الجمهورية الجزائرية الديموقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الكيمياء

رقم الترتيب .....

رقم التسلسل .....

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة ماستر مهني في الكيمياء

تخصص: كيمياء تحليلية مهني

من إعداد الطالبتين:

راضية خيشة –سمية غبني

استخلاص وتشخيص جسيمات السيليكا النانوية من الموارد الطبيعية واستغلالها في التطبيقات

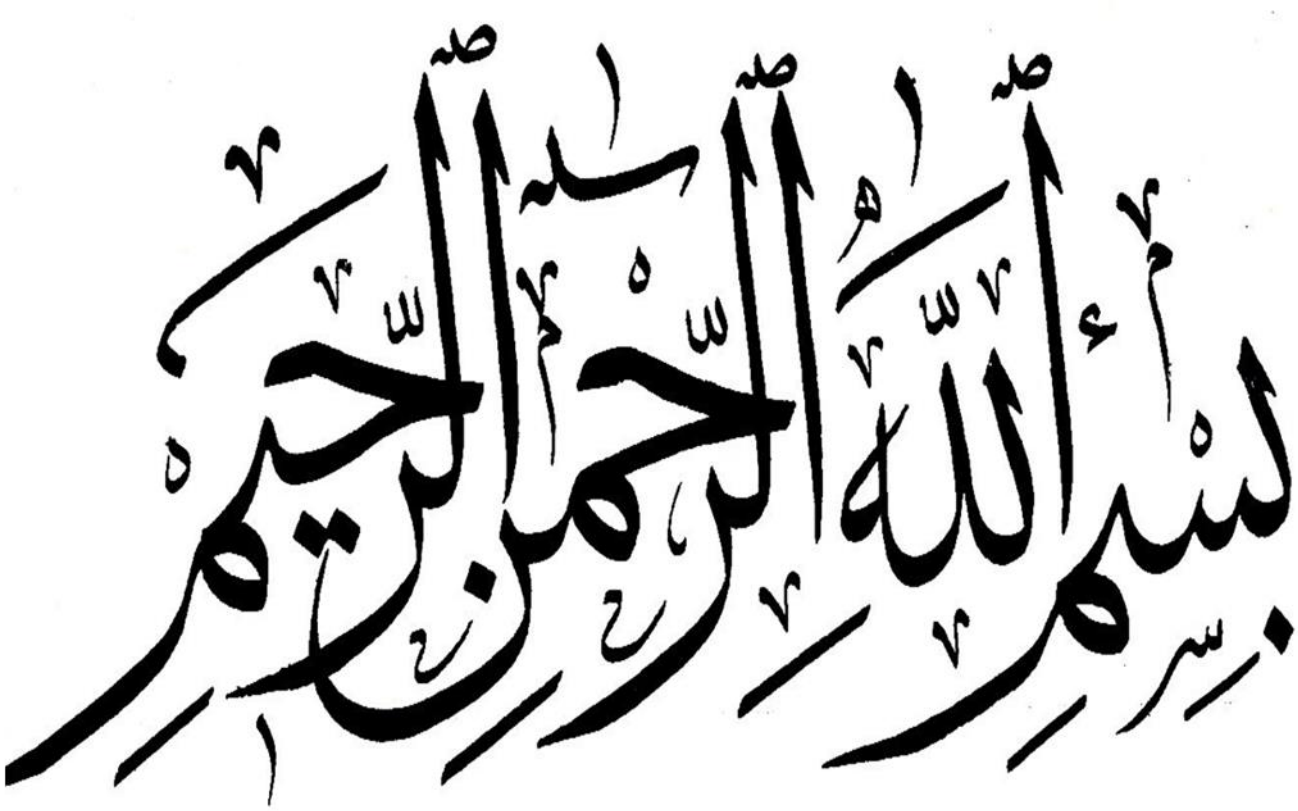
تحت عنوان:

نوقشت يوم: 6 جوان 2026

لجنة المناقشة المحترمة:

أحمد محلو	أستاذ تعليم عالي	رئيسا
محمد عادل مصباحي	أستاذ محاضر قسم(ب)	مناقشا
نسيمة مفتاح	أستاذ تعليم عالي	مؤطرا

السنة الجامعية 2026/2025


بسم الله الرحمن الرحيم

﴿نَرْفَعُ دَرَجَاتٍ مَنْ نَّشَآءُ وَفَوْقَ كُلِّ ذِي عِلْمٍ عَلِيمٌ﴾

شكر وتقدير

بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله حمدًا كثيرًا طيبًا مباركًا فيه، نحمده سبحانه وتعالى على نعمه وتوفيقه، فما كان لهذا العمل أن يتم لولا فضله وكرمه.

يسرنا أن نتقدم بكلمات الشكر والتقدير والعرفان والامتنان إلى الأستاذة المشرفة الدكتورة "**نسيمة مفتاح**" على اقتراحها لهذا الموضوع، وعلى توجيهها ومتابعتها المستمرة، وعلى ما بذلته من جهد ونصح كان له الأثر الكبير في إنجاز هذه المذكرة.

ولا يفوتنا أن نتقدم بجزيل الشكر إلى الأستاذ "**أحمد محلو**" لتفضله بقبول رئاسة لجنة المناقشة، وإلى الأستاذ "**محمد عادل مصباحي**" على قبوله مناقشة هذا العمل وإثرائه بملاحظاته العلمية القيّمة.

ونخص بالشكر لمخبر الكيمياء التطبيقية والبيئة التابع لكلية العلوم الدقيقة وعلى رأسه الأستاذ الفاضل "**علي طلبية**"، لما قدمه من دعم وتسهيلات ومجهودات ساهمت في إتمام هذا العمل.

كما نتقدم بالشكر والعرفان إلى المخبريات: "**حفيضة زرعة، كوثر غانم، حليمة زيدان، كريمة بلول، ومنى بوحامد**"، على تعاونهن ومساعدتهن وتوفير الظروف المناسبة لإنجاز الجانب التطبيقي من هذا البحث.

وفي هذا المقام، نستذكر بكل وفاء وترحم رئيس قسمنا السابق الأستاذ "**جمال عطية**" – رحمه الله –، ونسأل الله تعالى أن يتغمده بواسع رحمته، وأن يجزيه خير الجزاء على ما قدمه من تضحيات وجهود وعطاء في خدمة القسم والطلبة، وأن يبقى أثره الطيب وعلمه النافع شاهدًا له.

وفي الختام، نتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى كافة أساتذة كلية العلوم الدقيقة، وخاصة أساتذة قسم الكيمياء، على ما قدموه لنا من علم وتوجيه ودعم طوال مسيرتنا الدراسية، سائلين الله أن يجزيهم عنا خير الجزاء.

والحمد لله أولًا وآخرًا.

الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿لَئِنْ شَكَرْتُمْ لَأَزِيدَنَّكُمْ﴾

صدق الله العظيم.

لم تكن الرحلة قصيرة، ولم يكن طريقها مفروشا بالتسهيلات، ولكن بعد فضل من الله وتوفيقه، ها انا أقف على عتبة تخرجي أختتم المحطات الأخيرة من سنوات دامت في سبيل العلم والتعلم.

أهدي هذا النجاح أولًا للطفلة الطموحة والمثابرة منذ الصغر، التي ثابرت طويلًا في مسارها الدراسي، وواصلت الدرب لتنجز ما تفتخر به، **إلى نفسي** التي واصلت وصبرت على التعب حتى وصلت.

وفي اللحظة الأكثر فخرا اهدي عملي هذا إلى من جمل اسمي بلقبه، وكان السند والعون وكنت له الفخر، الى من دعمني بلا حدود، ملاذي وسندي وفخري، والدي **إبراهيم خيشة**.

إلى أغلى إنسانة في حياتي، سر قوتي ونجاحي، التي كانت دعائي ونوري بعد الله وصديقتي وداعمتي الأولى، إلى من رافقتني في أول أيامي الجامعية، ومن زرعت الأمل والطموح دائمًا، **أمي**، أهديك هذا النجاح بكل فخر وامتنان، وأسأل الله أن يحفظك ويديمك نورًا في حياتي.

إلى إخوتي: **ياسين، رضا**، وإلى **أخواتي العزيزات**، أهديكم هذا الإنجاز عرفانًا بمساندتكم ودعواتكم وكلماتكم التي كانت تمدني بالأمل والعزيمة. شكرًا لأنكم كنتم دائمًا مصدر قوة وطمأنينة، ووجودكم كان ومازال نعمة أعتز بها. أسأل الله أن يديم بيننا المحبة وأن يجمعنا دائمًا على الخير والنجاح.

إلى زميلتي منذ ثمان سنوات **سمية غبني**، كان هذا الإنجاز ثمرة جهدٍ مشترك وتعاونٍ صادق بيننا، فشكرًا لكِ على كل ما قدمتِه خلال هذه الرحلة، وعلى روح العمل والمثابرة، وأسأل الله لكِ دوام النجاح والتوفيق.

إلى صديقات المواقف والسنين شريكات الدرب والطموح البعيد.. إلى من كانوا دوما موضع اتكاء عثرات حياتنا: نخص بالذكر: **منى، اية، وجدان، رانيا، اسراء، امونة**.....

إلى كل الأهل والعائلة الكريمة كل باسمه ومقامه ...

الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿وَآخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنِ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ﴾

لكل من آمن بي، لكل من ساندني، لكل من شجعني، إلى تلك الروح التي صبرت طويلًا، ولم تنحنِ رغم العثرات، التي قاومت الألم بإيمانٍ عميق بأنّ بعد كل تعبٍ نورًا يليق بالصابرين...

أُهدي هذا الإنجاز أولًا إلى **نفسي**:

لأنها كانت السند حين خذلتها الأيام، والقوة حين أثقلها التعب، ولم تتوقف يومًا عن الحلم.

لأمي التي كابدت وتعبت ولم ترنا يوما تعبها وحزنها لننعم نحن براحة بال وطمأنينة وسكينة

شكرااا لك **أمي**.

لأبي الذي ضحى براحته وواجها مصاعب الحياة ومطباتها بكل روح شجاعة وصامدة لله وحده،

شكرااا لك **أبي**.

للذين شددتهم بهم عضدي ليكونوا لي سندا وضلع ثابتا في هذه الحياة شكرااا لكم **إخوتي** شكرااا

لكن **أخواتي**:

إلى شريكة البدايات وفرحة النهايات منذ عهد الثانوية، الأخت التي تقاسمتُ معها تعب السنين وأحلامها فما خاب الاختيار، رفيقة دربي**راضية**.

وإلى رفيقة العمر وشاهدة الأحلام الأولى، السند الوفي الذي لم يغيره الزمن.. أهديكِ فرحة حصادي، ابنة خالي وتوأم طفولتي **صفاء**.

إلى مَن كنتم في السنوات العجاف سحاباً ممطراً، لَم تسعكم هذه المساحة ووسعكم قلبي بأكمله، رفاق الخطوات الوفية **آية، إسراء، رانيا، وجدان، وأميرة**، زادكن الله رفعة وسمواً.

هذا التخرج ليس مجرد نهاية، بل بداية لحلم جديد.. أهدي صفحاته لكل قلبٍ دعمني، وإلى كل من ساندني من قريب أو بعيد في إنجاز هذه المذكرة، سائرةً المولى أن يجزيكم عني خير الجزاء في الدنيا والآخرة.

سمية

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى استخلاص مادة السيليكا الغير بلورية من رمال منطقة الوادي بطريقة سائل–هلام، ودراسة كفاءتها في امتزاز صبغة البنفسجي البلوري (CV). أكدت تقنيات التشخيص الفيزوكيميائي نجاح عملية الاستخلاص حيث بلغ مردود السيليكا نسبة 80.6%. بين تحليل انعراج الاشعة اكس (XRD) تشكل مادة السيليكا الغير بلورية النانوية. كما أثبتت تحليل مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FTIR) تحسن نقاوة السيليكا واختفاء جزء كبير من الشوائب. كما أوضحت نتائج المجهر الالكتروني الماسح (SEM/EDX) تغير البنية السطحية وهيمنة نسبة SiO_2 بعد المعالجة. عند تطبيق السيليكا المحضرة في إزالة صبغة البنفسجي البلوري، بلغت كفاءة الإزالة حوالي92%. وأظهرت دراسة حركية الامتزاز أن نموذج الرتبة الثانية (R^2=0.999) هو الأكثر توافقًا، مما يدل على سيادة الامتزاز الفيزيائي. كما بينت دراسة تساوي الحرارة أن نموذج Langmuir (R^2=0.957) أعطى توافقًا أفضل من Freundlich (R^2=0.9421)، مما يشير إلى امتزاز أحادي الطبقة. أما الدراسة الترموديناميكية فقد بينت أن ΔG° سالبة مما يؤكد أن الامتزاز تلقائي الحدوث. تؤكد هذه النتائج إمكانية تثمين رمال منطقة الوادي لاستخلاص السيليكا واستعمالها كمادة مازة فعالة في معالجة المياه الملوثة بالأصباغ.

الكلمات المفتاحية: الرمال، ثاني أكسيد السليسيوم، طريقة سائل–هلام، معالجة المياه، الامتزاز، البنفسجي البلوري.

Abstract

This study aims to extract amorphous silica from El-Oued region sand using the sol-gel method and to evaluate its efficiency in the adsorption of Crystal Violet (CV) dye. Physicochemical characterization techniques confirmed the success of the extraction process, yielding a silica recovery rate of 80.6%. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed the formation of amorphous nano-silica. Furthermore, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) demonstrated an improvement in the purity of the silica and the disappearance of a large ratio of impurities. Scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX) results also illustrated changes in the surface morphology and the dominance of the SiO_2 percentage after treatment. When the prepared silica was applied to remove Crystal Violet dye, the removal efficiency reached approximately 92%. Adsorption kinetics studies showed that the pseudo-second-order model ($R^2 = 0.999$) was the most compatible, indicating the dominance of Physisorption. Isotherm studies indicated that the Langmuir model ($R^2 = 0.957$) provided a better fit than the Freundlich model ($R^2 = 0.942$), suggesting monolayer adsorption. Additionally, te thermodynamic study revealed that °ΔG is negative, confirming that the adsorption is a spontaneous process. These results confirm the potential of valorizing sand from the El-Oued region to extract silica and utilize it as an effective adsorbent for treating wastewater contaminated with dyes .

Keywords: Sand, Silicon dioxide, Sol-gel method, Water treatment, Adsorption, Crystal Violet.

قائمة الجداول

العنوان	الصفحة
تفاعل أكسيد السيليكون مع بعض المواد	03
الخواص الفيزيائية لثاني أكسيد السيليكون البلوري وغير بلوري	04
بعض الخواص الفيزوكيمائية لمكونات الرمل	18
العناصر التي تمثل الجزء الأكبر من القشرة الأرض	19
تقسيم الرمال تبعا لأبعادها	19
المقارنة بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي	30
جدول يوضح المواد الكيميائية المستخدمة	44
جدول يوضح الاجهزة المستخدمة	44
الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة البلوري البنفسجي	52
تحليل نتائج (FTIR) للعينات المدروسة	61
قيم الدوال التر وديناميكية لامتزاز صبغة CV على السيليكا المستخلصة عند درجات حرارة مختلفة.	73
قيم Langmuirو Freundlichلامتزاز صبغة CVعلى السيليكا. ثوابت	75
جدول يلخص قيم الدراسة الحركية للسليكا المستخلصة	77

قائمة الأشكال

العنوان	الصفحة
شكل يوضح بلورات مادة السيليكا	01
البنية البلورية لمادة السيليكا	02
هيكل السيليكا المتبلورة وغير المتبلورة	05
صورة اشكال المواد النانوية	06
مخطط طرق تخليق	08
مخطط تطبيقات السيليكا	13
اهم المصادر الطبيعية لاستخراج السيليكا	14
صورة الرمل	15
توزع الكثبان الرملية في الجزائر	16
رسم توضيحي لظاهرة الامتزاز الفيزيائي.	28
رسم توضيحي لظاهرة الامتزاز الكيميائي	30
حدوث التفاعل الفيزيائي والكيميائي على السطح	31
مخطط لآلية انتقال المادة الممتازة داخل الحبيبة (1- الانتشار الخارجي، 2- الانتشار الداخلي (داخل المسام)، 3- الانتشار السطحي).	32
أصناف إيزوتارم الامتزاز حسب تصنيف جيل (Giles)	35
رسم توضيحي يوضح خريطة الوادي وموقع عينات الدراسة.	43
مخطط يوضح خطوات استخلاص سيليكا	46
صورةFTIR المستخدمة خلال الدراسة	48
رسم توضيحي يشرح مبدأ قانون براغ	49
صورةXRD المستخدمة خلال الدراسة	49
رسم تخطيطي لمبدأ عمل جهاز المجهر الإلكتروني الماسح	50
صورة SEMالمستخدمة خلال الدراسة	51
منحنى الطول الموجي الأعظمي لصبغة البلوري البنفسجي	53
طيف الاشعة تحت الحمراء للعينات المدروسة.	62
مخططات انعراج الاشعة السينية لعينة الرمل والرمل المعالج والسيليكا المحضرة	63

صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) لعينة الرمل الطبيعي(a) والرمل المعالج (b) والسيليكا المحضرة (c) وتحليل تشتت الطاقة السينية (EDX) للعينات (a، b وc).	64
محنى الشحنة الصفرية للسيليكا المحضرة	66
منحنى المعايرة لصبغة CV	67
تأثير تركيز الصبغة على مردود إزالة الصبغة.	68
تأثير كتلة سيليكا على مردود إزالة الصبغة.	69
تأثير الدالة الحامضية على مردود إزالة الصبغة	70
تأثير زمن الاتزان على مردود إزالة الصبغة.	71
تأثير درجة الحرارة على مردود إزالة الصبغة	72
ترموديناميكية امتزاز ال CV على السيليكا	72
ايزوتارم Langmuir لامتزاز صبغة CVعلى سطح السيليكا	74
ايزوتارم Freundlich لامتزاز صبغة CV على سطح السيليكا	75
نموذج شبه الرتبة الأولى لامتزاز صبغة CV على السليكا	76
نموذج شبه الرتبة الثانية لامتزاز صبغة CV على السيليكا.	76

قائمة الاختصارات

الرمز	التسمية بالعربية
SiO_2	السيليكا (ثاني أكسيد السيليكون).
FTIR	طيف تحويل فوريه للأشعة تحت الحمراء.
XRD	انعراج الأشعة السينية.
SEM	المجهر الإلكتروني الماسح.
EDX	مطيافية طاقة التشتت للأشعة السينية.
CV	البلوري البنفسجي.
Λ	الطول الموجي للأشعة.
pHpzc	الرقم الهيدروجيني عند النقطة الصفر شحنة.

