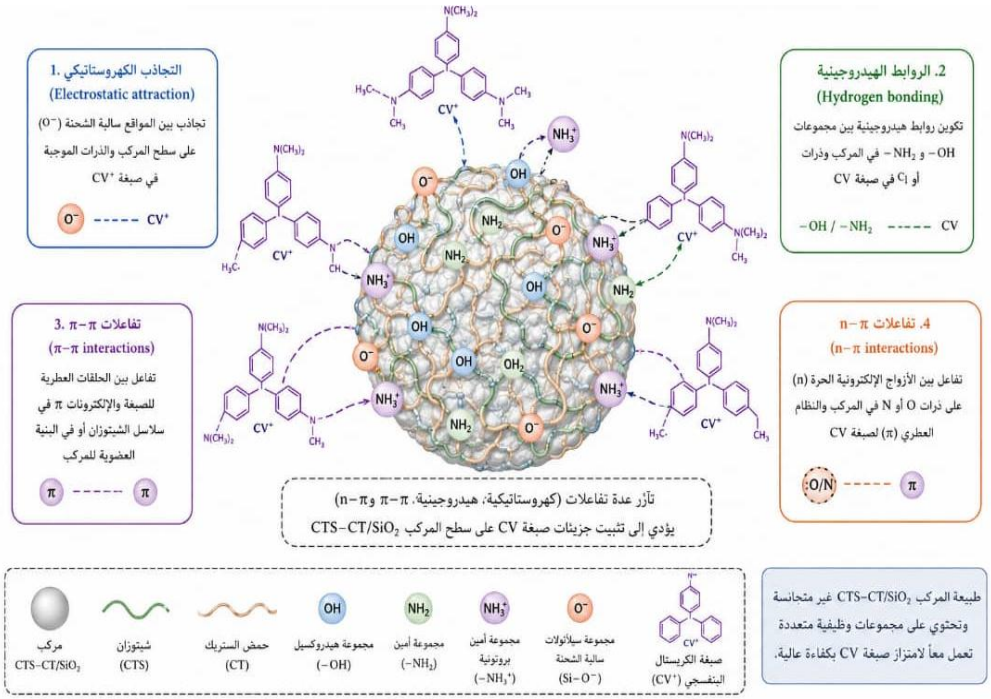



**الشكل( IV -12)**: مخطط Van't Hoff (a) و نموذج التساوي الحراري لبيانات تجريبية (b) لامتزاز لصبغة CV على-CTS $CT/SiO_2$ (الجرعة = 0.08 g، pH = 4، درجة الحرارة = 45°C، سرعة التحريك =100rpm، والحجم = 100ml).

❖ **ألية الامتزاز:**

يمكن أن تُعزى آلية امتزاز صبغة البنفسجي البلوري (CV) على سطح المركب $CTS\text{-}CT/SiO_2$ إلى عدة أنواع من التفاعلات كما هو موضح في الشكل( **13-IV**). يحتوي المركب $CTS\text{-}CT/SiO_2$ على العديد من المجموعات الوظيفية النشطة، أهمها مجموعات الأمين ($-NH_2$)، والهيدروكسيل ($-OH$)، إضافة إلى مجموعات السيلانول ($Si-OH$) ، والتي تلعب دورًا أساسيًا في تثبيت جزيئات الصبغة على سطح المادة المازة.

