



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمّـة لخضر – الوادي –

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

مذكرة تخرج ضمن متطلبات نيل شهادة ماستر مهني

الشعبة : كيمياء

التخصص : كيمياء تحليلية

من إعداد الطالبتين :

ماريا شرفي _ سعيدة اللبي

تحت عنوان :

التوليف الأخضر وتوصيف أكسيد الجرافين: التطبيقات المحتملة في معالجة المياه والفعالية البيولوجية

نوقشت يوم : 29 ماي 2025

لجنة المناقشة المحترمة :

رئيسا	أستاذ محاضر قسم (ب)	محمد عادل مصباحي
مناقشا	أستاذ محاضر قسم (أ)	أحمد محلو
مؤظرا	أستاذ محاضر قسم (أ)	العربي حداد

السنة الجامعية: 2024 / 2025

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

شكر وتقدير

قال تعالى: "وَقُلْ اَعْمَلُوا فَسَيَرَى اللّهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ" سورة التوبة: [105]

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، وبتوفيقه يُنجز العمل، وبتيسيره يُكتب النجاح. وبعد جهد وعناء، وتوفيق من الله تعالى،

يسرنا أن نتقدم بكلمات الشكر والعرفان لكل من كان له دور في إنجازه هذا العمل،

وتقديم الدعم علمياً ومعنوياً على مدى فترة البحث.

قم للمعلم ووفه التبجيلا كاد المعلم ان يكون رسولا

توجه بالشكر الجزيل والعرفان الصادق إلى الدكتور المشرف العربي حداد على إشرافه المباشر على هذذ الرسالة

وعلى توجيهاته السديدة ونصائحه القيمة لم يبخل علينا بعلمه وخبرته، كان لحرصه الأثر الكبير في تطوير هذا البحث والوصول به إلى المستوى المطلوب

جعلك الله للخير نوراً وللعلم ذخراً وأنا ربعلمك الدروب .

نتقدم بجزيل الشكر لكل من الدكتور محمد عادل مصباحي لمنحنا شرف رئاسة لجنة المناقشة والدكتور أحمد مخلو على

قبوله مناقشة هذا البحث . كل التقدير للأستاذة هادية همامي على منحنا ثقة التعاون المشترك

أيضاً لكل من ساهم في إعداد هذه المذكرة من مهندسي المخابر البيداغوجيا

لقسم الكيمياء على دعمهم المتواصل وتسهيلهم لمهامنا البحثية كما توجه بالشكر لمخبر أيضاً لمخبر المجد للتحاليل الطبية .

كما توجه بالشكر الجزيل لمخبر المغناطيسية والتحليل الطيفي للمواد الصلبة -قسم الكهرباء- بجامعة باجي مختار عنابة

الإهداء

الحمد لله الذي يسر لي البدايات وبلغنا النهايات

أحق الناس إهدائي

أمي الحبيبة سلمي إلى الجنة ومهجتي أبي مصدر دعمي وقوتي تقديراً لعطاءكما اللامحدود
وجهودكما المتواصلة ودعمكما المستر في مسيرتي العلمية والعملية أهدي هذا العمل لكم

كمعرون وفاء وامتنان

إلى أخوتي سندي ومسندي

إلى رفيقة المشوار سعيدة

إلى أستاذتي في الطور الثانوي آسيا سعدين

إلى صديقات الروح، أسماء، آسيا، سامية، خولة، إكرام، شيماء، فرح، مريم،

شهرزاد، صفاء .

إلى الأيدي التي امتدت لنا بصدق النصيح وعظيم الإفادة وكثير العون .

ماريا

الإهداء

إلى أولئك الذين رسموا أحلامهم على جدران الجامعات وحملوا دفاترهم في طريقهم
إلى الشهادة إلى طلبة غرة الجامعين الذين قبل ان يُنادى بأسمائهم يوم التخرج نودي بأسمائهم في اللجنة
فصاروا نوراً لا يطفى في سماء العلم والكرامة رحمة الله وجعل ملتقانا الفردوس الأعلى
إلى من كانت الحُضن الدافئ والدعاء الصادق، أمي .
إلى من غرس في حب العلم وتمرير في العزيمة، أبي .
إلى من نرتبوا حياتي بالحب والمشاركة والفرح، إخوتي يوسف وفريدة، أسأل الله أن يحميكما ويسعد قلبكما دائماً .
إلى من كان وجوده طمأنينة، وتشجيعه دافعاً للمضي قدماً، شريكٍ مستقبلي بإذن الله، يعقوب .
إلى من كانت البلمرة في تعبي، والروح التي خفت عني مشقة الطريق، أختي الثانية إسماء .
إلى من غرست في قلبي حب الكيمياء، وكانت كلماتها الداعمة مفتاحاً لنجاحي، أستاذتي في مرحلة
الثانوية إيمان شلالبة أسأل الله أن ينير طريقك ويمزقك من حيث لا تحتسبين .
إلى من كانت رفيقة الطموح، وشريكة النجاح خطوة بخطوة، ماريان، أسأل الله أن يوفقك في كل دروبك ويجعل
نجاحك مثلاً. إلى صديقات الرحلة الميسرة: سامية، شيماء، أسماء، إكرام، مريم، فرح، آسيا
خولة، صفاء وشهرزاد، نرادكن الله رفعةً وسمواً .

سعيدة

ملخص

يُشكل تصريف الأصباغ الاصطناعية، مثل البنفسجي البلوري (CV) وأزرق الميثيلين (MB)، في البيئات المائية خطرًا بيئيًا وصحياً عامًا شديدًا، نظرًا لسميتها العالية، ومقاومتها للتحلل البيولوجي، ولونيتها الدائمة، التي تعيق نفاذ الضوء. ومن بين استراتيجيات المعالجة الناشئة، يُقدم الامتزاز باستخدام مواد متطورة قائمة على الكربون حلاً شاملاً لهذه المشكلة الحرجة. في هذه الدراسة، تم تصنيع أكسيد الجرافين (GO) وتوصيفه، كاشفًا عن مجموعات وظيفية غنية بالأكسجين قادرة على تعزيز تفاعلات كهروستاتيكية قوية وتفاعلات $\pi-\pi$ مع جزيئات الصبغة الكاثيونية (CV). أظهرت التحليلات الحركية أن عملية الامتزاز تتبع نموذجًا شبه ثانٍ ($R^2 > 0.95$)، مما يُشير إلى أن الامتزاز الكيميائي هو الآلية السائدة، مع قدرة امتزاز قصوى تبلغ (51.04mg/g) عند تركيز (25mg/l). وُجد أن الانتشار داخل الجسيمات وانتشار الغشاء يتحكمان معًا في نقل الكتلة، مما يؤكد عملية امتزاز متعددة الخطوات. وُصفت بيانات التوازن على أفضل وجه باستخدام خط تساوي درجة الحرارة Sips ($R^2 = 1$)، بينما قَدّر نموذج لونجمير سعة طبقة واحدة قدرها (65.98mg/g). حددت منهجية التحسين من خلال سطح الاستجابة (RSM) الظروف التشغيلية المثلى، والتي تحققت فيها كفاءة إزالة عالية بلغت 92.11%، أظهر أكسيد الجرافين (GO)، المُصنَّع باستخدام مخلفات قشور البرتقال، نشاطًا مضادًا للبكتيريا انتقائيًا ضد بكتيريا الإشريكية القولونية سالبة الجرام والزائفة الزنجارية، حيث بلغت مناطق التنشيط القصوى (10,17,20 mm) عند (10,20,40mg/ml)، على التوالي. كشف تقييم السمية الخلوية لخميرة الخباز (Saccharomyces erevisiae) عن تأثير يعتمد على التركيز، حيث بلغت أعلى سمية عند 20mg/ml (15% موت خلوي)، بينما أظهرت التركيزات $\geq 5\text{mg/ml}$ توافقًا حيويًا (أكثر من 98% قابلية للبقاء). تؤكد هذه النتائج الإمكانيات القوية لأكسيد الجرافين كمنزق قوي وفعال وقابل للتطوير لإزالة الأصباغ الخطرة من مياه الصرف الصحي، وكذا إمكانية استعماله في المجال البيولوجي والطبي.

الكلمات المفتاحية: تلوث المياه، البلوري البنفسجي، أزرق الميثيلين، أكسيد الجرافين، الامتزاز، منهجية استجابة الأسطح، الفعاليات البيولوجية.

Abstract

The discharge of synthetic dyes, such as crystal violet (CV) and Methylene blue (MB), into aquatic environments poses a severe environmental and public health risk due to their high toxicity, resistance to biodegradation, and persistent color, which impedes light transmission and disrupts aquatic life. Among emerging remediation strategies, adsorption using advanced carbon-based materials offers a comprehensive solution to this critical problem. In this study, graphene oxide (GO) was synthesized and characterized, revealing oxygen-rich functional groups capable of promoting strong electrostatic and π - π interactions with the cationic dye molecules (CV). Kinetic analyses showed that the adsorption process follows a pseudo-second model $R^2 > 0.95$, indicating that chemisorption is the dominant mechanism, with a maximum adsorption capacity of 51.04 mg/g at a concentration of 25 mg/L. Intraparticle diffusion and membrane diffusion were found to jointly control mass transfer, confirming a multistep adsorption process. The equilibrium data were best described using a Sips isotherm ($R^2 = 1$), while the Langmuir model estimated a single-layer capacity of 65.98 mg/g. The response surface optimization (RSM) methodology identified the optimal operating conditions, achieving a high removal efficiency of 92.11%. Graphene oxide, synthesized using orange peels waste, exhibited selective antibacterial activity against Gram-negative *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa*, with maximum inhibition zones of 10, 17, and 20 mm at 10, 20, and 40 mg/mL, respectively. Cytotoxicity evaluation for baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) revealed a concentration-dependent effect, with the highest toxicity at 20 mg/mL (15% cell death), while concentrations ≤ 5 mg/mL showed good biocompatibility (over 98% viability). These results confirm the strong potential of graphene oxide as a powerful, efficient, and scalable adsorbent for removing hazardous dyes from wastewater, as well as its potential applications in biological and medical fields.

Keywords : Water pollution, Crystal violet, Methylene blue, Graphene oxide, Adsorption, Response surface methodology, Biological activities.

Résumé

Le rejet de colorants synthétiques, tels que le violet de cristal (CV) et le bleu de méthylène (MB), dans les milieux aquatiques présente un risque environnemental et sanitaire important en raison de leur forte toxicité, de leur résistance à la biodégradation et de leur couleur persistante, qui entrave la transmission de la lumière et perturbe la vie aquatique. Parmi les stratégies de remédiation émergentes, l'adsorption à l'aide de matériaux avancés à base de carbone offre une solution complète à ce problème critique. Dans cette étude, l'oxyde de graphène a été synthétisé et caractérisé, révélant des groupes fonctionnels riches en oxygène capables de favoriser de fortes interactions électrostatiques et π - π avec les molécules de colorant cationiques (CV). Les analyses cinétiques ont montré que le processus d'adsorption suit un modèle pseudo-seconde $R^2 > 0,95$, indiquant que la chimisorption est le mécanisme dominant, avec une capacité d'adsorption maximale de 51,04 mg/g à une concentration de 25 mg/L. La diffusion intraparticulaire et la diffusion membranaire se sont avérées contrôler conjointement le transfert de masse, confirmant un processus d'adsorption en plusieurs étapes. Les données d'équilibre ont été mieux décrites à l'aide d'une isotherme de Sips $R^2 = 1$, tandis que le modèle de Langmuir a estimé une capacité monocouche de 65,98 mg/g. La méthodologie d'optimisation de la surface de réponse (RSM) a identifié les conditions de fonctionnement optimales, atteignant une efficacité d'élimination élevée de 92,11 %. L'oxyde de graphène, synthétisé à partir de déchets d'écorces d'orange, a montré une activité antibactérienne sélective contre *Escherichia coli* Gram-négatif et *Pseudomonas aeruginosa*, avec des zones d'inhibition maximales de 10, 17 et 20 mm à 10, 20 et 40 mg/mL, respectivement. L'évaluation de la cytotoxicité pour la levure de boulanger (*Saccharomyces cerevisiae*) a révélé un effet dépendant de la concentration, avec la toxicité la plus élevée à 20 mg/mL (15 % de mort cellulaire), tandis que les concentrations ≤ 5 mg/mL ont montré une bonne biocompatibilité (plus de 98 % de viabilité). Ces résultats confirment le fort

potentiel de l'oxyde de graphène en tant qu'adsorbant puissant, efficace et évolutif pour éliminer les colorants dangereux des eaux usées, ainsi que ses applications potentielles dans les domaines biologique et médical.

Mots-clés : Pollution de l'eau, cristal violet, et le bleu de méthylène, oxyde de graphène, adsorption, méthodologie de réponse de surface, activités biologiques.

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
12	تصنيف IUPAC لأحجام المسام	الجدول 1.I
34	المواد الكيميائية المستخدمة ومصدرها	الجدول 1.III
35	الأجهزة المستعملة	الجدول 2.III
35	الزجاجيات المستعملة	الجدول 3.III
39	الخصائص الفيزيوكيميائية لـ CV	الجدول 4.III
39	الخصائص الفيزيوكيميائية لـ MB	الجدول 5.III
43	العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز	الجدول 6.III
54	تحليل تباين ANOVA	الجدول 1.IV
59	القيم التجريبية والمتوقعة R%	الجدول 2.IV
72	الأخطاء الإحصائية لـ RSM و ANN	الجدول 3.IV
74	حركية امتزاز الصبغة CV	الجدول 4.IV
75	ثوابت نموذج الانتشار داخل الجسيمات وقيم R ² عند عدة تراكيز أولية لـ CV.	الجدول 5.IV
78	نماذج ايزوتارم امتزاز أكسيد الجرافين على صبغة البلوري البنفسجي	الجدول 6.IV
83	العوامل الترموديناميكية لامتزاز الصبغة CV عند درجات حرارة مختلفة	الجدول 7.IV
86	نتائج دراسة الفاعلية المضادة للبكتيريا والفطر لمركب GO	الجدول 8.IV
88	تأثير التراكيز المختلفة من GO على نسبة بقاء خلايا الخميرة S. cerevisiae	الجدول 9.IV

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
12	رسم تخطيطي لأنواع مختلفة من المسام	الشكل 1.I.
13	تمثيل تخطيطي لسطح الماز الخارجي والداخلي	الشكل 2.I.
14	أصناف إيزوتارم الامتزاز بحسب تصنيف Giles	الشكل 3. I.
25	البنية الكيميائية للجرافين	الشكل II. 1.
26	مراحل تطور تصنيع GO	الشكل II. 2.
28	بنية أكسيد الجرافين	الشكل II. 3.
37	التوليف الأخضر لأكسيد الجرافين	الشكل III. 1.
40	منحنى الطول الموجي الأعظمي ل CV	الشكل III. 2.
41	منحنى الطول الموجي الأعظمي MB	الشكل III. 3.
46	صور عمل الدراسة المضادة للبكتيريا والفطر باستعمال أربع أنواع بكتيريا ونوع فطر	الشكل III. 4.
50	طيف FTIR للأوكسيد قبل الامتزاز بعد الامتزاز وللصبغة	الشكل IV. 1.
51	منحنى الشحنة الصفيرية	الشكل IV. 2.
52	مردود الامتزاز لأربع صبغات مختلفة على أكسيد الجرافين	الشكل IV. 3.
53	فجوة الطاقة لأكسيد الجرافين	الشكل IV. 4.
57	العلاقة بين القيم المتوقعة والقيم الفعلية	الشكل IV. 5.
60	الرسم البياني لتحويلات القوى	الشكل IV. 6.
61	رسم بياني للبقايا مقابل التنبؤات	الشكل IV. 7.
62	مخطط الإضطراب	الشكل IV. 8.
63	مخطط العوامل الفردية	الشكل IV. 9.

65	التأثير المتبادل للتركيز الصبغة الابتدائي مقابل جرعة أكسيد الجرافين	الشكل 10.IV
66	التأثير المتبادل للتركيز الابتدائي مقابل زمن التلامس	الشكل 11.IV
66	التأثير المتبادل تركيز الصبغة مقابل درجة الحموضة	الشكل 12.IV
67	التأثير المتبادل لجرعة أكسيد الجرافين مقابل زمن التلامس	الشكل 13.IV
68	التأثير المتبادل لجرعة أكسيد الجرافين مقابل درجة الحموضة	الشكل 14.IV
68	التأثير المتبادل لزمن التلامس مقابل درجة الحموضة	الشكل 15.IV
69	القيم المثلى	الشكل 16.IV
73	تأثير التركيز الابتدائي للصبغة وزمن التلامس على جرعة أكسيد الجرافين	الشكل 17.IV
76	نموذج الانتشار داخل الجسيمات لامتزاز البلوري البنفسجي عند تراكيز أولية مختلفة..	الشكل 18.IV
77	نماذج ايزوتارم امتزاز أكسيد الجرافين على الصبغة	الشكل 19.IV
83	ترموديناميكية امتزاز البلوري البنفسجي	الشكل 20.IV
84	آلية امتزاز صبغة البلوري البنفسجي على أكسيد الجرافين	الشكل 21.IV
85	مردود إزالة الصبغة تحت ظروف مختلفة (أشعة الشمس، أشعة فوق البنفسجية، الظلام)	الشكل 22.IV
87	فاعلية أكسيد الجرافين على بكتيريا	الشكل 23.IV
88	التقييم السمي للخيوط النانوية من أكسيد الجرافين باستخدام البقع على خلايا الخميرة (S.cerevisiae) مع تضمين عينة غير معالجة كعنصر تحكم.	الشكل 24.IV

الإختصارات

التسمية بالعربية	التسمية بالإنجليزية	الرمز
قوى فاندر فالس	Van der Waals forces	VWD
الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية	International Union of Pure Applied Chemistry	IUPAC
التحلل الحراري الوزني	Thermogravimetric Analysis	TGA
طيف تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	FTIR
قياس طيف الامتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية	UV-Visible Absorption Spectrophotometry	UV-VIS
أزرق الميثيلين	Methylene Blue	MB
البلوري البنفسجي	Crystal Violet	CV
منهجية سطح الاستجابة	Response Surface Methodology	RSM
تحليل التباين	Analysis of Variance	ANOVA
الشبكات العصبية الاصطناعية	Artificial Neural Networks	ANN
الانحراف المعياري	Standard Deviation	Std dev
الخطأ المعياري المتوسط	Standard Error of the Mean	SE mean

الفهرس

	شكر وتقدير
	إهداء
	ملخص
	قائمة الاختصارات
	قائمة الأشكال
	قائمة الجداول
	الفهرس
1	المقدمة العامة
الجزء النظري	
الفصل الأول: عموميات حول الامتزاز	
6	1.I تمهيد
6	2.I الامتزاز
6	1.2.I تعريف ظاهرة الامتزاز
6	2.2.I أنواع المادة المازة
7	3.I أنواع الامتزاز
7	1.3.I الامتزاز الفيزيائي
7	2.3.I الامتزاز الكيميائي
7	3.3.I نقاط الاختلاف بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي
8	4.I طاقات الامتزاز
9	1.4.I قوى التشتت
9	2.4.I قوى التداخل والتنافر
9	3.4.I تفاعل الثنائية القطبية
10	5.I العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز
10	1.5.I طبيعة السطح الماز
10	2.5.I طبيعة المادة الممتزة
11	3.5.I تركيز المادة الممتزة
11	4. 5.I درجة الحرارة
11	5.5.I الرقم الهيدروجيني

11	6.5.I زمن التلامس
12	6.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية
13	6.I.1 الخصائص الفيزيائية
13	6.I.2 الخصائص الكيميائية
14	7.I أنواع متساوي الحرارة
15	7.I.1 نموذج لونجمير
16	7.I.2 نموذج فروندلتش
17	7.I.3 نموذج Sips
17	7.I.4 نموذج تمكين
18	8.I حركية الامتزاز
18	8.I.1 نموذج الرتبة شبه الأولى
18	8.I.2 نموذج الرتبة شبه الثانية
19	8.I.3 نموذج الانتشار داخل الجسيمات
19	9.I الديناميكا الحرارية
20	10.I التحفيز الضوئي المقترن بالامتزاز
21	مراجع الفصل الاول
الفصل الثاني: أكسيد الجرافين التحضير والخصائص الأساسية	
24	1.II تمهيد
24	2.II الكربون
24	3.II الجرافيت
25	4.II الجرافين
25	1.4.II نبذة تاريخية عن أكسيد الجرافين
26	2.4.II تعريف أكسيد الجرافين
27	3.4.II نشأة وتحضير أكسيد الجرافين
27	1.3.4.II طريقة هامرز
27	2.3.4.II طريقة هامرز المعدلة
27	5.II بنية أكسيد الجرافين
28	6.II خصائص أكسيد الجرافين
29	7.II الفعالية البيولوجية لأكسيد الجرافين
29	8.II سمية أكسيد الجرافين

30	9.II تطبيقات أكسيد الجرافين
31	10. II تحديات وآفاق
32	مراجع الفصل الثاني
الجزء العملي	
الفصل الثالث: الأجهزة والمواد المستخدمة	
34	1.III المنهجية التجريبية
34	1.1.III المواد والأدوات
36	2.1.III التوليف الأخضر
36	1.2 .1.III تحضير المادة الخام
36	2.2.1.III تحضير الكربون
36	3.2.1.III تصنيع أكسيد الجرافين بطريقة هامرز المعدلة
37	3.1.III دراسة الخصائص
37	1. 3.1.III مردود التصنيع
38	2.3. 1.III دراسة شحنة السطح
38	3.3.1.III مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)
38	4 .3.1.III مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV- (VIS
39	4.1.III تطبيق تقنية الامتزاز
39	1.4.1.III اختيار الصبغة المناسبة
40	2.4.1.III تحديد القيمة التجريبية لأقصى طول موجي (λ_{max}) لصبغة البلوري البنفسجي وأزرق الميثيلين
41	3.4.1 .III تحديد منحنى المعايرة للبلوري البنفسجي وأزرق الميثيلين
42	5.1.III الامتزاز بطريقة الدفعات
42	2.III تحسين الشروط المثلى بمنهجية استجابة السطح
42	3.III تقييم عملية الامتزاز لإزالة الصبغة المدروسة بواسطة أكسيد الجرافين
43	4.III دراسة تأثير زمن التلامس على حركية الامتزاز

44	5.III دراسة تأثير درجة الحرارة على المعاملات الترموديناميكية
44	6.III تجارب التحلل الضوئي
44	7.III. الفعالية البيولوجية
44	1.7.III. تقييم النشاط المضاد للبكتيريا والفطريات لأكسيد الجرافين
46	2.7.III. تقييم التأثير السمي لأكسيد الجرافين
48	مراجع الفصل الثالث
الفصل الرابع :النتائج والمناقشة	
49	1.IV.دراسة الخصائص الفيزي و كيميائية
49	1.1.IV حساب مردود التصنيع
49	2.1.IV التحليل الطيفي بواسطة الأشعة تحت الحمراء
51	3.1.IV دراسة شحنه السطح
52	4.1.IV فجوة الطاقة
54	2.IV. النمذجة الرياضية باستعمال منهجية استجابة السطح
54	1.2.IV تحليل تباين (ANOVA) للنموذج التربيعي
55	2.2.IV الملائمة الإحصائية
57	3.2.IV المعادلات النهائية
57	1.3.2.IV المعادلة النهائية من حيث العوامل المشفرة
58	2.3.2 .IV المعادلة النهائية من حيث العوامل الفعلية
60	4.2.IV رسم بياني لتحويلات القوى
61	5.2.IV البقايا مقابل التنبؤات
62	6.2.IV مخطط الاضطراب
63	7.2.IV مخطط العوامل الفردية
63	1.7.2.IV تأثير التركيز الابتدائي

64	2.7.2.IV تأثير جرعة أكسيد الجرافين
64	3.7.2.IV تأثير زمن التلامس
64	4.7.2 IV تأثير درجة الحموضة
65	8.2.IV دراسة التأثيرات المتبادلة
65	1.8.2.IV دراسة تأثير تركيز الصبغة الابتدائي مقابل جرعة أكسيد الجرافين
66	2.8.2.IV دراسة تأثير تركيز الصبغة الابتدائي مقابل زمن التلامس
66	3.8.2.IV دراسة تأثير تركيز الصبغة الابتدائي مقابل درجة الحموضة
67	4.8.2.IV دراسة تأثير زمن التلامس مقابل جرعة أكسيد الجرافين
68	5.8.2.IV دراسة تأثير جرعة أكسيد الجرافين مقابل درجة الحموضة
68	6.8.2.IV دراسة تأثير زمن التلامس مقابل درجة الحموضة
69	9.2.IV دالة التوافق المثالي
71	10.2.IV مقارنة القيم التجريبية بالقيم المتوقعة
71	11.2.IV تحليل نموذج منهجية استجابة السطح
72	12.2.IV تحليل الشبكة العصبية
73	3.IV دراسة تأثير زمن الإتصال بالتركيز الابتدائي
73	1.3.IV تفسير نماذج الحركة من الرتبة شبه الأولى والثانية
75	2.3.IV تفسير نموذج الانتشار داخل الجسيمات
77	4.IV دراسة متساوي الحرارة
78	1.4 .IV تفسير نموذج Sips
79	2.4.IV تفسير نموذج توث
79	3.4.IV تفسير نموذج لونجمير
80	4.4.IV تفسير نموذج تمكين
81	5.4.IV تفسير نموذج Harkins-Jura
81	6.4.IV تفسير نموذج فروندلش
82	5.IV دراسة الدوال الديناميكية
84	6.IV آلية الامتزاز
85	7.IV تجارب التحلل الضوئي
86	8.IV دراسة الفعالية البيولوجية

86	1.8.IV تقييم النشاط المضاد للبكتيريا والفطريات لأكسيد الجرافين
88	2.8.IV تقييم التأثير السمي لأكسيد الجرافين
91	مراجع الفصل الرابع
94	الخاتمة
	الملاحق

مقدمة

أصبح تلوث المياه أحد أكثر التحديات البيئية إلحاحًا التي تواجه المجتمع الحديث، ويعود ذلك بشكل رئيسي إلى التصنيع السريع والنمو السكاني الحضري. ومن بين الملوثات المتنوعة التي تُطلق في البيئات المائية، تُمثل الأصباغ العضوية الاصطناعية مجموعة سامة ومستمرة بشكل خاص. تُستخدم هذه المواد على نطاق واسع في صناعات مثل المنسوجات [1] والورق [2] والبلاستيك [3] والأدوية [4]، وغالبًا ما تدخل المسطحات المائية عبر نفايات سائلة غير معالجة كليًا أو غير معالجة بشكل كافٍ. تمنحها تركيباتها العطرية المعقدة ثباتًا كيميائيًا عاليًا ومقاومة للتحلل البيولوجي، مما يجعل إزالتها بطرق المعالجة التقليدية أمرًا صعبًا [5].

يُعد الصبغ البنفسجي البلوري وأزرق الميثيلين (صبغة ثلاثية فينيل ميثان كاتيونية)، مثالًا نموذجيًا على هذه الملوثات. تُثبت أن لهم تأثيرات مسرطنة ومُطفرة [6] حتى عند تركيزاته المنخفضة، يمكن أن يؤثر هاته الأصباغ بشكل كبير على النظم البيئية المائية وصحة الإنسان [7] لذلك، يُعد تطوير طرق فعالة واقتصادية ومستدامة بيئيًا لإزالة التلوث من مياه الصرف الصحي أمرًا مهمًا.

تم تطوير العديد من التقنيات لمعالجة المواد الخطرة [8]، بما في ذلك الأصباغ [9]، الأسمدة [8] المبيدات الحشرية [10]، المواد الكيميائية الهالوجينية [11]، الفينولية [12]، بالإضافة إلى المعادن الثقيلة. استخدمت تقنيات مختلفة لإزالة الملوثات: الترسيب [13]، التخرن/التجلط [14]، تبادل الأيونات [15]، التناضح العكسي [16]، الترشيح الغشائي [17]، الكيمياء الكهربائية [18]، الكيمياء الضوئية الكهربائية [19]، الطرق البيولوجية [20].

برزت تقنية الامتزاز كنهج فعال للغاية لإزالة الأصباغ والملوثات العضوية من المحاليل المائية. من بين مزاياها: البساطة التشغيلية، وانخفاض التكلفة، وتقليل توليد الرواسب، وكفاءة الإزالة العالية [21, 22]، يعتمد نجاح الامتزاز بشكل كبير على خصائص المادة المازة.

في السنوات الأخيرة، جذب أكسيد الجرافين اهتمامًا واسعًا بفضل مساحته السطحية الكبيرة وتنوع مجموعاته الوظيفية، مما يمنحه كفاءة عالية في الامتزاز. فالمجموعات المؤكسدة مثل الهيدروكسيل والكاربوكسيل والإيبوكسيد تتيح تفاعلات فعالة مع جزيئات الصبغة عبر آليات كالتجاذب الكهروستاتيكي، والروابط الهيدروجينية، وتكدسات $\pi-\pi$ [23]. يُعد أكسيد الجرافين مادة كربونية ثنائية الأبعاد تتميز بخصائص فيزيائية وكيميائية، مثل المساحة السطحية العالية، والتشتت الجيد في الماء، وانخفاض السمية، والثبات الميكانيكي. بفضل هذه الميزات، إضافةً إلى سهولة استخدامه وطبيعته المحبة للماء، أصبح مرشحًا واعدًا في التطبيقات البيولوجية مثل توصيل الأدوية ومكافحة الميكروبات [24, 25].

يُصنع أكسيد الجرافين باستخدام طرق الأكسدة الكيميائية، وتُعد طريقة هامرز وطرق هامرز المعدلة من أكثر الطرق استخدامًا. على الرغم من كفاءتها إلا أن هذه الطريقة تعتمد تقليديًا على الكواشف الخطرة وتنتج نواتج ثانوية سامة، مما يثير مخاوف بشأن توافقها البيئي. استجابةً لذلك، يتزايد الاهتمام بتطوير استراتيجيات تصنيع صديقة للبيئة، لا سيما من خلال استخدام مصادر كربون متجددة ومنخفضة التكلفة.

تُمثل النفايات الزراعية بديلاً واعدًا لإنتاج أكسيد الجرافين. فهي متوفرة بكثرة، وغير مكلفة، وغالبًا ما تكون غنية بمحتوى الليجنوسليلولوز، مما يجعلها مناسبة لتصنيع المواد القائمة على الكربون. إن تحويل المخلفات الزراعية إلى مواد نانوية وظيفية لا يقلل من النفايات البيئية فحسب، بل يدعم أيضاً مبادئ الاقتصاد والكيماويات الخضراء [26, 27].

إلى جانب تطوير المواد، يُعد تحسين ظروف الامتزاز ضروريًا لرفع الكفاءة، نظرًا لتأثره بعدة عوامل كـ pH، التركيز، الوقت، الحرارة، وجرعة المادة. وتُستخدم أدوات مثل RSM و ANN لتحليل هذه المتغيرات والتنبؤ بسلوك النظام. كما يُعد تحليل الحركية وتساوي الحرارة والديناميكا الحرارية أساسياً لفهم آلية الامتزاز وتقييم فعالية العملية [28, 29].

رغم تعدد الأبحاث حول امتزاز الأصباغ باستخدام مواد جرافينية، تفتقر معظمها إلى نهج شامل يجمع بين التخليق الأخضر وتحسين الأداء باستخدام RSM و ANN، والتحليل المتكامل للامتزاز. تسعى هذه الدراسة لسد هذه الفجوة عبر تحضير أكسيد الجرافين من نفايات زراعية بطريقة صديقة للبيئة، واستخدامه لإزالة صبغة CV و MB، مع تحسين الظروف التشغيلية وفهم آلية الامتزاز بشكل منهجي.

تهدف هذه الدراسة إلى معالجة عدة إشكاليات منها: هل يمكن لأكسيد الجرافين بوظائفه السطحية الغنية بالأكسجين أن يعمل كماز فعال لإزالة MB و CV من المحاليل المائية؟ ما هي الآليات الحركية والتوازنية الأساسية التي تحكم التفاعل بين CV و GO، وأي نماذج امتزاز تصف النظام بشكل أفضل؟ كيف يمكن تحسين عملية الامتزاز لتحقيق أقصى قدر من كفاءة الإزالة؟ كما تطرح هذه الدراسة إشكالية إضافية تتعلق بالفعالية البيولوجية لأكسيد الجرافين: هل يمتلك أكسيد الجرافين خصائص مضادة للبكتيريا والفطريات تُمكنه من أداء دور مزدوج كمادة مازة ومادة فعالة بيولوجيًا؟ وما مدى سُميته تجاه الكائنات الحية الدقيقة والخلايا الحية، وهل يُمكن اعتباره آمنًا للاستخدام في التطبيقات البيئية والحيوية؟

شكلت هذه الأسئلة وغيرها أساس البحث الحالي تم التحقيق فيها بشكل منهجي من خلال توصيف المواد وتجارب الامتزاز والنمذجة وتحسين العملية وفهم الجانب النظري بشكل أعمق والإجابة عن الإشكاليات فُصِّمت هذه المذكرة إلى أربعة فصول رئيسية:

الفصل الأول: عموميات حول الامتزاز

يقدم هذا الفصل المبادئ الأساسية للامتزاز، وأنواع المواد المازة، وآليات الامتزاز، وأهميتها البيئية.

الفصل الثاني: أكسيد الجرافين التحضير والخصائص الأساسية. (مراجعة مفصلة لأكسيد الجرافين)

الفصل الثالث: الأجهزة والمواد المستخدمة.

الفصل الرابع: مناقشة النتائج المتحصل عليها.

مراجع المقدمة العامة

- .1 Rani, G., et al., *Recent advances in synthesis of AgNPs and their role in degradation of Organic dyes*. Comments on Inorganic Chemistry, 2025. **45**(1): p. 1-29.
- .2 Ahmad, N., et al., *Generation of library of dyes for photovoltaic applications: A machine learning assisted framework*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2025. **459**: p. 116053.
- .3 Bisht, S. and K.K. Gaikwad, *Natural Pigments or Dyes for Sustainable Food Packaging Application*. Food and Bioprocess Technology, 2025: p. 1-25.
- .4 Masyita, A., et al., *Natural pigments: innovative extraction technologies and their potential application in health and food industries*. Frontiers in Pharmacology, 2025. **15**: p. 1507108.
- .5 Sykam, N., N.D. Jayram, and G.M. Rao, *Highly efficient removal of toxic organic dyes, chemical solvents and oils by mesoporous exfoliated graphite: Synthesis and mechanism*. Journal of Water Process Engineering, 2018. **25**: p. 128-137.
- .6 Hemashenpagam, N. and S. Selvajeyanthi, *Textile dyes and their effect on human beings*, in *Nanohybrid materials for treatment of textiles dyes*. 2023, Springer. p. 41-60.
- .7 Tkaczyk, A., K. Mitrowska, and A. Posyniak, *Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review*. Science of the total environment, 2020. **717**: p. 137222.
- .8 Geng, H., et al., *An overview of removing heavy metals from sewage sludge: Achievements and perspectives*. Environmental Pollution, 2020. **266**: p. 115375.
- .9 Mittal, H., S.M. Alhassan, and S.S. Ray, *Efficient organic dye removal from wastewater by magnetic carbonaceous adsorbent prepared from corn starch*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018. **6**(6): p. 7119-7131.
- .10 Saleh, I.A., N. Zouari, and M.A. Al-Ghouti, *Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches*. Environmental Technology & Innovation, 2020. **19**: p. 101026.
- .11 Truzsi, A., et al., *Controlling the formation of halogenated byproducts in the chlorination of source waters by oxidative pre-treatment with the Fe (II)/Fe (III)-S (IV)-air system*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022. **244**: p. 114036.
- .12 Raza, W., et al., *Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies*. Journal of industrial and engineering chemistry, 2019. **71**: p. 1-18.
- .13 Li, D., et al., *Simultaneous removal and conversion of silver ions from wastewater into antibacterial material through selective chemical precipitation*. Arabian Journal of Chemistry, 2023. **16** :(7)p. 104836.
- .14 Rajala, K., et al., *Removal of microplastics from secondary wastewater treatment plant effluent by coagulation/flocculation with iron, aluminum and polyamine-based chemicals*. Water Research, 2020. **183**: p. 116045.
- .15 Lalmi, A., et al., *Removal of lead from polluted waters using ion exchange resin with Ca (NO₃)₂ for elution*. Hydrometallurgy, 2018. **178**: p. 287-293.
- .16 Jamil, S., et al., *Removal of organic matter from wastewater reverse osmosis concentrate using granular activated carbon and anion exchange resin adsorbent columns in sequence*. Chemosphere, 2020. **261**: p. 127549.

- .17 Khanzada, N.K., et al., *Removal of organic micropollutants using advanced membrane-based water and wastewater treatment: A review*. Journal of membrane science, 20 :598 .20p. 117672.
- .18 Ya, V., et al., *Electrochemical treatment for simultaneous removal of heavy metals and organics from surface finishing wastewater using sacrificial iron anode*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018. **83**: p. 107.114-
- .19 Ye, S., et al., *Simultaneous removal of organic pollutants and heavy metals in wastewater by photoelectrocatalysis: A review*. Chemosphere, 2021. **273**: p. 128503.
- .20 Dalvi, V., et al., *Removal of pollutants from wastewater via biological methods and shifts in microbial community profile during treatment process*. Wastewater Treatment Reactors, 2021: p. 19-38.
- .21 Crini, G., *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review*. Bioresource technology, 2006. **97**(9): p. 1061-1085.
- .22 Khan ,M.D., et al., *Current perspectives, recent advancements, and efficiencies of various dye-containing wastewater treatment technologies*. Journal of Water Process Engineering, 2023. **53**: p. 103579.
- .23 Wei, Y., et al., *Multilayered graphene oxide membranes for water treatment: A review*. Carbon, 2018. **139**: p. 964-981.
- .24 Ji, H., H. Sun, and X. Qu, *Antibacterial applications of graphene-based nanomaterials: recent achievements and challenges*. Advanced drug delivery reviews, 2016. **105**: p. 176-189.
- .25 Sharma, N ,.et al., *A review on exploring the impact of graphene oxide-based nanomaterials on structures and bioactivity of proteins*. Journal of Molecular Liquids, 2024: p. 124980.
- .26 Alam, S.N., N. Sharma, and L. Kumar, *Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO)*. Graphene, 2017. **6**(01): p. 1.
- .27 Olorunkosebi, A.A., et al., *Optimization of graphene oxide through various Hummers' methods and comparative reduction using green approach* .Diamond and Related Materials, 2021. **117**: p. 108456.
- .28 Gadekar, M.R. and M.M. Ahammed, *Modelling dye removal by adsorption onto water treatment residuals using combined response surface methodology-artificial neural network approach*. Journal of environmental management, 2019. **231**: p. 241-248.
- .29 Lebbihi, R., et al., *Muscovite clay for methylene blue removal: advanced optimization and Al-guided breakthroughs—an independent application from prior antibiotic removal investigation*. Environmental Science and Pollution Research, 2024. **31**(2): p. 2851-2868.

الجزء النظري

الفصل الأول

عموميات حول الامتياز

1. تمهيد

مع تزايد التحديات البيئية والحاجة الملحة إلى تقنيات فعالة لمعالجة الملوثات، برزت ظاهرة الامتزاز كأحدى الوسائل المهمة في هذا المجال. تُستخدم هذه الظاهرة على نطاق واسع في تنقية المياه، ومعالجة الغازات، وإزالة الملوثات العضوية وغير العضوية، نظرًا لقدرتها على التقاط المواد الضارة من الأوساط المختلفة. وتعتمد عملية الامتزاز على تفاعل الجزيئات مع الأسطح الصلبة، مما يجعلها تقنية واعدة في العديد من التطبيقات البيئية والصناعية. بفضل كفاءتها وسهولة تطبيقها، أصبحت هذه الظاهرة محط اهتمام الباحثين، حيث تُستخدم في العديد من الدراسات والتطبيقات الهندسية الحديثة لمعالجة المشكلات البيئية بكفاءة واستدامة [1].