الفهرس

ملخص **6**

Abstract **7**

قائمة الجداول **8**

قائمة الأشكال **10**

قائمة الإختصارات **13**

المقدمة **22**

الفصل الأول: عموميات حول السيليكا

I.1. تمهيد **1**

I.2. تعريف السيليكا **1**

I.3. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للسيليكا **3**

I.3.1. الخواص الكيميائية 3

I.3.2. الخواص الفيزيائية. 4

I.4. هلام السيليكا **5**

I.5. أنواع السيليكا **5**

I.5.1. السيليكا المتبلورة 5

I.5.2. السيليكا غير المتبلورة 6

I.6. تعريف السيليكا النانومترية **6**

I.7. تصنيف السيليكا النانومترية 7
I.7.1. المواد أحادية البعد (D1) 7
I.7.2. المواد ثنائية الأبعاد (D2) 7
I.7.3. المواد ثلاثية الأبعاد(D3) 7
I.8. الخصائص الفيزيائيةوالكيميائية للسيليكا النانومترية 8
I.8.1. الخصائص الفيزيائية 8
I.8.2. الخصائص الكيميائية 8
I.9. طرق تخليق جسيمات السيليكا النانوية 9
I.9.1. الطرق الفيزيائية 10
I.9.2. الطرق الكيميائية: 10
I.9.3. الطرق البيولوجية: 11
I.10. طريقة السول–جيل (Sol–Gel Method) 11
I.10.1. مراحل تحضير الجسيمات النانوية بطريقة السول–جيل 11
I.10.2. العوامل المؤثرة في طريقة السول–جيل: ت 12
I.10.3. مزايا طريقة السول–جيل: 13
I.11. تطبيقات السيليكا: 13
I.11.1. في عمليات الامتزاز 13
I.11.2. في التحفيز 14
I.11.3. في المجال الطبي 14
I.11.4. في الزراعة 14
I.11.5. في تنقية المياه 14

I.6.11. في مواد البناء 15
I.12. مصادر السيليكا الطبيعية..... **16**
I.12.1. النفايات الزراعية..... 16
I.12.2. الرمال (Sand) 17
I.12.2.1. تعريف الرمل..... 17
المراجع **23**

الفصل الثاني عموميات حول ظاهرة الامتزاز

II.1. تمهيد..... **27**
II.2. تعريف ظاهرة الامتزاز (Adsorption)..... **27**
II.3. أهمية الامتزاز **27**
II.4. أنواع المواد المازة **28**
II.4.1. الممتزات غير العضوية (Inorganic Adsorbents)..... 28
II.4.2. الممتزات العضوية (Organic Adsorbents)..... 28
II.5. أنواع الامتزاز **29**
II.5.1. الامتزاز الفيزيائي (Physisorption)..... 29
II.5.2. الامتزاز الكيميائي (Chemisorption)..... 31
II.6. المقارنة بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي **32**
II.7. آلية الامتزاز **33**
II.8. العوامل المؤثرة على الامتزاز **34**
II.8.1. التركيز..... 34

II.2.8. درجة الحرارة..... 34
II.3.8. سرعة الامتزاز..... 35
II.4.8. الرقم الهيدروجيني (pH) ونقطة الشحنة الصفرية (pH_pzc)..... 35
II.5.8. طبيعة المادة المازّة..... 35
II.6.8. طبيعة المادة الممتزّة..... 36
II.9. متسلوي الحرارة أو إيزوترم الامتزاز..... 36
II.1.9. نموذج لونجمير (Langmuir)..... 38
II.2.9. نموذج فروندلتش (Freundlich)..... 38
II.10. حركية عملية الامتزاز..... 39
II.1.10. نموذج الرتبة شبه الأولى..... 39
II.2.10. نموذج الرتبة شبه الثانية..... 40
II.11. الديناميكا الحرارية للامتزاز..... 40

الفصل الثالث الطرق والأجهزة المستعملة

III.1. تمهيد..... 45
III.2. جمع وتحضير العينات..... 45
III3. المواد والأدوات والأجهزة..... 45
III.4. خطوات العمل..... 47
III.1.4. البروتوكول التجريبي لاستخلاص مادة السيليكا من الرمل..... 47
III.5. دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للسيليكا المتحصل عليها..... 48
III.1.5. حساب المردود..... 48

III.2.5. دراسة درجة الحموضة عند نقطة الشحنة الصفرية $pHpzc$ 48
III.3.5. طرق التحليل الطيفي المستخدمة: 49
III.6. الامتزاز على جسيمات السيليكا 53
III.1.6. اختيار الصبغة المناسبة..... 53
III.2.6. تحديد قيمة الامتصاص العظمى..... 54
III.3.6. تحديد منحنى المعايرة لصبغة البنفسجي البلوري (CV)..... 55
III.4.6. الامتزاز بطريقة الدفعات 56
1.4.6. دراسة تأثير تركيز الصبغة:..... 56
2.4.6. دراسة تأثير الدليل الهيدروجيني:..... 56
3.4.6. دراسة تأثير زمن الاتزان:..... 57
4.4.6.دراسة تأثير درجة الحرارة..... 57
5.4.6.دراسة تأثير كتلة المادة المازة..... 57
III.5.6. حساب الدوال الترموديناميكية..... 57
III.6.6. حساب حركية الامتزاز 57
III.7.6. حساب إيزوثرم الامتزاز :..... 58
المراجع 59

الفصل الرابع النتائج والمناقشة

IV.1. تمهيد 59
IV.2. حساب المردود 59
IV.3. تشخيص النتائج المتحصل عليها..... 59

1.3.IV. تحليل نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) 59
1.1.3.طيف الرمل الطبيعي:..... 59
2.3.IV. تحليل نتائج تقنية انواج الأشعة السينية (DRX)..... 61
3.3.IV. تحليل نتائج القياس بالمجهر الإلكتروني الماسح (MEB): 63
4.IV. دراسة درجة الحموضة عند نقطة الشحنة الصفرية 65
5.IV. بناء على منحنى المعايرة 66
6.IV. الشروط المثلى لإالة الصبغة من طرف السيليكا 67
1.6.IV. الامتزاز بطريقة الدفعات..... 67
2.6.IV. حساب الدوال الترموديناميكية 71
3.6.IV. إيزوثرم الامتزاز..... 73
4.6.IV. دراسة حركية امتزاز لصبغة CV 74
.4.6. 1. دراسة الحركية من الرتبة شبه الأولى..... 74
4.6.IV. 2. دراسة الحركية من الرتبة شبه الثانية..... 75
المراجع 76
الخاتمة 77
الملاحق 80

المقدمة

تُعدّ معالجة المياه من أهم التحديات البيئية في العصر الحديث نتيجة التزايد المستمر في مصادر التلوث الصناعي، خاصة تلك الناتجة عن مخلفات الصناعات النسيجية، الورقية، والصباغية التي تطرح كميات كبيرة من الأصباغ العضوية في الأوساط المائية. وتتميز هذه الملوثات بثباتها الكيميائي وصعوبة تحللها، مما يؤدي إلى تأثيرات سلبية خطيرة على البيئة والكائنات الحية، حيث تعيق نفاذ الضوء داخل المياه وتقلل من عملية التمثيل الضوئي، إضافة إلى احتواء بعض الأصباغ على مركبات سامة ومسرطنة قد تشكل خطرًا على صحة الإنسان [1]. ومن بين هذه الأصباغ، تُعد صبغة البنفسجي البلوري

(Crystal Violet CV) من أكثر الأصباغ العضوية استعمالًا في العديد من الصناعات، إلا أنها تُعرف بسمّيتها العالية وتأثيراتها البيئية الضارة حتى عند تراكيز منخفضة، الأمر الذي جعل البحث عن تقنيات فعالة لإزالتها من المياه الملوثة ضرورة علمية وبيئية ملحّة[2].

وتُعتبر ظاهرة الامتزاز (Adsorption) من أكثر تقنيات معالجة المياه استخدامًا لإزالة الملوثات العضوية، نظرًا لما يتميز به من كفاءة عالية، سهولة في التشغيل، وانخفاض في التكلفة مقارنة بطرق المعالجة الأخرى. وتعتمد فعالية هذه التقنية أساسًا على طبيعة المادة المازة وخصائصها البنيوية والسطحية، مما دفع الباحثين إلى التوجه نحو استغلال المواد الطبيعية المحلية وتحويلها إلى مواد مازة ذات قيمة مضافة [3]. في هذا السياق، تبرز مادة السيليكا (SiO_2) الغير بلورية كإحدى أهم المواد الواعدة في مجال الامتزاز، بفضل خصائصها الفيزيائية والكيميائية المميزة، مثل المساحة السطحية الكبيرة، الاستقرار الحراري والكيميائي، إضافة إلى إمكانية تعديل سطحها وتحسين قدرتها على الامتزاز.

تتميز رمال منطقة الوادي (الجزائر) بانتشارها الواسع واحتوائها على نسب معتبرة من SiO_2، مما يجعلها مادة أولية مناسبة لاستخلاص السيليكا وتحضيرها بطرق مختلفة. ومن بين أكثر الطرق اعتمادًا لتحضير السيليكا، تبرز طريقة السول–جيل (Sol–Gel Method)، التي تعتمد على التحول التدريجي من الطور الغروي (Sol) إلى البنية الجيلية

(Gel) عبر تفاعلات التحلل المائي والتكاثف، وتمتاز بإمكانية التحكم في خصائص المادة المحضّرة والحصول على سيليكا متجانسة وذات نقاوة مرتفعة [4].

وانطلاقًا من ذلك، تتمثل الإشكالية الأساسية لهذه الدراسة في:

- هل يمكن استخلاص سيليكا ذات خصائص مناسبة انطلاقًا من رمال منطقة الوادي باستعمال طريقة السول–جيل؟
- وإلى أي مدى يمكن أن تساهم خصائصها البنيوية والسطحية، المحددة بواسطة تقنيات DRX وFTIR وMEB، في تحسين كفاءتها كمادة مازة لإزالة صبغة البنفسجي البلوري من المحاليل المائية؟
- وما هي العوامل والآليات التي تتحكم في سلوك عملية الامتزاز؟

وللإجابة عن هذه الإشكالية، تهدف هذه الدراسة إلى استخلاص السيليكا من رمال منطقة الوادي وتحضيرها بطريقة السول–جيل، ثم تشخيصها باستعمال تقنيات XRD وFTIR وSEM، وبعد ذلك تقييم أدائها في إزالة صبغة البنفسجي البلوري من المحاليل المائية ودراسة سلوك الامتزاز والعوامل المؤثرة عليه.

ولتحقيق أهداف الدراسة، تم تقسيم هذه المذكرة إلى أربعة فصول:

الفصل الأول: يتناول حول عموميات السيليكا، مع التطرق إلى خصائصها، مصادرها الطبيعية، طرق تحضيرها وتطبيقاتها المختلفة.

الفصل الثاني: خُصص لدراسة ظاهرة الامتزاز وآلياته والعوامل المؤثرة عليه، إضافة إلى النماذج الحركية والإيزوثرمية والديناميكا الحرارية.

الفصل الثالث: تناول الجانب التجريبي الخاص باستخلاص وتحضير السيليكا من رمال منطقة الوادي وتطبيقها في عملية الامتزاز.

الفصل الرابع: خُصص للتشخيص الفيزيوكيميائي للسيليكا المستخلصة باستعمال تقنيات DRX وFTIR وMEB وعرض ومناقشة نتائج امتزاز صبغة البنفسجي البلوري على سطحها.

.1 Lellis, B., et al., *Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms.* Biotechnology research and innovation, 2019. **3**(2): p. 275-290.

.2 Çavuşoğlu, F.C., et al., *Preparation of magnetic activated carbon-chitosan nanocomposite for crystal violet adsorption.* Korean Journal of Chemical Engineering, 2019. **36**(11): p. 1915-1921.

.3 Satyam, S. and S. Patra, *Innovations and challenges in adsorption-based wastewater remediation: A comprehensive review.* Heliyon, 2024. **10**.(9)

.4 Hamza, A.M., et al., *Extraction, Prototype Design for the Process Automation of Pure Amorphous Silica from Rice Milling Waste (Husk).* Lafia Journal of Scientific and Industrial Research, 2026: p. 189-197.

الجزء النظري

الفصل الأول

عموميات حول السيليكا

I.1. تمهيد

تُعد السيليكا (SiO_2) أحد أهم المركبات المعدنية الطبيعية، إذ تتكون من عنصري السيليكون والأكسجين، وهما الأكثر انتشارًا في القشرة الأرضية. ويُستخدم مصطلح "السيليكا الصناعية" للإشارة إلى السيليكا عالية النقاوة التي تُستعمل كمادة أولية أساسية في مختلف الصناعات، وعلى رأسها صناعة الزجاج [6].

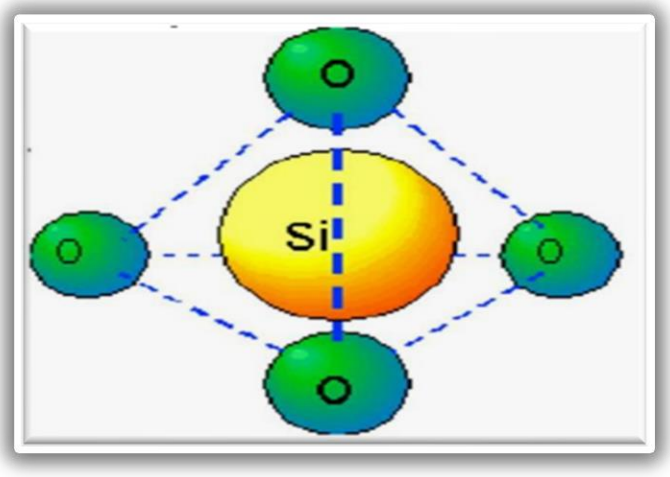
I.2. تعريف السيليكا

ثاني أكسيد السيليكون، المعروف بالسيليكا، هو مركب كيميائي يتكون من عنصري السيليكون (Si) والأكسجين (O)، كتلتها الجزيئيةg/mol 61 وصيغته الكيميائية هي SiO_2. يمكن أن يوجد طبيعيًا أو يُصنع صناعيًا، كما يمكن أن يكون بلوريًا أو غير متبلور. تنتشر السيليكا بشكل واسع في الطبيعة، حيث توجد في الصخور، والرمال، والتربة، كما تدخل في تركيب الزجاج والعديد من الصناعات الأخرى. وتظهر مادة السيليكا في هيئة بلورات دقيقة كما موضح في **الشكل (I.1)** أو جسيمات متناهية الصغر.

الشكل (I .1): شكل يوضح بلورات مادة السيليكا [1].

الوحدة الأساسية للسيليكا هي رباعي السطوح SiO_4، حيث تتوسط ذرة السيليكون أربع ذرات أكسجين عند زوايا رباعي السطوح، وتكون ذرات الأكسجين الأربعة في تماس مباشر بسبب صغر حجم السيليكون

مقارنةً بالأكسجين، مما يشكل فجوة رباعية السطوح تحتوي على أيون السيليكون، كما هو موضح في **الشكل (2.I)**.



الشكل(2.I): البنية البلورية لمادة السيليكا[3].

مادة السيليكا الطبيعية البلورية تشمل الكوارتز، الكريستوباليت، التريديميت، الكويسيت، والستيشوفيت، بينما تتواجد السيليكا غير المتبلورة في شكل الأوبال أو السيليكا المندمجة وهلام السيليكا. وتتميز الأنواع البلورية باختلاف كثافتها، فمنها ما هو صلب وكثيف، ومنها ما هو مسامي يحتوي على فراغات دقيقة قد تكون مغلقة أو مفتوحة تسمح بامتصاص المواد. كل من الكوارتز، التريديميت، والكريستوباليت تشكّل شبكات ثلاثية الأبعاد، حيث يرتبط كل ذرة سيليكون بأربع ذرات أكسجين، وترتبط كل ذرة أكسجين بذرتي سيليكون مجاورتين. من حيث الاستقرار الحراري، يعتبر الكوارتز الأكثر ثباتًا عند درجات الحرارة المنخفضة حتى حوالي 870C°، بينما يظل التريديميت مستقرًا حتى 1470 C°، والكريستوباليت حتى 1710 C°. ومع ذلك، يمكن أن تبقى هذه الأشكال عالية الحرارة مستقرة لفترات طويلة في ظروف درجة حرارة الغرفة، مما يعكس القدرة الكبيرة للسيليكا على المحافظة على بنيتها تحت ظروف مختلفة[7].