يمكن اعتبار التجاذب الكهروستاتيكي (Electrostatic attractions) أحد أهم التفاعلات المسؤولة عن الامتزاز، حيث يحدث بين المواقع السالبة الموجودة على سطح السيليكا والمراكز الموجبة في جزيئات صبغة CV، مما يؤدي إلى تثبيت الصبغة على سطح المركب [37].كما يحدث تفاعل الروابط الهيدروجينية (Hydrogen bonding) بين ذرات الأكسجين أو النيتروجين الموجودة في صبغة CV والمجموعات الوظيفية ($-OH$)و و($-NH_2$) الموجودة على سطح $CTS\text{-}CT/SiO_2$، وهو ما يساهم في تعزيز استقرار الجزيئات الممتزة على السطح [38]. إضافةً إلى ذلك، قد تتضمن آلية الامتزاز تفاعلات $\pi-\pi$ interactions الناتجة عن التفاعل بين الحلقات العطرية الموجودة في صبغة CV والبنية العضوية للمركب، مما يزيد من قوة ارتباط الصبغة بسطح المادة المازة [39]. أخيرًا، يمكن أن تحدث تفاعلات $n-\pi$ interactions من خلال تفاعل الأزواج الإلكترونية الحرة الموجودة على ذرات الأكسجين والنيتروجين في المركب $CTS\text{-}CT/SiO_2$ مع النظام الإلكتروني $\pi$ للحلقات العطرية في صبغة CV، مما يدعم عملية الامتزاز ويزيد من كفاءتها [40]. وتؤكد نتائج FTIR بعد الامتزاز، إضافة إلى توافق نموذج Freundlich والحركية من الرتبة الثانية (PSO)، أن امتزاز صبغة CV على سطح $CTS\text{-}CT/SiO_2$ يتم عبر آلية امتزاز كيميائي مع مساهمة بعض التفاعلات الفيزيائية [41]. هذه الأنواع المختلفة من التفاعلات المحتملة تؤدي إلى تحسن ملحوظ جدًا في سعة الامتزاز لـ $CTS\text{-}CT/SiO_2$ تجاه صبغة CV، مع سعة إمتزاز مثالية تبلغ 322.58mg/g.




**الشكل( 13-IV)**:الية امتزاز صبغة (CV) على سطح المركب $CTS\text{-}CT/SiO_2$

## المراجع

[1] Sivakumar, S., Ravisankar, R., Raghu, Y., Chandrasekaran, A., and Chandramohan, J.: 'FTIR spectroscopic studies on coastal sediment samples from Cuddalore District, Tamilnadu, India', Indian Journal of Advances in Chemical Science, 2012, 1, pp. 40-46

[2] Gnanasaravanan, S., and Rajkumar, P.: 'Characterization of minerals in natural and manufactured sand in Cauvery River belt, Tamilnadu, India', Infrared Physics & Technology, 2013, 58, pp. 21-31

[3] Kaewprachu, P., and Jaisan, C.: 'Physicochemical properties of chitosan from green mussel shells (Perna viridis): a comparative study', Polymers, 2023, 15, (13), pp. 2816

[4] Kuraoka, K., and Yamamoto, R.: 'Preparation and gas barrier properties of chitosan/silica organic–inorganic hybrid gas barrier membranes with cross-linked structure', Journal of the Ceramic Society of Japan, 2025, 133, (7), pp. 400-405

[5] Balkis, B.G., Aksu, A., Korkmaz, N.E., Taskin, O., Celen, C., and Balkis, N.C.: 'Correction: Synthesis of silica-chitosan nanocomposite for the removal of pharmaceuticals from the aqueous solution', International Journal of Environmental Science and Technology, 2025, 22, (1), pp. 169-169

[6] Hamidi, A., Atia, D., Rebiai, A., Reghioua, A., Zobeidi, A., Messaoudi, M., Seghir, B.B., Pohl, P., and Simal-Gandara, J.: 'Investigation of adsorption kinetics and isothermal thermodynamics for optimizing methylene blue adsorption onto a modified clay with cellulose using the response surface approach', Biomass Conversion and Biorefinery, 2024, 14, (18), pp. 22573-22587

[7] Hani, A., Meftah, N., Zeghoud, L., Sdiri, A., and Jawad, A.H.: 'Statistical optimization and desirability function for producing nano silica from dune sand by sol–gel method towards methylene blue dye removal', Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2023, 33, (7), pp. 1882-1897

[8] Benchikhi, M., Hattaf, R., and El Ouatib, R.: 'Sol-gel-assisted molten-salt synthesis of Co2SiO4 pigments for ceramic tiles application', Silicon, 2023, 15, (4), pp. 2003-2010

[9] Kannan, G., and Sujatha, E.: 'A review on the choice of nano-silica as soil stabilizer', Silicon, 2022, 14, (12), pp. 6477-6492

[10] Arunmetha, S., Karthik, A., Srither, S.R., Vinoth, M., Suriyaprabha, R., Manivasakan, P., and Rajendran, V.: 'Size-dependent physicochemical properties of mesoporous nanosilica produced from natural quartz sand using three different methods', RSC advances, 2015, 5, (59), pp. 47390-47397

[11] Deshmukh, P., Bhatt, J., Peshwe, D., and Pathak, S.: 'Determination of silica activity index and XRD, SEM and EDS studies of amorphous SiO2 extracted from rice husk ash', Transactions of the Indian Institute of Metals, 2012, 65, (1), pp. 63-70