2. الامتزاز

2.1. تعريف ظاهرة الامتزاز

هو ظاهرة سطحية يتم فيها ارتباط الذرات أو الأيونات أو الجزيئات (المادة الممتزة) بسطح مادة صلبة مسامية (المادة المازة) من وسط غازي أو سائل أو محلول صلب، مما يؤدي إلى تكوين طبقة من المادة الممتزة على سطح المادة المازة. يحدث هذا الارتباط إما من خلال قوى فاندرفالز الضعيفة، فيما يعرف بالامتزاز الفيزيائي، أو من خلال روابط كيميائية قوية، وهو ما يسمى الامتزاز الكيميائي. تُسمى المواقع التي ترتبط بها الجزيئات الممتزة بالمواقع النشطة، وعندما تكون الجسيمات الممتزة عبارة عن ذرات، يطلق عليها اسم الذرات الممتزة.

يختلف الامتزاز عن الامتصاص، حيث يشير الامتصاص إلى تغلغل المادة الممتزة داخل حجم المادة المازة، وليس فقط على سطحها. ويمكن أن تتأثر عملية الامتزاز بعوامل مثل درجة الحرارة والضغط، حيث تؤدي زيادة درجة الحرارة أو انخفاض الضغط إلى تحرر المادة الممتزة من السطح، في عملية تعرف بالتحرر أو الإزالة.

يُستخدم الامتزاز على نطاق واسع في تطبيقات مختلفة، خاصة في معالجة وتنقية المياه، حيث تعمل مواد مثل الفحم المنشط، وهلام السيليكا، والزيولايت على إزالة الملوثات من المحاليل المائية بفعالية [1][2].

2.2. أنواع المواد المازة

عملية الامتزاز تُستخدم في إزالة الملوثات، وهناك العديد من المواد التي يمكن استخدامها كمادة مازة، والتي تُقسم إلى نوعين رئيسيين: مواد ذات منشأ لا عضوي وأخرى ذات منشأ عضوي.

المواد اللاعضوية تشمل الألومينا المنشطة، السيليكا، والزيولايت، والتي أثبتت فعاليتها العالية في الامتزاز. ومع ذلك، هناك بعض المواد اللاعضوية التي تُستخدم رغم كفاءتها المنخفضة نظرًا لرخص تكلفتها أما المواد العضوية، فتشمل الكربون المنشط وبعض البوليمرات الحيوية مثل السليلوز، الكيتين والكولاجين. هذه المواد متوفرة طبيعيًا وتُستخدم في العديد من تطبيقات الامتزاز.

عند اختيار المادة المازة، تُؤخذ عدة عوامل في الاعتبار، مثل سعة الامتزاز، الانتقائية، سرعة الامتزاز، التكلفة، توافقها مع نظام الامتزاز، وإمكانية إعادة استخدامها. على سبيل المثال في عمليات تنقية المياه، يُفضل استخدام مواد مازة منخفضة التكلفة وفعالة، مثل فوسفات التيتانيوم، الذي يتميز بكونه اقتصاديًا وذا كفاءة عالية في تحقيق النتائج المطلوبة [3].

3. أنواع الامتزاز

1.3. الإمتزاز الفيزيائي

تتميز بعض السطوح بامتزاز ضعيف نتيجة لتشبع ذراتها إلكترونياً وارتباطها القوي ببعضها داخل المادة الصلبة. في هذه الحالة، يحدث الامتزاز من خلال قوى التجاذب الطبيعية بين المادة الممتزة والمادة المازة، ويُعرف هذا النوع بالامتزاز الفيزيائي أو الطبيعي، كما يُطلق عليه أيضاً "امتزاز فاندرفالز" (VWD). على سبيل المثال، يمكن لغاز النيتروجين أن يخضع لعملية امتزاز فيزيائي على سطح أي مادة صلبة، بشرط أن تكون درجة الحرارة أقل من درجة غليان المادة الممتزة.

2.3. الإمتزاز الكيميائي

يحدث الامتزاز الكيميائي نتيجة لتفاعل كيميائي بين ذرات أو جزيئات المادة الممتزة وسطح المادة المازة. تمتلك بعض السطوح نشاطاً إمتزازياً عالياً بسبب عدم تشبع ذراتها إلكترونياً، مما يجعلها قادرة على تكوين روابط كيميائية مع الجزيئات الممتزة. على عكس الامتزاز الفيزيائي، يحدث الامتزاز الكيميائي عادة عند درجات حرارة مرتفعة تتجاوز درجة غليان المادة الممتزة.

3.3. نقاط الاختلاف بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي

- | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| الامتزاز الفيزيائي | + |
| يحدث الامتزاز الفيزيائي نتيجة قوى تجاذب ضعيفة، مثل قوى فان دير فالس، بين الجزيئات الممتزة وسطح المادة المازة. | ✓ |
| حرارة الامتزاز منخفضة، حيث تكون أقل من 40 KJ/mol، مما يجعله عملية غير مكلفة طاقيًا. | ✓ |
| تكوين طبقات متعددة من المادة الممتزة على السطح الماز. | ✓ |
| يحدث عند درجات حرارة منخفضة، وعادةً ما يكون أقل من درجة غليان المادة الممتزة. | ✓ |

- ✓ يكون غير انتقائي (غير نوعي)، أي أنه يمكن أن يحدث لأي نوع من الجزيئات على أي سطح صلب مناسب.
 - ✓ يتميز بكونه عكسيًا وغير انتقائي، مما يعني أنه يمكن إزالة الجزيئات الممتزة بسهولة عند تغيير الظروف مثل درجة الحرارة أو الضغط.
 - ✓ لا يحتاج إلى طاقة تنشيط عالية، وبالتالي يمكن أن يحدث بسهولة دون الحاجة إلى كسر روابط كيميائية.
 - ✓ تكون الجزيئات الممتزة قادرة على الحركة فوق السطح الصلب، حيث لا تكون مرتبطة بشكل ثابت في موقع معين.
-  الامتزاز الكيميائي:
- ✓ يعتمد على تكوين روابط كيميائية بين المادة الممتزة وسطح المادة المازة، مما يجعله أكثر قوة وثباتًا.
 - ✓ حرارة الامتزاز مرتفعة، حيث تتجاوز 80KJ/mol، قد تصل إلى مستويات تتطلب طاقة تنشيطية كبيرة.
 - ✓ تكوين طبقة واحدة فقط من المادة الممتزة على السطح الماز، لأن الجزيئات الممتزة تكون مرتبطة بروابط كيميائية قوية.
 - ✓ يحدث عند درجات حرارة مرتفعة، وغالبًا ما يكون أعلى من درجة غليان المادة الممتزة.
 - ✓ يكون انتقائيًا (نوعيًا)، أي أنه يحدث فقط بين جزيئات معينة وسطح ماز معين يتناسب معها كيميائيًا.
 - ✓ يكون غير عكسي مما يعني أن إزالة المادة الممتزة تتطلب ظروفًا قاسية مثل التسخين الشديد أو استخدام تفاعلات كيميائية معينة.
 - ✓ يتطلب طاقة تنشيط عالية لكسر الروابط الكيميائية بين الجزيئات الممتزة والمادة المازة.
 - ✓ الجزيئات الممتزة تكون مثبتة بشكل موضعي أي أنها لا تتحرك بحرية على سطح المادة الماز [4]

[5]

4. طاقات الامتزاز

تلعب طاقات الامتزاز دورًا أساسيًا في فهم التفاعلات التي تحدث بين الجزيئات الممتزة والسطح الماز، حيث تعتمد عملية الامتزاز على مجموعة من القوى الفيزيائية والكيميائية التي تتحكم في مدى استقرار الجزيئات الممتزة وكفاءة ارتباطها بالسطح. تتأثر هذه الطاقات بعدة عوامل، منها طبيعة المادة المازة والممتزة، ودرجة الحرارة، والتركيز، بالإضافة إلى القوى المتبادلة بين الجزيئات والسطح. بشكل عام، يمكن تصنيف القوى المسؤولة عن الامتزاز إلى ثلاث فئات رئيسية: قوى التشتت، قوى التداخل والتنافر، وتفاعل الثنائيات القطبية.

1.4. قوى التثنت

تُعرف قوى التثنت، أو ما يُعرف أيضًا باسم (VWD) الضعيفة، بأنها القوى الأساسية التي تتحكم في الامتزاز الفيزيائي. تنشأ هذه القوى نتيجة التقلبات العشوائية في توزيع الإلكترونات داخل الذرات والجزيئات، مما يؤدي إلى توليد لحظات استقطاب مؤقتة. عند حدوث ذلك، تتأثر الذرات أو الجزيئات المجاورة بهذه اللحظات الاستقطابية، مما يؤدي إلى ظهور تجاذب ضعيف بينها.

تلعب قوى التثنت دورًا مهمًا في الامتزاز عندما يكون كل من السطح الماز والجزيئات الممتزة غير قطبيين، مثل الامتزاز الذي يحدث على الكربون المنشط أو السطوح الهيدروفوبية الأخرى. ورغم أن هذه القوى ضعيفة نسبيًا، إلا أنها تصبح مؤثرة جدًا عندما تكون مساحة السطح الماز كبيرة، مما يزيد من التفاعل بين الجزيئات الممتزة والسطح.

2.4. قوى التداخل والتنافر

عند اقتراب الجزيئات الممتزة من سطح المادة المازة، تبدأ المدارات الإلكترونية لكل منهما في التداخل. هذا التداخل قد يؤدي إلى نوعين من القوى المتعارضة:

✚ قوى التجاذب: تحدث عندما تكون المسافة بين الجزيئات الممتزة والسطح مناسبة، بحيث تستفيد من قوى التثنت وفان دير فالس، مما يؤدي إلى استقرار الجزيئات على السطح.

✚ قوى التنافر: تظهر عندما تصبح المسافة بين الجزيئات الممتزة والسطح صغيرة جدًا، مما يؤدي إلى تداخل المدارات الإلكترونية وحدث تنافر كهرومغناطيسي يمنع المزيد من الاقتراب.

تحدد هذه القوى الحد الأدنى للمسافة التي يمكن أن تستقر عندها الجزيئات الممتزة على السطح الماز، حيث تصل قوى التجاذب إلى ذروتها قبل أن تبدأ قوى التنافر في السيطرة. تُعد هذه القوى أساسية في الامتزاز الكيميائي، حيث تتضمن تكوين روابط تساهمية أو أيونية بين السطح والجزيئات الممتزة.

3.4. تفاعل الثنائيات القطبية

عند وجود جزيئات قطبية في عملية الامتزاز، تظهر قوى إضافية تُعرف باسم تفاعلات الثنائيات القطبية. يحدث هذا النوع من التفاعل عندما يكون للسائل الممتز أو السطح الماز شحنة كهربائية غير متوازنة، مما يؤدي إلى نشوء عزوم كهربائية تؤثر على تفاعل الجزيئات مع السطح.

يمكن تصنيف تفاعلات الثنائيات القطبية إلى نوعين رئيسيين:

• تفاعل بين جزيء قطبي وسطح غير قطبي: في هذه الحالة، يؤدي الامتزاز إلى استقطاب الجزيء غير القطبي، مما يولد عزومًا كهربائية مؤقتة تؤدي إلى التجاذب بين الجزيئات الممتزة والسطح.

- تفاعل بين جزيئات قطبية و سطح قطبي: يحدث هذا عندما يكون لكل من السطح والجزيئات الممتزة شحنات كهربائية متقابلة، مما يؤدي إلى قوى تجاذب قوية، مثل تلك الموجودة في الامتزاز الأيوني.
- تلعب هذه التفاعلات دورًا رئيسيًا في الامتزاز الكيميائي، حيث تساهم في تكوين روابط أقوى وأكثر استقرارًا بين الجزيئات الممتزة والسطح، مما يزيد من كفاءة عملية الامتزاز، خاصة في التطبيقات البيئية مثل إزالة الملوثات من المياه والهواء [2] [6].

5. العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز

1.5. طبيعة السطح الماز

- وُجد أن المساحة السطحية النوعية للمسام الدقيقة (micropores) تلعب دورًا أساسيًا في زيادة قدرة الامتزاز، حيث تساهم بأكثر من 65% من إجمالي مساحة السطح في العينات المدروسة [7].
- كلما زادت المساحة السطحية وتوافرت مجموعات وظيفية نشطة، زادت قدرة المادة المازة على جذب واحتجاز الجزيئات الممتزة. كما تؤثر البنية المسامية للمادة المازة على ميكانيكية الامتزاز، حيث توفر المسامات العميقة مناطق إضافية للامتزاز، مما يعزز السعة الإمتزازية للسطح [8].

2.5. طبيعة المادة الممتزة

- تؤثر طبيعة المادة الممتزة على عملية الامتزاز بشكل عام، حيث يشير إلى أن:
- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة الممتزة تلعب دورًا رئيسيًا في كفاءة الامتزاز، مثل مساحة السطح، حجم المسام، والمجموعات الوظيفية الموجودة على السطح.
- التفاعلات الكيميائية بين المادة الممتزة والمادة المازة تعتمد على طبيعة الروابط الكيميائية المتكونة، مثل الروابط الهيدروجينية، التفاعلات الكهروستاتيكية، أو التناسقية.
- الحموضة والقاعدية تؤثر على سلوك الامتزاز، حيث يزداد الامتزاز عند وجود مجموعات وظيفية نشطة على سطح المادة الممتزة.
- تأثير درجة الحرارة، حيث يمكن أن تزيد درجات الحرارة العالية من الطاقة الحركية للجزيئات، مما قد يؤثر على معدل الامتزاز إما بشكل إيجابي أو سلبي حسب طبيعة المادة الممتزة [1].

3.5. تركيز المادة الممتزة

يؤثر تركيز المادة الممتزة بشكل مباشر على عملية الامتزاز، حيث تزداد كمية المادة الممتزة من المحلول بزيادة تركيزها. ومع ذلك، في بعض الحالات، تتوقف عملية الامتزاز عندما تتكون طبقة واحدة من المادة الممتزة على سطح المادة المازة، بينما في حالات أخرى قد يستمر الامتزاز ليشكل عدة طبقات. يتم وصف هذه العلاقة من خلال إيزوثيرمات الامتزاز، التي توضح كمية المادة الممتزة بالنسبة لتركيزها في المحلول، مما يساعد في فهم طبيعة عملية الامتزاز وظروفها [3].

4.5. درجة الحرارة

تؤثر درجة الحرارة بشكل كبير على عملية الامتزاز، حيث يمكن أن تكون العملية إما باعثة للحرارة (Exothermic) أو ماصة للحرارة (Endothermic). في العمليات الباعثة للحرارة، يزداد الامتزاز عند درجات الحرارة المنخفضة، بينما يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى تقليل كمية المادة الممتزة نتيجة زيادة الطاقة الحركية للجزيئات الممتزة، مما يدفعها للانفصال عن السطح الماز. أما في العمليات الماصة للحرارة، فإن زيادة درجة الحرارة تعزز من انتشار الجزيئات الممتزة داخل المسامات، مما يؤدي إلى زيادة معدل الامتزاز [3].

5.5. الرقم الهيدروجيني

يُعد الرقم الهيدروجيني من أهم العوامل المؤثرة على الامتزاز، حيث يؤثر على شحنة السطح الماز وطبيعة المادة الممتزة. عند قيم pH منخفضة، تصبح معظم السطوح مشحونة إيجابياً، مما يعزز امتزاز الأيونات السالبة مثل الأصباغ الأنيونية. أما عند pH مرتفع، فيصبح السطح مشحوناً سلباً، مما يعزز امتزاز الأيونات الموجبة مثل الأصباغ الكاتيونية. تم توضيح أن امتزاز بعض المواد، مثل الميثيلين الأزرق، يكون أكثر كفاءة عند pH مرتفع نظراً لزيادة قوى الجذب الكهروستاتيكية بين السطح والمادة الممتزة [9].

6.5. زمن التلامس

يُحدد زمن التلامس بين المادة الممتزة والمادة المازة مدى الوصول إلى حالة الاتزان. في المراحل الأولية، يكون الإمتزاز سريعاً بسبب توافر عدد كبير من المواقع النشطة، ولكن مع مرور الوقت، تقل سرعة الإمتزاز تدريجياً حتى يصل النظام إلى التشبع. إذا كان زمن التلامس قصيراً جداً، فقد لا يكون هناك وقت كافٍ للجزيئات الممتزة للالتصاق بالسطح، مما يؤدي إلى انخفاض كفاءة الإمتزاز [9].

6. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد الماصة

1.6. الخصائص الفيزيائية

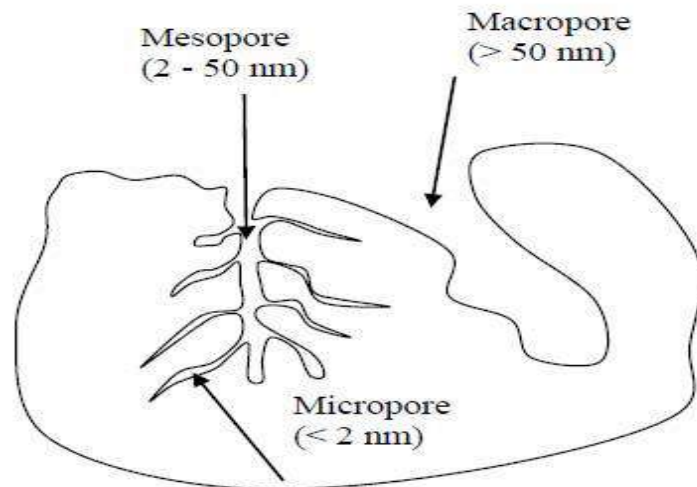
تعتبر الخصائص الفيزيائية للمواد الماصة من العوامل الرئيسية التي تحدد فعاليتها وتطبيقاتها العملية. ومن أبرز هذه الخصائص نجد بنية المسام والمساحة السطحية النوعية حيث تلعب دوراً حاسماً في تحديد كفاءة المادة الماصة.

✚ مسام المادة الماصة:

تؤثر خصائص المسام مثل العدد الكلي للمسام وأشكالها وأحجامها بشكل مباشر على سعة الامتزاز الديناميكي للمادة المازة. وفقاً لتصنيف الإتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) يتم تصنيف المسام بناءً على أبعادها: مسام دقيقة ومتوسطة وكبيرة كما هو موضح في الجدول (1-1):

جدول (1-1): تصنيف (IUPAC) لأحجام المسام [10].

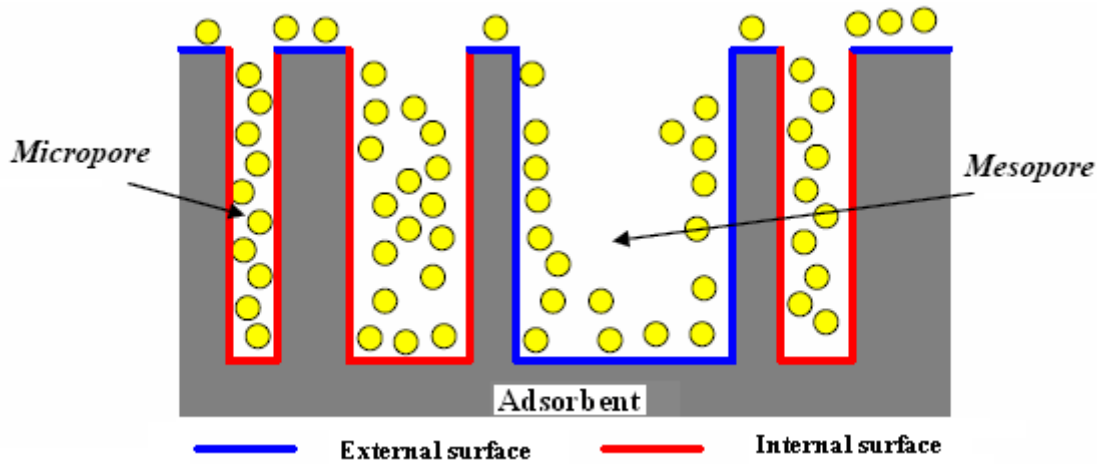
الأبعاد (nm) W	المسام
$W < 0.7 \text{ nm}$	المسام الدقيقة للغاية
$0.7 < W < 2 \text{ nm}$	المسامات الدقيقة
$W < 2 \text{ nm}$	المسامات الصغيرة (Micropore)
$W (2-50) \text{ nm}$	المسامات المتوسطة (Mesopore)
$W > 50 \text{ nm}$	المسامات الكبيرة (Macropore)



الشكل (1-1): رسم تخطيطي لأنواع مختلفة من المسام [10].

✚ مساحة السطح النوعية للمادة الماصة:

تُعد المساحة السطحية النوعية عاملاً رئيسياً في تحديد كفاءة الماصة، حيث تعكس مدى توفر المواقع النشطة للامتزاز. تتراوح مساحة سطح الكربون النشط بين (500-2000m²/g)، مما يعزز من قدرته على الإمتزاز. تُساهم المسام الدقيقة بشكل رئيسي في المساحة الداخلية مما يزيد من كفاءة الإمتزاز، بينما توفر المسام المتوسطة والكبيرة مسارات تتيح وصول المادة الممتزة إلى المسام الدقيقة، علاوة على ذلك فإن الإمتزاز متعدد الطبقات يحدث غالباً داخل المسام المتوسطة والكبيرة مما يعزز الأداء العام للمادة الماصة [11].



الشكل (2-1): تمثيل تخطيطي لسطح الماز الخارجي والداخلي [11].

2.6 الخصائص الكيميائية

تعتبر الخصائص الكيميائية للمواد من العوامل الأساسية التي تحدد سلوكها وتفاعلاتها في مختلف التطبيقات العلمية والصناعية. تشمل هذه الخصائص عدة جوانب مهمة [12].

✚ التقارب القطبي (Hydrophilicity/ Hydrophobicity)

هناك نوعين من المواد الماصة منها محب للماء والتي تسمى بالمواد القطبية بسبب وجود مجموعات وظيفية قطبية مثل الهيدروكسيل (OH-) أو الكربوكسيل (COOH-). وهناك مواد ماصة كارهة للماء تمتص المواد الغير قطبية مثل الزيوت والدهون.

✚ الاستقرار الكيميائي

يجب أن تكون المواد الماصة مستقرة كيميائياً حتى لا تتفكك أو تتفاعل مع المواد الممتصة مما يقلل من فعاليتها

✚ القدرة على إعادة الاستخدام

بعض المواد الماصة يمكن إعادة تنشيطها أو تنظيفها لإعادة الاستخدام مثل السيليكا جل.

7. أنواع متساوي الحرارة

يُعرف منحنى الإمتزاز بأنه التوازن بين تركيز المادة المذابة في المحلول وتركيزها على سطح المادة الممتزة [13]. ولمعرفة كمية المادة المازة نستخدم العلاقة :

$$I.1 \quad q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

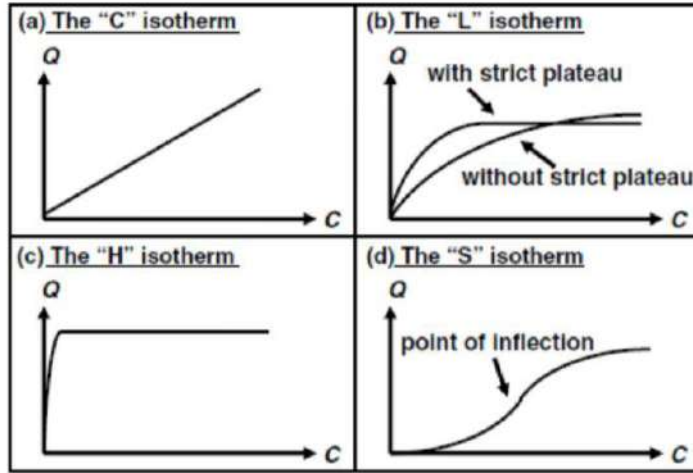
q_e : كمية المادة الممتزة عند التوازن (mg/g). C_o : التركيز الأولي للمادة الممتزة (mg/L).

C_e : تركيز المادة الممتزة في المحلول عند التوازن (mg/L).

V : حجم محلول المادة الممتزة (L) .

m : كتلة المادة المازة (g).

صنف العالم جيل (Giles) منحنيات الإمتزاز إلى أربع فئات رئيسية (S,L,H,C) وذلك اعتماداً على طبيعة ميل الجزء الأولي من المنحنى (Initial Sloop). كما هو موضح في الشكل (3-I):



الشكل (3-I): أصناف إيزوتارم الإمتزاز حسب تصنيف جيل (Giles) [14].

الصنف (C) (constant partition)

وهو منحنى يبدأ من الصفر ويعبر عن نسبة ثابتة بين تركيز المادة في المحلول والممتزة على السطح. يُستخدم كتقريب بسيط لتركيز المنخفضة. يجب التأكد من صحته خاصة في حالات التشبع الغير خطي الناتج عن محدودية مواقع الامتزاز [14].

الصنف (L) (Langmuir type)

يعود هذا النموذج إلى نموذج لونجمير , تكون الجزئيات موجهة بشكل أفقي بحيث يكون محور الجزئية موازياً لسطح الماز [2].

الصنف (H) (High affinity)

منحنى الامتزاز (H) يمثل حالة خاصة لمنحنى (L) بميل أولي مرتفع جداً، حيث يظهر المركب انجذاباً قوياً للسطح. مما يجعل الميل يبدو لا نهائياً [15].

الصنف (S)

يتميز هذا المنحنى بشكل حرف (S- Shape)، يحتوي على نقطة انعطاف وهو ناتج عن تفاعل آليتين متعاكستين، في حالة المركبات العضوية غير القطبية يكون الانجذاب نحو السطح ضعيفاً في البداية ولكن بعد تغطية سطح الطين بهذه المركبات يسهل امتزاز الجزئيات الأخرى [16].

1.7 نموذج لونجمير (Langmuir)

في عام 1918م اقترح لونجمير نمودجا لتفسير ظاهرة الإمتزاز الكيميائي بناءً على فرضيات نظرية [17]:

- ✓ الامتزاز يكون على طبقة واحدة وأن السطح يكون متجانس والتفاعلات تكون غير عكوسه.
- ✓ عدد محدود من مواقع الإمتزاز، حيث يتم امتزاز جزيء واحد في كل موقع.
- ✓ جميع مواقع الإمتزاز متساوية في مستوى الطاقة.
- ✓ عدم حدوث هجرة أو انتقال للجزئيات بين مواقع الامتزاز.

يعبر عن امتزاز لونجمير بالعلاقة التالية [18]:

I.2

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

q_e : كمية المادة الممتزة عند التوازن (mg/g).

C_e : تركيز المادة الممتزة في المحلول عند الاتزان (mg/L).

q_m : سعة الامتصاص القصوى (mg/g).

K_L : ثابت اتزان لونجمير (mg/L). حيث يعطى K_L بالعلاقة التالية:

$$I.3 \quad K_L = \frac{q_m}{C_e(q_m - q_e)}$$

يمكن تحديد قابلية الامتزاز من خلال عامل الفصل البعدي R_L :

$$I.4 \quad R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$$

$R_L=0$: امتزاز غير عكوس.

$0 < R_L < 1$: امتزاز مفضل

$R_L=1$: امتزاز خطي.

$R_L > 1$: امتزاز غير مفضل.

2.7 نموذج فروندلش (Freundlich)

في عام 1926م قدم فروندلش واحدة من أهم المعادلات التي استُخدمت بنجاح لوصف عملية الامتزاز في المحاليل، حيث اعتمد على بيانات تجريبية [19]. افترض فروندلش ان معظم الأسطح الصلبة غير متجانسة وأن التفاعلات تكون عكوسة والامتزاز يكون على عدة طبقات مما يعني ان التغيير في الطاقة الكامنة يكون غير منتظم بسبب اختلاف مواقع الامتزاز من حيث مستويات الطاقة [20]. يعبر عن نموذج فروندلش بالعلاقة التالية:

$$I.5 \quad q_e = K_f C \left(\frac{1}{n}\right)$$

K_f : ثابت فروندلش (L/mg).

n : شدة الإمتزاز وتكون قيمته محصورة بين 0 و1.

وتعطى شدة الامتزاز انطلاقاً من الثابت n : ($n < 1$) فإن الإمتزاز كيميائي، أو إذا كان ($n > 1$) فإن الإمتزاز فيزيائي

3.7 نموذج لونجمير- فروندلتش (Sips)

تم تطوير نموذج لونجمير- فروندلتش لوصف عملية الإمتزاز على الأسطح الغير متجانسة. عند التراكيز المنخفضة للمادة الممتازة يتحول النموذج إلى نموذج فروندلتش , بينما يكون نموذج لونجمير عند التراكيز المرتفعة [21]. يعكس هذا النموذج توزيع الجزيئات الممتازة على سطح المادة المازة. يتم التعبير عن هذا النموذج بالمعادلة التالية:

$$I.6 \quad q_m = \frac{q_{mLF} (K_S C_e)^{1/M_{LF}}}{1 + (K_S C_e)^{1/M_{LF}}}$$

q_{mLF} :يمثل سعة الإمتزاز القصوى لنموذج لونجمير – فروندلتش (mg/g) .

M_{LF} : معامل يصف درجة عدم التجانس تتراوح قيمته بين 0 و1 .

K_S : ثابت التوازن الذي يعكس خصائص السطح الغير متجانس لهذا (Sips)(l/mg).

4.7 نموذج تمكين (Temkin)

يفترض نموذج تيمكين أن حرارة الإمتزاز لجميع الجزيئات تقل بشكل خطي مع زيادة تغطية سطح المادة الممتازة , كما أن الإمتزاز يتميز بتوزيع متجانس لطاقات الربط , حتى الوصول إلى أقصى طاقة ربط [22] يمكن التعبير عن نموذج تيمكين باستخدام المعادلة التالية :

$$I.7 \quad q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e$$

K_T : ثابت الربط عند التوازن (L/ mol) يتوافق مع أقصى طاقة ربط

B : مرتبط بحرارة الإمتزاز, R : ثابت الغازات العام (8.314 J/K.mol), T : درجة الحرارة (K).

8. حركية الإمتزاز

تستخدم الاختبارات الحركية لقياس الوقت اللازم للوصول إلى حالة التوازن في ظروف محددة , عن طريق أخذ عينات من المزيج الممتز في نقاط زمنية مختلفة أثناء عملية الإمتزاز [23]. ولتحديد حركية الإمتزاز يتم استخدام الكثير من نماذج الحركية:

1.8. نموذج الرتبة شبه الأولى (Lagergren model)

يفترض هذا النموذج أن معدل تغير امتزاز المادة الممتزة عند زمن تفاعل معين يتناسب طردياً مع فرق تركيز بين الحالة الأولية وحالة التشبع , وكذلك مع معدل إزالة المادة الممتزة بمرور الوقت , يُعرف هذا النموذج (Lagergren model) [24]. ويُعبر عنه بالمعادلة التالية :

$$I.8 \quad q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

q_t : قدرة الامتزاز عند الزمن t ($mg \cdot g^{-1}$).

t : وقت الاتصال (min).

q_e : كمية الامتزاز عند التوازن لكل جرام من الممتزات ($mg \cdot g^{-1}$)

K_1 : ثابت معدل الامتزاز من الدرجة شبه الأولى (min^{-1}).

تكامل المعادلة يعطي:

$$I.9 \quad \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

2.8. نموذج الرتبة شبه الثانية

ترتبط سرعة التفاعل في هذا النموذج بكمية المادة الممتزة على سطح المادة المازة , وكذلك بالكمية الممتزة عند حالة الاتزان [25]. ويعبر عن ذلك بالمعادلة الحركية التالية:

$$I.10 \quad q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + K_2 q_e t}$$

q_t , q_e يمثلان على التوالي قدرة الامتصاص (mg / g) عند التوازن وفي الزمن t .

k_2 : ثابت معدل الامتزاز لنموذج الرتبة شبه الثانية (g/mg.min).

من خلال فصل المتغيرات نحصل على المعادلة التالية [26]:

I.11

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

3.8 الانتشار داخل الجسيمات

يصف هذا النموذج آلية امتزاز المواد على الأسطح من خلال دراسة انتقال أو انتشار الجزيئات الممتزة من المحلول إلى الطور الصلب [27]. يعبر عن نموذج بالمعادلة التالية:

I.12

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$$

حيث يمثل C تقاطع المنحنى، k_{id} يعبر عن معامل الانتشار داخل الجسيمات ($mg/g.min^{1/2}$).
 q_t يعبر عن الكمية الممتزة.

9. الديناميكا الحرارية للامتزاز

تُعبّر خصائص الإمتزاز للمادة عبر معلمات ديناميكية حرارية أهمها ΔG° (تغير الطاقة الحرة لـ Gibbs)، تُحسب قيمته باستخدام المعادلة التالية:

I.13

$$\Delta G = -RT \ln k_D$$

K_D : ثابت التوازن الديناميكي الحراري (L/g).

من منظور الديناميكا الحرارية، تمثل طاقة جيبس الحرة الفرق بين أنتالبي الإمتزاز ΔH° وإنتروبي الإمتزاز ΔS° مضروباً في درجة الحرارة بتطبيق هذا المبدأ على المعادلة أعلاه يمكن تحديد كل من ΔH° و ΔS° باستخدام معادلة Van 't Hoff [28] نجد:

I.14

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

10. التحفيز الضوئي المقترن بالامتزاز

يُعد التحفيز الضوئي من الطرق الحديثة والفعّالة لمعالجة مياه الصرف الصحي، يُستخدم للملوثات العضوية والمواد التي يصعب تحللها بيولوجيًا. اكتسب هذا الأسلوب اهتمامًا كبيرًا خلال العقود الماضية بفضل كونه خيارًا بيئيًا آمنًا مقارنة بطرق المعالجة التقليدية، خاصةً في إزالة الأصباغ العضوية فتتحلل هذا الأخيرة عند تعرضها للضوء أو تتناقص كفاءتها [29]. تعمل أنظمة التحفيز الضوئي من خلال تعريض المحفزات لأشعة ضوئية ذات طاقة تفوق فجوة النطاق الخاصة بها، مما يؤدي إلى إثارة الإلكترونات وانتقالها من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل، تاركة خلفها فجوات موجبة (+h). تتفاعل هذه الإلكترونات والفجوات مع جزيئات الماء والأكسجين الممتزة على سطح المحفز لتوليد جذور هيدروكسيل وأيونات فوق أكسيد نشطة، يكون لهذه الأنواع الجذرية دورًا مهمًا في تكسير الأصباغ العضوية وتحليلها إلى مركبات أبسط وأقل ضررًا [30].

لتحسين كفاءة هذه التقنية، يُعتمد في كثير من الدراسات الحديثة على دمج التحفيز الضوئي مع عملية الامتزاز، إذ تساهم عملية الامتزاز في تركيز جزيئات الملوثات، كالأصباغ على سطح المادة المحفزة، مما يزيد من احتمالية تفاعلها مع الأنواع النشطة الناتجة عن التحفيز الضوئي. يُساهم هذا الترابط في تسريع تفاعل التحلل الضوئي وتحقيق إزالة أكثر فعالية [31].

تلعب عملية الإمتزاز دورًا أساسيًا في عمليات الفصل، خاصة في الحالات التي يكون فيها استخدام الطرق التقليدية، مثل التقطير أو الامتصاص أو الأنظمة الغشائية غير فعال. من أكثر تطبيقات الإمتزاز شيوعًا هو تنقية ومعالجة المياه، سواء تلك الناتجة عن العمليات الصناعية أو مياه الصرف الصحي.

سعى الباحثون لفهم آلية الإمتزاز بشكل أعمق، مما أدى إلى تطوير معادلات رياضية تصف هذه العملية بطريقة شبه تجريبية. ومع التقدم في الحوسبة والبرمجيات، أصبح من الممكن استخدام التحليل العددي لحل هذه المعادلات ودراسة العوامل المؤثرة على الإمتزاز بدقة، أدى هذا إلى تحسين كفاءة التطبيقات الصناعية والبيئية لهذه التقنية [32].

مراجع الفصل الأول

المراجع العربية

2. توفيق, إ.م., دراسة قابلية وحركية امتزاز بعض الصبغات العضوية على سطح مسحوق الصخور السليسية العراقية in قسم الكيمياء. 2019, جامعة بغداد, كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم)
4. واصل, م.م., أسس كيمياء السطوح الأكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي. 2007: هبة النيل العربية للنشر والتوزيع.
5. كمرشو, إستعمال كربون نشط محضر من مشتقات نخيل التمر (نواة ثمرة دقلة نور) في معالجة المياه المستعملة الحضرية. دراسة مقارنة. جامعة قاصدي مرباح ورقلة.
17. عيسى, م.ح.ج.ش.ح., امتزاز الملوثات بواسطة المخلفات الطبيعية. 2021, جامعة القادسية, كلية العلوم, قسم الكيمياء

المراجع الأجنبية

- .1 BENTARFA, D., *Preparation and characterization of activated carbon from date palm fibers: application as adsorbents and super capacity.*
- .3 López-Garzón, F., et al., *Carbon materials as adsorbents for vapour pollutants*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1999, Elsevier. p. 397-433.
- .6 Meshram, S., C. Thakur, and A.B. Soni, *Fixed bed adsorption treatment of effluent of battery recycling unit to remove Pb (II) using steam-activated granular carbon.* Journal of the Serbian Chemical Society, 2020. **85**(7): p. 953-965.
- .7 Jia, J., et al., *Molecular simulations of multivariate competitive adsorption of CH₄, CO₂ and H₂O in gas-fat coal.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024. **683**: p. 132917.
- .8 Kubilay, Ş., et al., *Removal of Cu (II), Zn (II) and Co (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite.* Adsorption, 2007. **13**: p. 41-51.
- .9 N'diaye, A.D., et al., *A review of biomaterial as an adsorbent: From the bibliometric literature review, the definition of dyes and adsorbent, the adsorption phenomena and isotherm models, factors affecting the adsorption process, to the use of typha species waste as adsorbent.* Communications in Science and Technology, 2022. **7**(2): p. 140-153.
- .10 Mohamed, E.F., *Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation*, 2011. Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT.
- .11 Suhas, P., *Carrott and MML Ribeiro Carrott.* Bioresour. Technol, 2007. **98**(2301): p. e2312.
- .12 Marsteau, S., *Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail.* institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles, 2005.
- .13 Foo, K.Y. and B.H. Hameed, *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems.* Chemical engineering journal, 2010. **156**(1): p. 2-10.
- .14 Baccar Ep Yangui, R., M. Sarrà i Adroguer, and P. Blánquez Cano, *Removal of water pollutants by adsorption on activated carbon prepared from olive-waste cakes and by biological treatment using ligninolytic fungi.* 2014: Universitat Autònoma de Barcelona.
- .15 Tóth, J., *Thermodynamical correctness of gas/solid adsorption isotherm equations.* Journal of colloid and interface science, 1994. **163**(2): p. 299-302.
- .16 Pignatello, J.J., *The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media.* Advances in agronomy, 1999. **69**: p. 1-73.
- .18 Langmuir, I., *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.* Journal of the American Chemical society, 1918. **40**(9): p. 1361-1403.
- .19 Freundlich, H.M.F., *Over the adsorption in solution.* J. Phys. chem, 1906. **57**(385471): p. 1100-1107.
- .20 Bahl, A., *Essentials of physical chemistry.* 1963: S. Chand Publishing.
- .21 Ayawei, N., A.N. Ebelegi, and D. Wankasi, *Modelling and interpretation of adsorption isotherms.* Journal of chemistry, 2017. **2017**(1): p. 3039817.
- .22 Temkin, M., *Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts.* Acta physiochim. URSS, 1940 :12 .p. 327-356.
- .23 Niinipuu, M., *Tailoring residue-derived carbon materials for the removal of wastewater contaminants: adsorption and surface properties.* 2019, Umeå universitet.

- .24 Edet, U.A. and A.O. Ifelebuegu, *Kinetics, isotherms, and thermodynamic modeling of the adsorption of phosphates from model wastewater using recycled brick waste*. Processes, 2020. **8**(6): p. 665.
- .25 Tóth, J., *Uniform interpretation of gas/solid adsorption*. Advances in colloid and interface science, 1995. **55**: p. 1-239.
- .26 Lebbihi, R., et al., *Optimizing ciprofloxacin antibiotic adsorption on Algerian mineral clay for water remediation: a Box-Behnken design approach*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2024. **14**(18): p. 22443-22460.
- .27 Musah, M., et al., *Adsorption kinetics and isotherm models: a review*. CaJoST, 2022. **4**(1): p. 20-26.
- .28 Tran, H.N., S.-J. You, and H.-P. Chao, *Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016. **4**(3): p. 2671-2682.
- .29 Sakthivel, S., et al., *Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂*. Solar energy materials and solar cells, 2003. **77**(1): p. 65-82.
- .30 Chiu, Y.-H., et al., *Mechanistic insights into photodegradation of organic dyes using heterostructure photocatalysts*. Catalysts, 2019. **9**(5): p. 430.
- .31 Jaramillo-Fierro, X. and G. Cuenca, *Enhancing methylene blue removal through adsorption and photocatalysis—a study on the Go/ZnTiO₃/TiO₂ composite*. International Journal of Molecular Sciences, 2024. **25**(8): p. 4367.
- .32 Kent, S.K., *Adsorbent selection*. Adsorption Research, Inc., Dublin, Ohio, 2003. **43016**: p. 1-23.