I.3. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للسيليكا

I.1.3. الخواص الكيميائية: يتفاعل ثاني أكسيد السيليكون مع عدد محدود من المواد سواء كانت عناصر أو مركبات، كما أن تفاعله مع الأحماض المخففة أو المركزة يكون ضعيفًا، خاصة في الظروف العادية من حيث درجة الحرارة والضغط، وفي غياب العوامل المحفِّزة[8]، وفي **الجدول (I.1)** سنذكر بعض تفاعلات أكسيد السيليكون مع المواد.

جدول (I .1): تفاعل أكسيد السيليكون مع بعض المواد [3].

مادة التفاعل	ظروف التفاعل	النواتج المتكونة	المعادلة الكيميائية
قواعد قوية مثل NaOH أوKOH	يذوب SiO_2 غير المتبلور في المحاليل القاعدية حتى عند درجة حرارة الغرفة، بينما يذوب SiO_2 المتبلور ببطء في المحاليل القاعدية الساخنة	سيليكات الصوديوم أو سيليكات البوتاسيوم	$SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3+H_2O$ $SiO_2 + 2KOH \rightarrow K_2SiO_3 + H_2O$
حمض الهيدروفلوريك HF	يتفاعل SiO_2 مع HF عند درجة حرارة الغرفة، بينما لا يتفاعل مع معظم الأحماض الأخرى	حمض الهيكسافلوروسيليسيك (H_2SiF_6)	$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$
كربونات الصوديوم Na_2CO_3أو كربونات البوتاسيوم K_2CO_3	بالتسخين أو الانصهار	سيليكات الصوديوم أو سيليكات البوتاسيوم	$SiO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SiO_3 +CO_2$ $SiO_2 + K_2CO_3 \rightarrow K_2SiO_3 + CO_2$
كربونات الكالسيوم $CaCO_3$	عند درجات حرارة مرتفعة (حوالي $900–600C^\circ$)	سيليكات الكالسيوم	$CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + CO_2$

I.2.3. الخواص الفيزيائية: تتسم السيليكا بدرجة انصهار عالية تصل إلى حوالي $1700\ C^\circ$، ويرجع ذلك إلى قوة الروابط التساهمية الموجودة في البنية الرباعية للسيليكون–أكسجين (Si–O). كما أن خصائصها كعازل كهربائي تعزى إلى غياب الإلكترونات الحرة في تركيبها الجزيئي، مما يمنحها قدرة كبيرة على العزل. إضافةً إلى ذلك، فهي غير قابلة للذوبان في الماء ومعظم المذيبات العضوية، بينما

تذوب بسهولة في القلويات وبعض الأحماض القوية مثل حمض الكبريتيك [9]، و**الجدول (2.I)** يبين قيم بعض الخواص الفيزيائية لثاني أكسيد السيليكون SiO_2 .

جدول (I .2): الخواص الفيزيائية لثاني أكسيد السيليكون البلوري وغير بلوري [5].

الخاصية	الوحدة	السيليكا البلورية	السيليكا غير البلورية
درجة الانصهار	C°	حوالي 1700	حوالي 1700
الكثافة	$kg \cdot m^{-3}$	2.6	2.2
معامل الانكسار	---	1.46	1.46
المقاومة النوعية	$\Omega \cdot m$	$10^{16} - 10^{12}$	$> 10^{18}$
التوصيلية الحرارية	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	1.3	1.4
نسبة يواسون	---	0.17	0.165
معامل التمدد الحراري	K^{-1}	7.64×10^{-7}	5.4x 10 −7

I.4. هلام السيليكا

يتميز جيل السيليكا بكونه صلبًا مساميًا غير متبلور، ويتكون من ثاني أكسيد السيليكون المائي ذي الصيغة ($SiO_2 + H_2O$). يتركب هذا الجيل من سلاسل سيليكات مرتبطة ببعضها بشكل عشوائي، وتتألف جسيماته الأولية من تجمعات تم تحضيرها كيميائيًا. تُعد طريقة "سول–جيل" من أكثر الطرق دراسة وتوثيقًا لتحضيره، وتعتمد على التحلل المائي لسيليكات الصوديوم ثم إضافة حمض الكبريتيك وفق المعادلة التالية [10]:

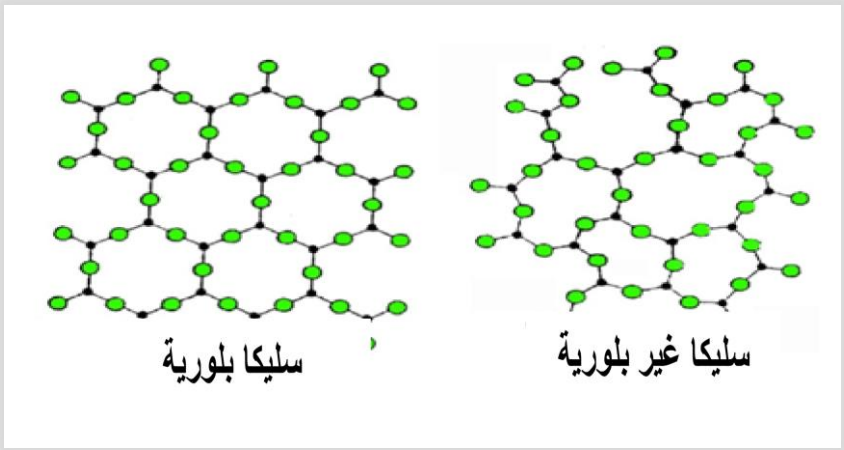
$$Na_2SiO_3 + H_2O + H2SO_4 \rightarrow Si\ (OH)4 + Na_2SO_4$$

I.5. أنواع السيليكا

I.1.5. السيليكا المتبلورة: يُعدّ الكوارتز من أكثر المعادن انتشارًا في الطبيعة، إذ يُمثّل أحد أشكال السيليكا التي تتبلور في هيئة بلورات منتظمة تُصنَّف ضمن التكتوسيليكات (tectosilicates). ويشير

هذا المصطلح إلى البنية البلورية الناتجة عن الترتيب المنظّم لوحدات SiO_2، حيث تتوزّع ذرات السيليكون والأكسجين في شبكة ثلاثية الأبعاد، بحيث ترتبط كل ذرة سيليكونSi بأربع ذرات أكسجينO مكوِّنة بنية متماسكة ومستقرة [11].

I.2.5. السيليكا غير المتبلورة: تُعرَف السيليكا غير المتبلورة من خلال خصائصها البنيوية والكيميائية التي يتم تحديدها عادةً باستخدام تحليل الأشعة السينية، والذي يتيح فهم بنيتها الداخلية، وتركيب سطحها الكيميائي، إضافةً إلى حجم المسام والبنية المحيطة بها. وبناءً على مصدرها، يمكن تقسيم هذا النوع من السيليكا إلى قسمين رئيسيين: سيليكا طبيعية وأخرى صناعية[11].



الشكل(I .3): هيكل السيليكا المتبلورة وغير المتبلورة [12].

I.6. تعريف السيليكا النانومترية

تشير السيليكا النانومترية إلى النوع المتطور من الأكاسيد المتقدمة، وتتكون من جزيئات ثاني أكسيد السيليكون التي تقع أبعادها ضمن المقياس النانومتري من 1 إلى 100 نانومتر. هذا الحصر الحجمي يمنحها خصائص وسلوكيات كيميائية وفيزيائية فريدة تختلف تماماً عن السيليكا التقليدية، حيث تكتسب صفات فائقة من حيث النشاط السطحي والشفافية والتفاعل لا توجد في حالتها الميكرومترية [13].

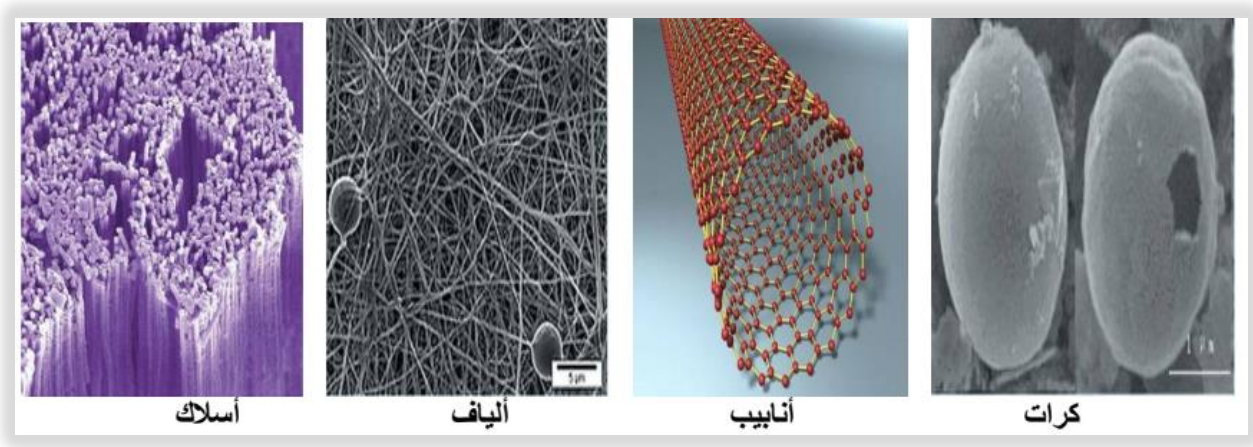
I.7. تصنيف السيليكا النانومترية

تتنوع أشكال السيليكا النانومترية بتنوع طرق تحضيرها ويمكن تصنيف حبيبات السيليكا النانومترية وفقا لأبعادها واشكالها كالتالي [14]:

I.7.1. المواد أحادية البعد (D1): تظهر السيليكا هنا على شكل أفلام أو طلاءات رقيقة من السيليكا بسمك أقل من 100nm ، وتُطبق لحماية الأسطح من الخدش، أو كطلاءات مضادة للانعكاس وعازلة كهربائياً [14].

I.7.2. المواد ثنائية الأبعاد (D2): تتمثل في أنابيب السيليكا النانومترية أو الأسلاك النانوية (Nanowires)، والتي تمتلك بعدين في المقياس النانومتري، وتُستخدم في توجيه الضوء (الألياف الضوئية النانوية) أو كقوالب للتفاعلات[14].

I.7.3. المواد ثلاثية الأبعاد(D3): وهي الشكل الأكثر شيوعاً تجارياً، وتظهر كمساحيق أو جسيمات كروية صلبة أو مسامية، حيث تكون جميع أبعادها الثلاثة تحت 100nm [14]. و**الشكل (I.4)** يوضح هذه الابعاد.



الشكل (I .4) : صورة اشكال المواد النانوية [2].

I.8. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للسيليكا النانومترية

I.8.1. الخصائص الفيزيائية

1.1.8 زيادة مساحة السطح: تتميز السيليكا النانو مترية خاصة النوع المسامي بمساحة سطحية هائلة جداً قد تصل من300 إلى أكثر من 1000 م^2/غ. هذه النسبة العالية للسطح إلى الحجم تزيد من عدد مجموعات السيلانول Si–OH النشطة على السطح، مما يجعلها فائقة الكفاءة في الامتصاص والتفاعلات السطحية.

2.1.8. الخصائص الميكانيكية: عند إضافة السيليكا النانومترية إلى البوليمرات أو الخرسانة، فإنها تمنحها قوة ميكانيكية عالية، وصلابة، ومقاومة فائقة للتآكل والاحتكاك. يعود ذلك إلى حجم حبيباتها الصغير جداً الذي يملأ الفراغات البينية ويعيق حركة الانزلاق والتشقق في الهيكل البنائي للمادة المضيفة.

3.1.8. الخصائص الكهربائية والبصرية

- **الخصائص البصرية:** على عكس المعادن، فإن السيليكا النانومترية هي مادة عازلة ذات فجوة نطاق واسعة، وهي شفافة بَصرياً. صغر حجم جسيماتها يمنع تشتت الضوء المرئي، مما يسمح باستخدامها في صناعة الزجاج والطلاءات الشفافة دون تغيير لونها.
- **الخصائص الكهربائية:** تمتلك السيليكا النانومترية مقاومة كهربائية عالية جداً (عازل ممتاز). وبسبب تقليل الحجم تزداد فجوة النطاق لها، وتستخدم كعوازل نانوية متطورة في الدوائر الإلكترونية والدقة فائقة الصغر.

4.1.8. الخصائص المغناطيسية: السيليكا النانومترية النقيّة هي مادة غير مغناطيسية ولكنها تُستغل نانومترياً لتغليف الجسيمات المغناطيسية الفائقة (مثل أكسيد الحديد) لتكوين جسيمات لب–وقشرة؛ حيث تحمي السيليكا اللب المغناطيسي من الأكسدة والتكتل مع الحفاظ على خاصية المغناطيسية الفائقة[15].

I.8.2. الخصائص الكيميائية

1.2.8. النشاط الكيميائي العالي: بسبب مساحتها السطحية الشاسعة والعدد الهائل من روابط السيليكون غير المشبعة على السطح، تكون السيليكا النانومترية نشطة كيميائياً بشكل كبير، مما يسهل عملية تعديل سطحها وربطها بمجموعات وظيفية أخرى كالأمينات أو البوليمرات.

2.2.8. الاستقرار الكيميائي والشحنة السطحية: تمتلك السيليكا النانومترية استقراراً كيميائياً وحرارياً ممتازاً في الأوساط الحمضية والمعتدلة. حيث يُمثل جهد زيتا (Zeta potential) مؤشراً قياسياً للشحنة الكهربائية الفعلية المستقرة على سطح الجسيمات النانوية، وتكمن أهميته الأساسية في استخدامه كأداة لتقدير مدى استقرار وتجانس هذه المواد عند انتشارها داخل المحاليل.

3.2.8. الامتصاص والقوة التحفيزية: تُساهم المساحة السطحية الشاسعة للمواد النانوية في الرفع من كفاءة عمليات التحفيز والتفاعلات التي تجري على الأسطح، الأمر الذي يؤدي إلى تسريع وتيرة التفاعلات الكيميائية وتحسين قدرة المادة على الامتصاص.

4.2.8. التفاعل مع الضوء: عند فحص السيليكا النانومترية النقيّة بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، نجد أنها لا تمتلك قمة امتصاص في النطاق المرئي (لأنها شفافة)، ولكن يمكن تتبع قمم الامتصاص في نطاق الأشعة فوق البنفسجية العميقة، ويُستخدم هذا التحليل للتأكد من نجاح ربط الجزيئات العضوية أو الأدوية على سطح السيليكا[16].

I.9. طرق تخليق جسيمات السيليكا النانوية

تُعد عملية تحضير الجسيمات النانوية من المجالات الحيوية في علم المواد، حيث تعتمد بشكل أساسي على ثلاث طرق رئيسية كما هي مبينة في **الشكل (I.5)**، وهي: الطرق الفيزيائية، والطرق الكيميائية، والطرق البيولوجية. ويختلف اختيار الطريقة المناسبة باختلاف طبيعة المادة المراد تحضيرها، والتطبيق المستهدف، بالإضافة إلى متطلبات النقاوة والتحكم في الخصائص البنيوية والسطحية [4].

الشكل(I .5): مخطط طرق تخليق

I.1.9. الطرق الفيزيائية: تعتمد الطرق الفيزيائية على مبدأ تقليص حجم المواد الصلبة الكبيرة إلى جسيمات ذات أبعاد نانوية، فيما يُعرف باستراتيجية "من الأعلى إلى الأسفل" (Top–down). وتشمل هذه الطرق تقنيات متعددة مثل التقشير بالموجات فوق الصوتية، والإزالة بالليزر، والتكاثف الغازي، والتحلل الحراري. وعلى الرغم من بساطة هذه الطرق، إلا أنها غالبًا ما تعاني من ضعف التحكم في شكل وحجم الجسيمات، إضافة إلى استهلاكها العالي للطاقة [17, 18].

I.2.9. الطرق الكيميائية: تقوم الطرق الكيميائية على بناء الجسيمات النانوية انطلاقًا من وحدات جزيئية صغيرة، وفق استراتيجية "من الأسفل إلى الأعلى" (Bottom–up). وتُعد هذه الطرق أكثر دقة وتحكمًا مقارنة بالطرق الفيزيائية، وتشمل عدة تقنيات مثل الطرق الكهروكيميائية، والترسيب الكيميائي

المشترك، وتكاثف البخار الكيميائي، والعمليات الحرارية المذيبة[18, 19]، إضافة إلى طريقة السول–جيل (Sol–Gel) التي تُعتبر من أهم وأكثر الطرق استخدامًا في هذا المجال[20].

I.3.9. الطرق البيولوجية: تعتمد على استخدام الكائنات الحية الدقيقة أو المستخلصات النباتية لتحضير الجسيمات النانوية بطريقة صديقة للبيئة، حيث تتميز بانخفاض السمية والتكلفة، إلا أن التحكم في الخصائص قد يكون محدودًا مقارنة بالطرق الاخرى[5].