[12] Ghaffari, S.-B., Sarrafzadeh, M.-H., Salami, M., and Khorramizadeh, M.R.: 'A pH-sensitive delivery system based on N-succinyl chitosan-ZnO nanoparticles for improving antibacterial and anticancer activities of curcumin', International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 151, pp. 428-440

[13] Kaya, M., Erdogan, S., Mol, A., and Baran, T.: 'Comparison of chitin structures isolated from seven Orthoptera species', International journal of biological macromolecules, 2015, 72, pp. 797-805

[14] Montgomery, D.C.: 'Design and analysis of experiments' (John wiley & sons, 2017. 2017)

[15] Babudurai, M., Sekar, K., Nwakanma, O.M., Manisekaran, R., Garza-Navarro, M.A., Subramaniam, V., Cuando-Espitia, N., and David, H.: 'Parametric optimization of ball-milled bimetallic nanoadsorbents for the effective removal of arsenic species', Solids, 2022, 3, (3), pp. 549-568

[16] Magqira, B., and Mahlambi, P.: 'Harnessing coal fly ash and sludge as low-cost industrial by-product adsorbents for pharmaceutical removal in wastewater: Trends, challenges, and prospects', Adsorption Science & Technology, 2026, 44, pp. 02636174261420091

[17] Miyah, Y., Lahrichi, A., Idrissi, M., Boujraf, S., Taouda, H., and Zerrouq, F.: 'Assessment of adsorption kinetics for removal potential of Crystal Violet dye from aqueous solutions using Moroccan pyrophyllite', Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, 2017, 23, pp. 20-28

[18] Dotto, G.L., and Pinto, L.d.A.: 'Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic', Carbohydrate Polymers, 2011, 84, (1), pp. 231-238

[19] Njoku, V., Islam, M.A., Asif, M., and Hameed, B.: 'Preparation of mesoporous activated carbon from coconut frond for the adsorption of carbofuran insecticide', Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 110, pp. 172-180

[20] Freundlich, H.M.F.: 'Uber die adsorption in losungen', 1906

[21] Said, K.A.M., Ismail, N.Z., Jama'in, R.L., Alipah, N.A.M., Sutan, N.M., Gadung, G.G., Baini, R., and Zauzi, N.S.A.: 'Application of Freundlich and Temkin isotherm to study the removal of Pb (II) via adsorption on activated carbon equipped polysulfone membrane', Int. J. Eng. Technol, 2018, 7, (3.18), pp. 91-93

[22] Li, J., Qiu, C., Fan, H., Bai, Y., Jin, Z., and Wang, J.: 'A novel cyclodextrin-functionalized hybrid silicon wastewater nano-adsorbent material and its adsorption properties', Molecules, 2018, 23, (6), pp. 1485

[23] Dubinin, M.: 'The equation of the characteristic curve of activated charcoal', in Editor (Ed.)^(Eds.): 'Book The equation of the characteristic curve of activated charcoal' (1947, edn.), pp. 327-329

[24] Manimekalai, T., Sivakumar, N., and Periyasamy, S.: 'Catalytic pyrolysis of plastic waste into activated carbon and its adsorption studies on acid red 114 as model organic pollutant', International Journal of Chemical Technology Research, 2015, 8, (8), pp. 333-348

[25] Rashidi, N.A., Yusup, S., and Borhan, A.: 'Isotherm and thermodynamic analysis of carbon dioxide on activated carbon', Procedia engineering, 2016, 148, pp. 630-637

[26] Vithalkar, S.H., and Jugade, R.M.: 'Adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution by cross-linked chitosan coated bentonite', Materials Today: Proceedings, 2020, 29, pp. 1025-1032

[27] Sen, N., Shefa, N.R., Reza, K., Shawon, S.M.A.Z., and Rahman, M.W.: 'Adsorption of crystal violet dye from synthetic wastewater by ball-milled royal palm leaf sheath', Scientific Reports, 2024, 14, (1), pp. 5349

[28] Shamsudin, N.A., Omar, Q., Ismail, I., Hassan, N.A., Rahim, S.A., Dzulkafli, N.F., Wu, R., and Yong, S.K.: 'Oil palm fronds activated carbon via microwave-assisted H3PO4 activation: Box-Behnken optimization for crystal violet dye removal', AUIQ Complementary Biological System, 2024, 1, (1), pp. 77-88