الفصل الثاني

أكسيد الجرافين التحضير

والخصائص الأساسية

1. تمهيد

يُعد أكسيد الجرافين مادة متقدمة تحظى باهتمام علمي واسع في مجال معالجة المياه، نظرًا لخصائصه الاستثنائية التي تشمل المساحة السطحية الكبيرة، القدرة العالية على الامتزاز، والاستقرار الكيميائي [1]. كما يُعتبر حلاً فعالاً ومنخفض التكلفة لإزالة الملوثات الناشئة، مما يجعله خياراً واعداً لمواجهة التحديات البيئية المتزايدة [2]. ومع استمرار الأبحاث في استكشاف إمكاناته يُتوقع أن يتوسع استخدامه في تطبيقات معالجة المياه بشكل كبير [3].

2. الكربون

يُعد الكربون عنصرًا كيميائيًا أساسيًا في الطبيعة، يُرمز له بالرمز (C)، ويقع في المجموعة الرابعة من الجدول الدوري، برقم ذري 6 ووزن ذري يبلغ (12.011u)، ينتمي الكربون إلى فئة اللافلزات، يمتلك أربع إلكترونات في الغلاف الخارجي، مما يمنحه القدرة على تكوين أربع روابط تساهمية. يُعتبر الكربون من أقدم العناصر التي عرفها الإنسان، كما يُعد نظيره المستقر الكربون ($^{12}_6C$) من أكثر النظائر وفرة في الطبيعة، إلى جانب الكربون ($^{13}_6C$) المستقر أيضًا، والكربون ($^{14}_6C$) المشع الذي يُستخدم في تقنيات تأريخ الكربون نظرًا لعمر نصفه الذي يبلغ حوالي 5730 سنة [4]. للكربون القدرة على الوجود في عدة صور تآصلية، وهو ما يُعرف بالتآصل، أي أن يتخذ العنصر الواحد أشكالاً بنيوية مختلفة رغم اتحادها في نوع الذرات. من أبرز تآصلات الكربون: الجرافيت، والماس، والكربون غير المتبلور، والتي تختلف فيما بينها في الخصائص الفيزيائية مثل البنية، والصلابة، واللون، والتوصيل الكهربائي. تُنسب هذه الفروقات إلى اختلاف ترتيب الذرات في كل تآصل، مما يجعل للكربون خصائص فريدة تؤهله للدخول في العديد من التطبيقات الكيميائية والصناعية والبيولوجية [5].

3. الجرافيت

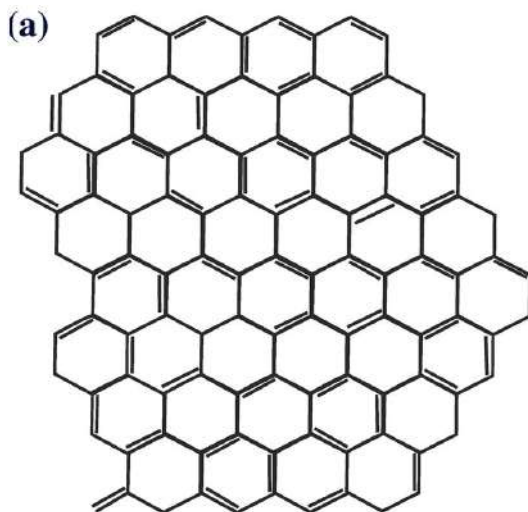
الجرافيت، مادة كربونية ثلاثية الأبعاد، اشتهرت باستخدامها في أقلام الرصاص منذ عام 1564. سُمي “الجرافيت” عام 1789 من الكلمة اليونانية الكتابة/الرسم، ويتكون من ذرات كربون مرتبة في طبقات سداسية مترابطة [6].

يتبع ترتيب طبقات الجرافيت نموذج برنال، مع تكرار كل طبقة كربونية ثالثة بنفس الموضع (...1212). تستمد الطبقات استقرارها من روابط تساهمية قوية، بينما تربط تفاعلات فان دير فالس الضعيفة الطبقات في الاتجاه العمودي بمسافة 0.335 نانومتر [7].

ترتبط كل ذرة كربون في الجرافيت بثلاث ذرات عبر تهجين sp^2 . يتميز باستقرار ديناميكي حراري عالٍ، ويُستخدم في الأقطاب، أقلام الرصاص، ومواد التشحيم. يُظهر توصيلية كهربائية غير متجانسة، مما يجعله مثاليًا لأقطاب البطاريات بفضل مقاومة نقل شحنة منخفضة يتمتع بمقاومة للأكسدة والتآكل وعزل حراري جيد يُصنف الجرافيت الطبيعي إلى كتلي (<90% كربون)، رقائق، وميكرو كريستال [4].

4. الجرافين

مادة ثنائية الأبعاد تتميز بمزايا مثل مساحة سطح نوعية عالية وخصائص كيميائية مستقرة. ومع ذلك، فقد لاحظ الباحثون أن الجرافين يميل إلى التكتل بسبب قوى فان دير فالس عند استخدامه كمادة فعالة بيئيًا لمعالجة الملوثات [8] [9]. يقلل هذا التكتل بشكل كبير من مساحة السطح النوعية والمواقع النشطة للجرافين، مما يحد من فائدته [10]. خلال العقدين الماضيين من الأبحاث، أثبت الجرافين قدراته في مجالات متنوعة، مثل التطبيقات البيئية، وتطبيقات الطاقة، والتطبيقات الطبية [11].



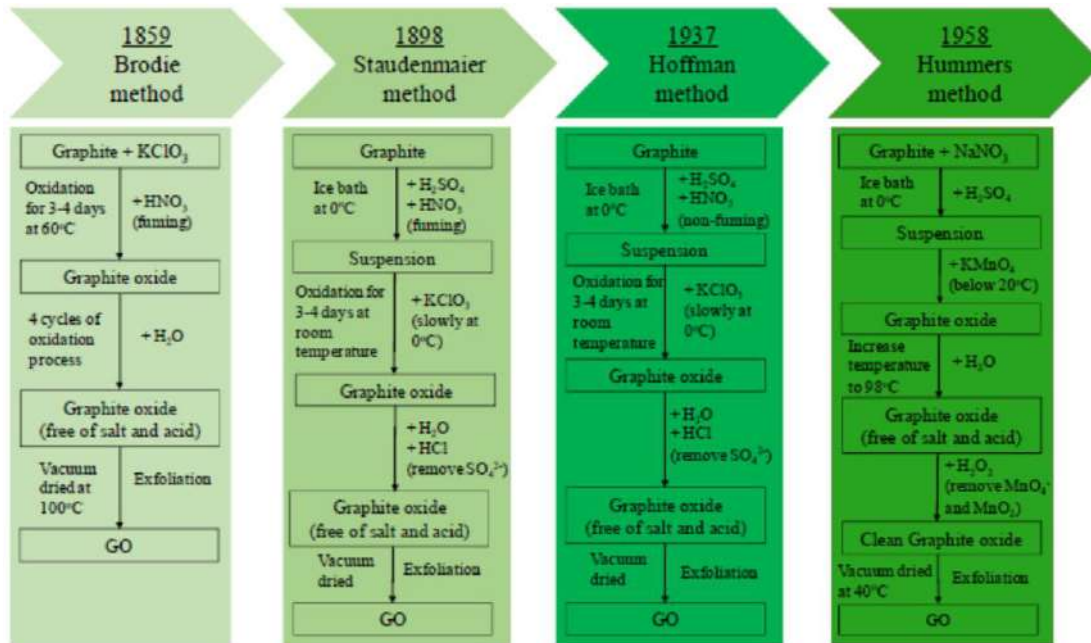
الشكل (II-1): البنية الكيميائية للجرافين [12].

1.4. نبذة تاريخية عن أكسيد الجرافين

تم تحضير أكسيد الجرافين لأول مرة عام 1859 على يد البروفيسور برودي، الذي استخدم مزيجًا من حمض النيتريك المتبخر في وجود كلور البوتاسيوم لتأكسد الجرافيت، ما أدى إلى تكوين مادة صفراء قابلة للتشتت في الماء القلوي وسُميت بـحمض الجرافيت. في عام 1898، طوّر ستودنماير الطريقة بإضافة كلورات البوتاسيوم بكميات صغيرة واستخدام حمض الكبريتيك، مما جعل التحضير أكثر كفاءة.

توالت التحسينات لاحقاً، حيث استبدل هوفمان عام 1937 حمض النيتريك المتبخّر بغير المتبخّر، وفي عام 1958 قدّم هامرز وأوفمان طريقة أكثر أماناً باستخدام برمنغنات البوتاسيوم في وسط حمضي، ما أدى إلى إنتاج أكسيد جرافين عالي الأكسدة دون استخدام حمض النيتريك المباشر، رغم انبعاث الغازات السامة.

وفي عام 2010، اقترح تور استخدام حمض الفوسفوريك بدلاً من النيتريك، مما حسن السلامة وكفاءة الأكسدة وأتاح التحضير على نطاق أوسع. وعلى مدار 150 عامًا، تطورت طرق التحضير لتحسين الأمان والفعالية، حيث تلعب نسبة الكربون و الأكسجين دوراً أساسياً في تحديد خصائص أكسيد الجرافين الناتج وتطبيقاته [13].



الشكل (II-2) : مراحل تطور تصنيع أكسيد الجرافين [4].

2.4 تعريف أكسيد الجرافين

أكسيد الجرافين (GO) هو مادة نانوية كربونية يتم الحصول عليها من خلال الأكسدة الكيميائية للجرافيت الطبيعي أو ألياف الكربون النانوية باستخدام مؤكسدات قوية [14].

وتتميز بمجموعة من الخصائص الاستثنائية التي تجعلها محط اهتمام واسع في العديد من التطبيقات التكنولوجية والصناعية، بالإضافة إلى الخصائص الفريدة الناتجة عن وجود مجموعات وظيفية تحتوي على الأوكسجين، مثل مجموعات الكربوكسيل، الهيدروكسيل والإيبوكسيد. هذه الخصائص تجعل أكسيد الجرافين

مناسبًا للعديد من التطبيقات في مجال معالجة المياه، الاستشعار، مما يساهم في اهتمام البحث المستمر في طرق تحضيره [15].

3.4. نشأة وتحضير أكسيد الجرافين

1.3.4. طريقة هامرز

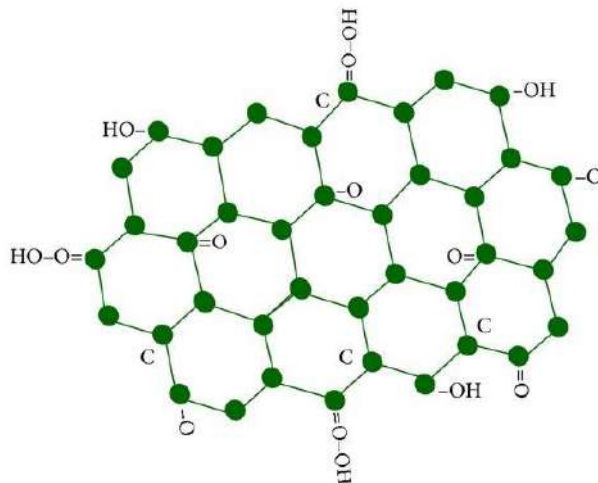
تُعد طريقة هامرز التي طورت سنة 1958 من طرف العالمين هامرز وأوفمان أفضل من غيرها من حيث قصر وقت التفاعل، والكفاءة العالية، والسلامة [16]. مما يجعلها واعدة للتطبيقات الصناعية، ولهذا السبب يبحث الباحثون عن تحسينات لهذه الطريقة، مثل المعالجة المسبقة بالأكسدة، أو تغيير عوامل الإدخال المؤكسدة، أو باستخدام المساعدة الكهربائية أو الموجات فوق الصوتية أو المايكروويف [15]. وتعتمد هذه الطريقة على أكسدة مسحوق الجرافيت باستخدام مزيج من حمض الكبريتيك المركز (H_2SO_4)، وبرمنغنات البوتاسيوم ($KMnO_4$)، ونترات الصوديوم ($NaNO_3$). وتتميز هذه الطريقة بكفاءتها العالية وسرعة تنفيذها مقارنة بالطرق التقليدية، إلى جانب تحسين مستوى الأمان الكيميائي نتيجة استبدال المواد المؤكسدة شديدة الخطورة ببدايل أكثر أمانًا [17].

2.3.4. هامرز المعلة

لتحسين عملية تخليق الجرافين وزيادة نقاء المنتج النهائي، تم إجراء العديد من التعديلات على طريقة هامرز التقليدية [18]. حيث تم إجراء تغيير في نسب المواد المستعملة $NaNO_3/KMnO_4$ عن طريقة هامرز للتفاعل [19].

5. بنية أكسيد الجرافين

على الرغم من مرور أكثر من قرن على تطوير طرق تحضير أكسيد الجرافين (GO)، تظل بنيته الكيميائية موضوعًا للنقاش العلمي، نظرًا لتأثرها بعوامل مثل طبيعة المادة الأولية وبرتوكولات الأكسدة المستخدمة. يتكون أكسيد الجرافين من صفائح جرافينية مزودة بمجموعات وظيفية أو كسجينة متنوعة، تشمل الهيدروكسيل، الكربونيل، الإيبوكسيد، والكربوكسيل، موزعة بشكل غير متجانس على السطح القاعدي وحواف الصفائح. يُعتبر نموذج ليرف وكليينوفسكي الأكثر قبولًا، حيث يقترح تموضع المجموعات الكربوكسيلية والكيوتونية على الحواف، بينما تتركز مجموعات الإيبوكسيد والهيدروكسيل على السطح القاعدي.



الشكل (III-3): بنية أكسيد الجرافين [20]

كشفت الدراسات الحديثة عن وجود شظايا مؤكسدة تُعرف بالمخلفات المؤكسدة، تتشكل أثناء عملية الأكسدة وترتبط بصفائح أكسيد الجرافين عبر تفاعلات $\pi-\pi$ ، مما يؤثر سلبيًا على خصائصه. يُسهّم الغسيل القلوي في إزالة هذه المخلفات، مما يعزز الخصائص الإلكترونية والبصرية للمادة.

تؤثر العيوب البنيوية، سواء الداخلية (مثل الفراغات أو البنى غير السداسية) أو الخارجية (مثل المجموعات الوظيفية السطحية)، بشكل كبير على الخواص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الجرافين. تُعد مطيافية رامان أداة فعالة لتوصيف هذه العيوب، حيث تُظهر نطاقات مميزة تُشير إلى الاضطرابات في البنية الشبكية. تتيح هذه العوامل إمكانية تعديل بنية أكسيد الجرافين بدقة لتلبية متطلبات تطبيقات متنوعة [14].

6. خصائص أكسيد الجرافين

- القدرة على الامتصاص: يمتلك أكسيد الجرافين ومشتقاته قدرة فعالة على إزالة الصبغات والجزئيات الهيدروكربونية متعددة الحلقات من المحاليل المائية.
- الهيكل البنيوي: يتكون أكسيد الجرافين من طبقة واحدة من ذرات الكربون المرتبطة بشبكة sp^2 في بنية تشبه قرص العسل، مما يجعله ذا هيكل ثنائي الأبعاد.
- المجموعات الوظيفية: يحتوي أكسيد الجرافين على مجموعات أكسيدية (إيبوكسيد، هيدروكسيل و كربوكسيل) على سطحه، مما يمنحه خصائص محبة للماء.
- التفاعل مع المركبات العضوية: يمكن لأكسيد الجرافين التفاعل بقوة مع المركبات العضوية، مثل حلقات البنزين، من خلال التفاعلات القوية مع الإلكترونات غير المحلية π .
- المساحة السطحية الكبيرة: يتمتع أكسيد الجرافين بمساحة سطحية عالية جدًا، مما يعزز قدرته على التفاعل والامتصاص.

- التطبيقات التكنولوجية: يقدم أكسيد الجرافين إمكانيات كبيرة في مجموعة واسعة من التطبيقات مثل الترانزستورات ذات التأثير الميداني، الخلايا الشمسية، أجهزة الاستشعار، المكثفات الفائقة، والأقطاب الشفافة.
- الاستدامة في البيئات المائية والبيولوجية: بفضل المجموعات الوظيفية، يمكن استخدام أكسيد الجرافين في البيئات المائية والبيولوجية بفعالية [21].

7. الفعالية البيولوجية لأكسيد الجرافين

يُعتبر أكسيد الجرافين (GO) من المواد الواعدة للتطبيقات البيولوجية [22]، وذلك بسبب:

- ✓ قابليته العالية للمعالجة في الأوساط المائية.
- ✓ طبيعته ثنائية المحبة (amphiphilicity).
- ✓ سهولة تعديل سطحه كيميائيًا.
- ✓ خصائص الفلورية الضوئية.

• مضاد للبكتيريا:

يتميز أكسيد الجرافين بمجموعات وظيفية تفاعلية كثيرة، مما يتيح له التفاعل بكفاءة عالية مع الخلايا، وتغطية أسطحها بسهولة، مع إظهار درجة ارتباط فائقة بالبكتيريا مما يؤدي إلى اختلال في سلامة الغشاء الخلوي وفقدان الوظائف الحيوية، مما ينتج عنه تقليل معدل نمو البكتيريا [23].

• مضاد للفطريات:

كشفت الأبحاث الحديثة أن أكسيد الجرافين (GO) يمتلك نشاطاً واسع النطاق ضد الفطريات الممرضة، حيث يعيق نموها بشكل كبير. يُعتبر تعرض الخلايا الفطرية لـ GO بمثابة إشارة ضغط تؤدي إلى انخفاض ملحوظ في قدرتها على إحداث الأمراض. تُبرز هذه الخصائص إمكانية استخدام GO كمبيد فطري جديد واعد، مما يفتح آفاقاً لتطبيقاته في الوقاية من الأمراض النباتية والسيطرة عليها [24].

8. سُمية أكسيد الجرافين

تعتبر السمية المحتملة لأكسيد الجرافين جانباً حاسماً يتطلب دراسة متأنية عند النظر في تطبيقاته في مجالات مثل الطب الحيوي ومعالجة التلوث البيئي. على الرغم من خصائصه الوظيفية المتعددة والمفيدة، فإن الآثار السلبية المحتملة لأكسيد الجرافين على صحة الإنسان والبيئة تُثير مخاوف كبيرة تستدعي تقييماً دقيقاً [25].

[26]

- السمية الخلوية: يُسبب أكسيد الجرافين تأثيرات سامة على خلايا مثل خلايا الرئة والجلد، مرتبطة بحجمه، شكله، وكيمياء سطحه. الحواف الحادة تُلحق ضرراً بأغشية الخلايا، بينما تُولد المجموعات الأكسجينية أنواع الأكسجين النشطة (ROS)، مما يُسبب إجهاداً تأكسدياً وتلفاً خلويًا.
 - الالتهاب والمناعة: يُحفز استجابات التهابية عبر إفراز السيتوكينات، مما يُسبب ضرراً نسيجيًا. كما يُؤثر على وظائف الخلايا المناعية مثل البلعميات، مما يُشير إلى سمية مناعية.
 - السمية الجينية: قد يُسبب تلفاً في الحمض النووي والطفرات بسبب الإجهاد التأكسدي، مما يُثير مخاوف صحية طويلة المدى.
 - التأثيرات الرئوية: الاستنشاق يُؤدي إلى التهابات رئوية، تليف، وحببيات التهابية، نتيجة اختراقه للحويصلات الهوائية، مما قد يُسبب أمراضاً تنفسية مزمنة.
 - السمية البيئية: يؤثر على الكائنات الحية في المياه، مثل الطحالب والأسماك، مما يُؤثر على نموها وسلوكها. تراكمه قد يُسبب آثاراً بيئية طويلة المدى.
- تعتمد السمية على الخصائص الفيزيائية والكيميائية، طرق التحضير، والتعرض. يُركز الباحثون على تعديل السطح لتحسين التوافق الحيوي وتقليل الآثار الضارة.
- تتطلب سمية أكسيد الجرافين دراسات دقيقة وتدابير سلامة لضمان استخدامه الآمن والمستدام [27].

9. تطبيقات أكسيد الجرافين

لأكسيد الجرافين عدة تطبيقات نذكر منها:

تصنيع الأغشية المستخدمة في تقنيات فصل الغازات، وتحلية مياه البحر، ومعالجة المياه المستعملة حيث تُظهر هذه الأغشية كفاءة عالية في عمليات الفصل والتنقية بفضل بنيته الفريدة وخصائصها الفيزيائية والكيميائية المميزة [28].

يُصنّف أكسيد الجرافين كمادة شبه عازلة ذات توصيلية محدودة، ما يجعله مادة واعده للاستخدام في مجموعة من التطبيقات التقنية، مثل الخلايا الكهروضوئية، وتخزين الهيدروجين، وصناعة الأغشية الموصلية الشفافة [29].

يُستخدم أكسيد الجرافين في تطوير مواد شبيهة بالورق، وتصنيع الأغشية الرقيقة والأفلام، كما يدخل في تركيب المركبات البوليمرية، ويُظهر خصائص مضادة للميكروبات تجعله مناسباً للتطبيقات ذات الصلة [18]. بالإضافة إلى ذلك، يُعد أكسيد الجرافين مادة واعده في المجالات الطبية والبيولوجية، حيث يتم

استغلال خصائصه الفريدة في مجالات علاج الأورام، كمضاد للبكتيريا، وفي أنظمة توصيل الأدوية المستهدفة [18].

10. تحديات وآفاق أكسيد الجرافين

تُعد القدرة العالية لأكسيد الجرافين على إزالة طيف واسع من الملوثات، بما في ذلك المستحضرات الدوائية، ومنتجات العناية الشخصية، والمركبات المسببة لاختلال الغدد الصماء، من أبرز خصائصه الوظيفية التي تجعله مادة واعدة في تقنيات معالجة المياه [30]. يمكن تطبيقه في تقنيات الأغشية، مثل أغشية الترشيح الفائق والنانوية، لتعزيز الأداء، بما يشمل تحسين الانتقائية وزيادة مقاومة التلوث [31, 32]. علاوة على ذلك، يوفر أكسيد الجرافين مزايا بيئية، حيث يمكن اشتقاقه من مصادر متجددة، ويقلل من استخدام المواد الكيميائية في عمليات تنقية المياه [33].

ومع ذلك، فإن تطبيقات أكسيد الجرافين لا تزال في مراحلها المبكرة، وتواجه تحديات عديدة، بما في ذلك احتمال تسرب الجسيمات النانوية إلى المياه المعالجة وارتفاع تكاليف الإنتاج [34]. وهناك حاجة ملحة لإجراء المزيد من الدراسات العلمية لتحسين كفاءة استخدامه وتقييم آثاره البيئية على المدى الطويل [3].

يمثل أكسيد الجرافين مادة واعدة تجمع بين التركيب الفريد والخصائص الفيزيائية والكيميائية المتقدمة، مما جعله محل اهتمام متزايد في مختلف المجالات، تناول هذا الفصل عرضاً شاملاً لمختلف جوانب هذه المادة، بدءاً من تعريفها ونشأتها التاريخية، إلى أبرز طرق تحضيرها، كطريقة هامر التقليدية والمعدلة، مع التركيز على بنيتها المعقدة والغنية بالمجموعات الوظيفية. كما تمت مناقشة أهم خصائصها التي تمنحها كفاءة عالية في الامتزاز، وقد أظهرت التطبيقات المتعددة لأكسيد الجرافين، لا سيما في مجال تنقية المياه، إمكانيات كبيرة في إزالة الملوثات الناشئة بفضل سطحه النشط وسهولة تعديله وظيفياً. ومع ذلك، لا تزال تحديات تتعلق بالاستقرار البيئي، السمية، تمثل عائقاً أمام استخدامه الواسع. وعليه، فإن مواصلة البحث في هذا المجال تمثل ضرورة علمية لتطوير حلول فعالة وآمنة، مع فتح آفاق جديدة في استخدام هذه المادة ضمن استراتيجيات المعالجة المستدامة.

مراجع الفصل الثاني

- .1 Shah, I.A., et al., *Revolutionizing water purification: Unleashing graphene oxide (GO) membranes*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023. **11**(6): p. 111450.
- .2 Jayakaran, P., G. Nirmala, and L. Govindarajan, *Qualitative and Quantitative Analysis of Graphene-Based Adsorbents in Wastewater Treatment*. International Journal of Chemical Engineering, 2019. **2019**(1): p. 9872502.
- .3 Joel, E.F. and G. Lujanienė, *Progress in graphene oxide hybrids for environmental applications*. Environments, 2022. **9**:(12)p. 153.
- .4 Trikkaliotis, D.G., et al., *Graphene oxide synthesis, properties and characterization techniques: a comprehensive review*. ChemEngineering, 2021. **5**(3): p. 64.
- .5 Kostarelos, K. and K.S. Novoselov, *Graphene devices for life*. Nature nanotechnology, 2014. **9**(10): p. 744-745.
- .6 Aderibigbe, B., I. Aderibigbe, and P. Popoola, *Design and biological evaluation of delivery systems containing bisphosphonates*. Pharmaceutics, 2016. **9**(1): p. 2.
- .7 Nupearachchi, C., K. Mahatantila, and M. Vithanage, *Application of graphene for decontamination of water; Implications for sorptive removal*. Groundwater for sustainable development, 2017. **5**: p. 206-215.
- .8 Zhang, F., et al., *3D graphene-based gel photocatalysts for environmental pollutants degradation*. Environmental Pollution, 2019. **253**: p. 365-376.
- .9 Shahnaz, T., et al., *A review on tailored graphene material for industrial wastewater*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(5): p. 105933.
- .10 Gao, B., et al., *Graphene-based aerogels in water and air treatment: a review*. Chemical Engineering Journal, 2024. **484**: p. 149604.
- .11 Santra, S., et al., *Exploring two decades of graphene: The jack of all trades*. Applied Materials Today, 2024. **36**: p. 102066.
- .12 Priyadarsini, S., et al., *Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application*. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2018. **8**: p. 123-137.
- .13 Chua, C.K. and M. Pumera, *Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint*. Chemical Society Reviews : (1)43 .2014 ,p. 291-312.
- .14 López-Díaz, D., M.D. Merchán, and M.M. Velázquez, *The behavior of graphene oxide trapped at the air water interface*. Advances in Colloid and Interface Science, 2020. **286**: p. 102312.
- .15 Chen, X., et al., *Mechanism of oxidization of graphite to graphene oxide by the hummers method*. ACS omega, 2022. **7**(27): p. 23503-23510.
- .16 Hummers Jr, W.S. and R.E. Offeman, *Preparation of graphitic oxide*. Journal of the american chemical society, 1958. **80**(6): p. 1339-1339.
- .17 Chen, J., et al., *An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide*. Carbon, 2013. **64**: p. 225-229.
- .18 Kuanyshbekov, T., et al., *SYNTHESIS OF GRAPHENE OXIDE FROM GRAPHITE BY THE HUMMERS METHOD*. Oxidation Communications, 2021. **44**(2)
- .19 Radey, H.H., H.Z. Al-Sawaad, and M.N. Khalaf, *Synthesis and characterization of novel nano derivatives of graphene oxide*. Graphene, 2018. **7**(3): p. 17-29.
- .20 Islam, M., S.H. Emon, and K.M.A. Hoque, *Graphene oxide synthesis and properties of graphene oxide-nickel oxide (GO-NiO) nano composite*. 2019.
- .21 Goswami, S., *Synthesis and application potential of Graphene and Graphene Oxide nano composite for treatment of dyes and Aromatic Hydrocarbons*. 2018.
- .22 Chung, C., et al., *Biomedical applications of graphene and graphene oxide*. Accounts of chemical research, 2013. **46**(10): p. 2211-2224.
- .23 Gao, Y., et al., *Impact of graphene oxide on the antibacterial activity of antibiotics against bacteria*. Environmental Science: Nano, 2017. **4**(5): p. 1016-1024.

- .24 Zhang, X., et al ., *Graphene oxide exhibits antifungal activity against Bipolaris sorokiniana in vitro and in vivo*. Microorganisms, 2022. **10**(10): p. 1994.
- .25 Li, J., et al., *Antimicrobial activity and resistance: influencing factors*. Frontiers in pharmacology, 2017. **8**: p.364 .
- .26 Baccar Ep Yangui, R., M. Sarrà i Adroguer, and P. Blánquez Cano, *Removal of water pollutants by adsorption on activated carbon prepared from olive-waste cakes and by biological treatment using ligninolytic fungi*. 2014: Universitat Autònoma de Barcelona.
- .27 Anegebe, B., et al., *Graphene oxide synthesis and applications in emerging contaminant removal: a comprehensive review*. Environmental Sciences Europe, 2024. **36**(1): p. 15.
- .28 Cohen-Tanugi, D. and J.C. Grossman, *Water desalination across nanoporous graphene*. Nano letters, 2012. **12**(7): p. 3602-3608.
- .29 Luo, H., *A theoretical study of graphene oxide chemical structure*. 2017.
- .30 Almeida-Naranjo, C.E., V.H. Guerrero, and C.A. Villamar-Ayala, *Emerging contaminants and their removal from aqueous media using conventional/non-conventional adsorbents: a glance at the relationship between materials, processes, and technologies*. Water, 2023. **15**(8): p. 1626.
- .31 Yan, J., et al., *Graphene oxide modified polyamide 66 ultrafiltration membranes with enhanced anti-fouling performance*. Membranes, 2022. **12**(5): p. 458.
- .32 Serrano-Lujan, L., et al., *Environmental impact of the production of graphene oxide and reduced graphene oxide*. SN Applied Sciences, 2019. **1**(2): p. 179.
- .33 Lavorato, C. and E. Fontananova, *An overview on exploitation of graphene-based membranes: From water treatment to medical industry, including recent fighting against COVID-19*. Microorganisms, 2023. **11**(2): p. 310.
- .34 Politaeva, N., et al., *Graphene oxide-chitosan composites for water treatment from copper cations*. Water, 2022. **14**(9): p. 1430.

الجزء العظمي

الفصل الثالث

الطرق، الأجهزة والمواد

تمهيد

في هذا الفصل التجريبي، سيتم دراسة وتقييم فعالية استخدام أكسيد الجرافين المشتق من قشور البرتقال كمادة مازة متقدمة لإزالة صبغة البلوري البنفسجي من المياه الملوثة. يستعرض هذا العمل المواد والتقنيات المستخدمة في معالجة المياه والتركيز على تحليل وتقييم الأداء الفعلي للأجهزة والمواد التجريبية. تشمل هذه الدراسة تحضير المادة المازة وتحديد العوامل المؤثرة على كفاءة المعالجة مع تقييم الفعالية البيولوجية لأكسيد الجرافين.

1. المنهجية التجريبية

1.1 المواد والأدوات

جدول (III-1): المواد الكيميائية ومصدرها.

المصدر	N° Cas	المواد الكيميائية
CARLO EBRA	V4D413014D	حمض الكبريت المركز
HONEWELL/FLUKA	7722-64-7	برمنغنات البوتاسيوم
VWR CHEMICALS (BDH)	7722-84-1	بيروكسيد الهيدروجين
SPECILAB	64-17-5	إيثانول
BIOCHEM CHEMOPHARMA	319120500-0316- 011	كلوريد الصوديوم
BIOCHEM CHEMOPHARMA France	B1310-73-2- 0109-011	هيدروكسيد الصوديوم
BIOCHEM CHEMOPHARMA France	764 -01-0	حمض الهيدروكلوريك
BIOCHEM CHEMOPHARMA	24.3201603	صبغة أزرق المثلين

BIOCHEM CHEMOPHARMA	548-62-9	صبغة البلوري البنفسجي
------------------------	----------	-----------------------

جدول (III-2): الأجهزة المستخدمة

النوع	الأجهزة
SP-UV. 300SRB	جهاز الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-VIS)
Agilent Technologies Cary360 FTIR	جهاز الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)
SCIOGEX SCI 412	جهاز الطرد المركزي
OHAUS (START ER 50000)	جهاز Ph
OHAUS (EXPLORER)	ميزان حساس
Mamert (WNB29)	جهاز حمام مائي هزاز
ELds Heat	فرن تجفيف
Nabertherm	فرن الحرق

جدول (III-3): الأدوات الزجاجية المستخدمة.

الحجم	الأدوات الزجاجية
25/50 مل	بيشر
250 مل	ارلن ماير
250 مل	دورق كروي
/	حوض زجاجي
1000 مل	حجلة
/	مخلاط مغناطيسي

2.1 التوليف الأخضر لأكسيد الجرافين

الكيمياء الخضراء هي نهج علمي يهدف إلى حماية البيئة من خلال الحد من استخدام المواد الكيميائية الخطرة وتقليل احتمال وقوع الحوادث الكيميائية. تسعى هذه الكيمياء إلى تطوير عمليات أكثر أمانًا واستدامة ومن الجوانب التطبيقية المهمة فيها "التوليف الأخضر"، الذي يركز على إنتاج المركبات الكيميائية باستخدام مصادر طبيعية ومتجددة، سواء من أصل نباتي أو حيواني، مما يساهم في تقليل الأثر البيئي للتفاعلات الكيميائية [1]. وفي هذا العمل، تم استخدام قشور البرتقال كمصدر طبيعي لتصنيع أكسيد الجرافين، في إطار تطبيق مبادئ الكيمياء الخضراء.

1.2.1 تحضير المادة الخام

تم جمع قشور البرتقال من مصادر محلية، تم غسلها بماء الحنفية لإزالة الأتربة والشوائب وكمحلة غسل أخيرة تغسل بالماء المقطر، جُففت لتصبح على شكل قشور جافة. تطحن القشور لتصبح على شكل مسحوق ناعم.

2.2.1 تحضير الكربون

بعد الحصول على القشور في شكل مسحوق تمت عملية الكربنة للمسحوق الناتج داخل فرن مزود بنظام التحكم في الأجواء الغازية، تم إجراء المعالجة باستخدام غاز الأرجون تم اختيار درجة حرارة التحلل بناءً على نتائج تحليل التحلل الحراري الوزني (TGA) التي أظهرت أن التحلل الفعال للمكونات العضوية الموجودة في قشور البرتقال يحدث عند درجة حرارة 457C° [2]. تُبنت هذه الدرجة لمدة خمس ساعات لضمان التحلل الكامل. بعد انتهاء العملية، تُركت العينة لتبرد تدريجيًا في درجة حرارة المخبر، الناتج من عملية الحرق هو عبارة عن مادة كربونية وللحصول عليه في شكل مادة نقية خالية من الشوائب تم غسله بالماء المقطر وترشيحه. تكرر عملية الغسل باستخدام الماء المقطر حتى استقرار قيمة الرقم الهيدروجيني عند $\text{pH} = 7$ لضمان إزالة الشوائب القابلة للذوبان. بعد ذلك، خضعت الرشاحة لعملية تجفيف في فرن بدرجة حرارة ثابتة قدرها 70C° . جُمعت المادة الكربونية الناتجة وحُفظت في أوعية محكمة الإغلاق لمنع امتصاص الرطوبة أو التلوث، تمهيدًا لاستخدامها في تجارب الامتزاز اللاحقة.

3.2.1 تحضير أكسيد الجرافين بطريقة هامرز المعلنة

تم وزن 0.5 g من الكربون الناتج ووضعه في دورق بسعة 250ml يضاف إليها 1ml من حمض الكبريتيك المركز (H_2SO_4) ارتفعت درجة حرارة الدورق مع التحريك المستمر باستخدام جهاز الرج لمدة 30 دقيقة. بعد ذلك، أُضيف 0.5 g من برمنغنات البوتاسيوم (KMnO_4) كمؤكسد محفّز للتفاعل، مع الحفاظ على

درجة حرارة المزيج أقل من 20 C°. نُقل الخليط إلى حمام مائي بدرجة حرارة تتراوح بين (35-40 C°) استمر التسخين لمدة ساعتين. عقب ذلك، أُضيف 5 ml من بيروكسيد الهيدروجين (H₂O₂) بتركيز 30% تدريجيًا، استمر التسخين عند نفس درجة الحرارة (35- 40C°) لمدة 30 دقيقة إضافية، تم إيقاف التفاعل ترك المزيج يبرد تدريجيًا حتى درجة حرارة المخبر. بعد التبريد خُضع المزيج لعملية طرد مركزي بسرعة 4500 دورة في الدقيقة لمدة 10 دقائق، مما أدى للحصول على راسب أسود يمثل أكسيد الجرافين.

تم غسل الراسب المتحصل عليه عدة مرات باستخدام الماء والإيثانول بنسبة 9:1 (v/v) لإزالة الشوائب وبقايا المواد الكيميائية، جُفّف الناتج في فرن بدرجة حرارة 80 C°. في النهاية، تم حساب مردود التفاعل لتقييم كفاءة التصنيع.



الشكل (1-III): التوليف الأخضر لأكسيد الجرافين.

3.1 دراسة الخصائص

تم توصيف أكسيد الجرافين من حيث الخصائص البنيوية والمورفولوجية بتحديد المجموعات الوظيفية الموجودة في المادة المازة باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS)، تم دراسة شحنة السطح pH_{pzc} [3]. وحساب المردود التصنيع [4].

1.3.1 مردود التصنيع Yield%

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

تم حساب المردود: حيث m_i هي الكتلة الأولية للعينة و m_f الكتلة المتحصل عليها بعد التصنيع.

2.3.1 دراسة شحنة السطح pH_{pzc}

تمت دراسة شحنة السطح عند النقطة صفر لأكسيد الجرافين في نطاق (8-1). تم تحضير محاليل من HCl و NaOH بتركيز 0.01M، أضيفت كمية تقدر ب 10mg من أكسيد الجرافين إلى كل بيشر ذو سعة 25 ml يحوي على 10ml من NaCl بتركيز 0.01 M، تم تعديل الرقم الهيدروجيني الأول بواسطة HCl و NaOH، بعد التعديل تترك العينات في محرك مغناطيسي لمدة 24 ساعة. بعد ذلك يتم قياس الرقم الهيدروجيني النهائي ثم حساب الفرق لكل عينة.

3.3.1 مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)

تُعد تقنية تحليلية فيزيائية-كيميائية تنتمي إلى طيف الاهتزازات، وتُستخدم للتعرف على المجموعات الوظيفية المميزة للجزيئات الحيوية استنادًا إلى خصائص امتصاصها للأشعة تحت الحمراء [5]. في هذا العمل تم الحصول على أطيف الأشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز (Spectromètre Agilent Technologies Cary 630 FTIR) وذلك من أجل فحص العينات المستخدمة في هذه الدراسة قبل وبعد الامتزاز لتحديد التغيرات الكيميائية التي طرأت عليها بكشف المجموعات الوظيفية.

4.3.1 مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV- Vis)

تُعد مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) من أبرز تقنيات التحليل الطيفي المستخدمة على نطاق واسع في تحليل المركبات عند أطوال موجية محددة يعتمد التحليل بواسطة هذا الجهاز على قدرة المواد امتصاص الضوء عند أطوال موجية محددة، فعند مرور شعاع ضوئي عبر المحلول الملون يتم امتصاص جزء من هذا الضوء، ينص قانون Beer-Lambert على أن الامتصاصية تتناسب طرديًا مع تركيز المادة [6].

$$A = \epsilon LC$$

A : الامتصاصية

ϵ : معامل الامتصاصية الجزيئي (L/mol.cm)

L : سمك الخلية

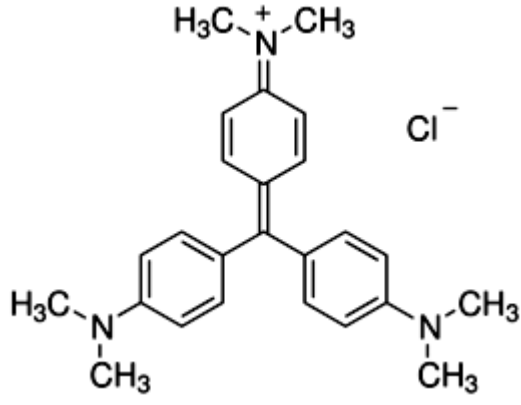
C : تركيز المحلول (mol/L)

4.1. تطبيق تقنية الامتزاز

1.4.1. اختيار الصبغة المناسبة

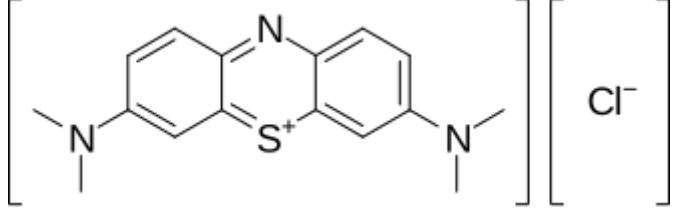
تم اختيار الصبغة الكاتيونية البلوري البنفسجي (CV) وصبغة أزرق الميثيلين (MB)، وفقاً للخصائص التالية:

جدول (III-4): الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة البلوري البنفسجي [7].