في إطار هذه الدراسة، سيتم اعتماد طريقة السول–جيل بشكل أساسي لتحضير جسيمات السيليكا النانوية، نظرًا لما توفره من مزايا مهمة.

I.10. طريقة السول–جيل (Sol–Gel Method)

تُعد طريقة السول–جيل تقنية كيميائية واسعة الاستخدام في تحضير المواد النانوية، وخاصة أكاسيد المعادن مثل السيليكا (SiO_2). وتتميز هذه الطريقة بقدرتها على إنتاج مواد عالية النقاوة والتجانس، مع إمكانية التحكم الدقيق في البنية المسامية، وحجم الجسيمات، والخصائص السطحية. لأنه أثناء تخليق الجسيمات النانوية لأكاسيد المعادن يتحول المحلول الاولي السائل إلى «سول»، ثم يتحول السول في النهاية إلى بنية شبكية تُسمى «جيل» ، وهو عبارة عن تشتت لجسيمات نانوية (100–1nm) في وسط سائل، ثم يتطور هذا السول تدريجيًا ليُشكّل شبكة ثلاثية الأبعاد صلبة تُعرف بـ الجيل (Gel)، وهي بنية مترابطة تحتوي على مسامات دقيقة وسلاسل بوليمرية[21, 22].

I.1.10. مراحل تحضير الجسيمات النانوية بطريقة السول–جيل: تمر عملية التحضير بعدة مراحل أساسية ومترابطة، يمكن تلخيصها كما يلي:

- **التحلل المائي (Hydrolysis)**

يتحلل أكسيد المعدن في الماء لتكوين محلول غروي (Sol).

- **التكاثف** (Condensation)

تحدث تفاعلات التكاثف مما يؤدي إلى زيادة لزوجة المذيب وتكوين بنى مسامية تُترك لمرحلة التعتيق.

- **تكوين الجل** (Gelation)

يتكون الجيل عبر التكاثف أو البلمرة التكاثفية لتكوين روابط معدن–أكسجين–معدن (M–O–M) أو معدن–هيدروكسيل–معدن (M–OH–M).[23].

- **التعتيق او الانكماش** (Aging أو Syneresis)

تستمر عملية التكاثف داخل الشبكة الجيلية، مما يؤدي إلى انكماشها وطرد المذيب. وخلال هذه المرحلة تقل المسامية وتزداد المسافة بين الجسيمات الغروية.

- **التجفيف** (Drying)

تُزال فيها المياه والمذيبات العضوية من الجيل.

- **التكليس** (Calcination)

تُزال مجموعات الهيدروكسيل السطحية (M–OH) بالحرق عند درجات حرارة مرتفعة قد تصل إلى°C 800 للحصول على الجسيمات النانوية النهائية[24].

I.2.10. العوامل المؤثرة في طريقة السول–جيل: تتأثر خصائص المنتج النهائي بعدة عوامل مهمة، من أبرزها:

- طبيعة المادة الأولية.
- معدل التحلل المائي.
- زمن الشيخوخة او التعتيق.
- قيمة الأس الهيدروجيني (pH).

- النسبة المولية بين الماء والمادة الأولية.

I.3.10. مزايا طريقة السول–جيل: تتميز هذه الطريقة بعدة خصائص تجعلها مفضلة في تحضير المواد النانوية، ومن أهمها:

- الحصول على مواد عالية النقاوة والتجانس.
- العمل عند درجات حرارة منخفضة نسبيًا.
- سهولة تحضير مواد مركبة وهياكل نانوية معقدة.
- انخفاض التكلفة مقارنة ببعض الطرق الأخرى.
- توافقها مع التطبيقات الصناعية والبيئية[19].

I.11. تطبيقات السيليكا:

تُعد السيليكا (SiO_2) مادة مهمة وواسعة الاستخدام في العديد من المجالات الصناعية والعلمية، نظرًا لخصائصها الفيزيائية والكيميائية المميزة مثل الاستقرار، المسامية، وانخفاض السمية [25]، ومن بين التطبيقات نذكر ما يلي:

I.11.1. في عمليات الامتزاز

تُستخدم السيليكا، خاصة في شكلها النانوي، كمادة ماصة فعالة لإزالة الملوثات من المياه، مثل الأصباغ (كالميثيلين الأزرق والبنفسجي البلوري). كما تُستخدم في:

- امتصاص البروتينات.
- فصل المركبات الحيوية.
- الكشف عن الحمض النووي (DNA).

وذلك بفضل قدرتها على تكوين روابط هيدروجينية وتفاعلات كهروستاتيكية[26, 27].

I.2.11. في التحفيز (Catalysis): تلعب السيليكا دورًا مهمًا في مجال التحفيز، حيث تُستخدم كدعامة للحفازات أو كمادة حفازة في حد ذاتها. وتُساهم في تحسين كفاءة التفاعلات الكيميائية، خاصة في الصناعات الكيميائية والبتروكيميائية [28, 29].

I.3.11. في المجال الطبي: تُستخدم السيليكا في التطبيقات الطبية نظرًا لتوافقها الحيوي، مثل:

- الغرسات الطبية
- أنظمة توصيل الأدوية
- نقل الجينات

كما تُستخدم في التصوير الطبي، حيث يمكن تحميلها بمواد تباين مثل:

- أكسيد الحديد.
- جسيمات الذهب [30, 31].

I.4.11. في الزراعة

تُستخدم جسيمات السيليكا النانوية في تحسين الإنتاج الزراعي من خلال:

- تقليل تأثير الإجهاد البيئي (الجفاف، الملوحة، الأشعة فوق البنفسجية).
- تقليل سمية المعادن الثقيلة.

كما تُستخدم كـ: أسمدة، مبيدات حشرية أو كناقلات للمبيدات والأسمدة[32, 33].

I.5.11. في تنقية المياه

تُستخدم السيليكا النانوية في معالجة المياه من خلال:

- إزالة الملوثات الحيوية والكيميائية وكدلك في القضاء على البكتيريا والفيروسات
- كما يمكن استخدامها كمرشحات فعالة لتنقية المياه [34, 35].

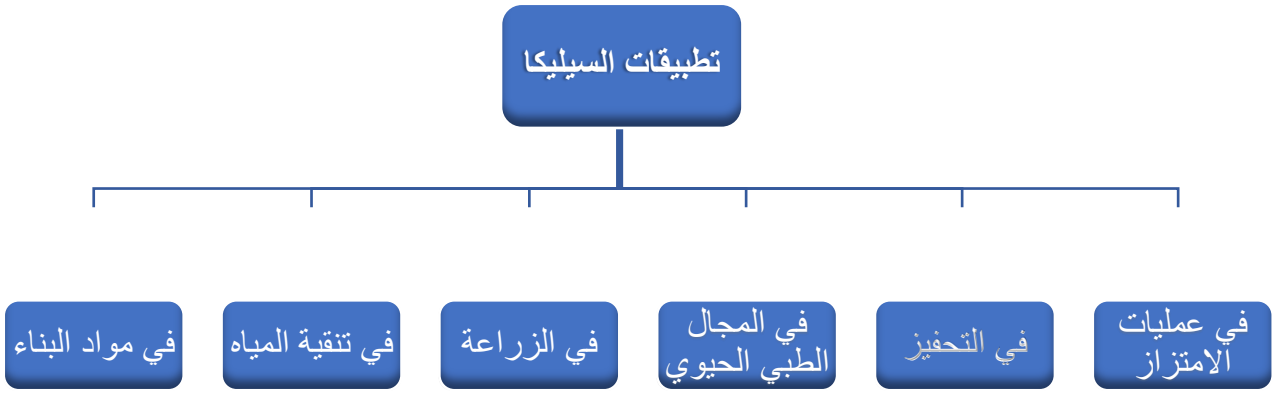
I.6.11. في مواد البناء

تدخل السيليكا في تركيب العديد من مواد البناء مثل:

- الخرسانة. الطوب. الإسفلت.

كما تُستخدم الجسيمات النانوية منها لتحسين:

- مقاومة المواد. متانتها. خصائصها الفيزيائية [36, 37].



الشكل (I .6): مخطط تطبيقات السيليكا

I.12. مصادر السيليكا الطبيعية

يمكن الحصول على السيليكا إما صناعيًا أو من مصادر طبيعية ، حيث تُعد من المواد الواعدة للتطبيقات الصناعية المختلفة و**الشكل (I.7)** [38].يبين بعض المصادر الطبيعية. وقد ركزت العديد من الدراسات على استخلاص السيليكا عالية النقاء من الموارد الطبيعية، خاصة الرمال او النفايات الزراعية، نظرًا لاحتوائها على نسب مرتفعة من SiO_2 مقارنة بباقي الأكاسيد[38].

الشكل (I.7): اهم المصادر الطبيعية لاستخراج السيليكا

I.12.1. النفايات الزراعية

تُعدّ المخلفات الزراعية من أهم المصادر الطبيعية منخفضة التكلفة لاستخلاص السيليكا النانوية، نظراً لاحتوائها على نسب مرتفعة من ثاني أكسيد السيليكون ووفرتها الكبيرة. ومن أبرز هذه المخلفات رماد قشر الأرز الذي يحتوي على نسبة عالية من السيليكا تتراوح بين 87% و97%، إضافةً إلى رماد قصب

السكر الذي يُستخدم لإنتاج جسيمات سيليكا نانوية عالية النقاء وغير متبلورة بطريقة السول–جل[9]. كما يُعتبر رماد الذرة مصدراً مهماً للسيليكا لاحتوائه على أكثر من 60% منها، إلى جانب بعض العناصر المعدنية[39]، في حين تُستغل قشرة نواة النخيل (PKS) كناتج ثانوي لصناعة زيت النخيل في العديد من التطبيقات الصناعية والطاقة الحيوية، إضافة إلى إمكانية استخدامها كمصدر لاستخلاص السيليكا. وتساهم هذه المخلفات في تقليل التلوث البيئي وتحويل النفايات الزراعية إلى مواد ذات قيمة مضافة في التطبيقات النانوية والصناعية[40].

I.2.12. الرمال (Sand)

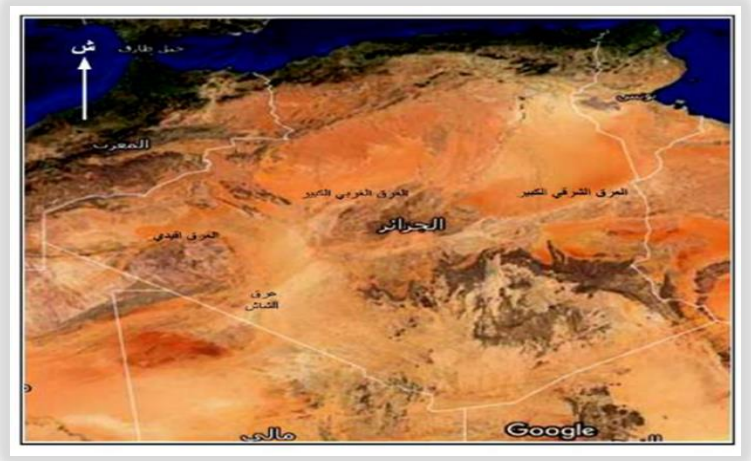
يُعدّ رمل السيليكا من أهم المواد الخام المستخدمة في العديد من الصناعات نظراً لوفرة تواجده وخصائصه الفيزيائية والكيميائية المميزة، خاصة في الدول الغنية بالموارد الطبيعية. ويتكون رمل السيليكا أساساً نتيجة عمليات التجوية والتحلل الطبيعي للصخور الغنية بالكوارتز، مما يجعله مصدراً رئيسياً لثاني أكسيد السيليكون عالي النقاء. وقد أظهرت الدراسات الحديثة إمكانية استخلاص سيليكا ذات نقاوة مرتفعة من الرمال، الأمر الذي يعزز من قيمتها الاقتصادية ويفتح المجال لاستخدامها في التطبيقات الصناعية والتكنولوجية المختلفة، إضافةً إلى دورها في دعم الاستغلال المستدام للموارد الطبيعية [41].

I .1.2.12. تعريف الرمل

الرمل مادة طبيعية تتكون من خليط من الحبيبات المعدنية تختلف في أبعادها وأشكالها ودرجة استدارتها، ويتكون معظمها أساسًا من معدن الكوارتز (SiO_2)، مع وجود نسب متفاوتة من معادن وشوائب أخرى تبعًا لمصدر الرمل وظروف تكوّنه الجيولوجية [42] .

الشكل (I.8):صورة الرمل[3].

تنتشر الكثبان الرملية في الجزء الجنوبي من الصحراء الجزائرية على شكل عروق متفرقة أبرزها العرق الشرقي الكبير والعرق الغربي الكبير مثل ما هو مبين في **الشكل (I.9)** **[1]**



الشكل(I.9): توزع الكثبان الرملية في الجزائر

- العرق الشرقي الكبير: يمتد من الحدود التونسية حتى منخفض تاداميات، بمساحة نحو $192,000Km^2$.
- العرق الغربي الكبير: يمتد من بني عباس غرباً إلى هضبة المنبع شرقاً، وصولاً إلى ميزاب شمالاً وتاداميات جنوباً، بمساحة $80,000Km^2$. بالإضافة إلى عرق الشاش وعرق إقيدي قرب الحدود الموريتانية [42].

2.2.12. مكونات الرمل

يتكون الرمل بشكل أساسي من ثلاثة معادن رئيسية هي الكوارتز والجبس والكالسيت، وتوجد هذه المعادن في الرمال بشكل متبلور، وغالباً ما يطغى أحدها على الآخرين، وفي **الجدول (I.3)** [43, 44] سنذكر بعض الخواص الفيزيوكيميائية لمكونات الرمل.

1.2.2.12. الكوارتز: يُعد الكوارتز أكثر مكونات الرمل وفرة، حيث يشكل حوالي% 70من تركيب الرمل. يتميز ببريقه الزجاجي وألوانه المتعددة مثل الوردي والأسود والشفاف، وذلك تبعاً لنوع الشوائب فيه. من أبرز خصائصه ظاهرة الكهرباء الانضغاطية، أي توليد كهرباء عند الضغط عليه، مما يجعله مهماً في صناعة الساعات الدقيقة وأجهزة البحث. ينتمي الكوارتز إلى نظام البلوري الثلاثي، ويتعرض لتحولات في تركيبه البلوري عند تسخينه لدرجات حرارة مرتفعة[43].

2.2.2.12. الجبس: هو كبريتات الكالسيوم المائية ($CaSO_4+2H_2O$)، وهو معدن أبيض شبه شفاف يتميز بصلادته الضعيفة جداً حيث يمكن خدشه بالظفر. يتواجد في الصخور الرسوبية وعلى أعماق قد تصل إلى350 m. عند تسخين الجبس إلى حوالي°C 130، يفقد جزءاً من مائه ويتحول إلى مادة تسمى الباسينيت ، وهذه المادة تصبح صلبة وقاسية بعد خلطها بالماء وتركها لتجف، لذلك تستخدم في صناعة قوالب النحت والزخرفة والسيراميك وعلاج الأسنان. أما الجبس نفسه فيستخدم أيضاً في البناء والتشييد وصناعة الدهانات[45, 46].

3.2.2.12. الكالسيت (الحجر الكلسي): وهو صخر رسوبي يتكون أساساً من كربونات الكالسيوم$CaCO_3$، لونه أبيض غالباً لكن الشوائب كالطين وأكسيد الحديد تمنحه ألواناً مختلفة. يتبلور وفق نظام بلوري ثلاثي الميل، وعند تسخينه لدرجة حرارة تتجاوز°C 850، يتفكك إلى أكسيد الكالسيوم وغاز ثاني أكسيد الكربون. ويُستخدم الحجر الكلسي بشكل واسع في البناء، كما تشكل بعض طبقاته خزانات للنفط أو الغاز الطبيعي، بينما يدخل الجير الناتج عنه في صناعة الزجاج والزراعة [43, 47].

جدول (I.3): بعض الخواص الفيزوكيمائية لمكونات الرمل.

الخواص الفيزيو كيميائية				
		الكوارتز	الجبس	الكالسيت
الصيغة الكيميائية		SiO_2	$CaSO_4+2H_2O$	$CaCO_3$
الكتلة المولية		60.085	172.173	100.089
الحجم المولي (cm^3)		22.688	74.440	36.9257
قابلية الذوبان		غير قابل	في حمض HCl مع التسخين	في الاحماض المخففة
صلابة(هوس)		7	2-1.5	3
الكثافة(g/cm^3)		2.648	2.313	2.7106
التبلور		Trigonal	Monoclinic	Trigonal
ابعاد الخلية البلورية	a (Å)	4.9134	5.670	4.9896
	b (Å)	-	15.201	-
	c (Å)	5.4052	6.533	17.0610
	β (°)	-	118.60	-
المجموعة الفضائية		$P3_221$ or	I2/a	R3c
اللون		شفاف،	ابيض، شفاف، اسود، اصفر،	ابيض
البريق		زجاجي	زجاجي الى حريري، لؤلؤي، او	زجاجي الى لؤلؤي
الشفافية		شفاف الى	شفاف الى نصف شفافة.	شفاف الى نصف
قرينة الانكسار		1.554-	1.519-1.530	1.486-1.660
المقاومة		2×10^{16}-	1.21×10^{14}	2×10^{12}
درجة الانصهار(C°)		1713-	-	-

I.3.2.12. خصائص الرمل

تتكوّن القشرة الأرضية من نحو 92 عنصرًا كيميائيًا تدخل في تركيب العديد من المعادن والمركبات، إلا أنّ عددًا محدودًا من هذه العناصر يشكّل النسبة الأكبر من أهم مكوّناتها[48]. وتُبيَّن هذه العناصر في **الجدول(I.3)** [48].