[29] Kandil, H., and Ali, H.: 'Simultaneous removal of cationic crystal violet and anionic reactive yellow dyes using eco-friendly chitosan functionalized by talc and cloisite 30B', Journal of Polymers and the Environment, 2023, 31, (4), pp. 1456-1477

[30] Homagai, P.L., Poudel, R., Poudel, S., and Bhattarai, A.: 'Adsorption and removal of crystal violet dye from aqueous solution by modified rice husk', Heliyon, 2022, 8, (4)

[31] Zaidi, N.A.H.M., Lim, L.B.L., and Usman, A.: 'Artocarpus odoratissimus leaf-based cellulose as adsorbent for removal of methyl violet and crystal violet dyes from aqueous solution', Cellulose, 2018, 25, (5), pp. 3037-3049

[32] Andolsi, A., and Chaari, I.: 'Valorization of Tunisian silica sand for the synthesis of silica gel and its application as a sustainable adsorbent for crystal violet dye removal', Environmental Science and Pollution Research, 2026, pp. 1-14

[33] El Naeem, G.A., Abd-Elhamid, A., Farahat, O.O., El-Bardan, A.A., Soliman, H.M., and Nayl, A.: 'Adsorption of crystal violet and methylene blue dyes using a cellulose-based adsorbent from sugercane bagasse: characterization, kinetic and isotherm studies', Journal of Materials Research and Technology, 2022, 19, pp. 3241-3254

[34] Ho, Y.-S., and McKay, G.: 'Pseudo-second order model for sorption processes', Process biochemistry, 1999, 34, (5), pp. 451-465

[35] Jain, A.K., Gupta, V.K., Jain, S., and Suhas: 'Removal of chlorophenols using industrial wastes', Environmental science & technology, 2004, 38, (4), pp. 1195-1200

[36] Wang, X., and Chen, C.: 'Nanotechnology application in metal ion adsorption', from Heavy Metals in the Environment–CRC, 2009, pp. 155-200

[37] Tang, C., and Dong, H.: 'Effects of surface heterogeneity of α-Quartz and α-Cristobalite on adsorption of crystal violet', ACS omega, 2021, 6, (18), pp. 12105-12113

[38] Blachnio, M., Zienkiewicz-Strzalka, M., Derylo-Marczewska, A., Nosach, L.V., and Voronin, E.F.: 'Chitosan–silica composites for adsorption application in the treatment of water and wastewater from anionic dyes', International Journal of Molecular Sciences, 2023, 24, (14), pp. 11818

[39] Chen, X., and Chin, C.-J.M.: 'Adsorption and desorption of crystal violet and basic red 9 by multi-walled carbon nanotubes', Water Science and Technology, 2019, 79, (8), pp. 1541-1549

[40] Wang, X.D., Zhu, J., and Wang, D.X.: 'Intermolecular n→ π* interactions in supramolecular chemistry and catalysis', ChemPlusChem, 2023, 88, (9), pp. e202300288

[41] Salama, A., and El-Sakhawy, M.: 'Synthesis and adsorption performance of functionalized chitosan and carboxyethylsilanetriol hybrids', BMC chemistry, 2023, 17, (1), pp. 33

# الخلاصة العامة

# General Conclusion

تعد تنقية المياه من الملوثات العضوية من المجالات التي نالت اهتماماً واسعاً في السنوات الأخيرة، لذا كان الهدف الرئيسي لعملنا هو تطوير مادة ماصة هجينة تعتمد على تثمين الموارد الطبيعية المحلية. في هذه الدراسة، تم التركيز على مادة السيليكا (Silica)التي تم استخلاصها عملياً من الرمل، ودمجها مع مادة الشيتوزان (Chitosan) ، وتم إجراء عملية ربط تشابكي (Cross-linking)باستخدام سترات الصوديوم (Sodium Citrate) كعامل تشبيك آمن وغير سام، وذلك لإنتاج مادة ماصة هجينة قادرة على إزالة صبغة البنفسجي البلوري (CV)من المحاليل المائية بفعالية.