البلوري البنفسجي (Crystal violet)	الاسم الشائع
N-[4-[Bis(4-dimethylamino) - phenyl] -méthylène] -2,5-cyclo Hexadien-1-ylidinium chloride	الاسم النظامي
صبغة كاتيونية	النوع
	البنية الجزيئية
407.97g/mol	الكتلة المولية
$C_{25}H_{30}ClN_3$	الصيغة الإجمالية

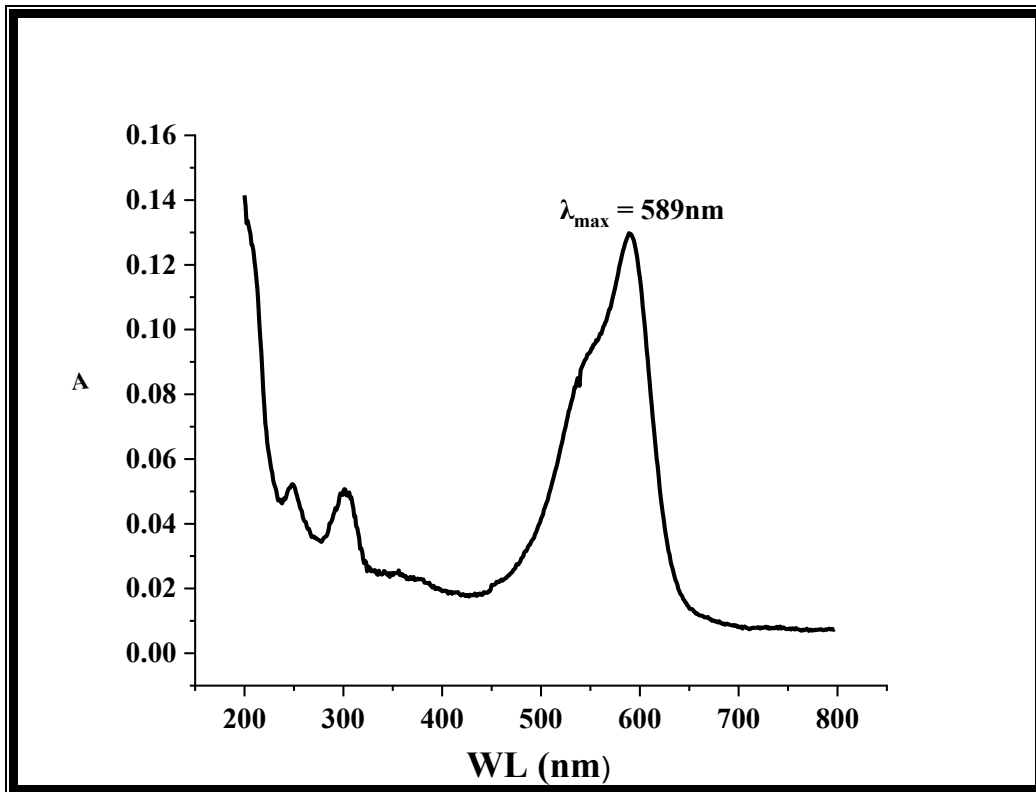
جدول (III-5): الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة أزرق الميثيلين [8].

أزرق الميثيلين	الاسم الشائع
Bis (Dimethylamino)-phenothizin-5-ium-3,7chloride	الاسم النظامي
صبغة كاتيونية	النوع

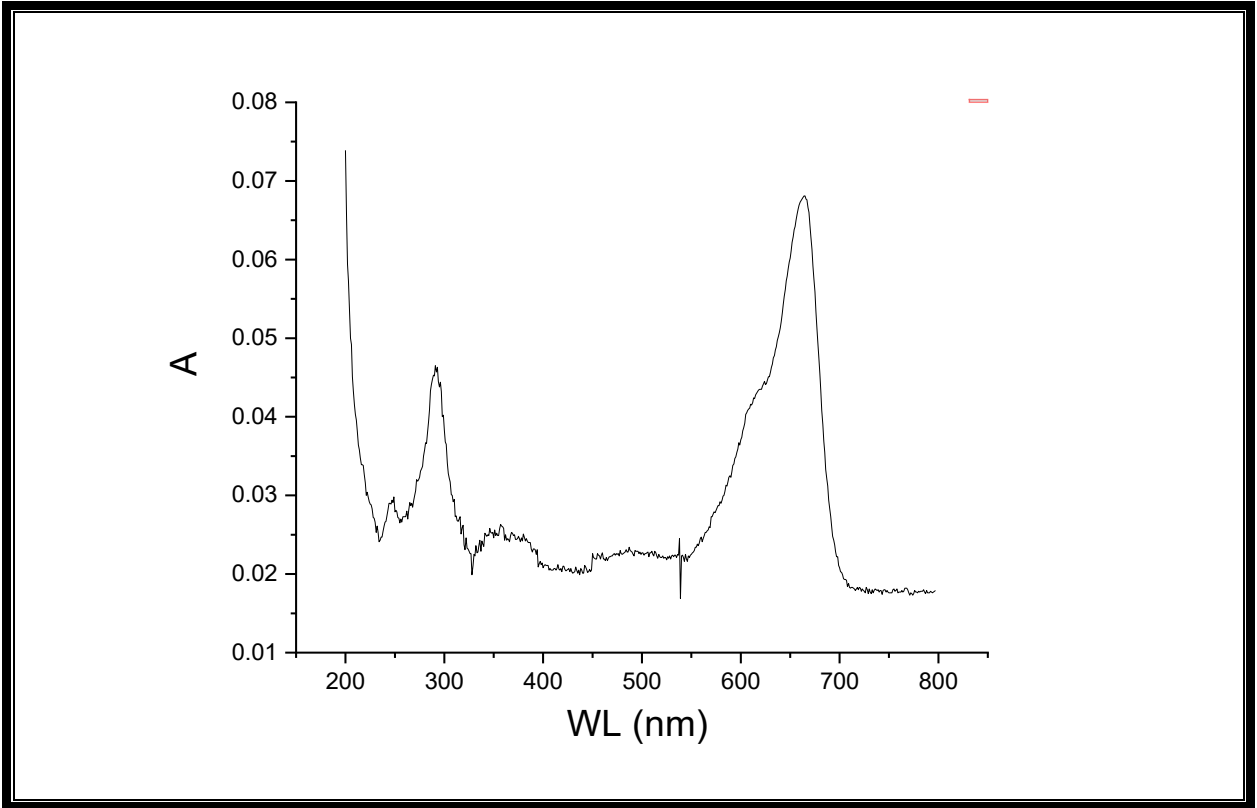
	<p>البنية الجزيئية</p>
<p>319.85 g/mol</p>	<p>الكتلة المولية</p>
<p>$C_{16}H_{18}ClN_3S$</p>	<p>الصيغة الإجمالية</p>

2.4.1. تحديد القيمة التجريبية لأقصى طول موجي لصبغة البلوري البنفسجي وأزرق الميثيلين (λ_{max})

تم تحضير المحلول الأم من صبغة البلوري البنفسجي بتركيز 1000mg/1، وُزنت 1000mg من الصبغة ذُوبت في حوالة ذو سعة 1L تُرُج جيداً للتأكد من الذوبان التام للصبغة. تم تحديد الطول الموجي الأعظمي بتمرير الصبغة في جهاز الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV - VIS) في المجال (900 - 190). ظهرت قمة عند 589nm (الشكل 2-III) تدل على أقصى طول موجي للصبغة المدروسة، وبنفس الطريقة تم تحضير محلول صبغة أزرق الميثيلين حيث ظهرت قمة عند 664nm.



(الشكل 2-III): منحني الطول الموجي الأعظمي لصبغة البلوري البنفسجي.



الشكل (3-III): منحنى الطول الموجي الأعظمي لصبغة أزرق الميثيلين

3.4.1. تحديد منحنى المعايرة لصبغة البلوري البنفسجي وأزرق الميثيلين

لرسم منحنى المعايرة، تجرى عملية تخفيف للمحلول الأم ذو تركيز 1000mg/l للحصول على المحاليل القياسية انطلاقاً من المحلول الأصلي، تم قياس امتصاصية كل محلول قياسي بجهاز الأشعة فوق البنفسجية بعد تثبيت الطول الموجي الأعظمي $\lambda_{max} = 589 \text{ nm}$ يرسم منحنى المعايرة الامتصاصية بدلالة التركيز للحصول على معادلة المنحنى للصبغة من الشكل:

$$A = aC - b$$

A : الامتصاصية.

C: التركيز (mg/l).

A, b : معاملات المعادلة.

بنفس الطريقة لمنحنى صبغة البلوري يرسم منحنى المعايرة لأزرق الميثيلين بعد تثبيت الطول الموجي عند 664 nm.

5.1 الامتزاز بطريقة الدفعات

أجريت تجارب الامتزاز بطريقة الدفعات بهدف تقييم تأثير العوامل المختلفة على أداء أكسيد الجرافين المصنع، في كل تجربة تم استخدام 25ml من محلول صبغة البلوري البنفسجي في ارلن ذو سعة 250ml، تضمنت هذه العوامل التجريبية المختلفة التي تم تطبيقها في هذه الدراسة كل من تركيز الصبغة، جرة المادة المازة، زمن التلامس ودرجة الحموضة، أُجريت جميع التجارب في حمام مائي هزاز مع تثبيت درجة الحرارة عند 30 C°. لتقدير تركيز الصبغة المتبقي في المحلول، جُمعت العينات على أزمنة محددة مسبقاً تم فصل الماز عن الممتز عن طريق جهاز الطرد المركزي وتحليلها باستخدام مطيافية (UV -VIS)

2. دراسة تحسين شروط الامتزاز باستعمال منهجية استجابة السطح (Response

Surface Methodology RSM)

تم تحسين الشروط المثلى لأكسيد الجرافين باستخدام RSM، وهي أداة للنمذجة الرياضية والاحصائية. يشمل هذا التحسين المتغيرات (تركيز الصبغة، الجرة المازة، زمن التلامس ودرجة الحموضة). يُستعان بالأساليب الإحصائية كتحليل الانحدار وتحليل التباين لفهم العلاقات بين المتغيرات وتحديد مدى دلالتها الإحصائية، يُساهم ذلك في بناء نموذج قادر على التنبؤ بكفاءة الامتزاز في ظروف متنوعة وتحسين أداء العملية.

3. تقييم عملية الامتزاز لإزالة الصبغة بواسطة أكسيد الجرافين

يمكن تقييم عملية الامتزاز بحساب المردود أو الكمية الممتزة وفق المعادلتين التاليتين:

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

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

R%: مردود التجربة

q_e: كمية المادة الممتزة عند التوازن (mg/g). C₀: التركيز الأولي للمادة الممتزة (mg/L).

C_e: تركيز المادة الممتزة في المحلول عند التوازن (mg/L).

V: حجم المادة الممتزة (L). m: كتلة المادة الممتزة (g).

صُممت تجارب الامتزاز باستخدام نموذج التحليل الإحصائي، حيث تُرس فيه تأثير أربع متغيرات جدول (6-III) (تركيز الممتز، جرعة أكسيد الجرافين زمن التلامس ودرجة الحموضة). تم التعبير عن هذه التجارب ب 29 تجربة باستخدام حجم 25ml من محلول الصبغة والاهتزاز المستمر.

جدول (6-III): العوامل المؤثرة.

العوامل الحقيقية	العوامل المشفرة	العوامل المؤثرة
10 mg/L	-1	التركيز الابتدائي للصبغة C_0 (mg/L)
30 mg/L	0	
50 mg/L	+1	
5 mg	-1	جرعة أكسيد الجرافين m (mg)
10 mg	0	
15 mg	+1	
10 mg	-1	زمن التلامس t (min)
50 mg	0	
90 mg	+1	
4	-1	الرقم الهيدروجيني pH
7	0	
10	+1	

4. دراسة تأثير زمن التلامس على حركية التفاعل

في هذه البحث تم استخدام سلسلة من التجارب بتراكيز مختلفة من الصبغة (5-25mg/L) بحجم 25ml لكل تركيز بتطبيق الشروط المثلى المتحصل عليها، تمت العملية في جهاز الرج الميكانيكي عند ازمة مختلفة (1-90min)، بعد فصل الماز عن الممتز بالطرد المركزي عند كل زمن محدد تقاس امتصاصية العينات وتحسب الكمية الممتزة.

5. دراسة تأثير درجة الحرارة والمعاملات الترموديناميكية

أجريت هذه الدراسة بتأثير درجات الحرارة في مجال (292-318 K)، حيث تم تنفيذ التجربة باستخدام جهاز الهزاز المائي من خلال العمل بالشروط المثلى المحددة مسبقاً.

تم استخدام الدوال الديناميكية الحرارية بما في ذلك التغير في الطاقة (ΔG°)، وانتالبي (ΔH°) وكذلك الانتروبي (ΔS°) لفهم طبيعة الامتزاز.

6. تجارب التحلل الضوئي

بعد تحديد العوامل المثلى لعملية الامتزاز تجرى تجارب أخرى تحت ظروف مختلفة من الأشعة (أشعة الشمس، أشعة UV، وفي الظلام)، بعد كل تجربة تقاس امتصاصية العينات ويحسب مردود التجربة بعلاقة التالية:

$$R\% = \left(\frac{A_0 - A_{eq}}{A_0} \right) * 100$$

A_0 : وهي الامتصاصية الابتدائية و A_{eq} : الامتصاصية بعد الامتزاز.

يرسم منحنى المردود بدلالة الزمن لكل تجربة لنتبع المردود وتفسير الاختلافات التي طرأت على كل تجربة، الغرض من تجارب التحلل الضوئي هو معرفة التأثيرات الأخرى المؤثرة على عملية الامتزاز على غير العوامل المذكورة سابقة.

7. الفعالية البيولوجية

1.7. تقييم النشاط المضاد للبكتيريا والفطريات لأكسيد الجرافين

الأدوات المستعملة

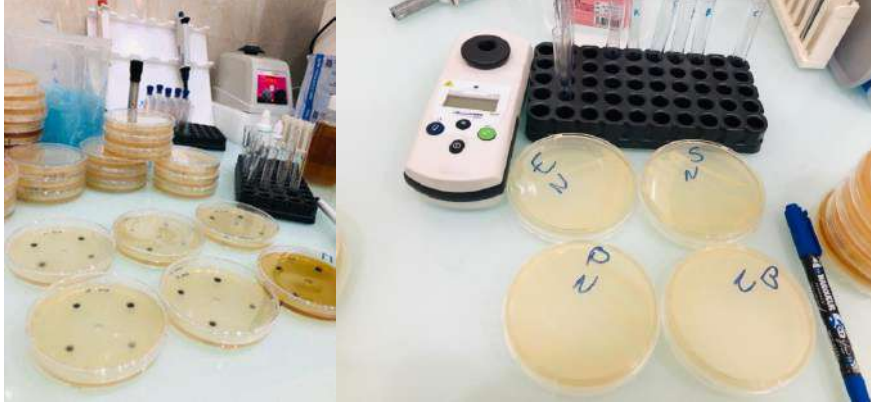
- اطباق بيتري
- ماصة باستور معقمة
- انابيب اختبار معقمة
- ميكروبيبيت + أطراف معقمة
- مصفاة هوائية
- مجفف حراري
- خلاط دوار

- عداد خلايا
- مسواك قطني معقم
- حاضنة
- فرن تعقيم
- ميزان تحليلي
- قفازات مطاطية معقمة
- ساعة توقيت

تم تقييم النشاط المضاد للميكروبات لعينة من أكسيد الجرافين المحضّر بطريقة خضراء باستخدام طريقة هامرز المعدلة من قشور البرتقال، باستخدام طريقة الانتشار بالحفر في وسط الأغار، وقد شمل الاختبار خمس سلالات مرجعية موحدة، تمثل أنواعا بكتيرية وفطرية معروفة، وهي:

- ✓ **Candida albicans ATCC 10231**
- ✓ **Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853**
- ✓ **Escherichia coli ATCC 25922**
- ✓ **Staphylococcus aureus ATCC 25932**
- ✓ **Bacillus subtilis ATCC 25973**

تم إجراء الاختبار الفطري على وسط Sabouraud Dextrose Ager المدعم بـ 2% جلوكوز، في حين تم استخدام Mueller-Hinton Ager لاختبار النشاط المضاد للبكتيريا. جرى تحضير المعلمات الميكروبية من مستعمرات طازجة بعمر 24 h، تم ضبط تركيزها إلى 10^6 وحدة مكونة للمستعمرة لكل (CFU/ml). تم تلقيح سطح الأطباق بشكل متجانس باستخدام أعواد قطنية معقمة، ثم تُركت لتجف في ظروف معقمة. تم بعد ذلك تشكيل حفر معقمة في وسط كل طبق باستخدام ماصة باستور، وملئها بـ 50 uL من محلول عينة GO بتركيزات مختلفة (5، 10، 20، 40mg/ml).



الشكل (III-4): صور عمل الدراسة المضادة للبكتيريا والفطر باستعمال اربعة انواع بكتيرية ونوع فطر

تم تحضين الأطباق الحاوية على البكتيريا **الشكل (III-4)** عند 37°C لمدة 24 ساعة، أما الأطباق المحتوية على *Candida albicans* فتم تحضينها لمدة 48 ساعة بعد التحضين تم تقييم الفعالية المضادة للميكروبات بقياس قطر مناطق التثبيط حول كل حفرة، اعتبرت المناطق التي يفوق قطرها 6mm دليلا على نشاط بيولوجي فعّال [9].

2.7. تقييم التأثير السمي لأكسيد الجرافين

الأدوات المستعملة

- أكسيد الجرافين
- محلول فوسفات البوتاسيوم المنظم (pH=7, 100Mm)
- وسط YPD سائل
- وسط YPD أغار معزز بالغلوكوز 2%
- محلول PBS
- ماء مقطر معقم
- أنابيب اختبار معقمة
- صفائح ميكروبية 96 حفرة
- أطباق بيتري
- ماصات دقيقة
- رؤوس ماصات معقمة

- حاضنة حرارية
- جهاز الطرد المركزي
- ماسح ضوئي مسطح
- جهاز تعقيم بالبخار
- خزانة تدفق هوائي معقم

طريقة العمل:

تم تقييم التأثير السميّ لمادة أكسيد الجرافين على نمو خلايا الخميرة (*Saccharomyces cerevisiae*) باستخدام اختبار البقع (Cytotoxicity Spot-Test Assay) لقياس الحساسية الحيوية ونسبة البقاء، تم تحضير محلول مخزون بتركيز 40mg/ml من أكسيد الجرافين باستخدام محلول فوسفات البوتاسيوم المنظم. تم إجراء تخفيفات تسلسلية منه للحصول على أربع تراكيز (2.5, 5, 10, 20 mg/ml).

زُرعت خلايا الخميرة *S.cerevisiae* في وسط YPD يتضمن 2% غلوكوز، 2% ببتون، 1% مستخلص خميرة طوال الليل عند 30°C . بعد الحضانة تم جمع الخلايا بالطرد المركزي غُسلت بمحلول PBS بعد ذلك أُعيد تعليقها للوصول إلى كثافة نهائية تقدر ب (2×10^7 cellules/mL).

لكل تركيز من أكسيد الجرافين تم خلط حجم متساوٍ بنسبة 1:1 (v/v) من معلق الخلايا المُقيّس والمحلول المُخفف من أكسيد الجرافين داخل ألواح 96 حفرة معقمة. ثم تُركت الخلايا لتتفاعل مع المادة النانوية داخل الحُفر عند درجة حرارة 37°C لمدة نص ساعة، مع استخدام خلايا غير معالجة كعنصر تحكم سلبي.

بعد الحضانة، تم فحص النمو البصري للبقع وتوثيقها رقمياً باستخدام جهاز ماسح ضوئي مسطح، جرى تحليل كثافة النمو الظاهرة لكل بقعة مقارنة بالبقع الخاصة بعينة التحكم لتحديد درجة السميّة [10].

مراجع الفصل الثالث

1. Foo, K.Y. and B.H. Hameed, *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*. Chemical engineering journal, 2010. **156**(1): p. 2-10.
2. El Gheriany, I.A., et al., *Oil spill sorption capacity of raw and thermally modified orange peel waste*. Alexandria Engineering Journal, 2020. **59**(2): p. 925-932.
3. Kosmulski, M., *The pH dependent surface charging and points of zero charge. IX. Update*. Advances in Colloid and Interface Science, 2021. **296**: p. 102519.
4. Bourachdi, S.E., et al., *Enhancing Graphene Oxide Production and Its Efficacy in Adsorbing Crystal Violet: An In-Depth Study of Thermodynamics, Kinetics, and DFT Analysis*. International Journal of Chemical Engineering, 2024. **2024**(1): p. 8222314.
5. Drozd, A., et al., *FTIR microspectroscopy revealed biochemical changes in liver and kidneys as a result of exposure to low dose of iron oxide nanoparticles*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020. **236**: p. 118355.
6. GUESMIA, S., *L'adsorption des colorants (Bleu de methylene et chrome III) sur la bentonite*. 2015.
7. Mittal, A., et al., *Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials*. Journal of colloid and interface science, 2010. **343**(2): p. 463-473.
8. https://ar.m.wikipedia.org/wiki/%D8%A3%D8%B2%D8%B1%D9%82_%D8%A7%D9%84%D9%85%D9%8A%D8%AB%D9%8A%D9%84%D9%8A%D9%86.
9. Bonev, B., J. Hooper, and J. Parisot, *Principles of assessing bacterial susceptibility to antibiotics using the agar diffusion method*. Journal of antimicrobial chemotherapy, 2008. **61**(6): p. 1295-1301.
10. Ben Amor, A., et al., *Synthesis of spherical carbon nanoparticles from orange peel and their surface modification with chitosan: Evaluation of optical properties, biocompatibility, antioxidant and anti-hemolytic activity*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2024: p. 1-14.

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

في هذا الفصل ، يتم دراسة قدرة أكسيد الجرافين كمادة مازة في معالجة المياه الملوثة بالملوثات العضوية مع التركيز على صبغة البلوري البنفسجي كمثال رئيسي , تبدأ الدراسة بتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لأكسيد الجرافين باستخدام تقنيات التوصيف مثل مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV-visible). تتضمن المرحلة التالية تحليل الشروط التجريبية المؤثرة على كفاءة عملية الامتزاز لتحديد الظروف المثلى التي تحقق أعلى معدل إزالة للصبغة المدروسة, كما يتم دراسة النماذج الحركية ومتساوي الحرارة لوصف آلية الامتزاز بالإضافة إلى تحليل الديناميك الحراري للعملية. تختتم هذه الدراسة بدراسة بعض الفعاليات البيولوجية لأكسيد الجرافين المصنع.

1. دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية لأكسيد الجرافين

1.1 حساب مردود التصنيع

قمنا بتصنيع أكسيد الجرافين بالطريقة المذكورة في الفصل الثالث، تم الحصول على كتلة تقدر ب 0.35 غرام من المادة المازة انطلاقاً من كتلة قدرها 0.5 غرام من الكربون.

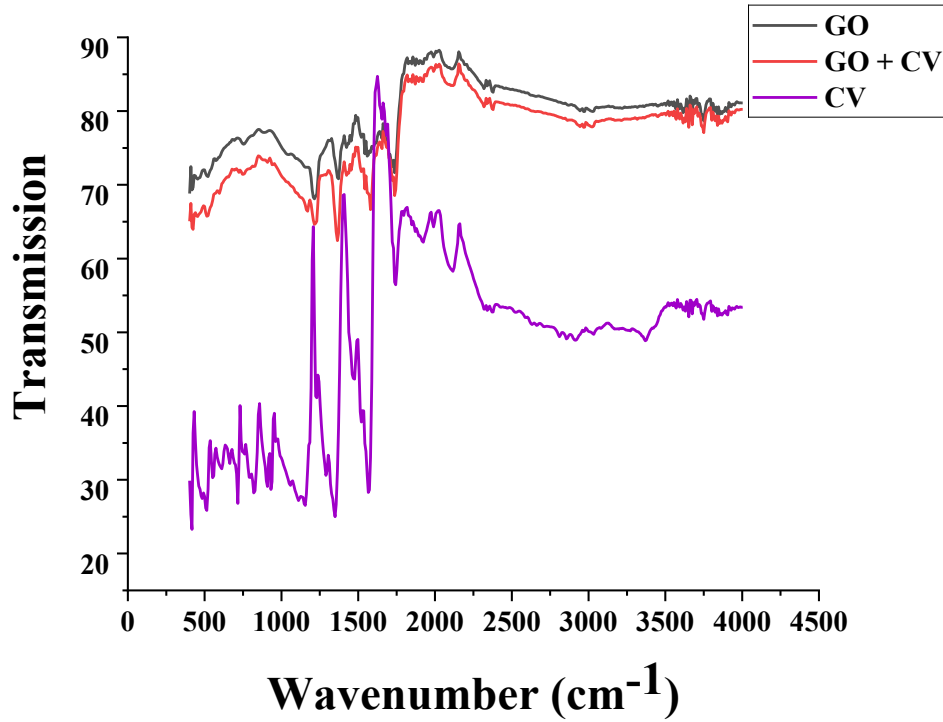
تم حساب مردود التصنيع بالعلاقة التالية:

$$R \% = (0.35/0.5) * 100 = 70\%$$

تعتبر قيمة المردود المقدر ب 70% نسبة تصنيع جيدة وقابلة للارتفاع بتحسين الشروط التجريبية.

2.1 التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء FTIR

تساهم مطيافية الأشعة تحت الحمراء في معرفة نوعية الروابط الكيميائية المتواجدة في أكسيد الجرافين

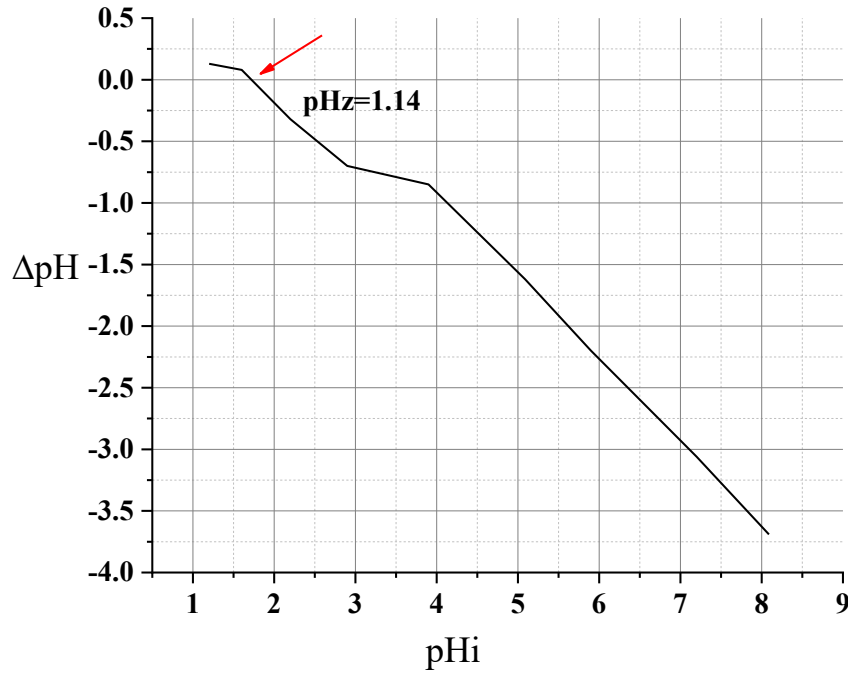


الشكل (IV-1): طيف الأشعة تحت الحمراء لأكسيد الجرافين قبل الامتزاز (GO)، بعد الامتزاز (GO+CV)، صبغة البلوري البنفسجي (CV).

أظهر طيف الأشعة **الشكل (IV-1)** العصابات الموجودة على سطح أكسيد الجرافين مما يشير إلى وجود وظائف مختلفة على سطحه، قبل عملية الامتزاز ظهر تمدد اهتزازي عند 1043 cm^{-1} راجع لوجود C-O، ظهرت قمة ذروة حادة عند 1722 cm^{-1} تعود لمجموعات الكربونيل الموجودة على حواف أكسيد الجرافين ^[1] يشير النطاق عند 1222 cm^{-1} إلى وجود مجموعة إيبوكسيد (C-O-C) على سطح أكسيد الجرافين، وجود عصابة امتصاص عند 1558 cm^{-1} تعود إلى تمدد رابطة (C=C) في المناطق الموجودة في المادة المصنعة، وجود المجموعات التالية في أكسيد الجرافين (C=O) عند 1722 cm^{-1} و C-OH عند 1423 cm^{-1} ^[2]. بعد الامتزاز أظهرت الذروة المتعلقة باهتزاز التمديد لرابطة (C=C) عند 1558 cm^{-1} ارتفاع ملحوظ بعد الامتزاز مع البلوري البنفسجي، ظهور عصابة امتصاص عند 1170 cm^{-1} تشير إلى مجموعة (C-N).

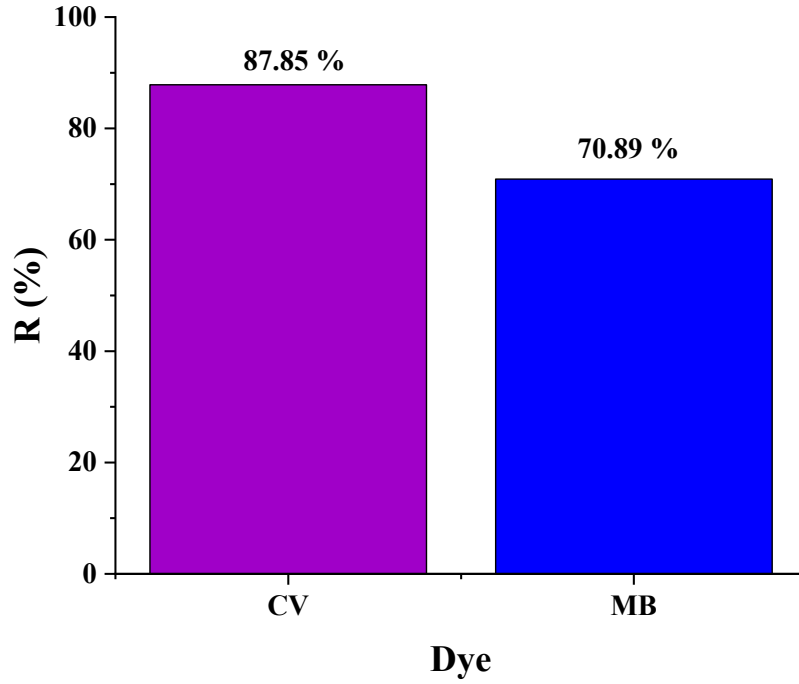
3.1 دراسة شحنة السطح pH_{pzc}

تم قياس الرقم الهيدروجيني عند النقطة الصفر شحنة pH_{pzc} للمادة المازة. والنتائج موضحة في الشكل التالي.



الشكل (IV-2) : منحنى الشحنة الصفرية لأكسيد الجرافين

تعكس نقطة الشحنة الصفرية المنخفضة للغاية (pH_{pzc}) البالغة 1.14 (الشكل IV-2)، والملاحظة لأكسيد الجرافين (GO) المُصنَّع بطريقة هامرز المعدلة، الكثافة العالية للمجموعات الوظيفية الحمضية المحتوية على الأكسجين المُدخلة أثناء الأكسدة. تُسهّل طبيعة هذه الوظائف القوية في سحب الإلكترونات عملية نزع البروتون عند قيم pH منخفضة جداً، مما ينتج عنه سطح مشحون سالباً للغاية عبر معظم نطاقات pH. وعلى هذا الأساس يمكن التنبؤ بملاءمة المادة لامتزاز الملوثات الكاتيونية. وللتأكد من صحة الإثبات تم إجراء اختبار امتزاز على أصباغ كاتيونية وهي: البلوري البنفسجي (CV)، أزرق الميثيلين (MB).



الشكل (IV-3): مردود الامتزاز لصبغتي أزرق الميثيلين والبلوري البنفسجي على أكسيد الجرافين - اختبار نوعي -

يظهر **(الشكل IV-3)** مردود الامتزاز لأكسيد الجرافين على صبغتين CV و MB، أعلى عائد كان لصبغة البلوري البنفسجي بمردود % 87.85، أزرق الميثيلين بمردود % 70.89. باعتبار أن الصبغتين ضمن عائلة الاصبغ الكاتيونية [3]. وباعتبار أن المردود الأعلى يخص البلوري البنفسجي في شروط موحدة مع أزرق الميثيلين فقد تقرر استكمال الدراسة باعتبار البلوري البنفسجي هو النموذج المدروس.

4.1. فجوة الطاقة

تعتبر فجوة الطاقة من الخصائص النظرية التي تمكن من معرفة ما إن كان أكسيد الجرافين مادة موصلة أو شبه موصلة، كما يمكن من خلالها توصيف المادة بالرجوع إلى الأوراق البحثية ذات الدراسات المماثلة. للحصول على منحنى فجوة الطاقة تم تحليل أكسيد الجرافين بواسطة طيف الأشعة فوق البنفسجية أولاً بعد ذلك يرسم معامل الامتصاص a كدالة لطاقة الفوتون باستخدام علاقة توكس. يمكن إيجاد فجوة الطاقة من علاقة توكس [4]:

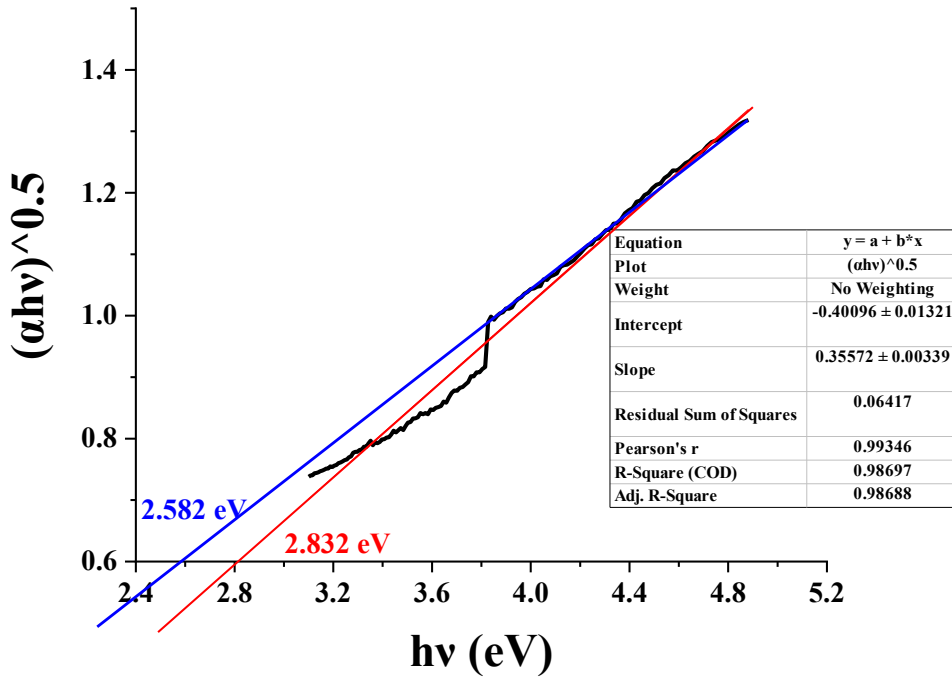
$$(ahv)^{0.5} = B(Hv - E_g)$$

a: معامل الامتصاص

B: ثابت

Hv: طاقة الفوتون

Eg: طاقة فجوة النطاق للعينة



الشكل (IV-4): فجوة طاقة أكسيد الجرافين

من خلال (الشكل IV-4) تتراوح فجوة طاقة أكسيد الجرافين بين (2.582eV-2.832eV) مما يدل على ان أكسيد الجرافين مادة شبه موصلة [5]. في دراسة أجريت لتحديد فجوة طاقة أكسيد الجرافين باستخدام طيف الأشعة فوق البنفسجية، أظهرت النتائج وجود انتقالات الكترونية مباشرة مكنت من تحديد فجوة الطاقة بدقة حيث قدرت قيمة الطاقة 2.8eV مما يعني أن أكسيد الجرافين ذو طبيعة شبه موصلة [6].

2. النمذجة الرياضية باستعمال منهجية استجابة الأسطح

1.2. تحليل التباين (ANOVA) للنموذج التربيعي

جدول (IV-1) : تحليل التباين (ANOVA)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	5136.93	14	366.92	84.69	< 0.0001	Significant
A-C0	4626.80	1	4626.80	1067.91	< 0.0001	
B-m	12.06	1	12.06	2.78	0.1174	
C-t	33.33	1	33.33	7.69	0.0149	
D-Ph	27.84	1	27.84	6.42	0.0238	
AB	0.0000	1	0.0000	9.644E-06	0.9976	
AC	1.64	1	1.64	0.3781	0.5485	
AD	0.3932	1	0.3932	0.0907	0.7677	
BC	53.99	1	53.99	12.46	0.0033	
BD	29.13	1	29.13	6.72	0.0213	
CD	7.91	1	7.91	1.82	0.1982	
A²	245.99	1	245.99	56.78	< 0.0001	
B²	33.39	1	33.39	7.71	0.0149	
C²	6.21	1	6.21	1.43	0.2510	
D²	3.74	1	3.74	0.8625	0.3688	
Residual	60.66	14	4.33			
Lack of Fit	60.66	10	6.07			
Pure Error	0.0000	4	0.0000			
Cor Total	5197.59	28				

• الدلالة الإحصائية والرياضية

يُظهر جدول (IV-1) تحليل التباين (ANOVA) أن النموذج التربيعي ذو دلالة إحصائية عالية، حيث تبلغ قيمة النموذج F البالغة 84.69 وقيمة $p < 0.0001$ ، مما يُشير إلى أن النموذج يُفسر جزءًا كبيرًا من التباين في الاستجابة [7]. تشمل المصطلحات الدالة:

✓ $P < 0.0001$: A (C₀) العامل الخطي الأكثر تأثيرًا.

✓ C (t) و D(pH): $P < 0.05$ تأثير جيد.

✓ تفاعلات BC و BD: قيم P على التوالي 0.0033 و 0.0212 تأثيرات تفاعلية ذات دلالة إحصائية مهمة.

✓ $P < 0.0001$: B² و A² و 0.0149 تأثيرات غير خطية مهمة.

يمكن استبعاد المعاملات غير المهمة (مثل AB، AC، AD، CD، C²، D²) ما لم يتم الحفاظ على التسلسل الهرمي. يشير $R^2 = 0.9883$ إلى توافق ممتاز للنموذج، بينما يشير R^2 المعدل 0.9767 و R^2 المتوقع 0.9328 إلى دقة تنبؤية عالية. تؤكد قيمة الدقة الكافية البالغة 30.16 ($\ll 4$) على نسبة إشارة إلى ضوضاء قوية.

• التفسير الفيزيائي والكيميائي

تشير الأهمية العالية لتركيز الصبغة الأولي (C₀) إلى أن له تأثيرًا رئيسيًا على كفاءة الإزالة فمن المرجح أن تزيد التركيزات الأعلى من القوة الدافعة لنقل الكتلة. يؤثر زمن التلامس (t) ودرجة الحموضة (pH) أيضًا على الامتزاز مما يشير إلى تفاعل يعتمد على الوقت وحساس لدرجة الحموضة، ربما بسبب تغيرات في شحنة السطح أو حالات التأين للبلورات البنفسجية وأكسيد الجرافين (كل هذه الفرضيات تم تحليلها بواسطة مخطط العوامل الفردية (الشكل IV-9))، تشير التفاعلات المهمة، مثل الكتلة × الزمن (BC)، الكتلة × الرقم الهيدروجيني (BD)، إلى أن الامتزاز ليس تراكميًا بحثًا، بل يعتمد على كيفية تفاعل هذه المتغيرات، على سبيل المثال، قد يوفر المزيد من أكسيد الجرافين (GO) عند الرقم الهيدروجيني الأمثل مواقع أكثر نشاطًا أو تشتتًا أفضل وهو ما يفسره (الشكل IV-14). تشير أهمية A² و B² إلى انحناء في سطح الاستجابة، مما يعكس كل من كتلة C₀ و GO مستويات مثالية لا تزيد بعدها الإزالة خطيًا.