جدول(I .3): العناصر التي تمثل الجزء الأكبر من القشرة الأرض.

العنصر	الرمز	النسبة الكتلية (%)
الأكسجين	O	46.6
السيليسيوم	Si	27.7
الألمنيوم	Al	8.1
الحديد	Fe	5
الكالسيوم	Ca	3.6
الصوديوم	Na	2.8
البوتاسيوم	K	2.6
المغنيزيوم	Mg	2.1

تُقسم الرواسب الرملية إلى رمال مفككة وأحجار رملية متماسكة، وتختلف خصائصها حسب المصدر والتجوية والنقل والترسيب. ويتراوح حجم حبيباتها بين(0.063 mm —2) ، وتُصنّف إلى أربع مجموعات حبيبية[1] موضحة في **الجدول(I.4)** [49].

جدول(I .4): تقسيم الرمال تبعا لأبعادها.

التصنيف		اقطار الحبيبات
ركام	Gravel	2mm < gravel
رمل	Sand	0.063mm < sand <2.0mm
طمي	Slit	0.002mm < slit < 0,063 mm
طين	Clay	clay < 0.002 mm

يُحدَّد الحجم الحبيبي للرمال المفككة باستخدام غرابيل متدرجة الفتحات. وتتميّز حبيبات الكوارتز بسطوح قد تكون ملساء أو خشنة، لامعة أو معتمة، ويمكن من خلال دراستها بالمجهر الإلكتروني معرفة أصلها وتاريخها. تختلف ألوان الرمال حسب مكوّناتها؛ فهي غالبًا فاتحة، وقد تصبح حمراء أو بنية لوجود الحديد، أو داكنة نادرًا بسبب بعض المعادن أو المواد العضوية.

كيميائيًا، تتكوّن الرمال من خليط من معادن وصخور متجواة إضافة إلى مواد عضوية. وتنقسم المعادن إلى أولية (مثل الكوارتز والفلدسبار) وثانوية ناتجة عن التجوية (مثل الكالسيت والجبس وأكاسيد الحديد). أما المادة العضوية، فرغم قلتها، فلها تأثير مهم في الخصائص الفيزيائية والكيميائية للرمال[1].

I.4.2.12. استعمالات الرمل

يُعتبر الرمل من الموارد الطبيعية الأساسية ذات القيمة الاقتصادية العالية، ويدخل في تطبيقات متنوعة تشمل:

- معالجة المياه وتحسين خصائص التربة الزراعية.
- صناعة الإسفلت اللازم لرصف الطرق.
- استخدامه مادة صقْل أو في المخلّطات الإسمنتية.
- استعماله في البنية التحتية كمواد ردْم غير مكلفة ذات قوة تحمل جيدة، خاصة في مشاريع الطرق والسدود والمرافق السكنية، وأيضًا في ردم حفريات خطوط الكهرباء والطاقة وقنوات المياه.
- في الصناعات التكنولوجية، يُستخلص منه الكوارتز الذي يدخل في صناعات البصريات، البرمجيات، والآلات. كما يمكن استخراج عنصر السيليسيوم منه، وهو ضروري في الصناعات النووية وصناعة الموصلات الكهربائية [50].

المراجع

أ. باللغة العربية:

1. مشـــري م. العيـد, دراسة أثر المعالجة الحرارية على تركيب رمل كثبان ورقلة، و على ناقليته الكهربائية، باستخدام الطرق الطيفية. جامعـــة قاصـــدي مربـــاح ورقلـــة.
2. فتحة and أميرة, دور المراجعة الجبائية في تحقيق الأمن الجبائي بالمؤسسة الاقتصادية. 2018, université de biskra
3. جبوري, ز., بصريات المعادن, ed. د.ا.ل. والنشر. 1989, بغداد - العراق.
4. الشهراني, ف.س., التنمية الزراعية في عهد الملك فهد بن عبد العزيز دراسة تاريخية في الفترة 1402-1426هـ/1982-2005م. مجلة العلوم الإنسانية والطبيعية, 2025. 6(4): 201-152 .p.

ب. باللغة الأجنبية:

5. Sabry, A.M., Materials developed by nanotechnology and their industrial applications in the field of product design. International Design Journal, 2020. 10(3): p. 447-456.
6. Adam, F.M., et al .اثر استخدام الرمل السيليكي على مقاومة الخرسانة. ,.FES Journal of Engineering Sciences, 2020. 9(2): p. 106-109.
7. Ijaz, I., et al., Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles. Green chemistry letters and reviews, 2020. 13(3): p. 223-245.
8. Jeevanandam, J., Y.S. Chan, and M.K. Danquah, Biosynthesis of metal and metal oxide nanoparticles. ChemBioEng Reviews, 2016. 3(2): p. 55-67.
9. Bayda, S., et al., The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical-Physical Applications to Nanomedicine. Molecules, 2019. 25.(1)
10. Bergna, H.E., L.E. Firment, and D.G. Swartzfager, Dense silica coatings on micro- and nanoparticles by deposition of monosilicic acid. 1994, ACS Publications.
11. Azzahra, A., et al., Synthesis of nanosilica materials from various sources using various methods. Journal of Applied Science and Environmental Studies, 2020. 3(4): p. Appl. Sci. Envir. Stud. 3 (4)(2020) 254-278.
12. Bałdyga, J., et al., Precipitation of amorphous colloidal silica from aqueous solutions—Aggregation problem. Chemical engineering science, 2012. 77: p. 207-216.
13. Narayan, R., et al., Mesoporous silica nanoparticles: A comprehensive review on synthesis and recent advances. Pharmaceutics, 2018. 10(3): p. 118.
14. Wenden, H.E., Ionic diffusion and the properties of quartz I. The direct current resistivity. American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, 1957. 42(11-12): p. 859-888.
15. Tang, F., L. Li, and D. Chen, Mesoporous silica nanoparticles: synthesis, biocompatibility and drug delivery. Advanced materials, 2012. 24(12): p. 1504-1534.
16. Yang, X., et al., Templated-assisted one-dimensional silica nanotubes: synthesis and applications. Journal of Materials Chemistry, 2011. 21(17): p. 6122-6135.
17. Rahman, I.A. and V. Padavettan ,Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites—a review. Journal of nanomaterials, 2012. 2012(1): p. 132424.
18. Slowing, I.I., et al., Mesoporous silica nanoparticles as controlled release drug delivery and gene transfection carriers. Advanced drug delivery reviews, 2008. 60(11): p. 1278-1288.

19. Krishnia, L., P. Thakur, and A. Thakur, Synthesis of nanoparticles by physical route, in Synthesis and applications of nanoparticles. 2022, Springer. p. 45-59.
20. Harish, V., et al., Nanoparticle and nanostructure synthesis and controlled growth methods. Nanomaterials, 2022. 12(18): p. 3226.
21. Baig, N., I. Kammakakam, and W. Falath, Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. Materials advances, 2021. 2(6): p. 1821-1871.
22. Meftah, N., A. Hani, and A. Merdas, Extraction and physicochemical characterization of highly-pure amorphous silica nanoparticles from locally available dunes sand. Chemistry Africa, 2023. 6(6): p. 3039-3048.
23. Singh, L.P., et al., Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications. Advances in colloid and interface science, 2014. 214: p. 17-37.
24. Danks, A.E., S.R. Hall, and Z. Schnepp, The evolution of 'sol–gel'chemistry as a technique for materials synthesis. Materials Horizons, 2016. 3(2): p. 91-112.
25. Tseng, T.K., et al., A review of photocatalysts prepared by sol-gel method for VOCs removal. International journal of molecular sciences, 2010. 11(6): p. 2336-2361.
26. Parashar, M., V.K. Shukla, and R. Singh, Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020 :(5)31 .p. 3729-3749.
27. Sun, L. and K. Gong, Silicon-based materials from rice husks and their applications. Industrial & engineering chemistry research, 2001. 40(25): p. 5861-5877.
28. Sheng, L., et al., Mesoporous/microporous silica materials: preparation from natural sands and highly efficient fixed-bed adsorption of methylene blue in wastewater. Microporous and Mesoporous Materials, 2018. 257: p. 9-18.
29. Saini, J., V. Garg, and R. Gupta, Removal of methylene blue from aqueous solution by Fe3O4@ Ag/SiO2 nanospheres: synthesis, characterization and adsorption performance. Journal of Molecular Liquids, 2018. 250: p. 413-422.
30. Ono, K. and A. Erhard, Nondestructive testing, 3. ultrasonics. 2011.
31. Solel, E., N. Tarannam, and S. Kozuch, Catalysis :energy is the measure of all things. Chemical Communications, 2019. 55(37): p. 5306-5322.
32. Vallet-Regí, M. and F. Balas, Silica materials for medical applications. The open biomedical engineering journal, 2008. 2: p. 1.
33. Singh, S.P. and N. Endley ,Fabrication of nano-silica from agricultural residue and their application, in Nanomaterials for agriculture and forestry applications. 2020, Elsevier. p. 107-134.
34. Tripathi, D.K., et al., Impact of exogenous silicon addition on chromium uptake, growth ,mineral elements, oxidative stress, antioxidant capacity, and leaf and root structures in rice seedlings exposed to hexavalent chromium. Acta physiologiae plantarum, 2012. 34(1): p. 279-289.
35. Jullok, N., et al., Effect of silica nanoparticles in mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of acetic acid aqueous solution: plant-inspired dewatering systems. Journal of Cleaner Production, 2016. 112: p. 4879-4889.
36. Park, S., et al., Disinfection of waterborne viruses using silver nanoparticle-decorated silica hybrid composites in water environments. Science of the Total Environment, 2018. 625: p. 477-485.
37. Cho, Y.K., E.J. Park, and Y.D. Kim, Removal of oil by gelation using hydrophobic silica nanoparticles. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. 20(4): p. 1231-1235.
38. Kresge, a.C., et al., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. nature, 1992. 359(6397): p. 710-712.

39. Yokoi, T., et al., Periodic arrangement of silica nanospheres assisted by amino acids. Journal of the American Chemical Society, 2006. 128(42): p. 13664-13665.
40. Seghir, B.B., et al., Methods for the preparation of silica and its nanoparticles from different natural sources. Biological Trace Element Research :(12)201 .2023 ,p. 5871-5883.
41. Lau, T., N. Harbourne, and M.J. Oruna-Concha, Valorisation of sweet corn (Zea mays) cob by extraction of valuable compounds. International Journal of Food Science and Technology, 2019. 54(4): p. 1240-1246.
42. Myint, K ,.et al., oil palm (Elaeis guineensis). Journal of Animal & Plant Sciences, 2012. 14(1): p. 1855-1865.
43. Luthfiah, A., et al., Silica from natural sources: a review on the extraction and potential application as a supporting photocatalytic material for antibacterial activity. Science and Technology Indonesia, 2021. 6(3): p. 144-155.
44. Pye, K. and H. Tsoar, Aeolian sand and sand dunes. 2008: Springer Science & Business Media.
45. Bleifuß, T., et al. The Secret Life of Wikipedia Tables. in SEA-Data@ VLDB.2021 .
46. Smyth, J.R. and D.L. Bish, Crystal structures and cation sites of the rock-forming minerals. 1988: Allen & Unwin Boston.
47. .
48. No ,B.R. and S. No, VIGNAN UNIVERSITY:: VADLAMUDI. 2014.
49. Wang, F., et al., Carbon dioxide absorption and release properties of pyrolysis products of dolomite calcined in vacuum atmosphere. The Scientific World Journal, 2014. 2014(1): p. 862762.
50. MECHRI ,M.L. and S. CHIHI, Etude de la composition atomique du sable des dunes de la région de Ouargla par spectroscopies XRF, MEB, EDX et ANN. 2012.
51. Shi, Z., Utilizing desert sand as raw material for manufacturing silica-based materials and byproducts. Materials Today Sustainability, 2025. 30: p. 101120.

الفصل الثاني

عموميات حول ظاهرة الاكتناز

II.1. تمهيد

يُعدّ الامتزاز من أهم التقنيات المستخدمة في إزالة الملوثات ومعالجة المياه، لما يتميز به من كفاءة عالية وسهولة في التطبيق وانخفاض نسبي في التكلفة. وتعتمد هذه الظاهرة على تراكم الجزيئات أو الأيونات على سطح مادة صلبة مازّة نتيجة تفاعلات فيزيائية أو كيميائية. وقد حظيت عملية الامتزاز باهتمام واسع في المجالات البيئية والصناعية، خاصة مع التطور المستمر للمواد المازّة وتحسين خصائصها [1].

II.2. تعريف ظاهرة الامتزاز (Adsorption)

تُعد عملية الامتزاز إحدى أهم تقنيات فصل الملوثات، وهي "ظاهرة سطحية" (Surface Phenomenon) تعتمد على مبدأ التراكم الجزيئي؛ حيث تنجذب جزيئات المادة السائلة أو الغازية المراد إزالتها والتي تُسمى "المادة الممتزة" (Adsorbate) لتستقر على المواقع الفعالة في السطح البيني لمادة صلبة ومسامية تُعرف بـ "المادة المازة" (Adsorbent).

تتم هذه العملية من خلال آليتين أساسيتين: إما عبر ارتباطات فيزيائية ضعيفة أو تفاعلات كيميائية قوية، مما يؤدي إلى تشكيل طبقات جزيئية متمركزة بكثافة على السطح الصلب. وتعتمد كفاءة هذه الظاهرة بناءً على التوازن بين الخصائص البنيوية للمادة المازة (مثل المساحة السطحية وحجم المسام) والخصائص الكيميائية للملوثات (مثل الطبيعة القطبية والحجم الجزيئي). ومن الناحية التقنية، يُمثل الامتزاز عملية "انتقال كتلة" تنتقل فيها الملوثات من طور المحاليل المائية لتترسب وتستقر بشكل نهائي على سطح المادة الصلبة[2].

II .3. أهمية الامتزاز

على الرغم من قِدَم تقنية الامتزاز، إلا أنها تمتلك أهمية بالغة تجعل الصناعات الحالية لا تستغني عن تطبيقاتها واستخداماتها. فهي تُستخدم في مجالات واسعة تشمل صناعات البترول والأصباغ، بالإضافة إلى الصناعات الغذائية مثل الزيوت والألبان، وغيرها من الصناعات الكثيرة التي لا يمكن حصرها [3].

وتكفي الإشارة إلى أنه لا تكاد توجد صناعة قائمة في الوقت الراهن، سواء في الميادين المدنية أو العسكرية، تخلو من تطبيقات الامتزاز. وتُستخدم هذه العملية لتنفيذ العديد من عمليات الفصل، لا سيما تلك التي يستعصي إنجازها أو يكون تنفيذها غير عملي وغير ذي جدوى عند الاعتماد على الطرق التقليدية؛ كعمليات التقطير أو الامتصاص، أو حتى عند استخدام الأنظمة القائمة على التقنيات الغشائية. ولعل أكثر تطبيقات عملية الامتزاز شيوعاً تلك المتعلقة بمعالجة وتنقية المياه، ولا سيما المياه الناتجة

عن العمليات الصناعية ومياه الصرف الصحي؛ وذلك بهدف إزالة الملوثات ذات السمية العالية التي تشكل خطراً على البيئة والمجتمع، بالإضافة إلى معالجة الآثار الناتجة عن التلوث كاللون والطعم والرائحة.

وقد شهدت تطبيقات الامتزاز في هذا المجال توسعاً متسارعاً في الآونة الأخيرة، مدفوعاً بالحاجة المتزايدة إليها وتصاعد المتطلبات والمعايير البيئية من حيث الكم والنوع. وقد ساهم التطور التكنولوجي الكبير في ابتكار وتوفير مواد مازة متنوعة في تسهيل هذه التطبيقات، مما ساعد بدوره على إنجاز مهام حيوية في عمليات الامتزاز للأغراض المختلفة.

وعلى مدى فترات طويلة، سعى الباحثون لبلورة مفهوم واضح وفهم دقيق لآلية الامتزاز، وهو ما أثمر عن تصميم وصياغة معادلات رياضية متعددة تصف العملية بدقة. وفي الختام، غدا حل هذه المعادلات ممكناً عبر التحليل العددي، حيث أتاح تطور البرمجيات وتوفر الحاسبات المتقدمة دراسة وتحديد العوامل المؤثرة على الامتزاز بشكل مباشر ودقيق، بعيداً عن الاستنتاجات المضللة[4].

II.4. أنواع المواد المزة

تنقسم المواد المستخدمة في عملية الامتزاز إلى مجموعتين أساسيتين:

II.4.1. الممتزات غير العضوية (Inorganic Adsorbents)

- **فئة الكفاءة المرتفعة**

وتتمثل في (السيليكا، الزيولايت، والألومينا المنشطة)، وهي مواد أثبتت جدارة عالية في العمليات المختبرية والصناعية.