في العمل الحالي، تم تطبيق منهجية سطح الاستجابة (RSM) باستخدام تصميم (BBD) لتحسين كفاءة عملية الامتزاز من خلال دراسة تأثير عدة متغيرات تشغيلية شملت: (جرعة المادة الماصة، pH، الزمن ودرجة الحرارة) . وأظهرت النتائج أن وفق الظروف المثلى تم تسجيل نسبة إزالة للملوث بلغت حوالي 96.12 %، حيث كانت الظروف المثلى: (جرعة المادة الماصة 0.08g، pH 4، وقت التلامس 60min ودرجة الحرارة 45°C). كما أوضحت الدراسة أن إيزوثرم (Freundlich) هو الأكثر ملائمة لوصف عملية الامتزاز على سطح CTS-CT/$SiO_2$ نظراً لارتفاع معامل الارتباط($R^2$ = 0.995) ، وتم تسجيل أقصى سعة للامتزاز ($q_{max}$ =322.58mg/g) وفقا نموذج .Langmuir علاوة على ذلك، تم وصف النتائج الحركية للامتزاز بشكل جيد بواسطة نموذج الرتبة الثانية (PSO) بمعامل ارتباط ( $R^2$ =0.999) ، مما يشير إلى أن آلية الامتزاز الغالبة هي الامتزاز الكيميائي. وتأكد النتائج الثرموديناميكية أن لامتزاز صبغة (CV) على سطح CTS-CT/$SiO_2$ هو تلقائية وعملية ماصة للحرارة، مما يؤكد كفاءة الارتباط بين الجزيئات الممتزة وسطح المادة الهجينة. . يمكن تفسير آلية لامتزاز صبغة (CV) على سطح CTS-CT/$SiO_2$ من خلال تفاعلات متعددة مثل التجاذبات الكهروستاتيكية، والروابط الهيدروجينية، تفاعلات π–π interactions، وتفاعلات n–π interactions . وبالتالي، يعتبر CTS-CT/$SiO_2$ مركبًا حيويًا مازًا واعدًا لإزالة الأصباغ الأنيونية من البيئة المائية. باختصار، تشير نتائج هذا العمل البحثي إلى أن CTS-CT/$SiO_2$ هو مادة مازة منخفضة التكلفة ويمكن تطبيقها على نطاق أوسع في تقنيات معالجة مياه الصرف الصحي مثل إزالة الملوثات العضوية من المياه، وأيونات المعادن الثقيلة، وتقليل الطلب على الأكسجين الكيميائي.

❖ **الاقتراحات والتوصيات**

- ✓ التوسع في استغلال الرمال المحلية كمصدر أولي لتحضير السيليكا، لما تتميز به من وفرة وانخفاض التكلفة، مع دراسة تأثير اختلاف نوعية الرمال على خصائص السيليكا المحضرة وكفاءة الامتزاز.
- ✓ اعتماد طريقة تحضير السيليكا من الرمال كبديل اقتصادي وصديق للبيئة مقارنة بالمواد التجارية المستوردة، مما يساهم في تثمين الموارد الطبيعية المحلية.
- ✓ تحسين خصائص السيليكا المحضرة من خلال تعديل سطحها بمواد حيوية مثل الشيتوزان، بهدف زيادة المساحة السطحية وعدد المواقع الفعالة وبالتالي رفع قدرة الامتزاز.
- ✓ إجراء دراسات مستقبلية على امتزاز أنواع مختلفة من الملوثات المائية، مثل الأصباغ العضوية والمعادن الثقيلة، باستعمال السيليكا المحسنة بالشيتوزان لتقييم مدى فعاليتها التطبيقية.

- ✓ اقتراح إعادة استخدام المادة المازة بعد عملية الامتزاز ودراسة إمكانية تجديدها، لما لذلك من أهمية اقتصادية وبيئية في التطبيقات الصناعية.
- ✓ التوجه نحو تطبيق المادة المحضرة في معالجة المياه الحقيقية ومياه الصرف الصناعي بدل المحاليل الاصطناعية فقط، للتحقق من كفاءتها في الظروف العملية.
- ✓ دعم الأبحاث المتعلقة بالمواد المازة الحيوية والمركبة لما تمتلكه من خصائص واعدة في إزالة الملوثات المائية بطريقة فعالة وآمنة بيئياً.
- ✓ التوصية باستخدام برنامج تصميم التجارب مثل (BBD) نظرًا لفعاليته، وحداثة أسلوبه، ودقة نتائجه، وقدرته على توفير الوقت وخفض التكلفة.