2.2. الإحصائيات الملائمة

• الدلالة الإحصائية والرياضية

✓ $R^2 = 0.9883$ يشير إلى أن 98.8% من التباين في كفاءة الإزالة (R%) يفسره النموذج وهي درجة ملاءمة عالية جدًا.

✓ $R^2=0.9767$ أقل قليلا مع مراعاة عدد المتنبئين, لكنه لا يزال ممتازا مما يشير إلى أن النموذج ليس مفرطا في الملائمة.

✓ $R^2=0.9328$ يقيس مدى جودة توقع النموذج للبيانات الجديدة, ويؤكد قربها من R^2 المعدل (فرق أقل من 0.2) موثوقية النموذج.

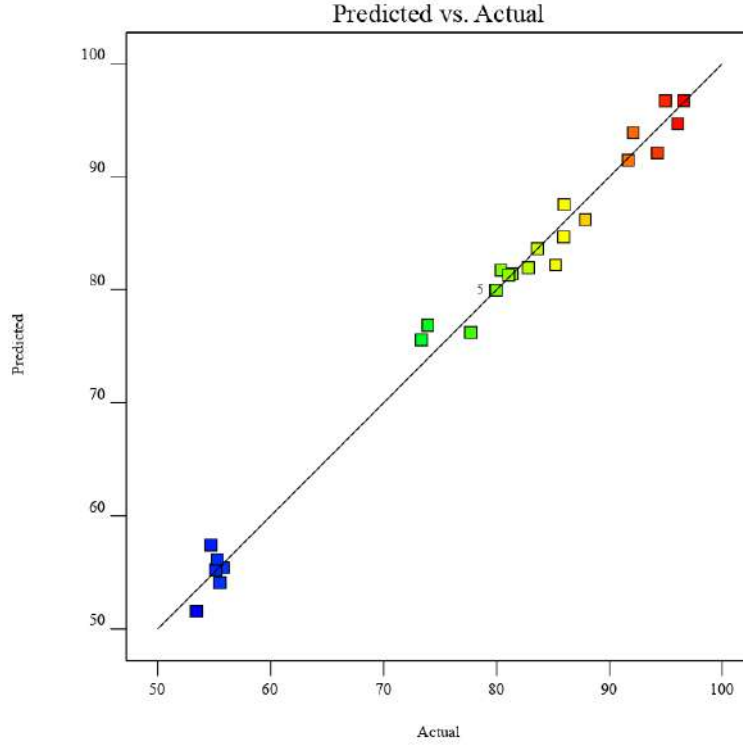
✓ الانحراف المعياري يساوي 2.08 والمتوسط يساوي 78.44 يشير إلى دقة جيدة عبر بيانات الاستجابة

✓ معامل التباين (C.V%): 2.56% يشير انخفاض معامل التباين إلى تشتت منخفض للبيانات بالنسبة للمتوسط, مما يشير إلى الاتساق التجريبي.

✓ تساوي الدقة الكافية 30.16 حيث نسب الإشارة إلى الضوضاء تتجاوز عتبة 4 بكثير, مما يؤكد أن النموذج يتمتع بدقة قوية للتنقل في مساحة التصميم [8].

• التفسير الفيزيائي والكيميائي

تؤكد الإحصائيات الملائمة هذه أن النموذج يتنبأ بشكل موثوق في إزالة صبغة البلوري البنفسجي بواسطة أكسيد الجرافين في ظل ظروف تشغيلية مختلفة. يعكس معامل الثبات المنخفض الاستقرار التجريبي, ويرجع ذلك على الأرجح إلى ثبات أداء أكسيد الجرافين عبر الظروف. تشير قوة التنبؤ القوية إلى أن العوامل الرئيسية (C_0, m, t, pH) تلتقط بفعالية ديناميكية امتزاز النظام, بما في ذلك آليات تفاعل السطح والتأثيرات الكهروستاتيكية وسلوك الامتزاز المعتمد على الوقت.



الشكل (5-IV) : العلاقة بين القيم المتوقعة والقيم الفعلية

3.2 المعادلات النهائية

1.3.2 المعادلة النهائية من حيث العوامل المشفرة

• الدلالة الإحصائية والرياضية

$$R = +79.96 - 19.64*A + 1.00*B + 1.67*C + 1.52*D - 0.0032*AB - 0.6399*AC + 0.3135*AD - 3.67*BC - 2.70*BD - 1.41*CD - 6.16*A^2 + 2.27*B^2 + 0.9788*C^2 - 0.7590*D^2$$

- ✓ نقطة التقاطع (79.96): متوسط الاستجابة (كفاءة الإزالة) عند نقاط المركز.
- ✓ $A(C_0)$ لديه أكبر معامل خطي سلبي (-19.64) ، مما يشير إلى تأثير عكسي قوي على الإزالة.
- ✓ المعاملات الموجبة (B، C، D): تشير إلى أن زيادة الكتلة أو الزمن أو الرقم الهيدروجيني تُحسن الإزالة ضمن النطاق.
- ✓ مصطلحات التفاعل المهمة: من الجدير بالذكر أن BC وBD لهما معاملات سالبة كبيرة، مما يعني أن تركيباتهما تُقلل من الكفاءة في مناطق معينة.
- ✓ المصطلحات التربيعية (A^2 ، B^2): تُظهر انحناءً؛ لا تزداد الإزالة خطياً بعد نقطة معينة.

يساعد مقدار وإشارة المعاملات في تقييم التأثير النسبي وسلوك التفاعل، ويُراعى التسلسل الهرمي للنموذج (يتم تضمين مربعات للمصطلحات الخطية المهمة).

2.3.2. المعادلة النهائية من حيث العوامل الفعلية

• الدلالة الإحصائية والرياضية

$$R^2 = +68.39774 - 0.054326 * C_0 + 0.564246 * m + 0.270194 * t + 3.91657 * pH - 0.011716 * C_0 m - 0.000800 * C_0 t + 0.005225 * C_0 pH - 0.018369 * m t - 0.179918 * m^2 pH - 0.011716 * t^2 pH - 0.015395 C_0^2 + 0.090756 m^2 + 0.000612 t^2 - 0.08433 pH^2$$

✓ يستخدم هذا النموذج الوحدات الحقيقية (mg/L، mg، min) للتنبؤ، ولكن لا يمكن استخدامها لمقارنة التأثيرات مباشرة، لأن المعاملات تُقاس بناءً على الوحدات.

مع ذلك، يمكننا ملاحظة ما يلي:

- ✓ ميل سلبي صغير لـ C_0 يؤكد أن التركيزات الأولية الأعلى تقلل من نسبة الإزالة.
- ✓ تأثير إيجابي قوي للرقم الهيدروجيني يدل على دوره الكبير في تعزيز الامتزاز.
- ✓ تأكيد حدود التفاعل والانحناء (مثل: $m \cdot t$ ، t^2) التبعيات غير الخطية.

• التفسير الفيزيائي والكيميائي

✓ يُظهر التركيز الابتدائي (C_0) ارتباطاً سلبياً: فعند مستويات الصبغة الأعلى، قد تتشبع المواقع النشطة على أكسيد الجرافين (GO) بسرعة أكبر، مما يقلل من نسبة الإزالة.

✓ تعزز كتلة أكسيد الجرافين (m) وزمن التلامس (t) عملية الامتزاز نظراً لزيادة مساحة السطح المتاحة وإطالة زمن التفاعل.

✓ للرقم الهيدروجيني (pH) تأثير إيجابي ملحوظ: فعند ارتفاع الرقم الهيدروجيني، يكون سطح أكسيد الجرافين مشحوناً بشحنة سالبة أكثر، مما يُحسن التجاذبات الكهروستاتيكية مع صبغة البلوري البنفسجي الكاتيونية.

✓ تشير تفاعلات BC/BD السلبية إلى أن فائدة زيادة كتلة أكسيد الجرافين تتضاءل عند اقترانها بأزمنة أطول أو ارتفاع درجة الحموضة، ربما بسبب تجمع الجسيمات أو تشبع التوازن.

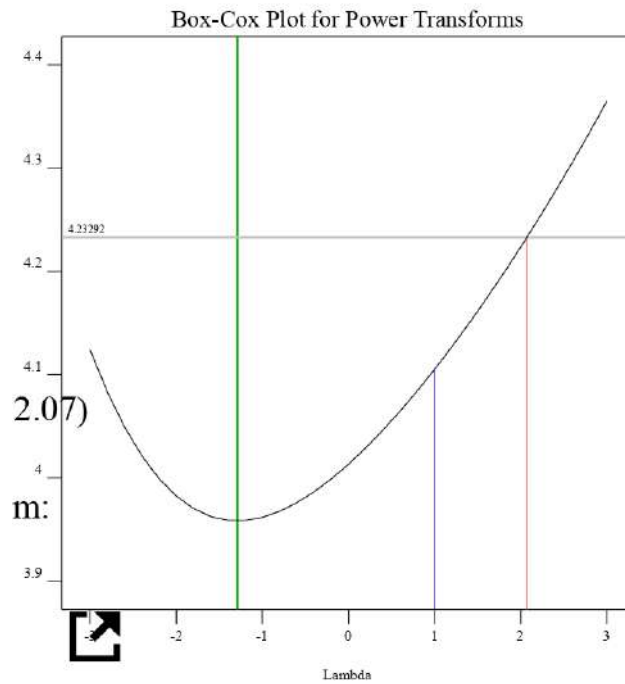
✓ يشير الانحناء في A^2 و B^2 إلى وجود مستويات مثالية من كتلة أكسيد الجرافين (C_0) وكتلته، والتي تنخفض كفاءة الإزالة بعدها أو تستقر.

جدول (5-IV): القيم التجريبية والقيم المتوقعة لمردود التفاعل R %

Std	Run	C ₀ mg/l	m mg	t min	pH /	R		
						Exp	Prd (RSM)	Prd (ANN)
						%		
6	1	30	10	90	4	80.4137	81.7306	80.4137
14	2	30	15	10	7	87.869	86.2187	87.869
13	3	30	5	10	7	73.928	76.8658	73.928
10	4	50	10	50	4	53.4454	51.5717	53.4454
7	5	30	10	10	10	81.4049	81.4433	81.4049
19	6	10	10	90	7	96.574	96.7243	96.574
21	7	30	5	50	4	77.7203	76.2467	77.7203
9	8	10	10	50	4	91.6613	91.4704	88.5973856
1	9	10	5	50	7	96.0569	94.7019	96.0569
20	10	50	10	90	7	55.2941	56.1727	55.2941
8	11	30	10	90	10	82.827	81.9647	80.2197189
28	12	30	10	50	7	79.9612	79.9612	79.9612
22	13	30	15	50	4	83.6458	83.6495	83.6458
12	14	50	10	50	10	55.1519	55.2447	55.1519
3	15	10	15	50	7	94.958	96.7137	94.9720625
24	16	30	15	50	10	81.0817	81.298	81.0817
16	17	30	15	90	7	85.2402	82.2044	85.2402
45	18	30	10	10	4	73.3678	75.5854	73.3678
26	19	30	10	50	7	79.9612	79.9612	79.9612
17	20	10	10	10	7	94.2469	92.1111	94.2469
29	21	30	10	50	7	79.9612	79.9612	79.9612
27	22	30	10	50	7	79.9612	79.9612	79.9612
15	23	30	5	90	7	85.9944	87.5467	85.9944
4	24	50	15	50	7	54.7253	57.4355	54.7253

23	25	30	5	50	10	85.9513	84.6903	85.9513
18	26	50	10	10	7	55.5268	54.1193	50.7527999
11	27	10	10	50	10	92.1138	93.8894	92.1138
25	28	30	10	50	7	79.9612	79.9612	79.9612
2	29	50	5	50	7	55.8371	55.4367	55.8371

4.2. رسم بياني لتحويلات القوى



الشكل (IV-6): رسم بياني لتحويلات القوى

• الدلالة الإحصائية والرياضية

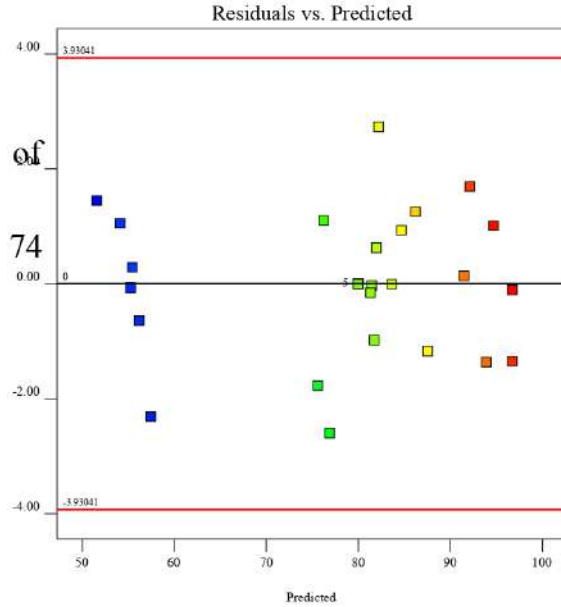
يستخدم رسم تحويل القوى الشكل (IV-6) (عادةً من تحليل BOX-Benken) لتقييم مدى الحاجة إلى تحويل متغير الاستجابة لتلبية افتراضات تحليل التباين (التوزيع الطبيعي، التباين الثابت). إذا كانت قيمة $(\lambda=1)$ أفضل قيمة فلا حاجة إلى أي تحويل. بناءً على التوافق القوي والدلالة الإحصائية للنموذج المدروس ($R^2 = 0.9883$ ، سلوك المتبقيات جيد)، فمن المحتمل أن تكون قيمة λ المثلى قريبة من 1، مما يؤكد أن المقياس الأصلي للاستجابة مناسب ويُلبى افتراضات الانحدار الخطي.

• التفسير الفيزيائي والكيميائي

إن عدم الحاجة إلى تحويل الاستجابة يعني أن كفاءة الإزالة ($R\%$) تتصرف خطياً بما يكفي عبر المساحة التجريبية. يدعم هذا فكرة ثبات آلية الامتزاز والتي يرجح أن يحكمها مزيج من الامتزاز أحادي الطبقة

والتفاعلات الكهروستاتيكية عبر اختبار الرقم الهيدروجيني والزمن والجرعة الممتزة وتركيز الصبغة. يُشير غياب التحول إلى عدم وجود تحولات جذرية في عملية الامتزاز (على سبيل المثال: من محدود بالانتشار إلى محدود بالموقع).

5.2. البقايا مقابل التنبؤات



الشكل (IV-7): رسم بياني للبقايا مقابل التنبؤات

• الدلالة الإحصائية والرياضية

يُقيم الرسم البياني (الشكل (VI-7)) صحة افتراضات النموذج وتحديدًا ما إذا كانت البقايا موزعة عشوائيًا حول الصفر. في هذا النموذج من المرجح أن تكون البقايا متناثرة عشوائيًا دون اتجاه واضح أو شكل قمعي^[9]، مما يشير إلى:

✓ تجانس التباين (تباين ثابت).

✓ عدم وجود تحيز منهجي.

✓ عدم وجود خطأ كبير في تحديد النموذج.

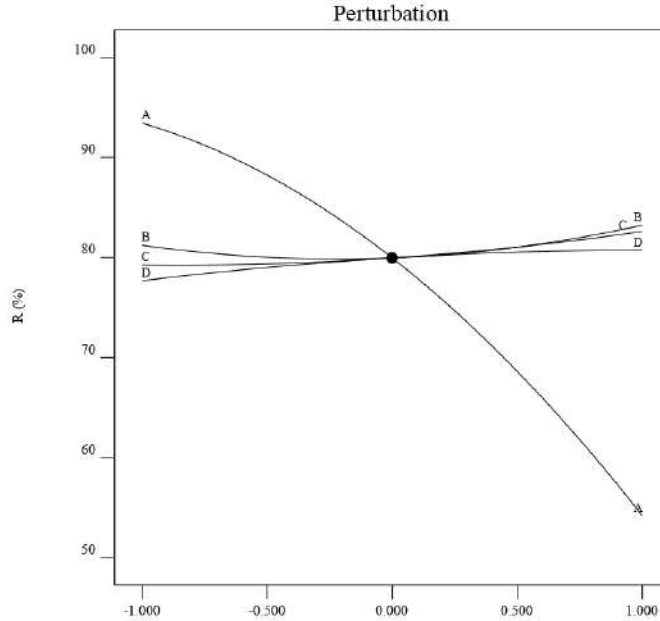
يؤكد غياب الانحناء أو النمط ملاءمة النموذج التريبيعي، وأنه يظهر سلوك الاستجابة بشكل جيد عبر مساحة التصميم.

• التفسير الفيزيائي والكيميائي:

تشير عشوائية البقايا إلى عدم وجود عوامل فيزيائية خفية (مثل تأثيرات تشبع السطح، أو التخزين المؤقت غير المتوقع للرقم الهيدروجيني، أو التفاعلات الثانوية)، تؤثر على عملية الإزالة بطريقة منهجية ويشير هذا إلى أن النموذج يأخذ في الاعتبار بالكامل سلوك الامتزاز بشكل كامل في ظل الظروف المختبرة، وأن

الظواهر مثل انتشار الصبغة، والتغطية السطحية، والتفاعلات الكهروستاتيكية ممثلة بشكل جيد بواسطة المتغيرات المحددة (pH, t, m, C_0).

6.2 مخطط الاضطراب (Perturbation plot)



الشكل (IV-8) : مخطط الاضطراب.

• الدلالة الإحصائية والرياضية:

يوضح الشكل (IV-8) حساسية الاستجابة ($R\%$) لكل عامل، مع الحفاظ على ثبات العوامل الأخرى عند نقطة مرجعية (عادةً ما تكون المركز)، حيث:

- ✓ يتمتع A بأكبر قدر من الانحدار، مما يشير إلى أنه المعامل الأكثر تأثيراً حتى الانحرافات الصغيرة عن نقطة مركزه تؤثر بقوة على الإزالة.
- ✓ تُظهر كتلة أكسيد الجرافين (B)، وزمن التلامس (C)، والرقم الهيدروجيني (D) ميلاً متوسطاً إلى خفيف، مما يعني أنها تؤثر على الاستجابة ولكن بدرجة أقل.

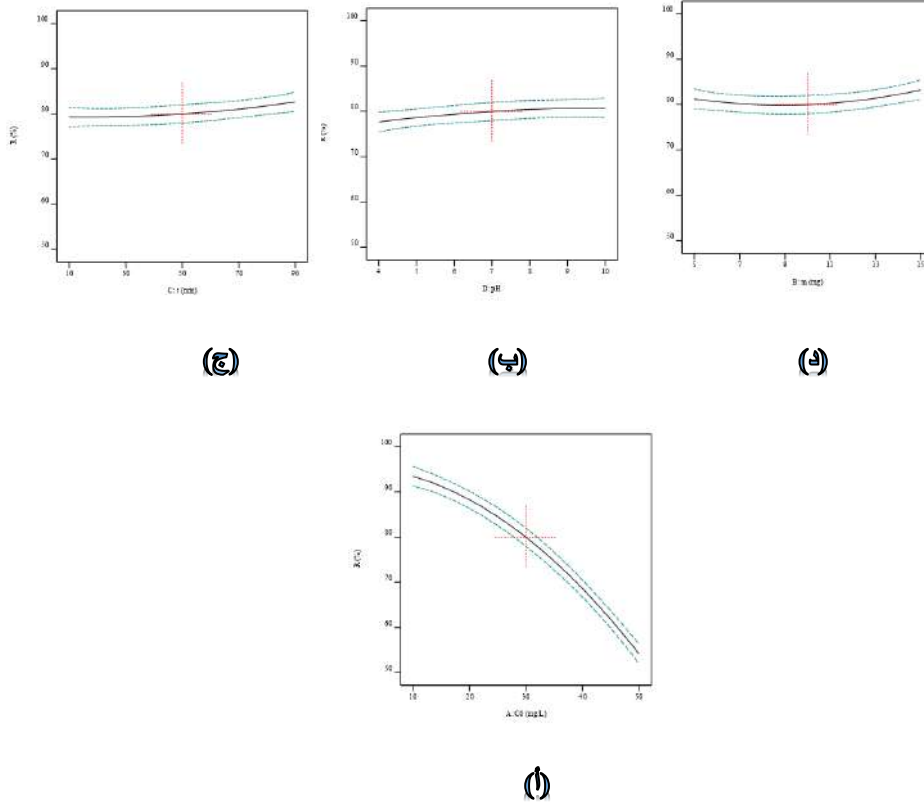
يتوافق هذا جيداً مع نتائج تحليل التباين (ANOVA)، حيث أظهر التركيز الابتدائي C_0 التأثير الأكبر على الاستجابة وبتضح ذلك من حصوله على أدنى قيمة p وأعلى قيمة F كما هو موضح في الجدول (IV-1).

• التفسير الفيزيائي والكيميائي:

تعكس هيمنة C_0 كيف أن زيادة تركيز الصبغة تؤثر على قدرة أكسيد الجرافين على الامتزاز، تتنافس جزيئات الصبغة على نفس عدد المواقع النشطة. على عكس ذلك تعمل الجرعة المازة والزمن على تعزيز الإزالة من خلال زيادة توفر الموقع وفرص التلامس لكن فقط حتى التشبع. للرقم الهيدروجيني تأثير ملحوظ

ولكنه أكثر ليونة بسبب دوره في تعديل شحنة سطح أكسيد الجرافين وتحديد نوع الصبغة، مما يؤثر على التفاعلات الكهروستاتيكية.

7.2. مخطط العوامل الفردية



الشكل (IV-9): مخطط العوامل الفردية

1.7.2. تأثير التركيز الابتدائي للصبغة (C₀)

- الدلالة الإحصائية والرياضية

يظهر الرسم البياني (الشكل IV-9 (أ)) عادةً اتجاهًا سلبيًا خطيًا أو منحنيًا، مما يشير إلى أنه مع زيادة تركيز C₀، تنخفض كفاءة الإزالة (%). وهذا يتوافق مع معامل الانحدار السالب المهم في نتائج النموذج وتحليل التباين (ANOVA)، مما يؤكد وجود علاقة عكسية قوية.

- التفسير الفيزيائي والكيميائي:

يؤدي ارتفاع تركيز الصبغة الابتدائي إلى زيادة عدد جزيئات الصبغة المتنافسة على مواقع الامتزاز الموجودة على سطح أكسيد الجرافين، قد يؤدي إلى تشبع المواقع النشطة مما يقلل من كفاءة الإزالة (%) على الرغم من وجود المزيد من الصبغة. وتفسر سعة الامتزاز المحدودة انخفاض الإزالة عند ارتفاع التركيز الابتدائي [10].

2.7.2. تأثير جرعة أكسيد الجرافين

• الدلالة الإحصائية والرياضية

يُظهر الرسم البياني (**الشكل IV-9 (ب)**) عمومًا ارتباطًا إيجابيًا، ويستقر أحيانًا عند جرعة أعلى، يشير المعامل الخطي الموجب والحد التربيعي إلى تأثير متزايد مع تناقص العائد عند زيادة الجرعة الممتزة.

• التفسير الفيزيائي والكيميائي:

تؤدي زيادة الجرعة المازة إلى زيادة مساحة السطح المتاحة والمواقع النشطة، مما يعزز إزالة الصبغة. مع ذلك فإن تجاوز الجرعة المثالية يحدث تكثف للجسيمات أو تشبع للمواقع الفعالة مما يقلل من كفاءة الامتزاز رغم زيادة كمية أكسيد الجرافين [11].

3.7.2. تأثير زمن التلامس

• الدلالة الإحصائية والرياضية

غالبًا ما يرتفع المنحنى (**الشكل IV-9 (ج)**) بشكل حاد في البداية ثم يستقر، يتوافق مع وصول حركية الامتزاز إلى حالة التوازن. يدعم هذا السلوك الحد الخطي الموجب ذو الدلالة الإحصائية ويشير المعامل التربيعي الأقل دلالة إلى وجود انحناء طفيف في الاستجابة.

• التفسير الفيزيائي والكيميائي

يسمح زمن التلامس الأطول لجزيئات الصبغة بالانتشار والارتباط بجزيئات أكسيد الجرافين. بعد فترة زمنية معينة، يتم الوصول إلى حالة التوازن حيث تتوازن معدلات الامتزاز والانفصال (إزالة الامتزاز)، مما يحد من زيادة الإزالة حتى مع استمرار الزمن [12].

4.7.2. تأثير درجة الحموضة

• الدلالة الإحصائية والرياضية

يُظهر (**الشكل IV-9 (د)**) تأثير الرقم الهيدروجيني عادةً مبدئيًا موجبًا، مما يشير إلى تحسن كفاءة الإزالة عند قيم الرقم الهيدروجيني الأعلى، وهو ما يؤكد المعامل الموجب في النموذج الإحصائي.

• التفسير الفيزيائي والكيميائي

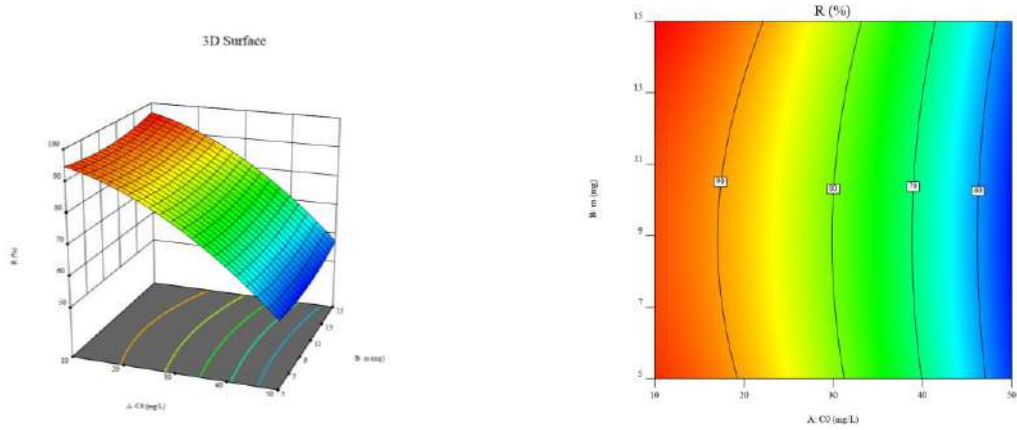
عند ارتفاع الرقم الهيدروجيني، يصبح سطح أكسيد الجرافين أكثر شحناً سالبًا، مما يعزز التجاذبات الكهروستاتيكية مع الصبغة البنفسجية البلورية الكاتيونية، مما يحسن عملية الامتزاز، أما عند درجة أقل

حموضة (أقل من نقطة الشحنة الصفرية $pH_{pzc} > pH$) تتخفض شحنة أكسيد الجرافين السالبة، مما يضعف التفاعلات الكهروستاتيكية ويقلل من كفاءة إزالة الصبغة [13].

8.2. دراسة التأثيرات المتبادلة

1.8.2. دراسة تأثير تركيز الصبغة الابتدائي مقابل جرعة أكسيد الجرافين

- الدلالة الإحصائية والرياضية



الشكل (10- IV): التأثير المتبادل لتركيز الصبغة الابتدائي وجرعة أكسيد الجرافين

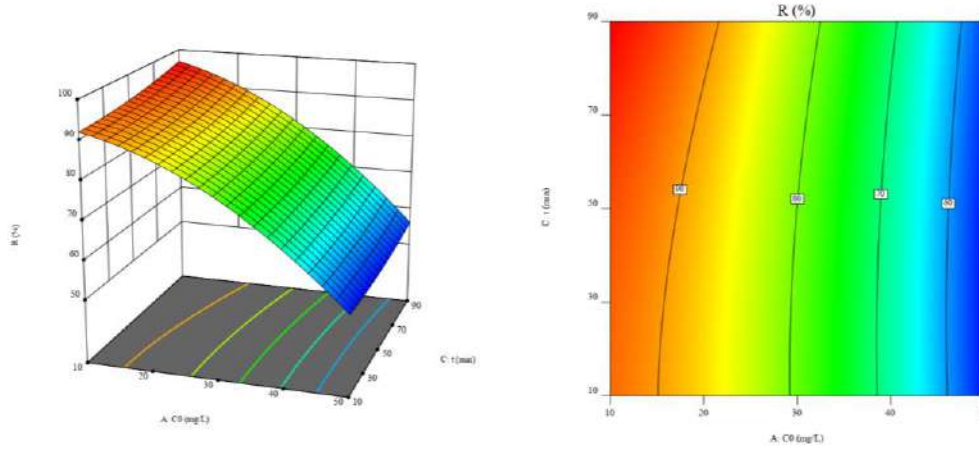
يُظهر الشكل (10- IV) عادةً تفاعلاً سلبياً كبيراً (Co-m) من تحليل التباين (ANOVA)، مما يعني أن التأثير المركب ليس مجرد تأثير إضافي، مع زيادة جرعة أكسيد الجرافين يخفّ التأثير السلبي لارتفاع تركيز الصبغة على كفاءة الإزالة إلى حد ما، ولكن تتناقص تدريجياً مع الاستمرار في زيادة الجرعة.

- التفسير الفيزيائي والكيميائي

يمكن لزيادة جرعة المادة المازة أن تساهم في تعويض تأثير التشبع الناتج عن ارتفاع تركيز الصبغة الابتدائي، وذلك من خلال توفير عدد أكبر من مواقع الامتزاز الفعالة. غير أنه بعد حد معين، تصبح هذه الزيادة غير كافية لتعويض التشبع الكامل للمواقع النشطة، مما يؤدي إلى تناقص تدريجي في كفاءة الامتزاز أو ثباتها، ويُفسر بذلك محدودية التحسن عند الجرعات الأعلى.

2.8.2. دراسة تأثير تركيز الصبغة الابتدائي مقابل زمن التلامس

- الدلالة الإحصائية والرياضية



الشكل (11-IV): التأثير المتبادل لتركيز الصبغة وزمن التلامس

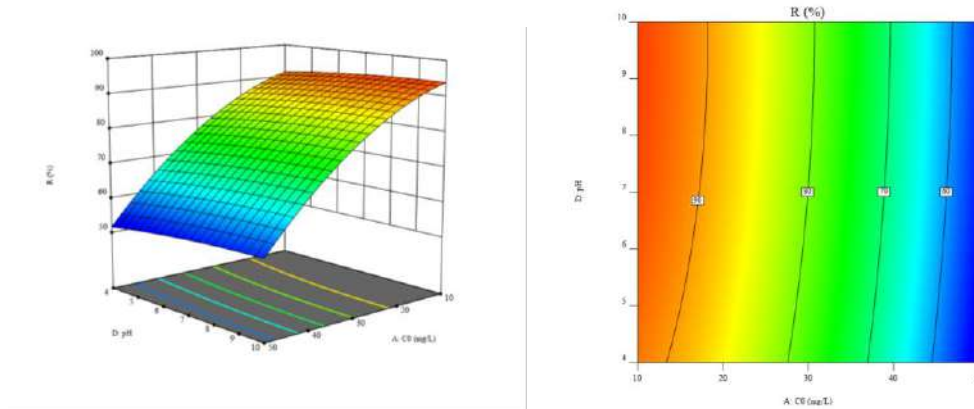
الشكل (11-IV) أن التفاعل أقل دلالة لذا قد يظهر تأثيرات مستقلة في الغالب، ولكن قد يكون هناك انحناء طفيف.

- التفسير الفيزيائي والكيميائي

تسمح أزمنة التلامس الأطول بامتزاز أكبر حتى عند تراكيز أعلى من الصبغة، إلا أن تراكيز عالية جداً من الصبغة قد تحد من الإزالة القصوى بسبب تشبع الموقع. يعد التفاعل دقيقاً لأن الوقت يؤثر في الغالب على الحركية، بينما يؤثر التركيز على السعة.

3.8.1. دراسة تأثير تركيز الصبغة الابتدائي مقابل درجة الحموضة

- الدلالة الإحصائية والرياضية



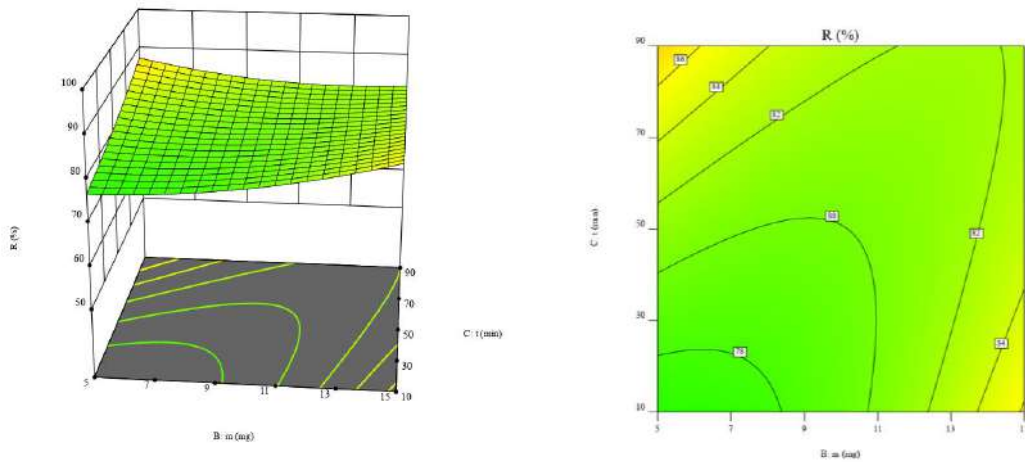
الشكل (12-IV): التأثير المتبادل لتركيز الصبغة ودرجة الحموضة

من **(الشكل IV-12)** يحتمل أن يكون التفاعل غير مهم بين A وB، لذا فإن التأثيرات مستقلة في الغالب مع مساهمات مضافة.

• **التفسير الفيزيائي والكيميائي**

على الرغم من أن الرقم الهيدروجيني (pH) يؤثر على الشحنة السطحية وتآين الصبغة، إلا أن قدرته على مواجهة التأثير السلبي لارتفاع التركيز محدودة. وبالتالي تعتمد الإزالة بشكل مستقل على كلا العاملين.

4.8.2. دراسة تأثير جرعة أكسيد الجرافين مقابل زمن التلامس



(الشكل IV-13): التأثير المتبادل لجرعة أكسيد الجرافين وزمن التلامس

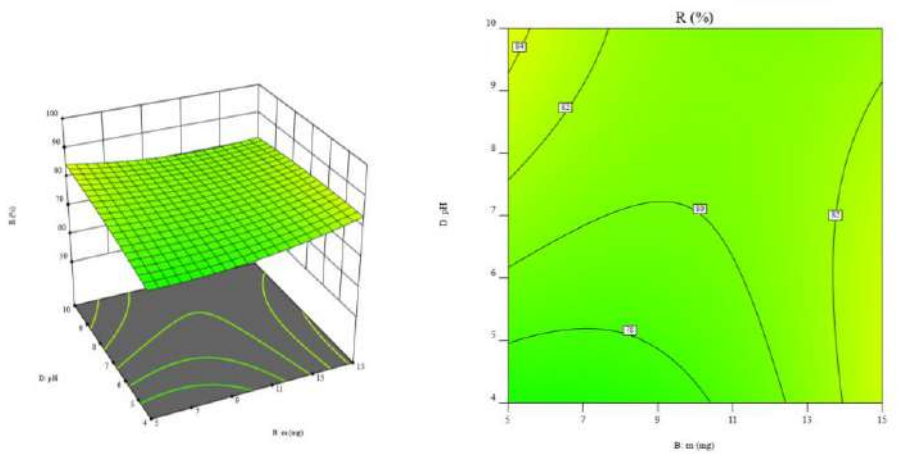
• **الدلالة الإحصائية والرياضية**

يشير **(الشكل IV-13)** إلى أن زيادة كلا العاملين معاً تحدث تأثير مشترك حتى نقطة معينة، إلا أن المعامل السالب يشير إلى تناقص العائدات أو تنافر طفيف في الحالات القصوى.

• **التفسير الفيزيائي والكيميائي**

يعزز كل من زيادة أكسيد الجرافين (GO) وزمن التلامس عملية الإزالة من خلال زيادة المواقع والسماح بالوصول إلى حالة التوازن. ومع ذلك عند وجود جرعة كبيرة وفترات زمنية طويلة، يحد التشبع أو التكتل من تحقيق المزيد من التحسينات.

5.8.2. دراسة تأثير جرعة أكسيد الجرافين مقابل الرقم الهيدروجيني



الشكل (IV-14): التأثير المتبادل لجرعة أكسيد الجرافين والرقم الهيدروجيني.

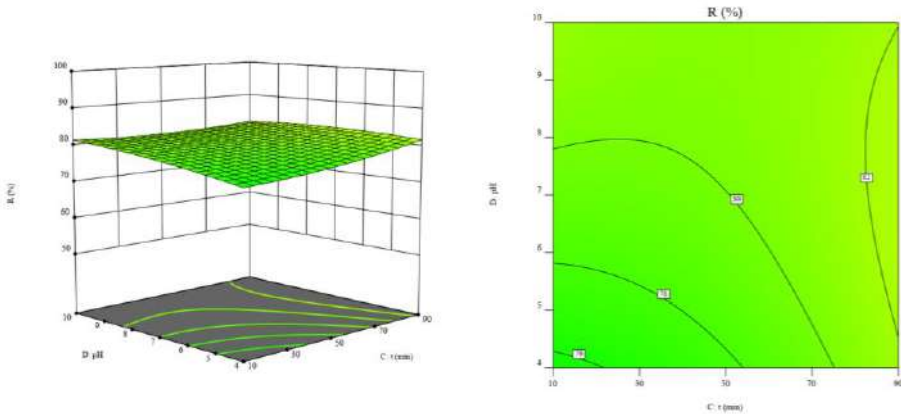
• الدلالة الإحصائية والرياضية

يوضح (الشكل IV-14)) تفاعل الجرعة الممتازة مقابل الرقم الهيدروجيني وهو ذو دلالة إحصائية سالبة مما يعني أن التأثيرات المُجمعة تُقلل من كفاءة الإزالة مُقارنةً بالتأثيرات المُنفصلة.

• التفسير الفيزيائي والكيميائي

عند درجة حموضة عالية يكون سطح أكسيد الجرافين (GO) مشحون بشحنة سالبة أكثر ولكن كتلة أكسيد الجرافين الكبيرة قد تُسبب تجمع الجسيمات مما يُقلل من مساحة السطح المُتاحة، فتتخفف فائدة الرقم الهيدروجيني في عملية الامتزاز.

6.8.2. دراسة تأثير زمن التلامس مقابل الرقم الهيدروجيني



الشكل (IV-15): التأثير المتبادل لزمن التلامس والرقم الهيدروجيني.

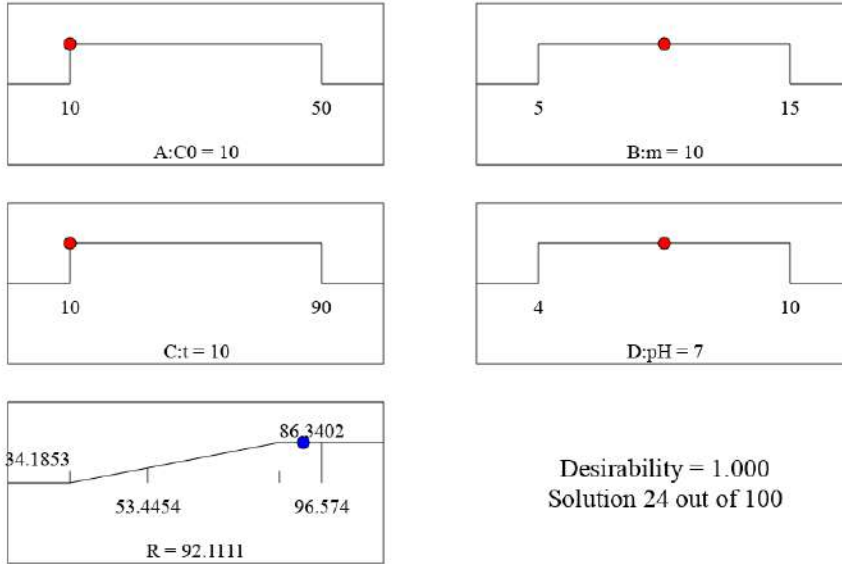
• الدلالة الإحصائية والرياضية

يرجح **(الشكل IV-15)** أن يكون التفاعل أقل أهمية أو طفيفاً بين زمن التلامس والرقم الهيدروجيني، لذا فإن التأثيرات غالباً ما تكون مضافة.