- **فئة الممتزات الاقتصادية**

مواد تُعتمد أساساً لانخفاض تكلفتها المادية، رغم محدودية قدرتها الامتزازية مقارنة بغيرها.

- **فئة الممتزات الهجينة (كفاءة وسعر)**

ويبرز هنا "فوسفات التيتانيوم" كنموذج للمواد التي تجمع بين الميزة الاقتصادية والفعالية العالية في تطهير المياه.

II.4.2. الممتزات العضوية (Organic Adsorbents)

- **الكربون المنشط**

ويُصنف كأكثر المواد العضوية شيوعاً واستخداماً في هذا المجال.

- **البوليمرات الحيوية الطبيعية**

وهي مركبات مستخلصة من مصادر طبيعية، ومن أهم أمثلتها: السليلوز (Cellulose)، الكيتين (Chitin) والكولاجين (Collagen).

عند اختيار المادة المازّة المناسبة للتطبيقات العملية، خاصة في معالجة المياه، يتم الاعتماد على عدة عوامل مهمة لتحديد مدى كفاءتها. فالمادة الجيدة يجب أن تكون قادرة على امتصاص كمية كبيرة من الملوِّثات، وأن تتميز بقدرتها على جذب ملوِّث معين بشكل أفضل من غيره. كما يُؤخذ بعين الاعتبار سرعة الامتزاز، أي الوقت الذي تحتاجه المادة لالتقاط الملوِّثات والوصول إلى حالة التوازن. إضافةً إلى ذلك، يجب أن تكون المادة منخفضة التكلفة ومتوفرة بسهولة، وأن تتناسب مع نظام المعالجة المستخدم. ومن المهم أيضًا أن تكون قابلة للتجديد وإعادة الاستخدام عدة مرات دون أن تفقد كفاءتها بشكل كبير [5].

II.5. أنواع الامتزاز

تشير الكثير من الدراسات إلى انقسام الامتزاز إلى نوعين رئيسيين؛ إذ تتحدد طبيعة هذه العملية فور اقتراب المادة الممتازة من سطح المادة المازة، وذلك تبعاً لخصائص كل منهما، وبناءً على التغيرات الحرارية الناتجة عن عملية الإمتزاز [6]. ويعتمد تصنيف الإمتزاز على طبيعة القوى الرابطة؛ حيث يُسمى امتزازا فيزيائياً (Physisorption) عندما تكون الروابط ضعيفة وناتجة عن قوى فاندر فال، بينما يُسمى امتزازا كيميائياً (Chemisorption) عندما يكون الارتباط ناتجاً عن تفاعلات وقوى كيميائية قوية.

II.5.1. الامتزاز الفيزيائي (Physisorption)

يُعرف الامتزاز الفيزيائي بـ "امتزاز فاندر فال "، نظراً لارتباطه بنشوء قوى تجاذب فيزيائية ضعيفة بين السطح الماز والدقائق الممتازة (ذرات، أيونات، أو جزيئات) [7].

II.5.1.1. الخصائص الجوهرية للامتزاز الفيزيائي

- **آلية الارتباط**

لا تشكل الجزيئات الممتازة روابط كيميائية مع السطح، بل تكتفي بالاستقرار في مساحات محددة تتناسب مع أبعادها الجزيئية، مما يجعل التفاعل سطحياً بامتياز.

- **الطبيعة غير الانتقائية**

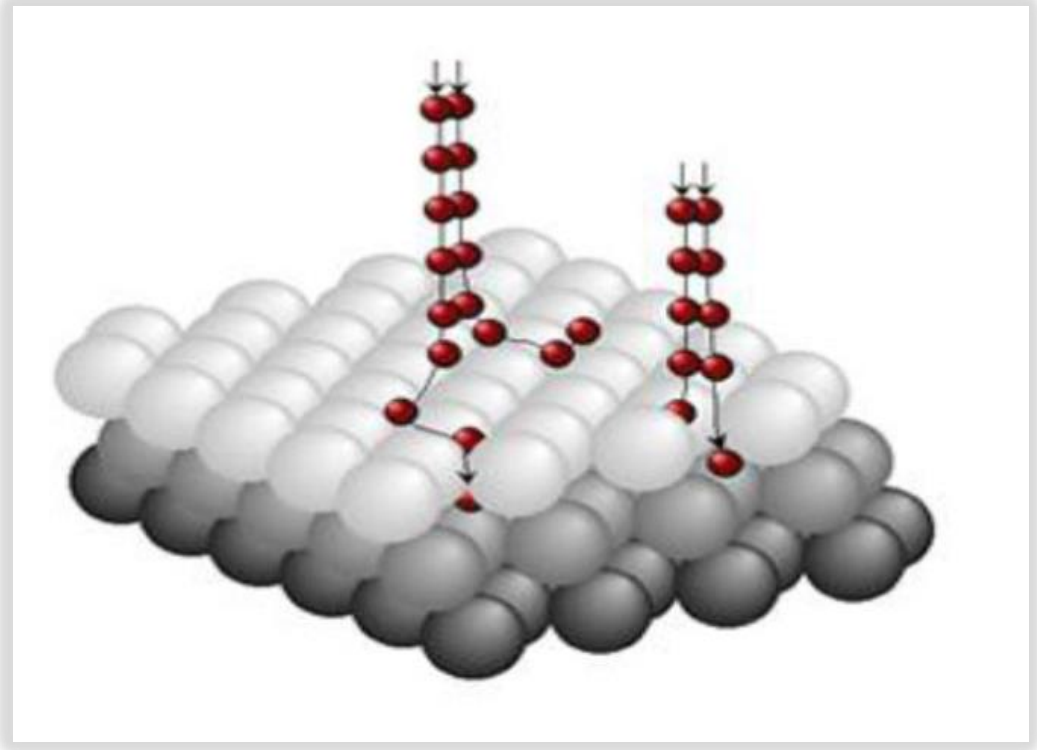
يتميز هذا النوع بعدم اختصاصه بمواد معينة؛ لذا فهو يُعد أداة مخبرية مثالية لتحديد المساحة السطحية الفعلية للمواد الصلبة[8].

- **المؤشرات التر وديناميكية**

يتسم بطاقة ارتباط منخفضة لا تتخطى (40KJ/mol)، مع حاجة ضئيلة لـ "طاقة التنشيط"، مما يجعله يحدث بكفاءة عالية في ظروف الحرارة الاعتيادية[8].

- **البنية الطبقية**

يمتلك الامتزاز الفيزيائي القدرة على تشكيل طبقة جزيئية واحدة (Mono-layer) أو التراكم في عدة طبقات متتالية (Multi-layers) فوق سطح المادة المازة. كما موضوح **الشكل (II.1)** التالي [9]:



الشكل (II.1): رسم توضيحي لظاهرة الامتزاز الفيزيائي.

II.2.5. الامتزاز الكيميائي (Chemisorption)

يُطلق عليه مصطلح الامتزاز الكيميائي نظراً لميل السطوح المازة فيه إلى تشكيل روابط كيميائية حقيقية مع جزيئات أو ذرات أو أيونات المادة الممتازة. وتتنوع طبيعة هذه الأواصر لتشمل الروابط التساهمية، أو الأيونية، أو التناسقية، وقد تكون في بعض الأحيان مزيجاً من هذه الأنواع المختلفة، مما يضمن ارتباطاً وثيقاً وقوياً بين المادة والسطح[10]. تتم هذه العملية بفاعلية عالية على أسطح المواد الصلبة، ويُصنف هذا النوع من الامتزاز كخطوة تمهيدية أساسية لحدوث التفاعلات الكيميائية؛ مما يفسر حاجته إلى طاقة تنشيط مرتفعة. كما يرتبط حدوث الامتزاز الكيميائي بظروف محددة وملائمة من الضغط ودرجة الحرارة، وهو ما يمنحه خاصية الانتقائية (Selectivity) العالية تجاه مواد معينة.

II.2.5.1. خصائص الامتزاز الكيميائي

- **الطاقة الحرارية**

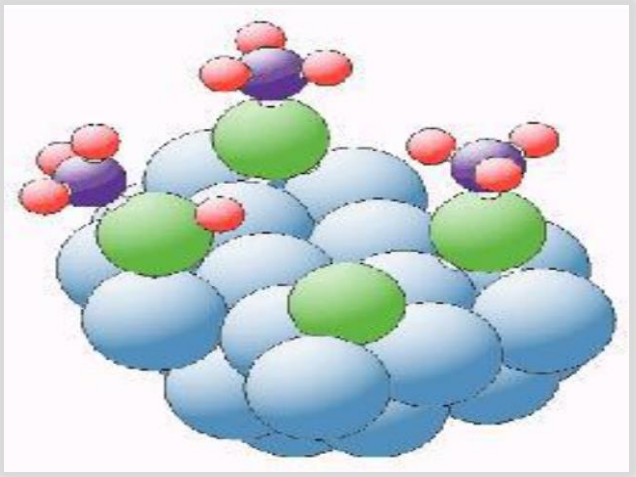
يتميز بمحتوى حراري عالٍ يفوق بكثير قيم الامتزاز الفيزيائي، حيث تصل قيمته إلى حوالي (80KJ/mol)**[11]**.

- **اكتمال العملية**

يتوقف الامتزاز الكيميائي بمجرد تشبع السطح الماز وتكوين طبقة أحادية (Monolayer) من المادة الممتزة.

- **الارتباط بالسطح**

تجري العملية وفق شروط حرارية وضغط مدروسة لضمان التفاعل بين المادة والسطح الصلب، كما هو موضح في الشكل التالي:



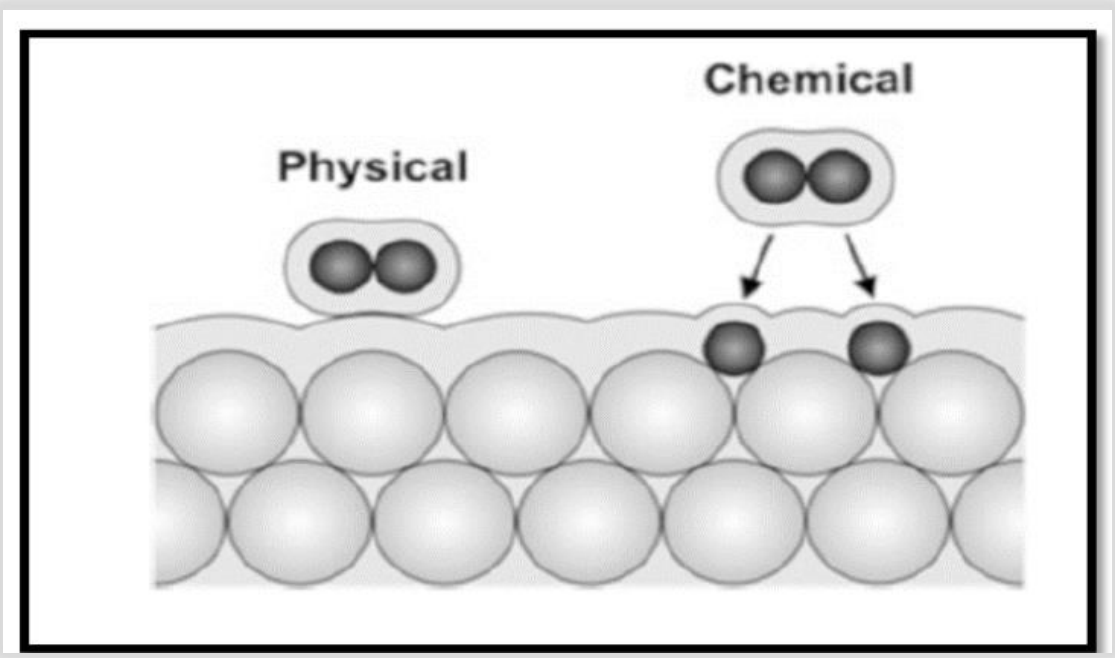
الشكل (II. 2):رسم توضيحي لظاهرة الامتزاز الكيميائي

II .6.المقارنة بين الامتواز الفيزيائي والامتواز الكيميائي

جدول (II. 1): المقارنة بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي.

الخصائص	الامتواز الفيزيائي	الامتواز الكيميائي
أنواع الروابط	روابط فاندر فال	روابط كيميائية
درجة الحرارة العملية	ضعيفة نسبيا	مرتفعة جدا
انفرادية الجزيئات	انفرادية الجزيئات محفوظة	تدمير انفرادية الجزيئات
الحركية	سريع، مستقل عن درجة الحرارة	بطيء جدا
حرارة الامتواز	اقل من 10kcal/mol	أكبر من10kcal/mol
الطاقة المطبقة	ضعيفة	مرتفعة جدا
نوع التكوين	تكوين متعدد واحادي الطبقة	تكوين احادي الطبقة

الشكل (II. 3) يوضح كيف يحدث ظاهرة الامتزاز الكيميائي والفيزيائي على السطح [47].



الشكل (II.3): حدوث التفاعل الفيزيائي والكيميائي على السطح [12].

II.7. آلية الامتزاز

تُعد دراسة حركية الامتزاز من الجوانب الأساسية لفهم كفاءة المواد المازّة وتحسين استخدامها في التطبيقات الصناعية المختلفة، إذ تساعد على تحديد العوامل التي تؤثر في سرعة عملية الامتزاز. وعلى الرغم من أن الامتزاز الناتج عن انتقال الجزيئات يتم بسرعة كبيرة وقد يصل إلى حالة التوازن خلال ثوانٍ أو دقائق، فإن هذه العملية قد تستغرق وقتًا أطول في المواد ذات البنية الميكرو–مسامية، بسبب صعوبة نفاذ الجزيئات داخل المسام المتقاربة في الحجم.

وتتم عملية الامتزاز من خلال انتقال المادة الممتزّة من الطور السائل إلى سطح الطور الصلب واحتجازها عليه عبر ثلاث مراحل رئيسية:

- **المرحلة الأولى (الانتشار الخارجي)**

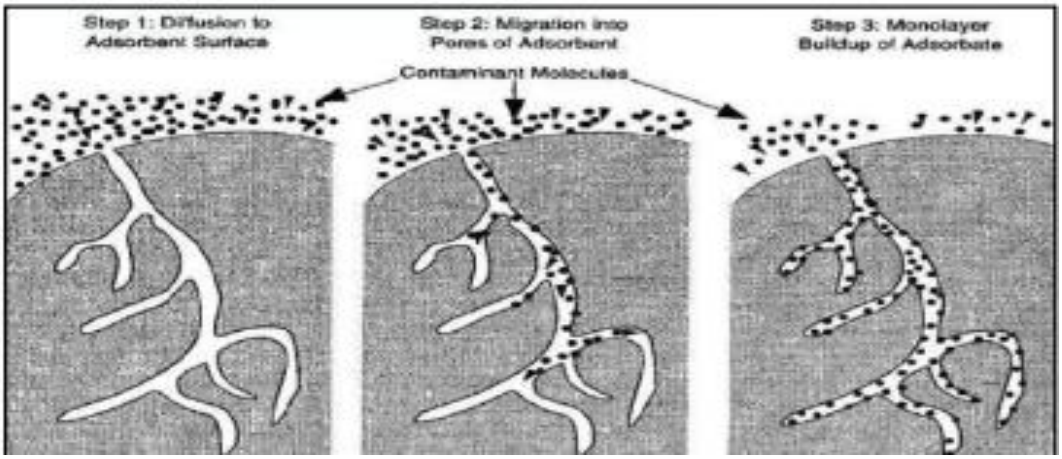
وهي انتقال جزيئات المادة الممتازة من قلب المحلول إلى السطح الخارجي لحبيبات المادة المازّة.

- **المرحلة الثانية (الانتشار الداخلي)**

وتتمثل في تغلغل الجزيئات داخل النظام المسامي للمادة المازّة.

♦ **المرحلة الثالثة (الامتزاز الفعلي)**

وهي مرحلة الارتباط السطحي، وتعتبر سريعة جداً في الغازات وبطيئة في السوائل، وقد يصاحبها انتشار للجزيئات على طول أسطح المسام داخل حبيبة المادة[13, 14].



الشكل (II.4): مخطط لآلية انتقال المادة الممتازة داخل الحبيبة (1- الانتشار الخارجي، 2- الانتشار الداخلي (داخل المسام)، 3- الانتشار السطحي).

II.8. العوامل المؤثرة على الامتواز

يتحدد توازن الامتزاز بين المادة المازّة والمادة الممتزة بمجموعة من العوامل الأساسية، من أهمها:

II.8.1. التركيز

عند التراكيز المنخفضة للمادة المذابة، يُلاحظ عادةً أن سلوك الامتزاز بالنسبة للتركيز يتوافق مع قانون فريندليش (Freundlich). غير أن هذا القانون لا يبقى صالحًا عند التراكيز المرتفعة، حيث يزداد الامتزاز مع زيادة التركيز إلى أن يبلغ قيمة قصوى، ثم يبدأ في الانخفاض بعد ذلك، وقد يصل في بعض الحالات إلى قيم سالبة[13].

II.8.2. درجة الحرارة

يُعدّ الامتزاز عملية طاردة للحرارة (Exothermic)، ولذلك فإن انخفاض درجة الحرارة يُعزّز حدوثه ويزيد من كفاءته.