• التفسير الفيزيائي والكيميائي

يُحسن كل من زمن التلامس الأطول ودرجة الحموضة الأعلى الإمتزاز بشكل مستقل مع تفاعل ضئيل إذ تؤثر درجة الحموضة على الشحنة السطحية، بينما يؤثر الزمن على تحقيق التوازن.

9.2. دالة التوافق المثالي (Desirability Function) وتجربة التأكيد



الشكل (IV-16): القيم المثلى.

• الدلالة الإحصائية والرياضية:

تدمج دالة التوافق المثالي أهداف استجابة متعددة في مقياس واحد مدرّج من 0 إلى 1 حيث يمثل 1 الحالة المثالية [14] يمثل **(الشكل IV-15)** الظروف المثلى ($C_0 = 10$ ملغم/لتر، $m = 10$ ملغم، $t = 10$ دقائق، $pH = 7$)، تتوافق كفاءة الإزالة المتوقعة مع قيمة رغبة عالية قريبة من 1، مما يُشير إلى الحالة المثلى للنموذج.

أسفرت تجربة التأكيد عن كفاءة إزالة فعلية تبلغ 82.6% وهي تطابق تقريباً توقعات النموذج (حوالي 79.96% - 81.73%)، يقع الانحراف الطفيف (~1.5-2.5%) ضمن هامش الخطأ التجريبية النموذجية، مدعوماً بما يلي:

✓ الانحراف المعياري ~2.08.

✓ الخطأ المعياري للمتوسط ~1.59.

يؤكد هذا أن تنبؤات النموذج موثوقة إحصائياً، وأن دالة الرغبة صالحة لتحسين الظروف.

• التفسير الفيزيائي والكيميائي

تمثل الظروف المثلى حالة توازن مدروسة، فيؤدي تركيز الصبغة المناسب وجرعة أكسيد الجرافين المناسبة، وقت التلامس الكافي ودرجة حموضة متعادلة، لتحقيق أقصى قدرة إزالة لصبغة البلوري البنفسجي. عند درجة حموضة 7، تصبح شحنة سطح أكسيد الجرافين ذو طابع أيوني أكثر مما يساعد على التجاذبات الكهروستاتيكية مع جزيئات الصبغة الكاتيونية، بينما يوفر وقت التلامس والجرعة الكافية من أكسيد الجرافين عدد كافي من المواقع النشطة، يثبت التأكيد التجريبي القريب من الناتج المتوقع قابلية التطبيق العملي لهذه الظروف لمعالجة مياه الصرف الملوثة.

كدلالة إحصائية رياضية أظهرت تجربة التأكيد إزالة بنسبة 82.6%، وهي أقل بنحو 9.5% من المتوقع (92.11%). لتقييم دقة النموذج، مقاييس الخطأ الرئيسية هي:

✓ الخطأ المطلق = |القيمة المتوقعة - القيمة التجريبية| = |82.6 - 92.11| = 9.5

✓ الخطأ النسبي = ((الخطأ المطلق / القيمة المتوقعة) * 100) = ((9.5 / 92.11) * 100) = 10.3%

✓ خطأ الجذر التربيعي المتوسط: بالنظر إلى الانحراف المعياري للنموذج 2.08% ومتوسط الخطأ المعياري 1.59% فإن التباين الملحوظ أكبر من التباين العشوائي المتوقع.

يشير هذا التباين إلى خطأ منهجي أو عوامل تجريبية غير نموذجية مثل الاختلافات الطفيفة الموجودة في أكسيد الجرافين أو عدم دقة القياس أو التوازن الغير مكتمل.

على الرغم من ذلك يعد الخطأ بنسبة 10% في تجارب الامتزاز التطبيقية مقبول في مجال الهندسة البيئية خاصة بالنظر إلى حركية الامتزاز المعقدة.

من الناحية الفيزيائية وكيميائية يكون انخفاض القيمة التجريبية عائد إلى:

✓ انحرافات طفيفة في تشتت أكسيد الجرافين أو وظيفة السطح.

✓ توازن الصبغة غير المكتمل خلال زمن التلامس البالغ 10 دقائق.

✓ التباين التجريبي في أخطاء التحكم في درجة الحموضة أو القياس.

مع ذلك تؤكد القيمة التجريبية أن النظام يعمل بكفاءة بالقرب من المستوى الأمثل وأن دالة التوافق المثالي توفر أداة تنبؤ جيدة.

10.2. مقارنة القيم التجريبية بالقيم المتوقعة

• دقة تنبأ RSM

في الجدول (2-VI) عادةً ما تكون القيم المتوقعة (RSM) قريبة جداً من القيم التجريبية، مع وجود أخطاء مطلقة غالباً في حدود $\pm 2-3\%$.

أظهرت عدة عمليات (مثل العمليات 5، 12، 19، 21، 22، 28) عوائد متوقعة ومرصودة متطابقة أو شبه متطابقة (الفرق $\geq 0.1\%$)، مما يشير إلى تنبؤات نقطية ممتازة.

تتوزع البقايا (الفرق بين القيم المرصودة والمتوقعة) في جميع العمليات عشوائياً، دون أي اتجاه أو تحيز واضح.

يدعم هذا:

✓ متوسط خطأ مطلق منخفض.

✓ دقة تنبؤية عالية.

✓ تعميم نموذجي جيد.

• الاتساق مع التوافق الإحصائي

تتطابق هذه النتائج مع احصائيات التوافق:

✓ R^2 معامل الانحدار يبلغ 0.9883 و R^2 المعدل 0.9767 و R^2 المتوقع 0.9328 تعني هذه القيم

العالية أن النموذج يفسر تقريباً كل التباين ويتنبأ بالبيانات الجديدة بشكل جيد.

✓ قيمة الانحراف المعياري 2.08% وقيمة الخطأ المعياري 1.59% صغيرة، لذا فإن القيم المتوقعة

التي تقع ضمن $\pm 2-3\%$ من القيم المرصودة ضمان نطاق 95% وهو مقبول إحصائياً للأنظمة التجريبية.

11.2. تحليل نموذج منهجية استجابة السطح

لتحليل أداء النموذج يمكن استخدام مؤشرات الخطأ التالية:

✓ متوسط الخطأ المطلق.

✓ الخطأ النسبي.

✓ خطأ الجذر التربيعي المتوسط.

يظهر الجدول (2-IV) أن معظم التجارب أظهرت أن الخطأ المطلق كان أقل من 2% ، وقيمة خطأ الجذر

التربيعي المتوسط بلغت 2.08% وهي مطابقة للانحراف المعياري.

تتراوح قيم الخطأ النسبي من نسبة 1% إلى 5% باستثناء بعض التجارب التي سجلت انحرافاً أعلى مثل التجارب 3 و4 و7.

غالباً ما تكون الانحرافات ضمن نطاق الضوضاء الإحصائية، وقد تنتج انحرافات أكبر عن التباين التجريبي، مثل: عدم تجانس توزيع أكسيد الجرافين في المحلول تغييرات طفيفة في درجة الحموضة أثناء التجربة تفاوت في أجهزة القياس والتحليل.

12.2. تحليل الشبكة العصبية الاصطناعية

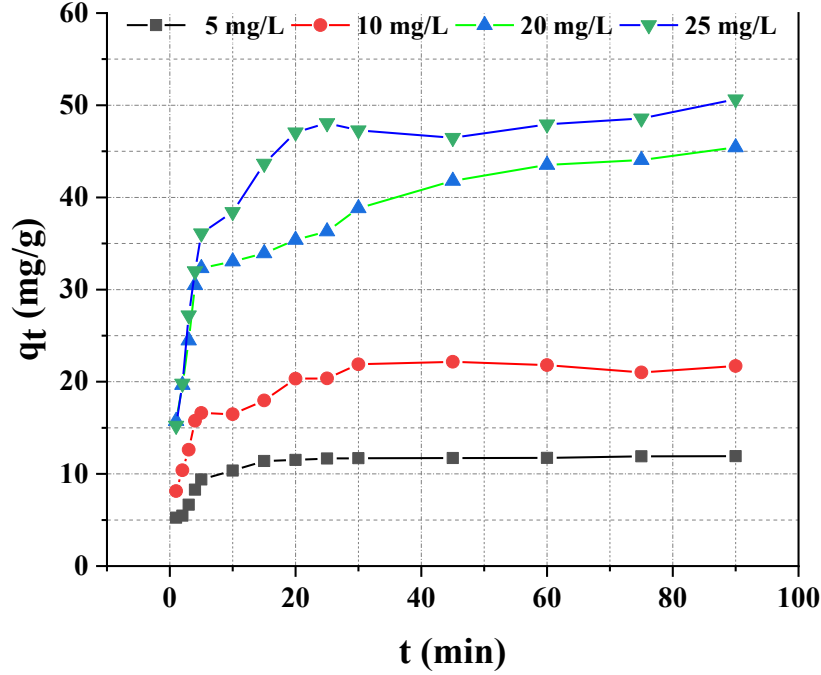
أجري التقييم الإحصائي للأداء التنبؤي لنماذج منهجية سطح الاستجابة (RSM) والشبكات العصبية الاصطناعية (ANN) باستخدام أربعة مقاييس خطأ **جدول (3-IV)**: متوسط مربع الخطأ (MSE)، وجذر متوسط مربع الخطأ (RMSE)، ومتوسط الخطأ المطلق (MAE)، والخطأ المعياري (SE)، أظهر نموذج ANN دقة تنبؤية متفوقة بشكل ملحوظ، كما يتضح من متوسط مربع الخطأ المنخفض بشكل ملحوظ (1.3440) مقارنةً بنموذج (RSM) (15.8713)، مما يشير إلى انخفاض متوسط الانحرافات التريبية عن القيم التجريبية. وبالمثل، كانت قيمة RMSE لـ ANN (1.1593) أقل بكثير من قيمة (RSM) (3.9839)، مما يؤكد أن تنبؤات ANN كانت أقرب إلى النتائج التجريبية. علاوة على ذلك، أنتج نموذج ANN متوسط خطأ (MAE) قدره 0.3607 فقط، مما يدل على تنبؤات أكثر اتساقاً مع متوسط انحرافات مطلقة أقل من نموذج RSM، الذي أنتج متوسط خطأ (MAE) قدره 1.7684، انخفض الخطأ المعياري للتنبؤ بشكل ملحوظ في نموذج الشبكات العصبية الاصطناعية (1.1216)، مما يبرز موثوقيته الأفضل وتشتته الأضيق للبقايا مقارنةً بنموذج (RSM) (3.9932). وتؤكد هذه النتائج الإحصائية مجتمعةً أن نهج الشبكات العصبية الاصطناعية يتفوق على نموذج RSM في نمذجة عملية الامتزاز قيد البحث، مما يوفر أداة أكثر دقةً ومثانةً لتحسين التنبؤ.

جدول (3-IV): الأخطاء الإحصائية لنموذج ANN وRSM

	MSE	RMSE	MAE	Standard Error
RSM	15.87128	3.983878	1.768372	3.993241
ANN	1.344026	1.159321	0.360664	1.121618

3. دراسة تأثير زمن الاتصال بالتركيز الابتدائي

في دراسة امتزاز صبغة البنفسجي البلوري (CV) من مياه الملوثة باستخدام أكسيد الجرافين (GO) كمادة مازة. يوفر تباين الكمية الممتزة بمرور الوقت (q_t) كدالة لتركيزات الصبغة الابتدائية يبين الأهمية حول حركية النظام وسلوك انتقال الكتلة.



الشكل (IV-17): تأثير التركيز الابتدائي للصبغة وزمن التلامس على الكمية الممتزة

تشير البيانات الشكل (IV-17) إلى تطور قيم q_t بمرور الزمن لأربعة تركيزات ابتدائية: 5، 10، 20 و 25 ملغ/لتر. وكما هو متوقع، تزداد قيم q_t بزيادة تركيز الصبغة الابتدائي بمرور الزمن [15]. مما يُظهر أن كمية صبغة البنفسجي البلوري الممتزة على أكسيد الجرافين تزداد مع تفاوت التركيز بين المحلول وسطح المادة المازة. يتوافق هذا الاتجاه مع نظرية الامتزاز الكلاسيكية، حيث تُعزز التركيزات الابتدائية الأعلى القوة الدافعة لانتقال الكتلة، مما يؤدي إلى انتشار أسرع وامتزاز أعلى حتى الوصول إلى حالة التوازن.

1.3 تفسير نماذج الحركية من الرتبة شبه الأولى والرتبة شبه الثانية

لتوضيح حركية امتزاز صبغة البنفسجي البلوري (CV) على أكسيد الجرافين (GO) من المحاليل المائية، تُطبق نموذجان حركيان شائعان: نموذج الرتبة شبه الأولى ونموذج الرتبة شبه الثانية. وتُعدّ هذه النماذج فعّالة في تحديد آليات الامتزاز المحتملة.

يفترض نموذج الرتبة شبه الأولى أن معدل مواقع الامتزاز المشغولة يتناسب طردياً مع عدد المواقع غير المشغولة. ويرتبط عادةً بالامتزاز الفيزيائي، الذي يتضمن قوى فان دير فالس ضعيفة، بينما الرتبة شبه الثانية تقترض أن عملية الامتزاز تخضع للامتزاز الكيميائي [16].

يظهر الجدول (4-VI) البيانات التجريبية لكلا النموذجين بتركيزات أولية مختلفة (5,10,20,25mg/l).

جدول (4-IV): حركية امتزاز الصبغة CV

Pseudo-second-ordre			Pseudo-first-ordre				
R ²	K ₂ (g/mg.min)	q _e (mg/g)	R ²	K ₁ (q _e (mg/g)	q _m (mg/g)	C ₀ (mg/l)
0.958	0.41	12.36	0.928	0.331	11.59	11.91	5
0.951	0.022	22.141	0.878	0.341	20.56	21.69	10
0.916	0.011	42.77	0.816	0.350	29.411	45.42	20
0.98	0.007	51.04	0.95	0.279	47.10	50.65	25

تفسر نتائج الحركية على النحو التالي:

- يُظهر نموذج الدرجة شبه الثانية قيم R² أعلى عند جميع التراكيز مما يُشير إلى توافق أفضل مع البيانات التجريبية مقارنةً بنموذج الدرجة الأولى.
- قيم qt المحسوبة من نموذج الدرجة شبه الثانية أقرب إلى qt التجريبية من قيم qt المحسوبة من نموذج الدرجة شبه الأولى. على سبيل المثال، عند تركيز 25mg/l، تبلغ qt من الدرجة شبه الثانية (51.04mg/g) قريبة من التوازن مقابل (47.10mg/g) في نموذج الدرجة شبه الأولى.
- تشير سيطرة نموذج الرتبة شبه الثانية بقوة إلى أن عملية الامتزاز تخضع لآليات الامتزاز الكيميائي. في حالة صبغة البنفسجي البلوري وأكسيد الجرافين من المرجح أن يشمل ذلك:
- ✓ تفاعلات π-π بين البنية العطرية لصبغة البنفسجي البلوري وطبقات أكسيد الجرافين.

✓ تجاذبات كهروستاتيكية بين صبغة البنفسجي البلوري الكاتيونية والمجموعات الوظيفية المحتوية على الأكسجين في أكسيد الجرافين.

✓ رابطة هيدروجينية بين جزيئات الصبغة ووظائف سطح أكسيد الجرافين.

تشير النمذجة الحركية بوضوح إلى أن نموذج الدرجة الثانية يصف بشكل أفضل امتزاز صبغة البنفسجي البلوري على أكسيد الجرافين، مما يؤكد أن الامتزاز الكيميائي هو الآلية الغالبة. يسمح هذا الاستنتاج بتنبؤ دقيق بسلوك خط متساوي الحرارة، ونظرًا لطبيعة الامتزاز الكيميائي والتوافق القوي مع نموذج الدرجة الثانية، يُتوقع أن يُمثل متساوي حرارة نموذج لونجمير توازن الامتزاز بشكل أفضل من نموذج فروندلنتش باعتبار أن الأول يحدث على الأسطح المتجانسة بامتزاز احادي الطبقة وهو ما يتوافق مع السلوك الحركي المدروس.

2.3 تفسير نموذج الانتشار داخل الجسيمات

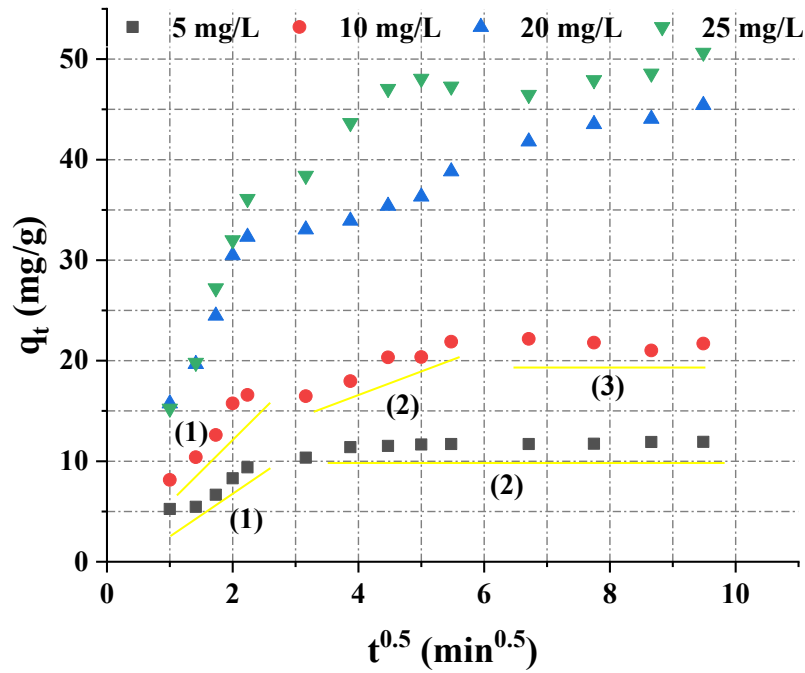
لفهم آلية الامتزاز بشكل أكبر. طُبّق نموذج الانتشار داخل الجسيمات. يُستخدم هذا النموذج على نطاق واسع لتقييم ما إذا كان الانتشار داخل الجسيمات هو الخطوة الوحيدة المحددة للسرعة أم أنه إحدى الخطوات المتعددة التي تُنظّم عملية الامتزاز [17].

جدول (IV-5) : ثوابت نموذج الانتشار داخل الجسيمات وقيم R^2 عند عدة تراكيز أولية لـ CV.

ثوابت نموذج الانتشار داخل جسيمات			
	C (mg/g)	R^2	C_0 (mg/l)
3.233	3.40	0.753	5
6.24	5.29	0.807	10
12.69	8.31	0.899	20
15.37	8.15	0.8	25

من الجدول (IV-5) نلاحظ:

- تزداد قيم k_{id} مع زيادة التركيز الأولي للصبغة، يشير هذا إلى أن معدل انتشار الصبغة في المسام الداخلية لأكسيد الجرافين يكون أسرع عند التركيزات الأعلى، ويرجع ذلك على الأرجح إلى تدرج تركيز أقوى، مما يعزز انتقال الكتلة.
- تؤكد نقاط التقاطع غير الصفيرية (C) عبر جميع التراكيز أن الانتشار داخل الجسيمات ليس الآلية الوحيدة للتحكم في المعدل. تشير قيم C الأعلى إلى تأثير طبقة حدودية أكثر وضوحًا، مما يشير إلى أن انتشار الغشاء يُسهم أيضًا بشكل كبير، خاصةً عند التركيزات الأولية الأعلى.
- تتراوح قيم R^2 المعدلة من 0.753 إلى 0.900، وهي أقل من تلك الملاحظة في نموذج الدرجة الثانية، مما يؤكد أن الانتشار داخل الجسيمات وحده لا يُسيطر على عملية الامتزاز بأكمله.



الشكل (IV-18): نموذج الانتشار داخل الجسيمات لامتزاز البلوري البنفسجي عند تراكيز أولية

مختلفة.

يدعم تحليل الانتشار داخل الجسيمات **الشكل (IV-18)** آلية امتزاز متعددة المراحل:

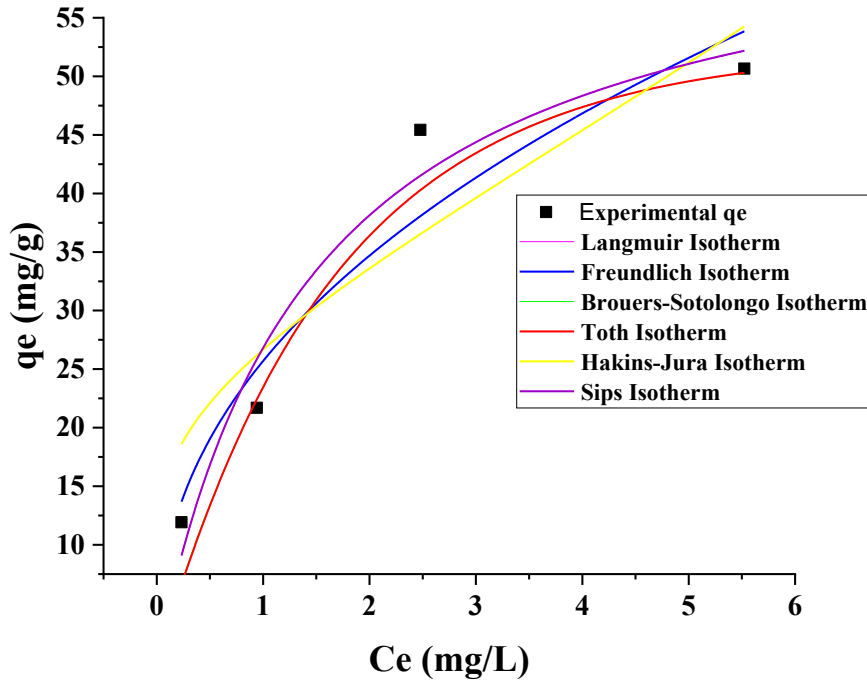
- المرحلة 1: امتزاز السطح الخارجي (انتشار الغشاء)، وهو أمر بالغ الأهمية في الفترات الزمنية الأولى حيث تنتشر الصبغة على سطح أكسيد الجرافين.

- المرحلة 2: انتشار تدريجي لجزيئات الصبغة من سطح المادة الى المواقع النشطة.
- المرحلة 3: مرحلة التوازن النهائي، وهي مرحلة يتساوى فيها معدل الامتزاز مع معدل الانتشار وبالتالي انخفاض المواقع النشطة.

يكشف تحليل نموذج الانتشار داخل الجسيمات أن الانتشار داخل الجسيمات يُسهم في عملية امتزاز البنفسجي البلوري على أكسيد الجرافين، ولكنه لا يتحكم فيها وحدها. وبالتالي، تُحكم آلية الامتزاز من خلال عمليات متعددة متزامنة، حيث يلعب كلٌ من انتشار الغشاء وانتشار داخل الجسيمات دورًا هامًا.

4. دراسة متساوي الحرارة (إيزوتارم)

يستخدم متساوي حرارة الامتزاز لدراسة ظاهرة الامتزاز وتفسيرها من ناحية توزيع الجزيئات بين الماز والممتز الى غاية وصولها لتوازن المطلوب.



الشكل (IV-19): نماذج الايزوتارم المدروسة

جدول (IV-6): نماذج إيزوتارم امتزاز أكسيد الجرافين على البلوري البنفسجي

النموذج	R^2	$R^2 +$	ثوابت	القيمة
Sips	1	0	q_m (mg/l)	65.98
				0.6847
			N	1
توث (Toth)	0.99	0.00195	q_m (mg/g)	142.60
				3.8
				1.257
لونجمير	0.938	21.52	q_m (mg/g)	65.98
				0.6847
				0.12
تيمكن	0.903	33.68		8.86
			B	187.71
			A	77.82
Harkins-Jura	0.894	14.226	B	1.459
			A	77.82
فرونلتش	0.886	39.348		25.697
			N	2.31

وفقاً للجدول (IV-6) :

1.4 تفسير نموذج Sips

تم التوصل إلى هذا النموذج بدمج نموذجي لونجمير-فرونلتش، يعتبر نموذج هجين يتنبأ لسلوك الامتزاز للهياكل الغير متجانسة [18]. كانت النتائج ($R^2=1$) ومربع كاي مُخفّض يؤول إلى 0, مما يشير إلى ملاءمة مثالية.

على الرغم من قوة هذا النتيجة رياضياً إذ نادراً ما تظهر الأنظمة التزاماً تاماً بنموذج واحد تحاكي معلمات Sips بدقة عوامل نموذج لونجمير، مما يشير إلى سيطرة الامتزاز ذو الطبقة الأحادية مع ذلك فإن ادراج أس فرونلتش n يعطي للنموذج مرونة مما جعل الايزوتارم المدروس يصف الامتزاز المثالي لأكسيد الجرافين مع الصبغة.

2.4. تفسير نموذج توث

قدّم العالم جوزيف توث نموذجاً حرارياً عام 1995 كنموذج تجريبي قائم على نظرية توزيع الطاقة شبه الغوسية [19, 20].

$$q_e = \frac{q_{m,TD} C_e}{(K_{TD} + C_e^{z_{TD}})^{1/z_{TD}}}$$

يُعرّف المُعامل بأنه ثابت في النموذج، و هو مُعامل بلا أبعاد يُعرف بثابت توث، ويُمثل عدم تجانس سطح المادة المازة، وعادةً ما تكون قيمته أقل من 1. إذا كانت قيمة z تساوي 1 يتحول نموذج توث إلى نموذج لونجمير الذي يُظهر حدوث امتزاز متجانس. يُعدّ مُنحى توث امتداداً لنموذج لونجمير، ويُضيف مُعاملاً إضافياً لمراعاة عدم تجانس السطح. تشير قيمة R^2 المعدلة (0.99999) ومربع كاي المخفض (0.00195) إلى ملاءمة جيدة بشكل استثنائي، متجاوزة جميع النماذج السابقة.

يشير أداء نموذج توث إلى أن أفضل وصف لامتزاز أكسيد الجرافين على الصبغة هو من خلال نهج لونجمير المُعدّل الذي يتضمن تباين السطح. تشير قيمة q_e العالية إلى سعة امتزاز أكبر مما توقعه نموذج لونجمير القياسي، بينما يؤكد معامل التباين (Z) أن سطح أكسيد الجرافين ليس متجانساً تماماً. تتوافق هذه النتيجة مع البنية المعقدة لأكسيد الجرافين، حيث تتعايش مناطق من أكسيد الجرافين النقي مع المجالات المؤكسدة، مما يُنتج نطاقاً متفاوتاً من طاقات مواقع الامتزاز. تُؤكد دقة نموذج توث على أهمية مراعاة تباين السطح عند وصف امتزاز أكسيد الجرافين المستمر، حتى عندما يكون الامتزاز أحادي الطبقة هو الآلية السائدة.

3.4. تفسير نموذج لونجمير

يُعد نموذج معادلة لونجمير للحرارة من أوائل معادلات الحرارة المقترحة، ويفترض وجود المادة الممتصة والممتزة بشكل مثالي، ويُستخدم هذا النموذج للأسطح المتجانسة. ومن الافتراضات الأخرى لهذا النموذج انعكاسية عملية الامتزاز-الامتصاص [21, 22].

يعكس ثابت لونجمير ($K_L = 0.68$) الألفة بين الصبغة وأكسيد الجرافين، حيث تشير القيمة الأكبر من 1 عادةً إلى امتزاز قوي؛ وهنا يشير K_L المعتدل إلى ألفة جيدة ولكنها ليست عالية بشكل استثنائي. تُظهر قيمة R^2 المُعدّلة (0.938) توافقاً جيداً مع البيانات التجريبية، على الرغم من أن معامل مربع الكاي المُخفّض المرتفع (21.52) يشير إلى تباين متبقي بسبب انحرافات طفيفة عن ظروف الطبقة الأحادية المثالية. في سياق إزالة الانعكاسات المستمرة باستخدام أكسيد الجرافين، تتوافق هذه النتائج مع السطح الوظيفي لأكسيد الجرافين (مثل المجموعات المؤكسدة مثل -COOH و -OH)، والذي يوفر مواقع امتزاز موحدة لجزيئات

الانعكاسات المستمرة الكاتيونية عبر التفاعلات الكهروستاتيكية وتراكم $\pi-\pi$. ومع ذلك، يشير هذا التباين الغير كامل إلى وجود تباينات طفيفة في سطح أكسيد الجرافين أو التفاعلات الثانوية (مثل انتشار المسام) والتي لا يأخذها نموذج لونجمير في الاعتبار. يؤكد هذا الحاجة إلى استكمال هذا التحليل بخطوط تساوي درجة الحرارة أخرى لاستيعاب آليات امتزاز إضافية.

4.4. تفسير نموذج تمكين

افترض نموذج تمكين أن عملية الامتزاز عملية متعددة الطبقات، ويتضمن عاملاً يأخذ في الاعتبار بوضوح التفاعلات بين المادة المازة والممتز [23].

تفترض معادلة تمكين المتساوية الحرارة انخفاضاً خطياً في حرارة الامتزاز مع زيادة تغطية السطح، مما يعكس تفاعلات المادة المازة مع المادة المازة أو عدم تجانس الطاقة لامتزاز البنفسج البلوري (CV) على أكسيد الجرافين (GO)، تشير قيمة R^2 المعدلة (0.903) إلى توافق قوي إحصائياً، يُضاهي نمودجي فروندلثش وهاركنز-جورا، بينما يُشير مربع كاي المُخفّض (33.68) إلى انحرافات معتدلة بين النموذج والبيانات التجريبية.

تعكس b معدل انخفاض طاقة الامتزاز حيث تشير ($b=187.71$) إلى انخفاض سريع في حرارة الامتزاز مع زيادة تغطية السطح، ويرجع ذلك على الأرجح إلى التفاعلات التنافري بين جزيئات CV الممتزة. يتوافق هذا مع الطبيعة الكاتيونية لـ CV، حيث يُمكن أن يُقلل التنافر الكهروستاتيكية عند تغطيات أعلى من كفاءة الامتزاز.

• تُمثل K_T ألفة الارتباط في حالة التوازن حيث بلغت 8.86، مما يشير إلى تباين في قوة الارتباط عبر سطح أكسيد الجرافين غير المتجانس.

تشير ملاءمة نموذج تمكين ($R^2 = 0.903$) إلى أن التفاعلات غير المباشرة بين جزيئات CV تؤثر على عملية الامتزاز. تُوفر المجموعات الوظيفية المؤكسدة في أكسيد الجرافين (مثل -COOH و-OH) مواقع ربط عالية الطاقة لـ CV عبر التجاذب الكهروستاتيكية والرابطة الهيدروجينية. ومع انشغال هذه المواقع، يحدث امتزاز لاحق في مناطق ذات طاقة أقل (مثل المجالات العطرية عبر تكديس $\pi-\pi$)، مما يؤدي إلى الانخفاض الملحوظ في طاقة الامتزاز. ومع ذلك، فإن افتراض النموذج بانخفاض الطاقة الخطي تماماً قد يُبسّط الكيمياء السطحية المعقدة لأكسيد الجرافين، والتي تشمل كلاً من المجموعات الوظيفية المنفصلة والعيوب الهيكلية.

5.4. تفسير نموذج Harkins-Jura

يعتمد نموذج معادلة الحرارة Harkins-Jura على مفهوم الامتزاز متعدد الطبقات على مواد ماصة ذات مسام غير متجانسة. وهو ينطبق على عمليات الامتزاز التي تتضمن مواد ماصة ذات أحجام مسام متفاوتة [24]. في المعادلة (2)، هما ثابتا النموذج معادلة الحرارة Harkins-Jura من الشكل:

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B_{HJ}}{A_{HJ}} - \frac{1}{A_{HJ}} \log C_e$$

تشير قيمة R^2 (0.895) ومربع كاي مُخفّض (14.23). إلى توافق مُعتدل، يقارب نموذج فروندلتش، بالنسبة لنظام CV-GO، تشير قابلية تطبيق هذا النموذج إلى إمكانية تكوين طبقات مُتعددة عند تراكيز CV أعلى، ربما بسبب تراكم جزيئات CV على مناطق GO المسامية أو عالية الوظائف. مع ذلك، تشير جودة التوافق المنخفضة للنموذج مقارنةً بالنماذج الأخرى إلى أن تكوين الطبقات المُتعددة ليس آلية الامتزاز الرئيسية، مما يُعزز هيمنة امتزاز الطبقة الأحادية مع طاقات مواقع غير مُتجانسة.

6.4. تفسير نموذج فروندلتش

معادلة فروندلتش هي أول نموذج معادلة حرارة اقترحه فروندلتش بناءً على نتائج تجريبية. يُطبق هذا النموذج في دراسات الامتزاز على الأسطح الخشنة ومتعددة المواقع (غير المتجانسة) [25]. تصف معادلة فروندلتش الامتزاز متعدد الطبقات على الأسطح غير المتجانسة، مما يجعلها ذات أهمية خاصة للأنظمة التي تُظهر فيها المواد الماصة، مثل أكسيد الجرافين، طاقة سطح غير منتظمة بسبب عيوب هيكلية أو توزيعات متباينة للمجموعات الوظيفية. يشير عامل التباين ($n=2.31$)، كونه أكبر من 1، إلى عملية امتزاز جيدة حيث أن قيم n بين 1 و 10 عادةً ما تدل على ظروف امتزاز مواتية تشير قيمة R^2 المُعدّلة (0.886) إلى أن نموذج فروندلتش يُوفر توافقاً جيداً مع البيانات التجريبية، وإن كان أقل بقليل من نموذج لونجمير في هذه الحالة. إن معامل مربع كاي المُخفّض (39.35) أعلى من معامل تساوي درجة حرارة لونجمير، مما يعني انحرافات أكبر بين تنبؤات النموذج والبيانات المُلاحظة. قد ينبع هذا من افتراض نموذج فروندلتش المتأصل بانخفاض طاقة الامتزاز بشكل أسي، والذي قد لا يلتقط بشكل كامل التفاعلات المحددة بين الصبغة وأكسيد الجرافين، مثل التجاذبات الكهروستاتيكية الموضعية أو تكديس $\pi-\pi$.

بالنسبة لنظام (CV-GO)، تُبرز ملاءمة نموذج فروندلتش وجود تباين سطحي في أكسيد الجرافين، والذي ينشأ على الأرجح عن مجموعاته الوظيفية المحتوية على الأكسجين وعيوبه الهيكلية. مع ذلك فإن جودة التوافق المنخفضة نسبياً مقارنةً بنموذج لونجمير تشير إلى أن الامتزاز أحادي الطبقة قد يتغلب، وإن كان

مع بعض تأثيرات التباين. تُبرز هذه الثنائية الطبيعة المعقدة لـ GO كمادة ماصة، حيث تُساهم مواقع الامتزاز المتجانسة وغير المتجانسة في آلية الإزالة الكلية.

يقدم نموذج **Sips** أفضل وصف لعميلة الامتزاز، بينما اقترح **Toth** أن الامتزاز يكون بألية أحادية الطبقة إلا أن سعته q_e تتناقض بشكل كبير مع نموذج **لونجمير** الذي يفترض وجود مواقع متجانسة على سطح أكسيد الجرافين، يشير هذا التناقض أن سطح المادة غني بالأكسجين وملئ بالعيوب.

أظهر نموذجي **تيمكن** و**فرونديلتش** تباين السطح وتنافر الجزيئات، يعود سبب التنافر في نموذج **تمكين** الى التفاعلات الكهروستاتيكية بين أيونات الصبغة الموجبة، أثبت متساوي الحرارة **Hurkins-Jura** أن الامتزاز متعدد الطبقات متعارضاً مع نموذج الطبقة الواحدة لكن يتماشى مع البنية المسامية لأكسيد الجرافين. تبرز هذه التناقضات ضرورة اتباع نهج متعدد النماذج للوصول الى نموذج ملائم يفسر ظاهرة الامتزاز بدقة.

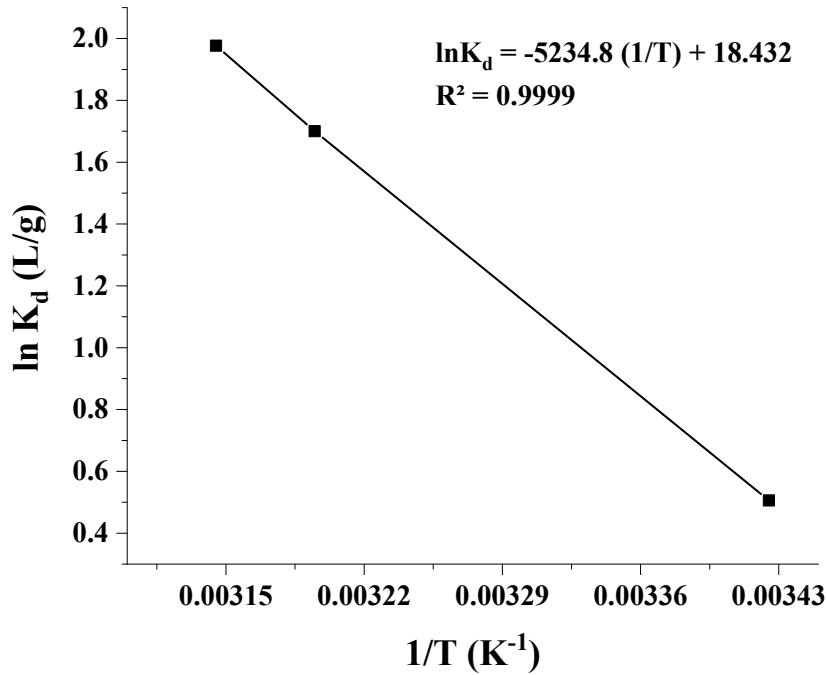
5. دراسة الدوال الديناميكية

يمكن حساب المعاملات الديناميكية الحرارية باستخدام الرسم البياني لمعادلة **vant Hoff** ($\ln k_d$ vs $1/T$) المعادلة (***) التي تم الحصول عليها عن طريق المعدلات (*) و (**):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_d \quad (*)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (**)$$

$$\ln k_D = - (***)$$



الشكل (IV-20): ترموديناميكية امتزاز البلوري البنفسجي

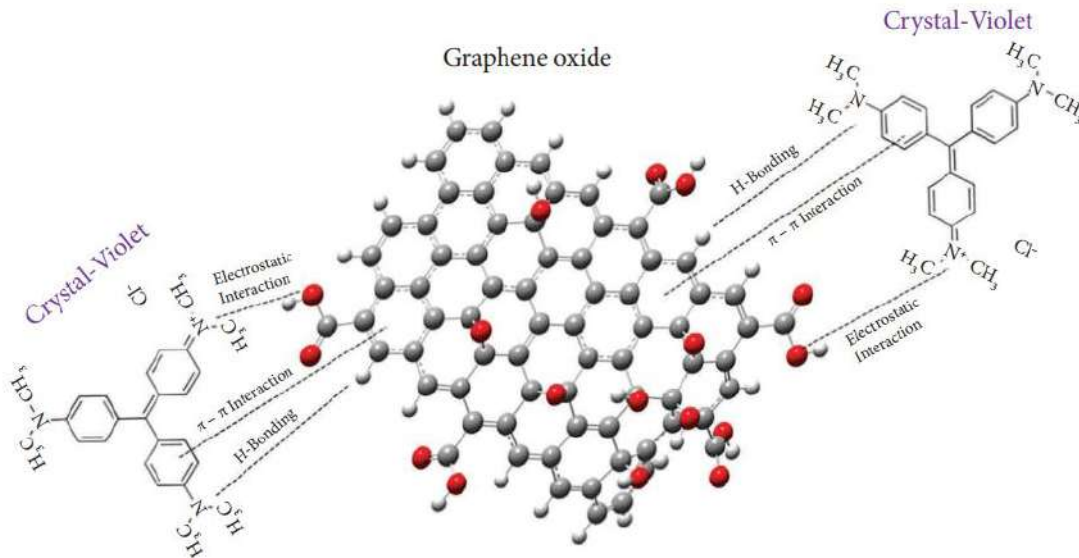
الجدول (IV-7): العوامل الترموديناميكية لامتزاز الصبغة CV عند درجات حرارة مختلفة

ln k _d	Δ S°(kJ/mol)	Δ H°(kJ/mol)	T (K)
0.5059		-1.224	292
1.700	0.153	43.522	313
1.976		-5.209	318

تشير نتائج الجدول (IV-7) أنه مع زيادة درجة الحرارة تزداد قيمة ثابت التوزيع K_d حيث يعكس مدى ميل الصبغة للارتباط بسطح أكسيد الجرافين [26]. أظهرت القيم الموجبة للأنتالبي (ΔH°) أن عملية الامتزاز عملية ماصة للحرارة يفسر هذا زيادة كفاءة الامتزاز مع ارتفاع درجة الحرارة حيث تؤدي الزيادة في درجة الحرارة إلى تعزيز تفاعل الصبغة مع سطح أكسيد الجرافين، تشير القيم الموجبة للتغيير في الانتروبي (ΔS°) إلى حدوث زيادة في العشوائية عند سطح المادة خلال الامتزاز، يعكس هذا تحول الجزيئات من حالة منتظمة مستقرة في المحلول إلى حالة أكثر عشوائية عند سطح المادة، من جهة أخرى أكدت القيم السالبة لطاقة جيبس الحرة أن عملية الامتزاز تمت بشكل تلقائي فعند ارتفاع درجة الحرارة تتناقص الطاقة الحرة مما يدل على أن ارتفاع الحرارة يعزز كفاءة الامتزاز [27].