II.3.8. سرعة الامتزاز

يتميز الامتزاز الفيزيائي للغازات أو الأبخرة على المواد المازّة الصلبة بسرعته العالية، في حين يكون الامتزاز في الطور السائل أبطأ نسبيًا. كما تلعب لزوجة المحلول دورًا مهمًا في تحديد سرعة الامتزاز، حيث إن انخفاض اللزوجة غالبًا ما يؤدي إلى زيادة سرعة العملية[15].

II.4.8. الرقم الهيدروجيني (pH) ونقطة الشحنة الصفرية (pH_pzc)

يمكن تفسير تأثير الرقم الهيدروجيني على عملية الامتزاز بالاعتماد على مفهوم نقطة الشحنة الصفرية (pH_pzc)، وهو الرقم الهيدروجيني الذي يكون عنده صافي شحنة سطح المادة المازّة مساويًا للصفر. وتُعد هذه النقطة مؤشرًا على طبيعة شحنة السطح، سواء كانت موجبة أو سالبة، والتي تتأثر مباشرةً بقيمة pH للمحلول المحيط.

فعندما يكون pH المحلول أقل من pH_pzc، يصبح سطح المادة المازّة مشحونًا بشحنة موجبة، أما عندما يكون pH المحلول أعلى من pH_pzc، فيتحول السطح إلى شحنة سالبة[16].

II.5.8. طبيعة المادة المزّة

تؤثر خصائص المادة المازّة بشكل كبير على كفاءة الامتزاز، ومن أهم هذه الخصائص نذكر: القطبية، حجم المسام، المساحة السطحية النوعية، درجة المسامية، وطبيعة المجموعات الوظيفية على السطح. ففي الأوساط السائلة، يبدأ الامتزاز عادةً على السطح الخارجي للمادة المازّة. كما أن بعض المواد تُظهر سلوكًا انتقائيًا مرتبطًا بقطبية سطحها، نتيجة لألفتها تجاه مذيبات معينة مثل الماء أو الكحول.

تُعرف المواد المازّة القطبية بأنها محبة للماء (Hydrophilic)، في حين تُصنّف المواد غير القطبية على أنها كارهة للماء (Hydrophobic). وتُعد المواد الكربونية والبوليمرية أمثلة على مواد غير قطبية ذات ألفة ضعيفة تجاه الماء.

كما يزداد الامتزاز بزيادة المساحة السطحية النوعية، في حين تعتمد حركية العملية على مساحة السطح الخارجي للجسيمات، وهو عامل مهم خاصة عند استخدام الكربون المنشط. وترتبط المسامية بتوزيع أحجام المسام، مما يعكس البنية الداخلية للمواد المازّة الدقيقة المسام [17].

II.6.8. طبيعة المادة المموّة

تلعب خصائص المادة الممتزّة دورًا أساسيًا في عملية الامتزاز، وتشمل هذه الخصائص: القطبية، الذوبانية، والكتلة الجزيئية، إضافةً إلى العوامل الفيزيائية والكيميائية للوسط المحيط مثل درجة الحرارة والرقم الهيدروجيني.

وعمومًا، تزداد كمية الامتزاز بزيادة تركيز المادة الممتزّة في المحلول، إلا أن هذه الزيادة لا تكون طردية تمامًا، إذ تحدث بشكل تدريجي وبمعدل أبطأ[15].

II.9. متساوي الحرارة أو إيزوترم الامتزاز

متساوي الحرارة للامتزاز (Adsorption Isotherm) هو نموذج يعبر عن العلاقة الرياضية والبيانية بين كمية المادة التي تم امتزازها على سطح مادة صلبة، وتركيز أو ضغط هذه المادة في الوسط المحيط بها، وذلك عند درجة حرارة ثابتة. ويُعبر عنه بمنحنى يمثل العلاقة التي تعبّر عن حالة التوازن بين كمية المادة الممتزّة على سطح المادة المازّة وتركيزها المتبقي في المحلول [18]. لتقدير كمية المادة المازّة (أو سعة الامتزاز) في حالة التوازن يُستخدم القانون العام التالي:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)v}{m} \qquad (1)$$

حيث تمثل الرموز ما يلي:

q_e : كمية المادة الممتزة عند التوازن لكل وحدة كتلة من المادة المازّة (بوحدةmg/g).

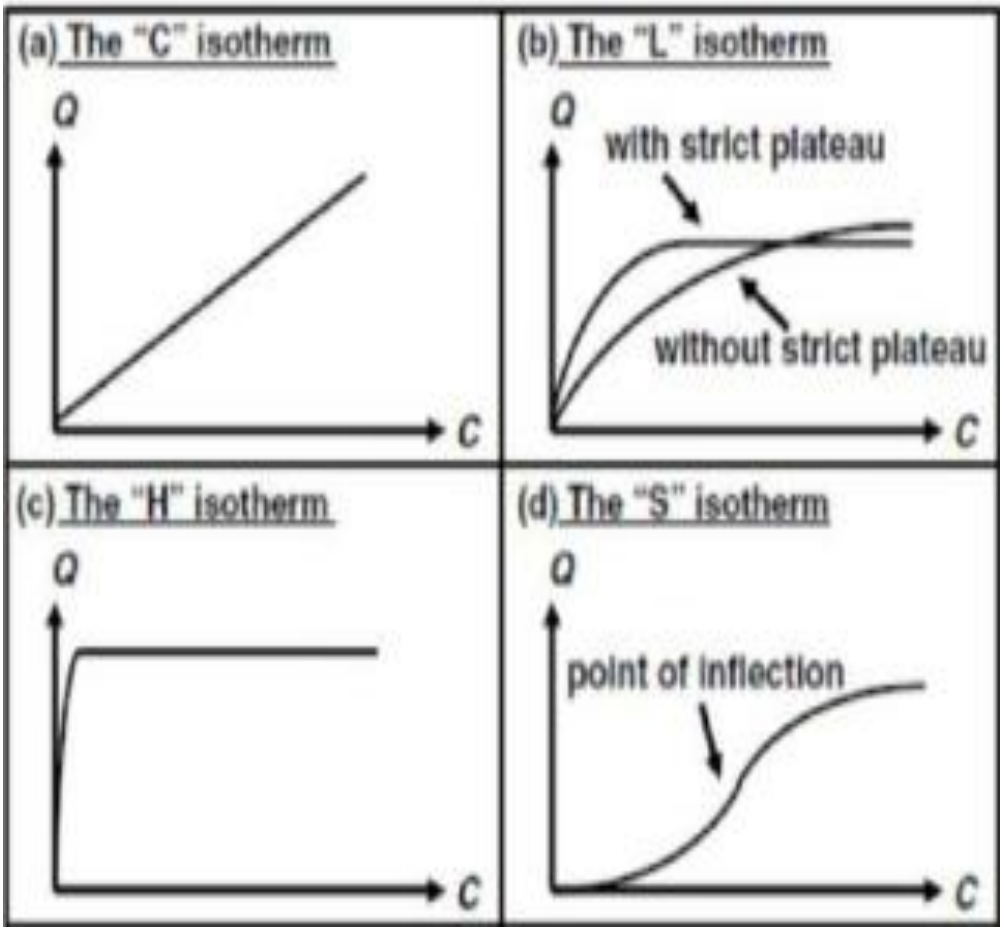
C_0 : التركيز الابتدائي للمادة في المحلول (بوحدة mg/l).

C_e : تركيز التوازن للمادة في الطور السائل (بوحدة mg/l).

V : حجم المحلول المستخدم (بوحدة l).

m : كتلة المادة المازّة المستخدمة (بوحدة g).

صنف العالم جيل (Giles) منحنيات الامتزاز إلى أربع فئات رئيسية S,L,H,Cوذلك اعتماداً على طبيعة ميل الجزء الأولي من المنحنى(Initial Sloop) كما هو موضح في **الشكل (II .5)**[19]:



الشكل (II.5): أصناف إيزوتارم الامتزاز حسب تصنيف جيل (*Giles*)

- **الصنف (C)**

يمثل هذا الصنف منحنى خطيًا يبدأ من نقطة الأصل، ويعبّر عن وجود نسبة ثابتة بين تركيز المادة في المحلول وكمية المادة الممتزة على سطح المادة المازّة. يُستخدم هذا النموذج غالبًا كتقريب بسيط في حالة التراكيز المنخفضة. ومع ذلك، ينبغي التحقق من مدى صلاحيته، خاصةً في الحالات التي يظهر فيها سلوك غير خطي نتيجة تشبع سطح المادة المازّة بسبب محدودية مواقع الامتزاز[19].

- **الصنف (L)**

يرتبط هذا النوع بمتساوي الحرارة للانجمير (Langmuir)، حيث تنتظم الجزيئات الممتزّة بطريقة محددة على سطح المادة المازّة. وتكون الجزيئات غالبًا في وضعية أفقية، بحيث يكون محورها موازيًا لسطح المادة، مما يدل على تكوّن طبقة أحادية من الجزيئات مع التدرج نحو تشبع سطح المادة المازّة[12].

- **الصنف (H)**

يُعد هذا الصنف حالة خاصة من منحنى الامتزاز من النوع (L)، ويتميّز بميل ابتدائي مرتفع جدًا. ويعكس ذلك وجود ألفة قوية بين المركب وسطح المادة المازّة، مما يجعل الميل في بداية المنحنى يبدو وكأنه لا نهائي [20].

- **الصنف (S)**

يتميز هذا المنحنى بشكله السيغمويدي (على هيئة حرف S)، ويحتوي على نقطة انعطاف. وينتج هذا النوع من تفاعل آليتين متعاكستين. ففي حالة المركبات العضوية غير القطبية، يكون الانجذاب نحو السطح ضعيفًا في البداية، إلا أنه بعد تغطية سطح الطين بهذه المركبات يصبح امتزاز الجزيئات الأخرى أسهل وأكثر كفاءة [21].

II.1.9. نموذج لونجمير(Langmuir)

وهي نظرية أساسية اقترحت من طرف العالم لونجمير سنة1918م [22]. يفترض هذا النموذج أن الامتزاز يحدث على شكل طبقة أحادية فوق سطح متجانس، حيث تكون العملية غير عكوسه. كما يُفترض أن سطح المادة المازّة يحتوي على عدد محدود من مواقع الامتزاز، بحيث يشغل كل موقع جزيء واحد فقط، وأن جميع هذه المواقع متساوية من حيث الطاقة. إضافةً إلى ذلك، تبقى الجزيئات الممتزة ثابتة في مواقعها دون حدوث انتقال أو هجرة بينها. يعبر عن امتزاز لونجمير بالعلاقة التالية [23]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

q_e: كمية المادة الممتزة (mg/g).

c_e: التركيز عند الاتزان (mg/l).

q_e : الكمية العظمى للامتزاز (mg/g).

k_L: ثابت اتزان لانجمير (l/mg).

II.2.9. نموذج فروندلتش (Freundlich)

وضع العالم الألماني هيرمان فروندلتش عام 1926 م معادلة تُعد من أبرز المعادلات المستخدمة في تفسير ظاهرة الامتزاز في المحاليل، حيث استند في تطويرها إلى نتائج تجاربه وقياساته العملية [24]. افترض العالم الألماني هيرمان فروندليش أن أغلب الأسطح الصلبة ذات طبيعة غير متجانسة، وأن عمليات التفاعل عليها تكون عكوسه. كما أشار إلى أن الامتزاز يحدث على شكل عدة طبقات، مما يؤدي إلى عدم انتظام التغير في الطاقة الكامنة نتيجة اختلاف مواقع الامتزاز من حيث مستويات الطاقة. تكتب المعادلة لهذا النموذج كما يلي:

$$q_e = K_f C^{(\frac{1}{n})} \quad (3)$$

Kf: ثابت فروندلتش (L/mg)

n : شدة الامتزاز وتكون قيمته محصورة بين 0 و1.

وتعطى شدة الامتزاز انطلاقا من الثابت n حيث في حالة $n < 1$ فإن الامتزاز يكون كيميائي، و إذا كان $n > 1$ فن الامتزاز يكون فيزيائي.

II.10. حركية عملية الامتواز

توفر دراسة الامتزاز من منظور حركي فهماً أعمق لآلية العملية. تحدد الدراسات الحركية معدل الامتزاز الذي يسيطر بدوره على زمن الوصول إلى التوازن. تُستخدم هذه النماذج الحركية في تصميم وتحسين أنظمة معالجة الملوثات. في هذا العمل، تم اعتماد نموذج شبه الرتبة من الدرجة الأولى والثانية، ونموذج الانتشار داخل الجسيمات [19].

II.10.1. نموذج الرتبة شبه الأولى

يفترض هذا النموذج أن معدل تغير امتزاز المادة الممتزة خلال زمن معين من التفاعل يتناسب طرديًا مع الفرق بين التركيز الابتدائي وحالة التشبع، وكذلك مع معدل إزالة المادة الممتزة مع تقدم الزمن[25]. ويُعبر عنه بالمعادلة التالية:

$$\mathbf{q_t = q_e(1 - e^{-K1T})} \quad (4)$$

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

t : وقت الاتصال(min).

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

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

تكامل المعادلة يعطي:

$$Ln(q_e - q_t) = Lnq_e - K_1 t \quad (5)$$

II.10.2. نموذج الرتبة شبه الثانية

ترتبط سرعة التفاعل في هذا النموذج بكمية المادة الممتزة على سطح المادة المازّة، وبكمية المادة الممتزة عند حالة الاتزان [26]. ويعبر عن ذلك بالمعادلة الحركية التالية:

$$q_t = \frac{q^2_e t K_2}{1 + K_2 q_e t} \quad (6)$$

q_e، q_t يمثلان على التوالي قدرة الامتصاص(mg / g) عند التوازن وفي الزمنt.

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

من خلال فصل المتغيرات نحصل على المعادلة التالية [27]:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{qe} t \quad (7)$$

II.11. الديناميكا الحرارية للامتزاز

تُوصف خصائص امتزاز المادة من خلال معاملات ديناميكية حرارية، أهمها تغير الطاقة الحرة ويُرمز له بـ (°ΔG)، وتُحسب قيمته باستخدام المعادلة التالية:

$$\Delta G = - RT\ lnk_D \quad (10)$$

K_D : ثابت التوازن الديناميكي الحراري(L/g)

من منظور الديناميكا الحرارية، تمثل طاقة جبيس الحرة الفرق بين أنتالبي الامتزاز HΔ و إنتروبي الامتزاز SΔ مضروبا في درجة الحرارة. بتطبيق هذا المبدأ على المعادلة أعلاه يمكن تحديد كل من °H Δو °SΔ باستخدام معادلة Van ‘t Hoffنجد [28]:

$$ln\ K_D = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (11)$$

المراجع

أ. باللغة العربية:

1. واصل, م.م., أسس كيمياء السطوح الأكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي. 2007, هبة النيل العربية للنشر والتوزيع

ب. باللغة الأجنبية:

2. Hu, Q. and L. Hao, *Adsorption technologies in wastewater treatment processes*. 2025, MDPI. p. 2335.
3. Mckay, G., *The adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using activated carbon. III. Intraparticle diffusion processes.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Chemical Technology, 1983. **33**(4): p. 196-204.
4. Ryabukhova, T., et al., *Adsorption of alcohols from binary solutions on activated carbons.* RUSSIAN JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C/C OF ZHURNAL FIZICHESKOI KHIMII, 2000. **74**(2): p.283-281 .
5. Suneetha, M. and K. Ravindhranath, *Removal of nitrites from waste waters using adsorbents derived from Phyllanthus Neruri plant.* Indian J Chem Technol, 2018. **25**(4): p. 345-352.
6. López-Garzón, F., et al., *Carbon materials as adsorbents for vapour pollutants*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1999, Elsevier. p. 397-433.
7. Sharma, K. and L. Sharma, *A textbook of physical chemistry*. 2016: Vikas Publishing House.
8. De Baillou, N., J. Voegel, and A. Schmitt, *Adsorption of human albumin and fibrinogen onto heparin-like materials I. Adsorption isotherms.* Colloids and Surfaces, 1985. **16**(3-4): p. 271-288.
9. Danaci, D., P.A. Webley, and C. Petit, *Guidelines for techno-economic analysis of adsorption processes.* Frontiers in Chemical Engineering, 2021. **2**: p. 602430.
10. Kadhim, G., *A study of adsorption of some heavy metal on selected Iraqi surfaces*. 2010, University of Baghdad, College of Science for Women.
11. Masel, R.I., *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. 1996: John Wiley & Sons.
12. Ferriter, R.L., *A STUDY OP BRINE-CRUDE OIL INTERFACIAL TENSION.* Ann Arbor, 1973. **1050**: p. 48106-1346.
13. Abdallah, M., *Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif.* Mémoire Master, Université Echahid Hamma Lakhdar de El Oued, 2018.
14. Bechki, M.K., *Préparation et caractérisation du charbon actif à partir des noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix*. 2018, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA.
15. Belaid, O., *UTILISATION D'UN CHARBON ACTIF PREPARE A PARTIR DES NOYAUX DE DATTES LOCALES DANS L'EPURATION DES EAUX USEES URBAINES. INFLUENCE DE LA VARIETE DE DATTES*. 2017.
16. Tadjia, D., *Étude de la préparation d'un charbon actif a partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels*. 2011, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologi.