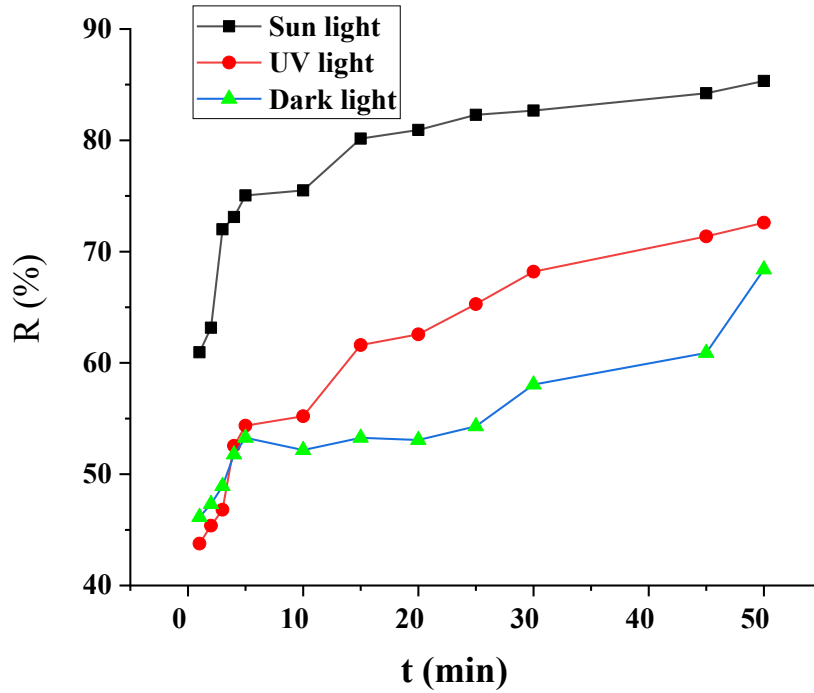
6. آلية الامتزاز

تحدث آلية امتزاز صبغة الكريستال البنفسجي (CV) على أكسيد الجرافين (GO) من خلال مجموعة من الآليات **الشكل (IV-21)** التي تعمل بشكل متكامل لتعزيز ثبات جزيئات الصبغة على سطح المادة المازة. تُعد التفاعلات الإلكترونية استاتيكية من أبرز هذه الآليات، حيث تُجذب جزيئات CV الكاتيونية إلى سطح GO الغني بالمجموعات الوظيفية مثل OH- و COOH- ، التي تحمل شحنة سالبة. كما تسهم روابط الهيدروجين في تعزيز التماسك، إذ تتفاعل ذرات الهيدروجين في مجموعة N-H بالصبغة مع ذرات الموجودة في GO لتشكيل روابط مستقرة. بالإضافة إلى ذلك، تلعب تكدسات $\pi-\pi$ دوراً مهماً، حيث تتداخل الحلقات العطرية في بنية CV مع تلك الموجودة على سطح GO عبر تجاذب بين المدارات الإلكترونية π ، مما يزيد من ثبات الجزيئات الممتزة. هذا التآزر بين التفاعلات الإلكترونية استاتيكية، وروابط الهيدروجين، والتكدسات العطرية، يُعد أساساً لآلية الامتزاز ويفسر فعاليتها العالية [28].



الشكل (IV-21): آلية امتزاز صبغة البوري البنفسجي على أكسيد الجرافين [29].

7. تجارب التحلل الضوئي



الشكل (IV-22): مردود إزالة صبغة البلوري البنفسجي تحت شروط مختلفة (أشعة الشمس، أشعة فوق البنفسجية، وفي الظلام)

تُتجسد هذه العملية تكاملاً فعالاً بين الامتزاز والتحفيز الضوئي، حيث تختلف كفاءتها تبعاً لنوع الإشعاع المستخدم. فقد أظهرت النتائج **الشكل (IV-22)** أن ضوء الشمس يوفر أفضل أداء لإزالة الصبغة، يليه الضوء فوق البنفسجي، بينما سُجِّل أقل مردود في الظلام. ويُعزى هذا التفاوت إلى قدرة ضوء الشمس على تقديم طيف إشعاعي واسع يُحفِّز سطح أكسيد الجرافين لتوليد أنواع الأكسجين التفاعلية (ROS)، مما يدعم كلاً من الامتزاز والتحلل الضوئي بفاعلية [27]. يمكن للضوء فوق البنفسجي الذي يملك فوتونات طاقة أعلى أن ينشط أكسيد الجرافين لإنتاج أنواع الأكسجين التفاعلية (ROS)، ومع ذلك فإن نطاقه الطيفي الضيق مقارنة بأشعة الشمس يؤدي إلى انخفاض طفيف في الكفاءة. أما عملية التحلل في الظلام فتعتمد إزالة الصبغة كلياً على آليات الامتزاز الفيزيائي تمكّن مساحة سطح أكسيد الجرافين العالية ومجموعاته الوظيفية من امتزاز جزيئات الصبغة بفاعلية. ومع ذلك فإن عدم توفر التحفيز الضوئي يؤدي إلى انخفاض ملحوظ في كفاءة الإزالة. وبالتالي تُبرز هذه النتائج أهمية اقتران الامتزاز بالتحفيز الضوئي لتحقيق معالجة متقدمة وأكثر كفاءة للملوثات العضوية [30] [31].

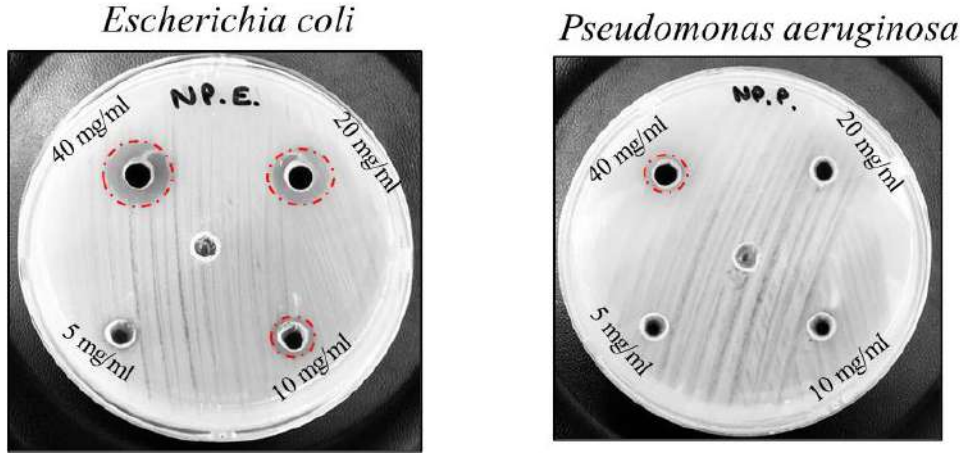
8. دراسة الفعالية البيولوجية

1.8. تقييم النشاط المضاد للبكتيريا والفطريات لأكسيد الجرافين

جدول (IV-8): نتائج دراسة الفعالية المضادة للبكتيريا والفطر لمركب GO

الأنواع الميكروبية	Microbial inhibition (mm) GO				Co . Neg.
	40mg/ml	20mg/ml	10mg/ml	5 mg/ml	
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	20	17	10	NI	NI
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853	10	NI	NI	NI	NI
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25932	NI	NI	NI	NI	NI
<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 25973	NI	NI	NI	NI	NI
Anti-Candida activity					
<i>Candida albicans</i> ATCC 10231	NI	NI	NI	NI	NI

لا يوجد تثبيط = NI



الشكل (IV - 23): فاعلية أكسيد الجرافين على بكتيريا

يبين الجدول (IV-8) فاعلية واضحة ومحددة لأكسيد الجرافين عند تراكيز منخفضة ضد البكتيريا سالبة غرام (*P. aeruginosa*) و(*E. coli*)، بينما غابت أي فاعلية ضد البكتيريا موجبة غرام (*S. aureus*) و(*B. subtilis*)، كذلك ضد فطر *Candida albicans*، تميزت العينة (*E. coli*) بأكبر مجال تثبيط بلغ 20mm عند التراكيز الأعلى (40mg/ml)، يليها عند نفس التركيز (*P. aeruginosa*) بمقدار 10mm مما يضع *E. coli* في مقدمة السلالات من حيث الحساسية لأكسيد الجرافين. ويؤكد بشكل نوعي على فاعلية المركب ضد البكتيريا سالبة الغرام دون غيرها. ويجدر تسليط الضوء على هذه النتيجة الإيجابية المدعومة بالصورة التوضيحية **الشكل (IV - 23)** التي تعزز الدلالة التطبيقية للمركب في مجال مقامة البكتيريا سالبة الغرام.

تفسير النتائج

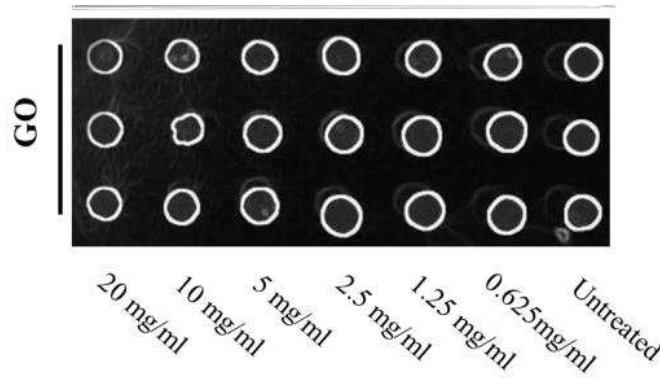
تشير النتائج الواردة في الشكل (IV-23) إلى فاعلية انتقائية للمركب (GO) المحضّر بطريقة صديقة للبيئة باستخدام قشور البرتقال وفق تعديل لطريقة هامرز المعدلة، وذلك ضد أنواع محددة من الكائنات المجهرية. وقد أظهرت *Escherichia coli* أعلى حساسية، حيث بلغت منطقة التثبيط 20mm عند

التركيز الأعلى 40mg/ml، تلتها، *Pseudomonas aeruginosa* بينما لم تُسجل أي استجابة من البكتيريا موجبة الغرام ولا من الفطر *Candida albicans*. يرتبط هذا التفاوت في الفاعلية بالخصائص البنوية والكيميائية لأكسيد الجرافين الذي يتميز بتراكيز مرتفعة من المجموعات الوظيفية المؤكسدة مثل الإيبوكسيد، الهيدروكسيل، والكربوكسيل، مما يمنحه شحنة سالبة نشطة وقدرة كبيرة على التفاعل مع الأغشية الخارجية للبكتيريا سالبة الغرام، والتي تحتوي على الليبوبوليسكاريد، مما يؤدي إلى اضطراب في سلامة الغشاء، اختلال التوازن الأسموزي، وتسرب المكونات الخلوية وانهيار البنية الداخلية للخلية

أما غياب التأثير ضد البكتيريا موجبة الغرام والفطريات، فيُعزى إلى طبيعة جدرانها الخلوية السمكية

والمحصنة، إذ تُشكل طبقات البيبتيدوغليكان والغلوكان حواجز بنيوية تمنع التفاعل الفعال مع سطح GO وهو ما تم تأكيده في دراسات سابقة [32]. وتوضح هذه النتائج أن النشاط البيولوجي لأكسيد الجرافين لا يعتمد فقط على خواصه الفيزيائية والكيميائية، بل يتأثر أيضاً بالبنية الدقيقة للكائن المستهدف، بما يتماشى مع ما ذكره [33] حول العلاقة بين تفاعل النانو مواد و سطح الخلايا الحية. من جهة أخرى يكتسب هذا النمط من الفاعلية أهمية بيئية متزايدة، إذ يُظهر إمكانية استخدام مخلفات زراعية كالحمضيات، في إنتاج مواد نانوية فعالة في مقاومة مسببات الأمراض، ما يساهم في تقليل الاعتماد على المضادات الحيوية التقليدية والحد من تراكم النفايات العضوية. فاعلية مركب GO المستخلص بهذه الطريقة تفتح آفاقاً واعدة في مجال المعالجة البيئية المستدامة، لا سيما في مكافحة التلوث الميكروبي للمياه والأسطح البيولوجية الحساسة [34]. وعليه، تُعد (E. coli) النموذج الأكثر تأثراً، تليها (P. aeruginosa)، في حين تبقى باقي الأنواع غير متأثرة ضمن الظروف التجريبية المعتمدة.

2.8. تقييم التأثير السمي لأكسيد الجرافين



الشكل (IV-24): التقييم السمي للخيوط النانوية من أكسيد الجرافين باستخدام البقع على خلايا الخميرة (*S.cerevisiae*) مع تضمين عينة غير معالجة كعنصر تحكم.

جدول (IV-9): تأثير التراكيز المختلفة من GO على نسبة بقاء خلايا الخميرة *S. cerevisiae*

GO (mg/ml)	نسبة البقاء %	نسبة الموت %	ملاحظة
20	85	15	انخفاض واضح في النمو
10	90	10	تقلص بسيط في البقعة
5	98	2	شبه طبيعي
2.5	100	0	طبيعي تماما

1.25	100	0	طبيعي تماما
0.625	100	0	طبيعي تماما
كنترول غير معالج	100	0	مرجع النمو الكامل

أظهر التقييم السمي لأكسيد الجرافين على خلايا الخميرة *S. cerevisiae* باستخدام اختبار البقع، نتائج متفاوتة حسب التراكيز المدروسة، كما هو موضح في الشكل (24-IV) والجدول (9-IV)، سجل التركيز الأعلى (20mg/ml) أكبر تأثير مثبت لنمو الخلايا بنسبة بقاء بلغت 85%، يليه تركيز 10mg/ml بنسبة بقاء 90% مما يجعلهما الأكثر سمية مقارنة بالعينة غير المعالجة. في المقابل، لم تسجل التراكيز المتبقية أي تأثير واضح، حيث بلغت نسبة البقاء 98% فما فوق، ما يعكس توافقاً بيولوجياً عالياً عند هذه التراكيز. وتصنيف العينات حسب الفاعلية المثبطة للنمو، نجد أن ترتيبها تنازلياً من حيث السمية هو: | 20>10>5>2.5>1.25>0.625mg/ml مع التأكيد أن التركيز 20mg/ml يعد الأكثر سمية مقارنة بالكنترول غير المعالج الذي حافظ على نسبة بقاء كاملة 100%.

تفسير النتائج

تشير النتائج المعروضة في الشكل (24-IV) أن أكسيد الجرافين يظهر تأثيراً سميًا متزايداً مع ارتفاع التركيز، حيث جاء ترتيب العينات من حيث الفاعلية السمية من الأعلى تركيز إلى الأقل تركيز، مما يعكس علاقة جرعة-استجابة واضحة. هذا السلوك يتوافق مع ما ورد في دراسات سابقة تؤكد أن لأكسيد الجرافين خصائص بنوية وكيميائية فريدة، مثل المساحة السطحية العالية، والبنية الطباقية الغنية بالمجموعات الوظيفية المؤكسدة مثل الهيدروكسيل، الكربوكسيل والإيبوكسيد، بالإضافة إلى قدرته الكبيرة على التفاعل مع أغشية الخلايا من خلال الامتزاز الكهروستاتيكي أو الإدماج بين

طبقات الغشاء [35]. ومن المعروف أن النسخ المحضرة بطريقة خضراء انطلاقاً من نفايات نباتية مثل قشور البرتقال تحتوي غالباً على بقايا من مركبات فينولية أو فلاونويدية تمتص على سطح المادة النانوية، مما قد يؤثر على نشاطها الحيوي إما بتقليل السمية بفضل خصائصها المضادة للأكسدة، أو بزيادتها عبر تأثير تآزري [36]. كما أن حجم الجسيمات النانوية وحالة تجمعها تؤثر بشكل مباشر على مدى توفرها داخل الخلايا ومدى قدرتها على إحداث إجهاد أكسدي.

وبالمقارنة مع دراسات استخدمت أكسيد الجرافين الـ مُصنَّع كيميائياً، فإن النسخة الخضراء التي تم اختبارها هنا تُظهر سمية خلوية متوسطة، ما يجعلها متوافقة حيويًا عند التركيزات المنخفضة، مع الاحتفاظ بقدرة

واضحة على التفاعل مع الخلايا عند التراكيز العالية [37]. تدعم هذه النتائج الفرضية القائلة بأن الخصائص السطحية البنوية والكيميائية هي المحدد الأساسي في التأثير السمي لأكسيد الجرافين.

مراجع الفصل الرابع

- .1 Thomas, R.T., P.A. Rasheed, and N. Sandhyarani, *Synthesis of nanotitania decorated few-layer graphene for enhanced visible light driven photocatalysis*. Journal of colloid and interface science, 2014. **428**: p. 214-221.
- .2 Krishnamoorthy, K., et al., *The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation*. Carbon, 2013. **53**: p. 38-49.
- .3 Sabna, V., S.G. Thampi, and S. Chandrakaran, *Adsorptive removal of cationic and anionic dyes using graphene oxide*. Water Science and Technology, 2018. **78**(4): p. 732-742.
- .4 Singh, A.K., *Engineered nanoparticles: structure, properties and mechanisms of toxicity*. 2015: Academic Press.
- .5 Tene, T., et al., *Optical properties of graphene oxide*. Frontiers in Chemistry, 2023. **11**: p. 1214072.
- .6 Liang, H., et al., *The band structure of graphene oxide examined using photoluminescence spectroscopy*. Journal of Materials Chemistry C, 2015. **3**(48): p. 12484-12491.
- .7 Montgomery, D.C., *Design and analysis of experiments*. 2017: John wiley & sons.
- .8 Lebbihi, R., et al., *Optimizing ciprofloxacin antibiotic adsorption on Algerian mineral clay for water remediation: a Box-Behnken design approach*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2024. **14**(18): p. 22443-22460.
- .9 Bekele, E.A., H.A. Korsas, and Y.M. Desalegn, *Electrolytic synthesis of γ -Al₂O₃ nanoparticle from aluminum scrap for enhanced methylene blue adsorption: experimental and RSM modeling*. Scientific Reports, 2024. **14**(1): p. 16957.
- .10 Theng, M.L., L.S. Tan, and W.C. Siaw, *Adsorption of methylene blue and Congo red dye from water onto cassava leaf powder*. Progress in Energy and Environment, 2020: p. 11-21.
- .11 El Khomri, M., et al., *Efficient adsorbent derived from Argania Spinosa for the adsorption of cationic dye: Kinetics, mechanism, isotherm and thermodynamic study*. Surfaces and Interfaces, 2020. **20**: p. 100601.
- .12 Shakoor, S. and A. Nasar, *Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016. **66**: p. 154-163.
- .13 Hashem, A., et al., *Natural and low-cost *P. turgidum* for efficient adsorption of Hg (II) ions from contaminated solution: isotherms and kinetics studies*. Journal of Polymers and the Environment, 2021. **29**: p. 304-312.
- .14 Mourabet, M., et al., *Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on Apatitic tricalcium phosphate using Box–Behnken design and desirability function*. Applied Surface Science, 2012. **258**(10): p. 4402-4410.
- .15 Hameed, B. and H. Hakimi, *Utilization of durian (*Durio zibethinus* Murray) peel as low cost sorbent for the removal of acid dye from aqueous solutions*. Biochemical Engineering Journal, 2008. **39**(2): p. 338-343.
- .16 Deng, X., et al., *The adsorption properties of Pb (II) and Cd (II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method*. Journal of hazardous materials, 2010. **183**(1-3): p. 923-930.
- .17 Hameed, B., *Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue*. Journal of Hazardous materials, 2009. **162**(2-3): p. 939-944.

- .18 Sips, R., *On the structure of a catalyst surface*. The journal of chemical physics, 1948. **16**(5): p. 490-495.
- .19 Tóth, J., *Theory, Modeling, and Analysis*. 2001.
- .20 Tóth, J., *Uniform interpretation of gas/solid adsorption*. Advances in colloid and interface science, 1995. **55**: p. 1-239.
- .21 Langmuir, I., *The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids*. Journal of the American chemical society, 1916. **38**(11): p. 2221-229.5
- .22 Langmuir, I., *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. Journal of the American Chemical society, 1918. **40**(9): p. 1361-1403.
- .23 Temkin, M., *Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts*. Acta physiochim. URSS, 1940. **12**: p. 327-356.
- .24 Harkins, W.D. and G. Jura, *Surfaces of solids. XIII. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid*. Journal of the American Chemical Society, 1944. **66**(8): p. 1366-1373.
- .25 Freundlich, H.M.F., *Over the adsorption in solution*. J. Phys. chem, 1906. **57**(385471): p. 1100-1107.
- .26 Fakhri, A., *Adsorption characteristics of graphene oxide as a solid adsorbent for aniline removal from aqueous solutions: Kinetics, thermodynamics and mechanism studies*. Journal of Saudi Chemical Society, 2017. **21**: p. S52-S57.
- .27 Mohamed, S., et al., *Coupled adsorption-photocatalytic degradation of crystal violet under sunlight using chemically synthesized grafted sodium alginate/ZnO/graphene oxide composite*. International journal of biological macromolecules, 2018. **108**: p. 1185-1198.
- .28 Habiba, U., et al., *Effective removal of refractory pollutants through cinnamic acid-modified wheat husk biochar: Experimental and DFT-based analysis*. Catalysts, 2022. **12**(9): p. 1063.
- .29 Bourachdi, S.E., et al., *Enhancing Graphene Oxide Production and Its Efficacy in Adsorbing Crystal Violet: An In-Depth Study of Thermodynamics, Kinetics, and DFT Analysis*. International Journal of Chemical Engineering, 2024. **2024**(1): p. 8222314.
- .30 Zhang, J., Z. Xiong, and X. Zhao, *Graphene-metal-oxide composites for the degradation of dyes under visible light irradiation*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(11): p. 3634-3640.
- .31 Sandhu, I.S., et al., *Photocatalytic performances of stand-alone graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) nanostructures*. Optical and Quantum Electronics, 2020. **52**(7): p. 359.
- .32 Ghulam, A.N., et al., *Graphene oxide (GO) materials—Applications and toxicity on living organisms and environment*. Journal of Functional Biomaterials, 2022. **13**(2): p. 77.
- .33 Daulbayev, C., et al., *Effect of graphene oxide/hydroxyapatite nanocomposite on osteogenic differentiation and antimicrobial activity*. Surfaces and Interfaces, 2022. **28**: p. 101683.
- .34 Ghugare, C.D., et al., *Graphene oxide-based sorbents modified with waste orange peel biochar for Cd (II) removal from aqueous waste streams*. Separation Science and Technology, 2024. **59**(2): p. 241-256.
- .35 Sharif Nasirian, V., et al., *Application of graphene oxide in the adsorption and extraction of bioactive compounds from lemon peel*. Food science & nutrition, 2021. **9**(7): p. 3852-3862.
- .36 Ganjouzadeh, F., S. Khorrami, and S. Gharbi, *Controlled cytotoxicity of Ag-GO nanocomposite biosynthesized using black peel pomegranate extract against MCF-7 cell line*. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2022. **71**: p. 103340.

- .37 Thangaraj, B., et al., *Synthesis of reduced graphene oxide from onion peel waste by single-stage pyrolysis, characterization and evaluation of its antibacterial activity.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024. **12**(5): p. 113474.

الخاتمة

ركز هذا البحث على إزالة الصبغة الكاثيونية البنفسجية البلورية (CV) من المحاليل المائية باستخدام أكسيد الجرافين (GO) كمادة مازة. اعتمدت الدراسة على نهج تجريبي ونمذجة شاملة لدراسة تركيب وتوصيف وسلوك الامتزاز وتحسين وتفسير آلية نظام CV-GO. كان الهدف الرئيسي هو استكشاف فعالية وجدوى استخدام GO كمادة مازة مستدامة وعالية الأداء لمعالجة المياه العادمة الصناعية. كشف التوصيف الفيزيائي والكيميائي لأكسيد الجرافين المُصنَّع عن خصائص سطحية مهمة تُساهم بشكل كبير في قدرته على الامتزاز. أكدت مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتقنية تحويل فورييه (FTIR) وجود مجموعات وظيفية تحتوي على الأكسجين، بما في ذلك مجموعات الهيدروكسيل (OH^-) والكربونيل (C=O) والكربوكسيلية (COOH) والتي تُعرف بتوفيرها مواقع امتزاز نشطة لأنواع الكاتيونية. حُدد الرقم الهيدروجيني (pH) عند نقطة الشحن الصفري (pHzpc) بحوالي 1.14 مما يشير إلى أن سطح أكسيد الجرافين (GO) مشحون سالبًا في معظم الظروف التجريبية، مما يُفضّل التفاعلات الكهروستاتيكية مع جزيئات CV المشحونة موجبًا. دُرست حركية الامتزاز على نطاق من تراكيز الصبغة الأولية (5-25mg/L). قدّم نموذج الحركية شبه الثاني أفضل ملاءمة للبيانات التجريبية، حيث تجاوزت قيم R^2 المُعدّلة 0.95 في جميع التركيزات، وبلغت ذروتها عند 0.9804 عند 25 mg/L مما يُشير بوضوح إلى أن الامتزاز الكيميائي هو آلية الامتزاز الرئيسية. ازدادت ساعات الامتزاز المتوازنة (qt) من (12.3-51.04mg/L)، مما يؤكد توافر المواقع النشطة وكفاءة أكسيد الجرافين في النقاط جزيئات الصبغة. انخفضت ثوابت المعدل k_2 مع زيادة التركيز حيث تراوحت من ($0.41 - 0.007 \text{min}^{-1}$) مما يعكس تشبع المواقع النشطة. أظهر نموذج الانتشار داخل الجسيمات آلية امتزاز متعددة الخطوات، حيث يُساهم كلٌّ من انتشار الغشاء الخارجي وانتشاره داخل الجسيمات في المعدل الإجمالي. تراوحت ثوابت معدل الانتشار K_{dif} بين ($3.233-15.37 \frac{\text{mg}}{\text{g.min}^{0.5}}$) بينما زادت قيم نقطة التقاطع (C) مع التركيز، مما يشير إلى أن انتشار الغشاء يزداد أهميةً عند تركيزات الصبغة الأعلى. يؤكد التعدد الخطي لمخططات qt مقابل $t\sqrt{v}$ والنقاط التقاطعية غير الصفيرية أن الانتشار داخل الجسيمات ليس الخطوة الوحيدة المُحددة للمعدل. أُجريت دراسات تساوي درجة الحرارة لتوضيح سلوك التوازن لنظام CV-GO. من بين نماذج تساوي درجة الحرارة الستة التي تم تقييمها، أعطى نموذج Sips، الذي يجمع بين سمات Langmuir و Freundlich، تطابقًا رياضيًا مثاليًا ($R^2 = 1$)، مؤكدًا امتزازًا أحادي الطبقة مع بعض التباين. كما كان نموذج لونجمير مناسبًا، حيث بلغت أقصى سعة امتزاز ($q_{\max} = 65.98 \text{mg/g}$) وقيمة R^2 المعدلة 0.9377، مما يشير إلى غلبة تغطية الطبقة الأحادية. دعم نموذج فروندلتش وجود تباين سطحي بمؤشر تباين (n) قدره 2.31 ومعامل سعة ($K_F = 25.69 \text{mg/L}$)، على الرغم من أنه أظهر قيمة R^2 معدلة أقل قليلًا قدرها 0.886. التقط منحني تمكين الحراري للتغيرات في الطاقة أثناء الامتزاز، مما يشير إلى انخفاض كبير في طاقة الامتزاز مع زيادة تغطية السطح. كان ثابت

تمكين ($b=187.71\text{J/mol}$)، مما يشير إلى تفاعلات تنافرية بين جزيئات CV الممتازة عند تغطية سطحية أعلى. أعطى نموذج Sips، الذي يجمع بين سمات Langmuir و Freundlich، تطابقاً رياضياً مثالياً ($R^2 = 1$)، مؤكداً امتزازاً أحادي الطبقة مع بعض التباين. قدم نموذج Harkins-Jura أهمية إحصائية ($R^2 = 0.895$)، مما يشير إلى مساهمات محدودة في الامتزاز متعدد الطبقات. تم إجراء تحسين عملية الامتزاز باستخدام منهجية الاستجابة السطحية (RSM) القائمة على تصميم مركب مركزي. كان النموذج التربيعي الذي تم الحصول عليه لإزالة CV ذا دلالة إحصائية، بقيمة $F = 84.69$ وقيمة $p < 0.0001$. أظهر النموذج معامل تحديد ممتاز ($R^2 = 0.9883$)، و R^2 المعدل (0.9767)، و R^2 المتوقع (0.9328)، مما يؤكد قدرته التنبؤية وموثوقيته. تم تحديد الظروف المثلى لأقصى كفاءة إزالة على أنها تركيز أولي (C_0) قدره 10mg/g ، وجرعة GO قدرها 10mg ، وزمن تلامس (t) قدره 10min ، ودرجة حموضة قدرها 7 . في ظل هذه الظروف تم تحقيق كفاءة إزالة بنسبة 92.11% تجريبياً والتأكد من صحتها بواسطة النموذج.

باختصار، تؤكد النتائج التجريبية أن أكسيد الجرافين مادة فعالة للغاية ومتعددة الاستخدامات لإزالة صبغة الكريستال البنفسجي من المحاليل المائية. تخضع العملية لآليات الامتزاز الكيميائي التي تتضمن تفاعلات كهروستاتيكية، وتكديس $\pi-\pi$ ، ورابطة هيدروجينية. يحدث الامتزاز في مراحل حركية متعددة ويتبع سلوك التوازن الذي تصفه نماذج أحادية الطبقة غير المتجانسة بشكل أفضل فعالية الإزالة العالية. أظهر أكسيد الجرافين فعاليته البيولوجية كمضاد للبكتيريا ضد بكتيريا الإشريكية القولونية والزائفة الزنجارية حيث سجلت مناطق التثبيط القصى $10,17,20\text{mm}$

عند تراكيز $10,20,40\text{mg/l}$ ، كشف تقييم السمية الخلوية علة خميرة (*S. cerevisiae*) عن تأثير متعلقاً بالتركيز حيث سجلت أعلى نسبة سمية (15% موت خلوي) عند 20mg/l ، بينما أبدت التراكيز الأقل من 5mg/l توافقاً بيولوجي ممتاز مما يبرز القدرة العالية لأكسيد الجرافين كمادة ممتازة فعالة وقابلة لتوسع لإزالة الأصباغ الضارة من المياه الملوثة مع إمكانيات واعدة للاستخدام في التطبيقات البيولوجية والطبية.

ملا حق



الفرن



جهاز (UV-Vis)



جهاز pH



جهاز الطرد المركزي

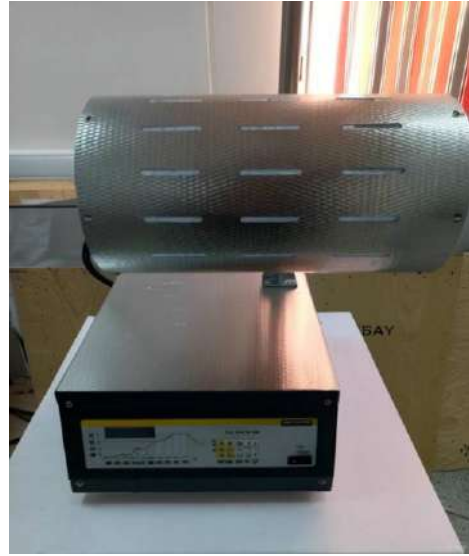


جهاز FTIR



أكسيد الجرافين قبل وبعد الغسل

جهاز حمام مائي هزاز



جهاز الحرق بغاز الأرجون



مسحوق أكسيد الجرافين

RSM RESULTS FOR MB

Std	Run	C0(mg/l)	m (mg/g)	t (min)	pH	R%
6	1	30	10	90	4	58.5074
14	2	30	15	10	7	78.4374
13	3	30	5	10	7	54.8854
10	4	50	10	50	4	67.2199
7	5	30	10	10	10	76.5477
19	6	10	10	90	7	63.5538
21	7	30	5	50	4	51.6833
9	8	10	10	50	4	61.769
1	9	10	5	50	7	56.5722
20	10	50	10	90	7	68.1018
8	11	30	10	90	10	57.86
28	12	30	10	50	7	57.9475
22	13	30	15	50	4	60.7122
12	14	50	10	50	10	73.2987
3	15	10	15	50	7	85.1286
24	16	30	15	50	10	68.2887
16	17	30	15	90	7	64.2292
5	18	30	10	10	4	57.3001
26	19	30	10	50	7	57.9475
17	20	10	10	10	7	87.5433
29	21	30	10	50	7	57.9475
27	22	30	10	50	7	57.9475
15	23	30	5	90	7	53.993
4	24	50	15	50	7	73.1937
23	25	30	5	50	10	57.4576
18	26	50	10	10	7	68.5323
11	27	10	10	50	10	87.4908
25	28	30	10	50	7	57.9475
2	29	50	5	50	7	74.4115

ANOVA for Quadratic model

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	2798.13	14	199.87	18.14	< 0.0001	significant
A-C0	24.94	1	24.94	2.26	0.1546	
B-m	546.57	1	546.57	49.62	< 0.0001	
C-t	270.76	1	270.76	24.58	0.0002	
D-pH	338.69	1	338.69	30.75	< 0.0001	
AB	221.63	1	221.63	20.12	0.0005	
AC	138.76	1	138.76	12.60	0.0032	
AD	96.46	1	96.46	8.76	0.0104	
BC	44.33	1	44.33	4.02	0.0646	
BD	0.8120	1	0.8120	0.0737	0.7900	
CD	98.95	1	98.95	8.98	0.0096	
A ²	1002.46	1	1002.46	91.01	< 0.0001	
B ²	13.71	1	13.71	1.24	0.2834	
C ²	49.63	1	49.63	4.51	0.0521	
D ²	11.76	1	11.76	1.07	0.3190	
Residual	154.22	14	11.02			
Lack of Fit	154.22	10	15.42			
Pure Error	0.0000	4	0.0000			
Cor Total	2952.34	28				

Std. Dev.	3.32	R ²	0.9478
Mean	65.40	Adjusted R ²	0.8955
C.V. %	5.08	Predicted R	0.6991
		Adeq Precision	16.0581

المعادلة النهائية من حيث العوامل المشفرة

$$R = +57.95 - 1.44A + 6.75B - 4.75C + 5.31D - 7.44AB + 5.89AC - 4.91AD - 3.33AB + 0.4506BD - 4.97CD + 12.43A^2 + 1.45B^2 + 2.77C^2 + 1.35D^2$$

المعادلة النهائية من حيث العوامل الفعلية

$$R = +36.39189 - 0.987660C_0 + 3.04181*m - 0.055916*t + 3.90356*pH - 0.074436*C_0 m + 0.007362*C_0 t - 0.081846*C_0 pH - 0.016645*m t + 0.030038*m pH - 0.041448*t pH + 0.031079C_0^2 + 0.058151m^2 + 0.001729t^2 + 0.149623 pH^2$$

R

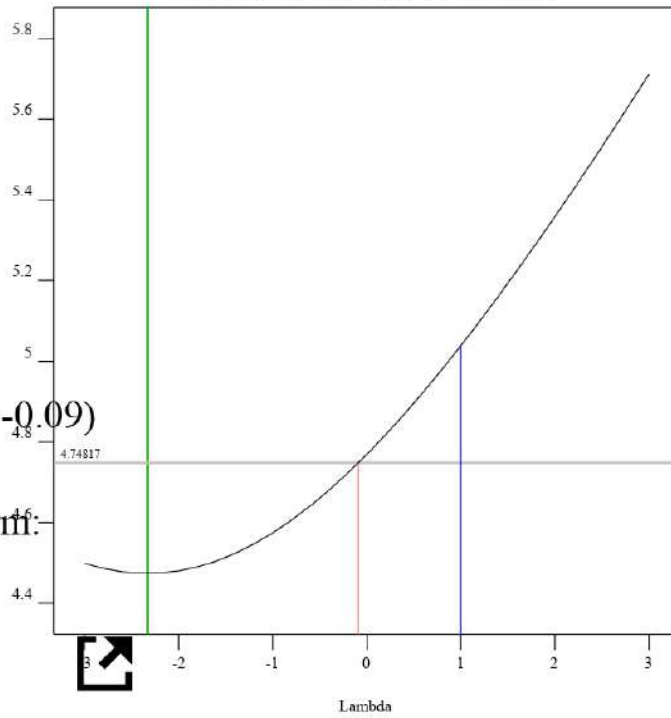
Current transform:
None

Current Lambda = λ
Best Lambda = -2.33


CI for Lambda: (-4.56, -0.09)

Recommended transform:
Power
(Lambda = -2.33)

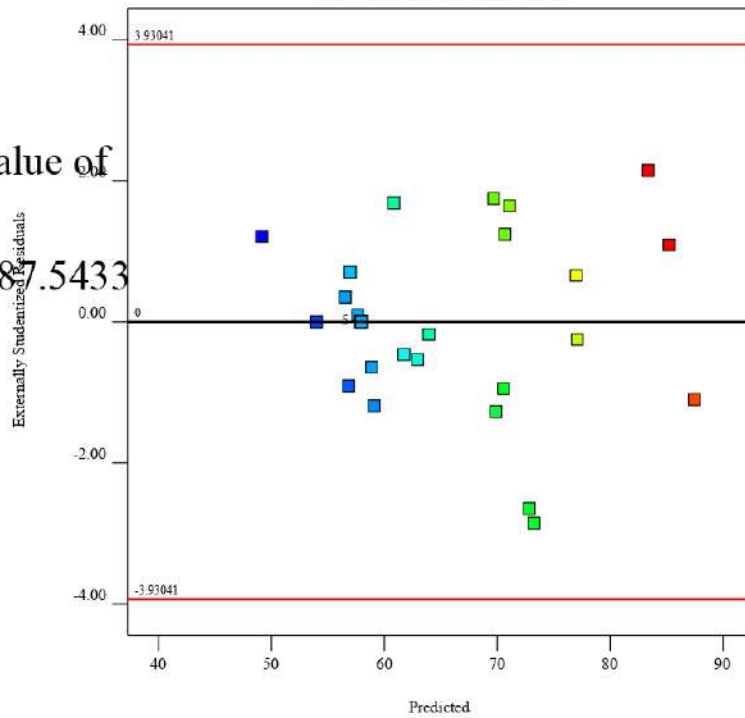
Box-Cox Plot for Power Transforms



R

Color points by value of
R:
51.6833  87.5433

Residuals vs. Predicted

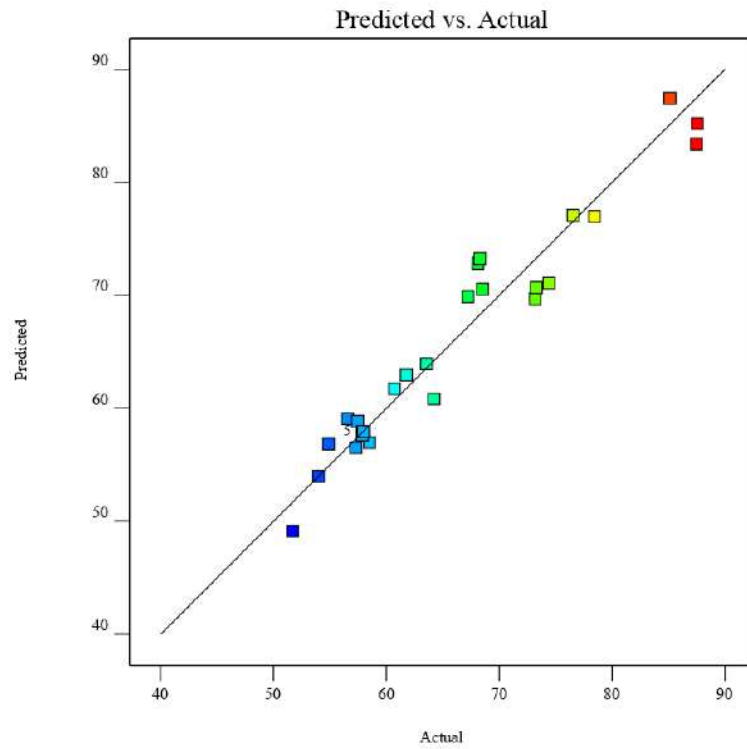


R

Color points by value of

R:

51.6833  87.5433



Factor Coding: Actual

R (%)

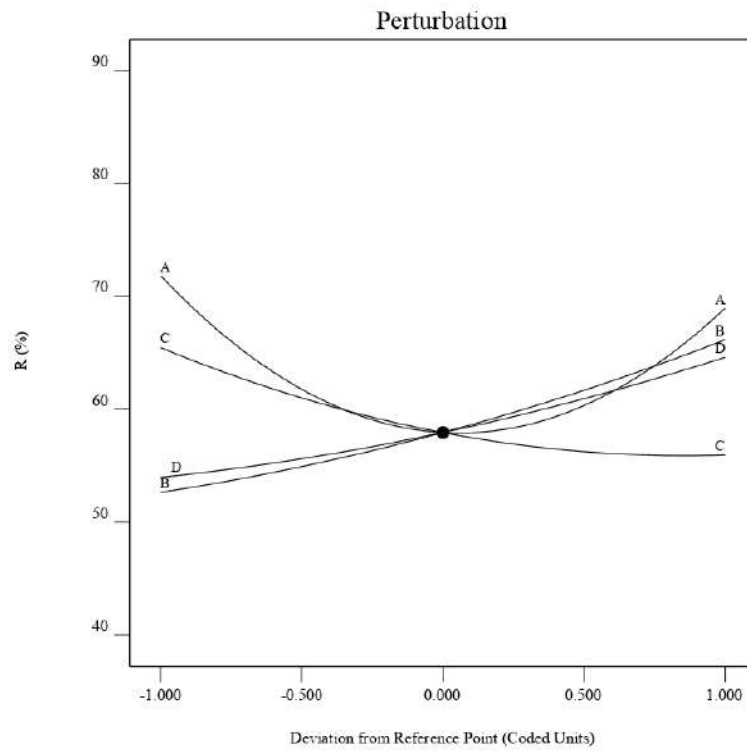
Actual Factors

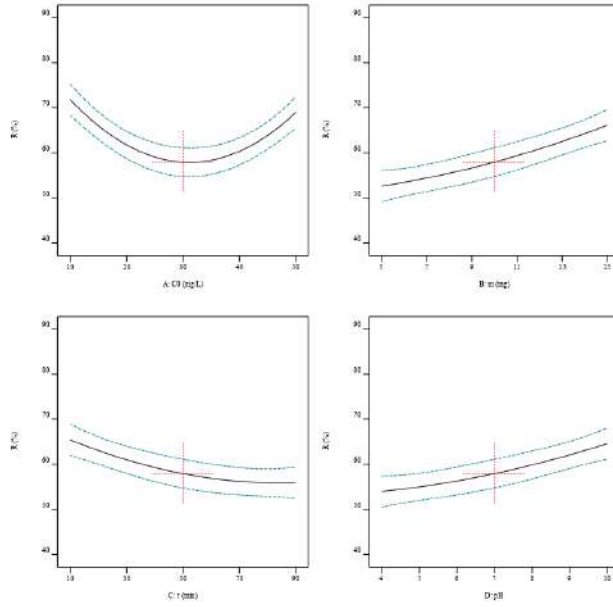
A: CO = 30

B: m = 10


C: t = 50

D: pH = 7

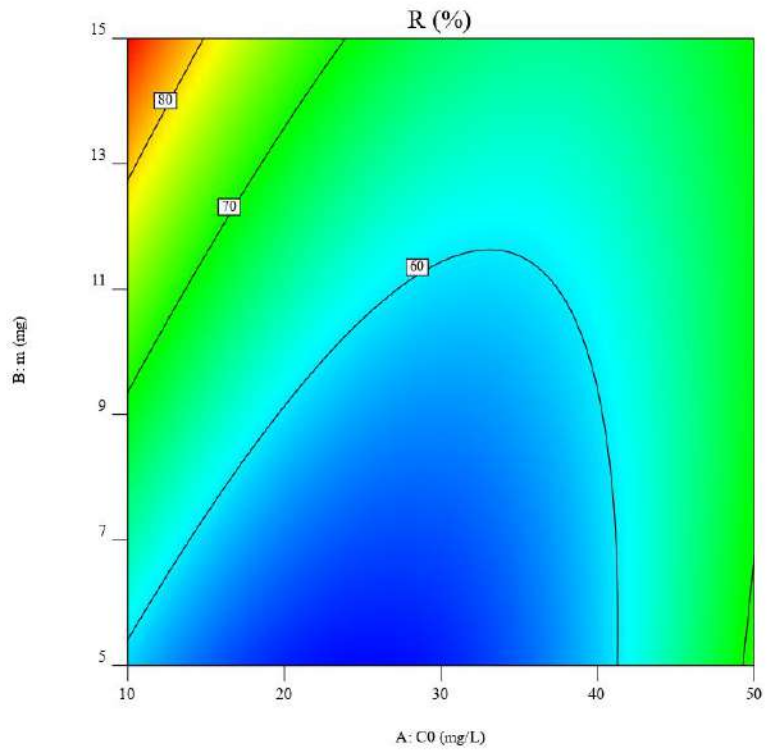




Factor Coding: Actual

R (%)
 51.6833  87.5433
 X1 = A: C0
 X2 = B: m

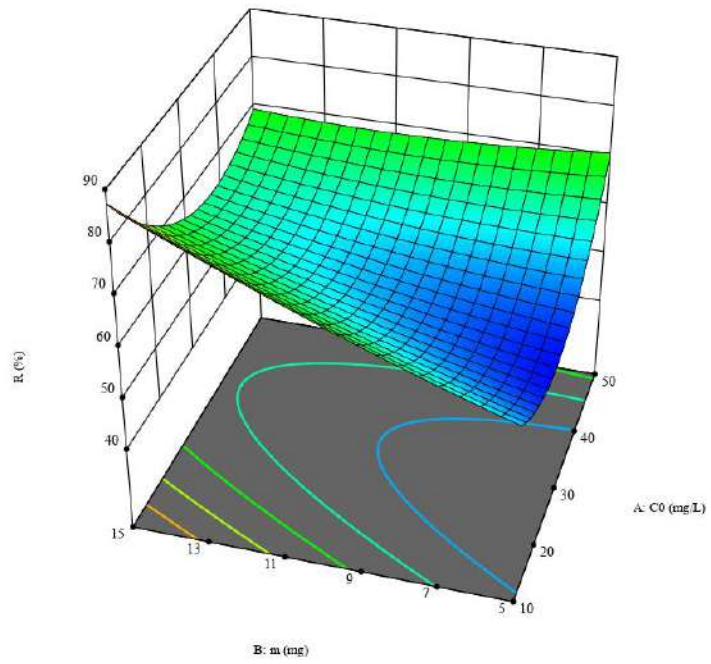
Actual Factors
 C: t = 50
 D: pH = 7



Factor Coding Actual

R (%)
R (%) 51.6833 87.5433
51.6833 87.5433
X1 - A: C0
X2 - B: m
X1 = A: C0
Actual Factors
C: t = 50
D: pH = 7
Actual Factors
C: t = 50
D: pH = 7

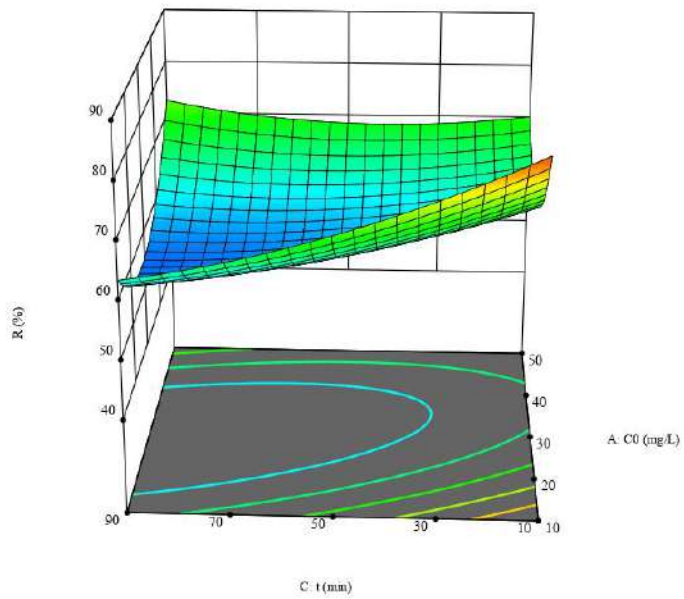
3D Surface




Factor Coding Actual

R (%)
R (%) 51.6833 87.5433
51.6833 87.5433
X1 - A: C0
X2 - C: t
X1 = A: C0
Actual Factors
B: m = 10
D: pH = 7
Actual Factors
B: m = 10
D: pH = 7

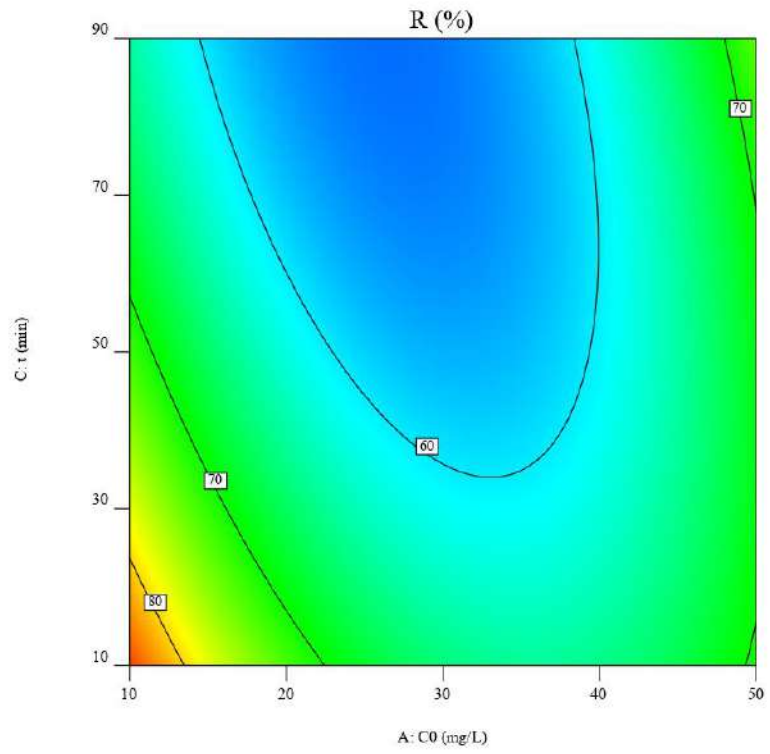
3D Surface




Factor Coding: Actual

R (%)
51.6833  87.5433
X1 = A: CO
X2 = C: t

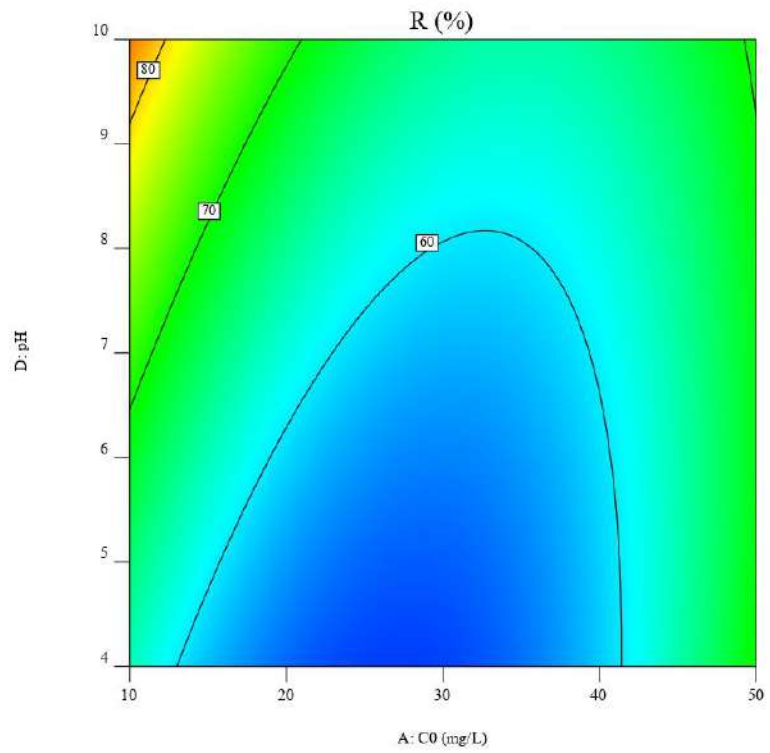
Actual Factors
B: m = 10
D: pH = 7



Factor Coding: Actual

R (%)
51.6833  87.5433
X1 = A: CO
X2 = D: pH

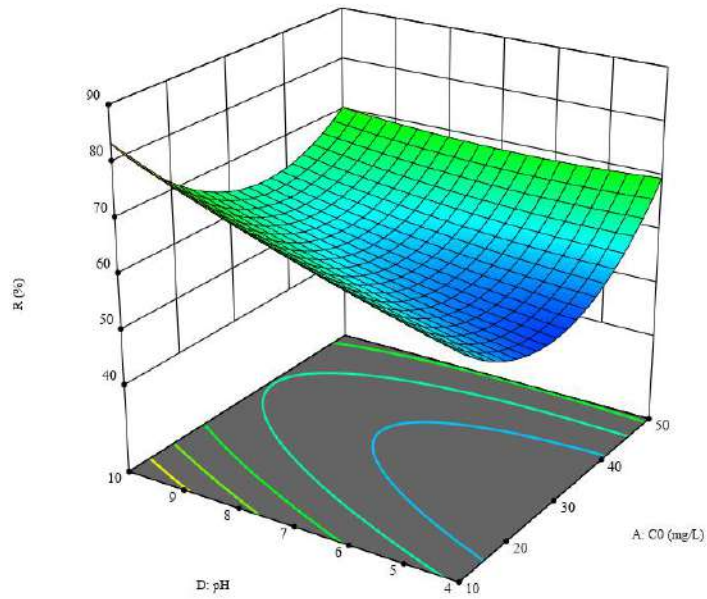
Actual Factors
B: m = 10
C: t = 50



Factorial Design Actual

R (%)
R (96) 51.6833 87.5433
X1 - A: CO
X2 - D: pH
X1 = A: CO
Actual Factors
B: m = 10
C: t = 50
Actual Factors
B: m = 10
C: t = 50

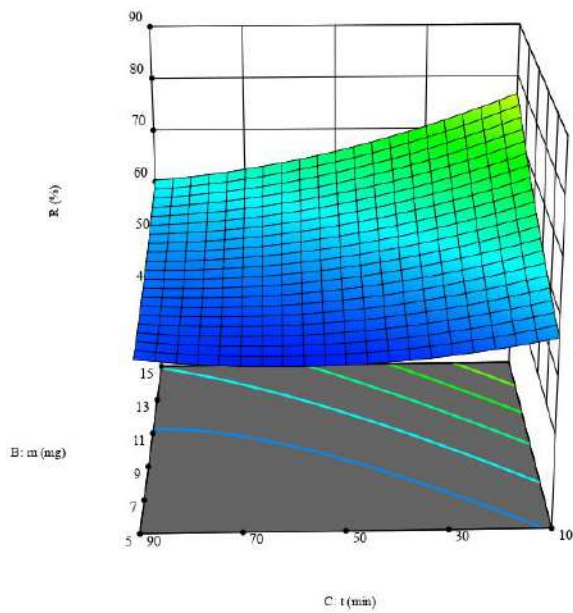
3D Surface




Factorial Design Actual

R (%)
R (96) 51.6833 87.5433
X1 - B: m
X2 - C: t
X1 = B: m
Actual Factors
A: CO = 30
D: pH = 7
Actual Factors
A: CO = 30
D: pH = 7

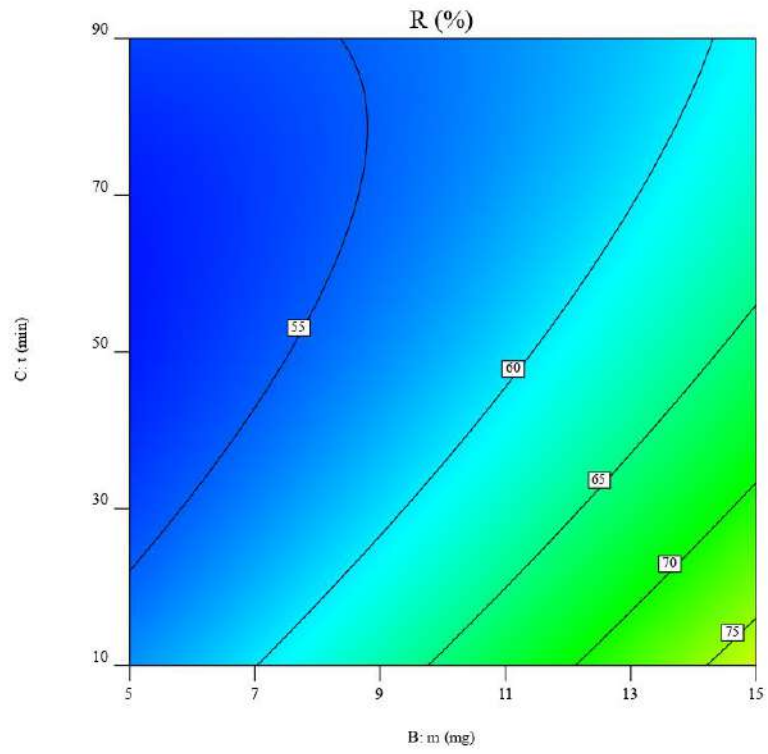
3D Surface




Factor Coding: Actual

R (%)
51.6833  87.5433
X1 = B: m
X2 = C: t

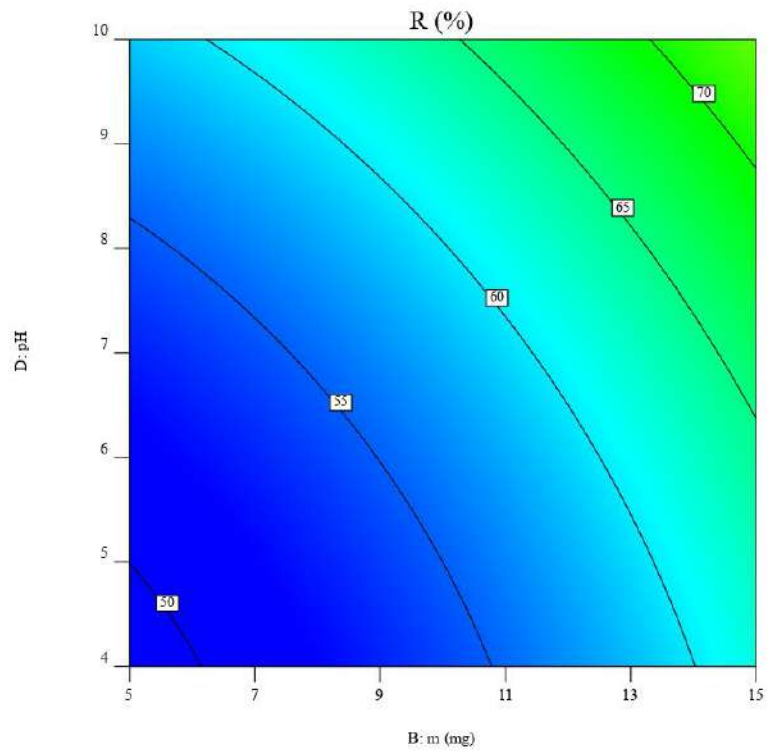
Actual Factors
A: C0 = 30
D: pH = 7



Factor Coding: Actual

R (%)
51.6833  87.5433
X1 = B: m
X2 = D: pH

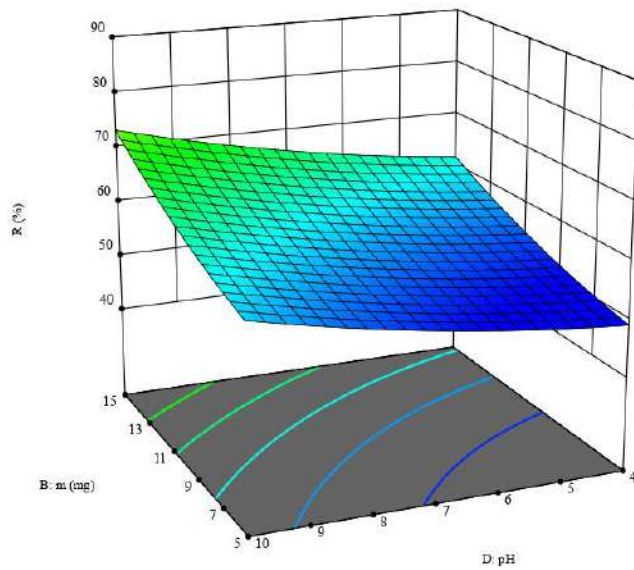
Actual Factors
A: C0 = 30
C: t = 50



Factorial Design Actual

R (%)
R (96) 51.6833 87.5433
X1 - B: m
X2 - D: pH
X1 = B: m
Actual Factors
A: C0 = 30
C: t = 50

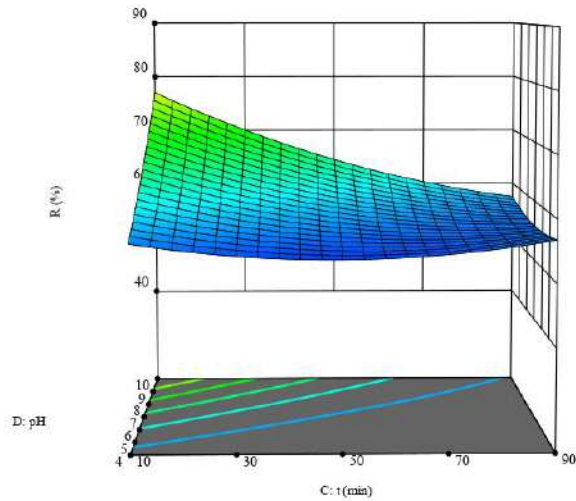
3D Surface




Factorial Design Actual

R (%)
R (96) 51.6833 87.5433
X1 - C: t
X2 - D: pH
X1 = C: t
Actual Factors
A: C0 = 30
B: m = 10

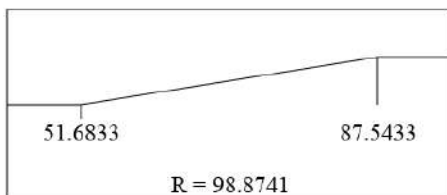
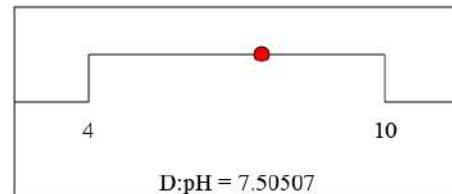
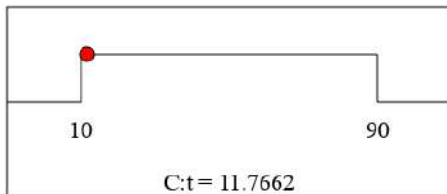
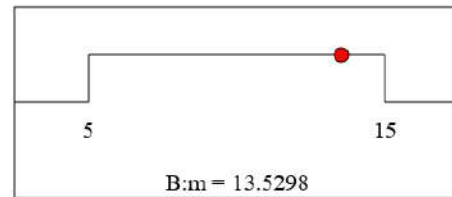
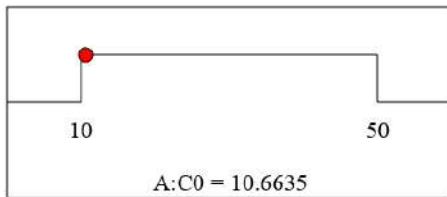
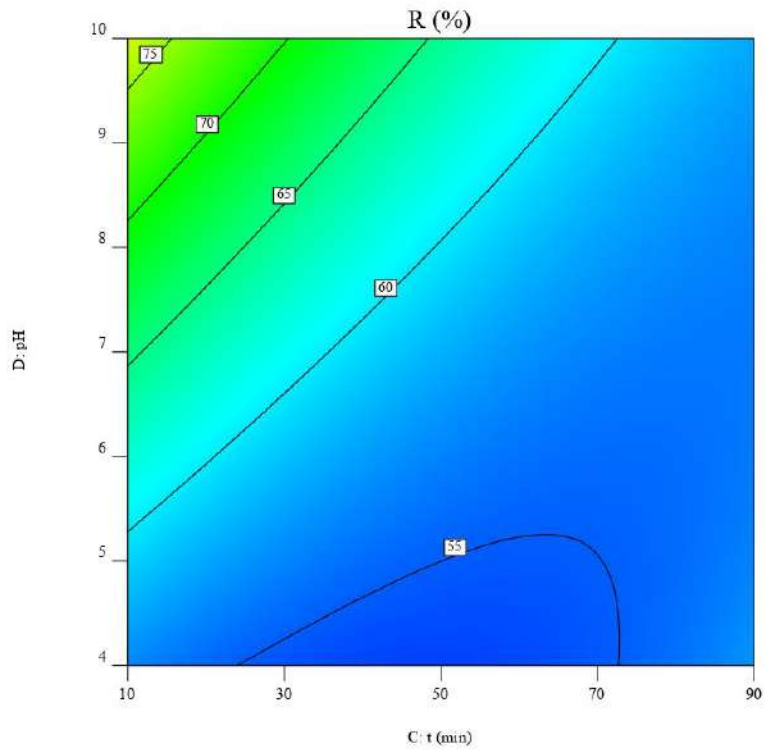
3D Surface



Factor Coding: Actual

R (%)
51.6833  87.5433
X1 = C: t
X2 = D: pH

Actual Factors
A: C0 = 30
B: m = 10



Desirability = 1.000
Solution 13 out of 100

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 1 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	N	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	2.37721	2.37721	2.371	0.22136	1	0.278538	1.7798		2.97461
R	56.9713	56.9713	58.5074	3.31894	1	4.17624	48.0141		65.9284
q	42.0223	42.0223	43.8806	9.38027	1	11.8032	16.7069		67.3378

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 2 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	1.46958	1.46958	1.232	0.22136	1	0.278538	0.872179		2.06699
R	76.9953	76.9953	78.4374	3.31894	1	4.17624	68.0382		85.9525
q	35.6971	35.6971	39.2187	9.38027	1	11.8032	10.3817		61.0125

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 3 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	N	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	2.43242	2.43242	2.578	0.22136	1	0.278538	1.83501		3.02982
R	56.8396	56.8396	54.8854	3.31894	1	4.17624	47.8825		65.7968
q	87.8689	87.8689	82.3281	9.38027	1	11.8032	62.5534		113.184

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 4 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	N	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	3.08842	3.08842	3.122	0.22136	1	0.278538	2.49101		3.68582
R	69.8822	69.8822	67.2199	3.31894	1	4.17624	60.9251		78.8394
q	90.0178	90.0178	84.0249	9.38027	1	11.8032	64.7023		115.333

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 5 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	N	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	1.50138	1.50138	1.34	0.22136	1	0.278538	0.90397		2.09878
R	77.0967	77.0967	76.5477	3.31894	1	4.17624	68.1395		86.0538
q	53.4419	53.4419	57.4108	9.38027	1	11.8032	28.1264		78.7573

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 6 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	0.791208	0.791208	0.694	0.22136	1	0.278538	0.193804		1.38861
R	63.9471	63.9471	63.5538	3.31894	1	4.17624	54.9899		72.9042
q	10.9118	10.9118	15.8885	9.38027	1	11.8032	-14.4037		36.2272

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 7 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	N	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	2.70821	2.70821	2.761	0.22136	1	0.278538	2.1108		3.30561
R	49.1369	49.1369	51.6833	3.31894	1	4.17624	40.1798		58.0941
q	82.1269	82.1269	77.5249	9.38027	1	11.8032	56.8114		107.442

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 8 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	0.763417	0.763417	0.728	0.22136	1	0.278538	0.166012		1.36082
R	62.944	62.944	61.769	3.31894	1	4.17624	53.9869		71.9012
q	11.2849	11.2849	15.4423	9.38027	1	11.8032	-14.0306		36.6003

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 9 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	0.924708	0.924708	0.827	0.22136	1	0.278538	0.327304		1.52211
R	59.0821	59.0821	56.5722	3.31894	1	4.17624	50.1249		68.0392
q	29.5957	29.5957	28.2861	9.38027	1	11.8032	4.28025		54.9111

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 10 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	N	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	2.86371	2.86371	3.038	0.22136	1	0.278538	2.2663		3.46111
R	72.8433	72.8433	68.1018	3.31894	1	4.17624	63.8862		81.8005
q	92.9583	92.9583	85.1273	9.38027	1	11.8032	67.6429		118.274

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 11 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	N	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	2.46321	2.46321	2.408	0.22136	1	0.278538	1.8658		3.06061
R	57.649	57.649	57.86	3.31894	1	4.17624	48.6919		66.6062
q	41.2998	41.2998	43.395	9.38027	1	11.8032	15.9844		66.6153

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 12 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	2.403	2.403	2.403	0.22136	1	0.242487	1.88292		2.92308
R	57.9475	57.9475	57.9475	3.31894	1	3.63572	50.1497		65.7453
q	43.4606	43.4606	43.4606	9.38027	1	10.2756	21.4217		65.4995

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 13 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	2.17738	2.17738	2.245	0.22136	1	0.278538	1.57997		2.77478
R	61.7336	61.7336	60.7122	3.31894	1	4.17624	52.7764		70.6907
q	29.5089	29.5089	30.3561	9.38027	1	11.8032	4.19345		54.8243

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 14 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	2.56142	2.56142	2.543	0.22136	1	0.278538	1.96401		3.15882
R	70.686	70.686	73.2987	3.31894	1	4.17624	61.7288		79.6431
q	97.3399	97.3399	91.6234	9.38027	1	11.8032	72.0244		122.655

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 15 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	0.012375	0.012375	0.283	0.22136	1	0.278538	- 0.58503		0.60978
R	87.467	87.467	85.1286	3.31894	1	4.17624	78.5099		96.4242
q	30.0092	30.0092	14.1881	9.38027	1	11.8032	4.69378		55.3247

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 16 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	1.64338	1.64338	1.812	0.22136	1	0.278538	1.04597		2.24078
R	73.26	73.26	68.2887	3.31894	1	4.17624	64.3028		82.2171
q	33.8104	33.8104	34.1444	9.38027	1	11.8032	8.495		59.1259

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 17 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	2.24342	2.24342	2.044	0.22136	1	0.278538	1.64601		2.84082
R	60.8373	60.8373	64.2292	3.31894	1	4.17624	51.8801		69.7944
q	28.1329	28.1329	32.1146	9.38027	1	11.8032	2.81751		53.4484

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 18 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	2.55237	2.55237	2.44	0.22136	1	0.278538	1.95497		3.14978
R	56.5239	56.5239	57.3001	3.31894	1	4.17624	47.5668		65.4811
q	39.2431	39.2431	42.9751	9.38027	1	11.8032	13.9277		64.5586

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 19 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	2.403	2.403	2.403	0.22136	1	0.242487	1.88292		2.92308
R	57.9475	57.9475	57.9475	3.31894	1	3.63572	50.1497		65.7453
q	43.4606	43.4606	43.4606	9.38027	1	10.2756	21.4217		65.4995

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 20 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	0.189875	0.189875	0.237	0.22136	1	0.278538	- 0.40753		0.78728
R	85.2267	85.2267	87.5433	3.31894	1	4.17624	76.2696		94.1839
q	18.3228	18.3228	21.8858	9.38027	1	11.8032	- 6.99261		43.6383

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 21 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	2.403	2.403	2.403	0.22136	1	0.242487	1.88292		2.92308
R	57.9475	57.9475	57.9475	3.31894	1	3.63572	50.1497		65.7453
q	43.4606	43.4606	43.4606	9.38027	1	10.2756	21.4217		65.4995

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 22 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	2.403	2.403	2.403	0.22136	1	0.242487	1.88292		2.92308
R	57.9475	57.9475	57.9475	3.31894	1	3.63572	50.1497		65.7453
q	43.4606	43.4606	43.4606	9.38027	1	10.2756	21.4217		65.4995

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 23 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	2.44525	2.44525	2.629	0.22136	1	0.278538	1.84785		3.04265
R	53.9974	53.9974	53.993	3.31894	1	4.17624	45.0402		62.9545
q	86.0702	86.0702	80.9895	9.38027	1	11.8032	60.7548		111.386

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 24 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	2.62288	2.62288	2.553	0.22136	1	0.278538	2.02547		3.22028
R	69.6966	69.6966	73.1937	3.31894	1	4.17624	60.7395		78.6538
q	53.858	53.858	60.9948	9.38027	1	11.8032	28.5426		79.1735

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 25 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	2.27721	2.27721	2.431	0.22136	1	0.278538	1.6798		2.87461
R	58.861	58.861	57.4576	3.31894	1	4.17624	49.9039		67.8182
q	91.3015	91.3015	86.1864	9.38027	1	11.8032	65.9861		116.617

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 26 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	2.67838	2.67838	2.997	0.22136	1	0.278538	2.08097		3.27578
R	70.5639	70.5639	68.5323	3.31894	1	4.17624	61.6068		79.5211
q	94.91	94.91	85.6654	9.38027	1	11.8032	69.5946		120.225

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 27 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	0.325417	0.325417	0.238	0.22136	1	0.278538	-0.271988		0.922821
R	83.3908	83.3908	87.4908	3.31894	1	4.17624	74.4336		92.3479
q	17.439	17.439	21.8727	9.38027	1	11.8032	-7.87643		42.7545

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 28 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	2.403	2.403	2.403	0.22136	1	0.242487	1.88292		2.92308
R	57.9475	57.9475	57.9475	3.31894	1	3.63572	50.1497		65.7453
q	43.4606	43.4606	43.4606	9.38027	1	10.2756	21.4217		65.4995

Confirmation

Two-sided Confidence = 95%

Run 29 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Observed	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
A	2.87521	2.87521	2.437	0.22136	1	0.278538	2.2778		3.47261
R	71.0859	71.0859	74.4115	3.31894	1	4.17624	62.1288		80.0431
q	164.381	164.381	186.029	9.38027	1	11.8032	139.065		189.696

Run	C ₀ (mg/L)	m (mg)	t (min)	pH	R _{exp} (%)	R _{th} (%) RSM	R _{th} (%) ANN	RSM Error	ANN Squared Error	ANN Error	RSM Squared Error
1	30	10	90	4	80.4137	81.7306	80.4137	0	1.734226	1.3169	0
2	30	15	10	7	87.869	86.2187	87.869	0	2.72349	-1.6503	0
3	30	5	10	7	73.928	76.8658	73.928	0	8.630669	2.9378	0
4	50	10	50	4	53.4454	51.5717	53.4454	0	3.510752	-1.8737	0
5	30	10	10	10	81.4049	81.4433	81.4049	0	0.001475	0.0384	0
6	10	10	90	7	96.574	96.7243	96.574	0	0.02259	0.1503	0
7	30	5	50	4	77.7203	76.2467	77.7203	0	2.171497	-1.4736	0
8	10	10	50	4	91.6613	91.4704	88.5973	-3.06391	0.036443	-0.1909	9.387571
9	10	5	50	7	96.0569	94.7019	96.0569	0	1.836025	-1.355	0
10	50	10	90	7	55.2941	56.1727	55.2941	0	0.771938	0.8786	0
11	30	10	90	10	82.827	81.9647	80.2197	-2.60728	0.743561	-0.8623	6.797914
12	30	10	50	7	79.9612	79.9612	79.9612	0	0	0	0
13	30	15	50	4	83.6458	83.6495	83.6458	0	1.37E-05	0.0037	0
14	50	10	50	10	55.1519	55.2447	55.1519	-9.95E-14	0.008612	0.0928	9.90E-27
15	10	15	50	7	94.958	96.7137	94.9720	0.014063	3.082482	1.7557	0.000198
16	30	15	50	10	81.0817	81.298	81.0817	0	0.046786	0.2163	0
17	30	15	90	7	85.2402	82.2044	85.2402	0	9.216082	-3.0358	0
18	30	10	10	4	73.3678	75.5854	73.3678	0	4.91775	2.2176	0
19	30	10	50	7	79.9612	79.9612	79.9612	0	0	0	0
20	10	10	10	7	94.2469	92.1111	94.2469	0	4.561642	-2.1358	0
21	30	10	50	7	79.9612	79.9612	79.9612	0	0	0	0
22	30	10	50	7	79.9612	79.9612	79.9612	0	0	0	0
23	30	5	90	7	85.9944	87.5467	85.9944	0	2.409635	1.5523	0
24	50	15	50	7	54.7253	57.4355	54.7253	0	7.345184	2.7102	0
25	30	5	50	10	85.9513	84.6903	85.9513	0	1.590121	-1.261	0
26	50	10	10	7	55.5268	54.1193	50.7527	-4.774	1.981056	-1.4075	22.79108
27	10	10	50	10	92.1138	93.8894	92.1138	9.95E-14	3.152755	1.7756	9.90E-27
28	30	10	50	7	79.9612	59.9709	79.9612	0	399.6121	-19.9903	0
29	50	5	50	7	55.8371	55.4367	55.8371	0	0.16032	-0.4004	0



People's Democratic Republic of Algeria
Ministry of Higher Education and Scientific Research
University of Echahid Hamma-Lakhdar, El-Oued
Faculty of Exact Sciences
Department of Chemistry
Laboratory of Applied Chemistry and Environment (LACE)



CERTIFICATE OF PARTICIPATION

THIS IS TO CERTIFY THAT

Maria cherfi and Saida labbi

has participated in the scientific event entitled : « **2ND STUDY DAY ON APPLIED CHEMISTRY AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING (SDACEE2025)** » ORGANIZED IN THE FACULTY OF EXACT SCIENCES, DEPARTMENT OF CHEMISTRY AT THE UNIVERSITY OF ECHAHID HAMMA LAKHDAR EL-OUED. APRIL 09, 2025, EL-OUED, ALGERIA

with a **POSTER** presentation titled :

Green Synthesis of Graphene Oxide via a Modified Hummers' Method and Its Application in Water Treatment: Theoretical Framework Abstract

CO-AUTHORS: **Larbi Haddad**



SDACEE2025

APRIL 09, 2025, EL-OUED ALGERIA



Study day chairman
Dr. Ahmed Mehellou



CERTIFICATE OF PARTICIPATION

This certificate is presented to:

Larbi Haddad

Presented a **Poster** in “ The Third International Conference on **M**aterials, **E**nergy & **E**nvironment (MEE'2025) ” which took place on April 21-22, 2025 in El Oued – Algeria.

The presentation was titled: “**Green Synthesis of Graphene Oxide Using Onion Peel and Orange Peel Extracts: Exploring Its Potential for Cationic Dye Degradation**”

Co-authors: **Saida Labbi, Maria Cherfi**



Prof. Mohammed El Hadi Attia
General Chair



CERTIFICATE OF PARTICIPATION

This certificate is presented to:

Larbi Haddad

Presented a **Poster** in “ The Third International Conference on **M**aterials, **E**nergy & **E**nvironment (MEE'2025) ” which took place on April 21-22, 2025 in El Oued – Algeria.

The presentation was titled: “**Green Synthesis of Graphene Oxide Using Onion Peel and Orange Peel Extracts: Exploring Its Potential for Cationic Dye Degradation**”

Co-authors: **Saida Labbi, Maria Cherfi**



Prof. Mohammed El Hadi Attia
General Chair