17. BOULKRAH, H., *Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants.* 1955.
18. Foo ,K.Y. and B.H. Hameed, *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems.* Chemical engineering journal, 2010. **156**(1): p. 2-10.
19. 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.
20. Tóth, J., *Thermodynamical correctness of gas/solid adsorption isotherm equations.* Journal of colloid and interface science, 1994. **163**(2): p. 299-302.
21. 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.
22. Sun, Y., et al., *Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe (III).* Desalination, 2011. **277**(1-3): p. 121-127.
23. Bahl, A., *Essentials of physical chemistry*. 1963: S. Chand Publishing.
24. Yaqoob, G.B., *Adsorption of some heavy elements on surface of activated carbonized cellulose from aqueous solution.* Journal of Petroleum Research and Studies, 2022. **12**(2): p. 110-122.
25. 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.
26. Tóth, J., *Uniform interpretation of gas/solid adsorption.* Advances in colloid and interface science, 1995. **55**: p. 1-239.
27. 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.
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.

الجزء العملي

الفصل الثالث

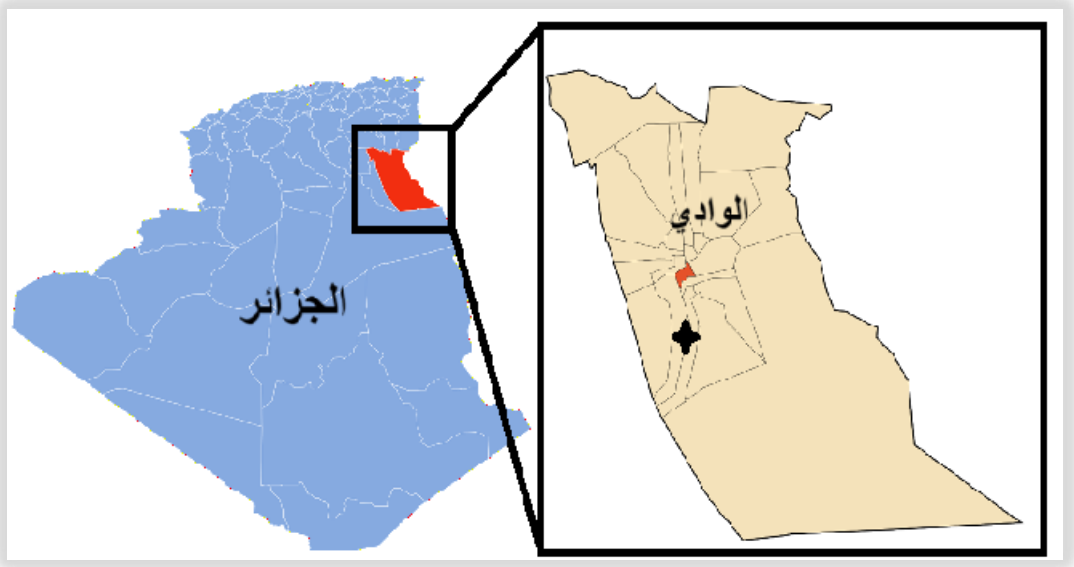
الطرق والأجهزة المستعملة

III.1. تمهيد

تعتبر مدينة الوادي غنية بالكثبان الرملية حيث هذه الأخيرة تنتشر بشكل واسع في جميع انحاء المنطقة. وتشير الدراسات السابقة الى ان هاته الرمال بها نسبة ثاني أكسيد السليسيوم (SiO_2) عالية جدا و التي تصل حوالي 90% [1]. ولهدا رشحت هذه الرمال لاستخدامها كمصدر طبيعي لاستخلاص مادة السيليكا وذلك باستعمال طرق صديقة للبيئة. في هذا الفصل سنتطرق الى عملية استخلاص مادة السيليكا من الرمل ثم جميع الأجهزة والتقنيات المستعملة لتوصيف المادة المستخدمة. وفي الأخير سنتطرق لعملية امتزاز صبغة البلوري البنفسجي (CV) بواسطة السيليكا المستخلصة.

III.2. جمع وتحضير العينات

أجرت دراستنا على رمل كثبان من منطقة واقعة جنوب شرق مدينة الوادي كما هو موضح في **الشكل (1.III)** ذات الإحداثيات33°10´29 شمالا6°52´00.8 شرقا. حيث تم جمع عدد معتبر من عينات الرمل من كثبان هذه المنطقة. حيث تم جمع عينات من جميع أوجه الكثبان ومن اعلى ومن وسط ومن أسفل الكثبان وكذلك من أعماق مختلفة.



الشكل (1.III): رسم توضيحي يوضح خريطة الوادي وموقع عينات الدراسة.

III.3. المواد والأدوات والأجهزة

نلخص في **الجدول (1.III)** والجدول **(2.III)** التالين جميع المواد الكيميائية المستعملة وكذلك الأجهزة التي استعملت طوال هذا العمل المخبري.

جدول (1.III): يوضح المواد الكيميائية المستخدمة .

المواد الكيميائية	المصدر
حمض الهيدروكلوريك HClبتركيز 37%	Biochem Chemopharma France
هيدروكسيد الصوديومNaOH بتركيز 99%	Biochem Chemopharma France
صبغة البلوري البنفسجي$C_{25}H_{30}ClN_3$	Biochem Chemopharma France

جدول (2.III): يوضح الاجهزة المستخدمة .

الأجهزة	النوع
جهاز الأشعة فوق البنفسجي –المرئية– (UV–VIS)	SP–UV. 300SRB
جهاز الأشعة تحت الحمراءFT–IR	Agilent Technologies Cary360 (FT–IR)
جهاز الطرد المركزي	SCILOGEX SCI 412
جهازpH	OHAUS (START ER 50000)
جهاز حمام مائي هزاز	Mamert (WNB29)
جهاز المجهز الإلكتروني الماسح MEB	Phenom Pro/ProX Desktop SEM
جهاز الاشعة السينيةXRD	PROTO Bencktop
فرن التجفيف	ELds Heat
ميزان حساس	OHAUS (EXPLORER)
الفرن	Nabertherm

III.4. خطوات العمل

III.4.1. البروتوكول التجريبي لاستخلاص مادة السيليكا من الرمل

4.1.1. تحضير المادة الخام

تم أخذ10g من كل عينة رمل تم جمعها سابقا. ثم تم مجانسة كل هذه العينات للحصول على العينة النهائية[2]. تم اخذ كمية 80g من العينة الكلية المتجانسة، ثم إخضاعها لعملية غسل متكرر باستعمال الماء المقطر لعدة مرات، بعد ذلك تم تجفيف العينة المغسولة داخل فرن لمدة2h عند درجة الحرارة°C 80.

4.1.2. تخليق سيليكات الصوديوم

قمنا بمعالجة الرمل باستخدام محلول حمض الهيدروكلوريك (HCl) بتركيز (6M). وتم تسخين المزيج عند درجة حرارة °C 80 لمدة 3h مع التحريك المستمر، بعد المعالجة الحمضية نترك المزيج ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة ثم خضع المحلول لعملية فصل الطور الصلب عن السائل. بعد ذلك تم غسل الرمل الناتج لعدة مرات بالماء المقطر وتجفيفه لمدة 24h عند درجة حرارة °105C. بعد التجفيف، تم خلط حبيبات هيدروكسيد الصوديوم(NaOH) مع الرمل بنسبة وزنية (1:7)، حيث نسبة1 تعود للرمل و7 تعود الي حبيباتNaOH ،ثم ادخل المزيج للفرن عند درجة حرارة °600C [3]. حيث تشكلت سيليكات الصوديوم الجافة (Na_2SiO_3) نتيجة التفاعل الكيميائي التالي:

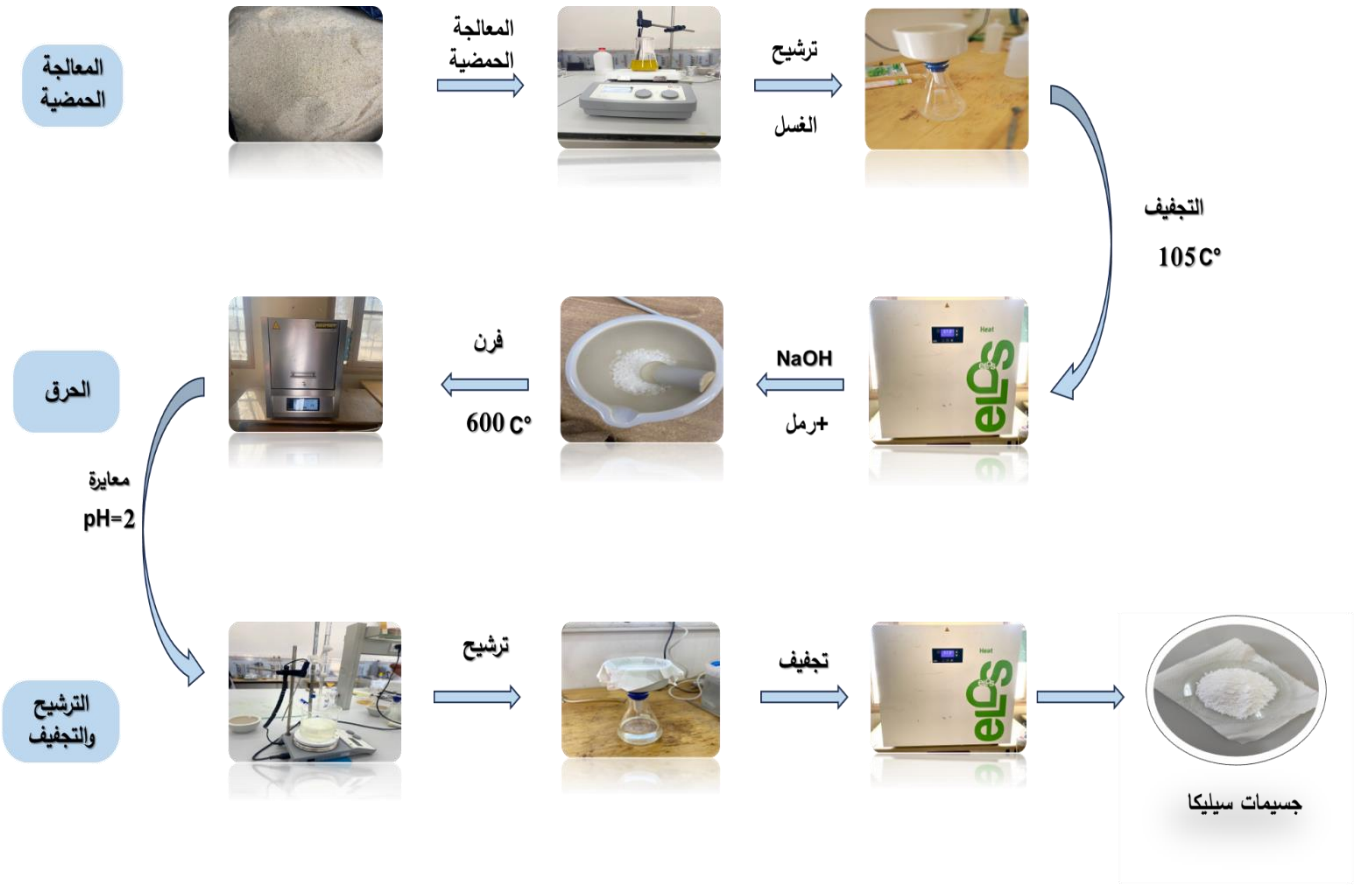
$$SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O \quad (1)$$

4.1.3. تحضير هلام السيليكا

تم تخفيف سيليكات الصوديوم الناتجة بالماء المقطر، وتحريكها باستمرار للحصول على محلول شفاف من سيليكات الصوديوم. بعد ذلك قمنا بمعايرة المحلول باستخدام حمض (HCl) ذو تركيز(3M) حتى الوصول إلى درجة الحموضة pH=2، حيث يتكون هلام أبيض وفقا للمعادلة التالية:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl \rightarrow SiO_2\ (gel) + 2NaCl + H_2O \quad (2)$$

يتم ترشيح ثم غسل الهلام الأبيض بالطرد المركزي باستعمال الماء المقطر لعزل جسيمات SiO_2 من المركبات الأخرى، ثم تم تجفيف هلام السيليكا لمدة 24 ساعة عند درجة الحرارة°C 100. و في الاخير يتم تشكل جسيمات السيليكا[3].و في مايلي رسم تخطيطي لمراحل استخلاص السيليكا.



الشكل (2.III): مخطط يوضح خطوات استخلاص سيليكا .

5.III. دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للسيليكا المتحصل عليها

1.5.III. حساب المردود

تم حساب مردود (Yield %) السيليكا الناتجة من رمال الكثبان كما يلي:

$$\text{Yield (\%)} = \frac{mf}{mi} \times 100$$

حيث mi هي الكتلة الأولية لعينة الرمل وmf هي كتلة السيليكا المتحصل عليها بعد الاستخلاص.

2.5.III. دراسة درجة الحموضة عند نقطة الشحنة الصفرية $pHpzc$:

تمت دراسة الشحنة الصفرية لجسيمات السيليكا في نطاق pH ما بين (3-11). حيث تم تحضير محاليل من HCl وNaOH بتركيز M0.01، ومن جهة اخرى أضيفت كمية تقدر ب 0.05g من السيليكا لكل بيشر يحوي على 50mL من NaCl، وتم تعديل الرقم الهيدروجيني الاولي بواسطة HCl وNaOH،

بعد التعديل تترك العينات في محرك مغناطيسي لمدة 24h. بعد ذلك يتم قياس الرقم الهيدروجيني النهائي ثم حساب الفرق لكل عينة.

III.3.5. طرق التحليل الطيفي المستخدمة:

تتنوع تقنيات التحليل الطيفي وتختلف حسب مبدا عمل كل تقنية والغرض منها، وفيما يلي أهم التقنيات المستعملة في هذه الدراسة.

1.3.5. مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورية (FTIR):

أ. تعريف تقنية امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورية:

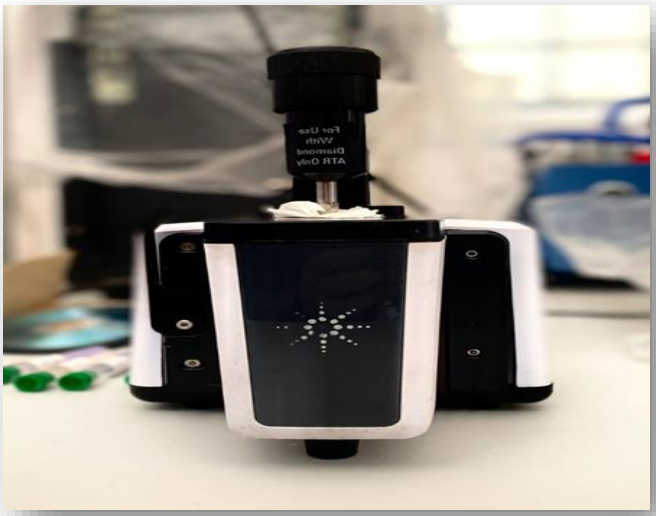
تُعد مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) من أهم التقنيات التحليلية المستخدمة في البحث العلمي، حيث تتيح توصيف العينات بمختلف أشكالها مثل السوائل والمحاليل والعجائن والمساحيق والأغشية والألياف والغازات[4]. وتمتاز هذه التقنية بشيوع استخدامها مقارنة بغيرها من تقنيات التوصيف، نظرًا لسرعتها النسبية ودقتها العالية وحساسيتها الجيدة. وتستخدم تقنية الأشعة تحت الحمراء لتحليل التركيب الكيميائي والتركيب الجزيئي للعينة. فهي أداة تحليلية مستخدمة على نطاق واسع في العديد من المجالات العلمية والتكنولوجية، بما في ذلك الكيمياء وعلم الأحياء وعلوم المواد.

وتعتمد آلية عمل FTIR على تعريض العينة لإشعاع الأشعة تحت الحمراء، مما يؤدي إلى إثارة اهتزازات الذرات داخل الجزيئات، وبالتالي يحدث امتصاص أو انتقال محدد للطاقة. ينتج عن هذا الامتصاص طيف يُعرف بالبصمة الجزيئية. وهذا يُتيح التعرف الدقيق على المادة ومكوناتها. ومن خلال هذه الظاهرة، يمكن تحديد الاهتزازات الجزيئية المميزة داخل العينة، وهو ما يجعل هذه التقنية أداة فعالة في تحليل البنية الكيميائية للمواد[4] .

ب. الجهاز المستعمل في الواسة

خلال دراستنا تم استعمال جهاز تقنية امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورية من نوع "AgilentCary 630 FTIR Spectrometer" كما هو موضح في **الشكل (3.III)** ادناه. وهو واحد من أدق وأصغر أجهزة تحليل الأشعة تحت الحمراء. فهو مصمم ليتحمل العمل الشاق والظروف البيئية المختلفة (الرطوبة والحرارة)، مما يضمن لنا نتائج مستقرة. ويشغل في النطاق الطيفي من $400\ cm^{-1}$ الى غاية $4000\ cm^{-1}$.

هذا الجهاز لا يتطلب تحضير مسبق للعينة. حيث تم وضع كمية صغيرة جدا من العينة مباشرة في الجهاز.



الشكل (3.III): صورةFTIR المستخدمة خلال الدراسة.

2.3.5. حيود الأشعة السينية (XRD):

أ. تعريف جهاز حيود الأشعة السينية:

هو جهاز تحليلي متطور يستخدم لدراسة البنية البلورية للمواد، حيث يتم تسليط الأشعة السينية على العينة المدروسة فتتعرض الاشعة للحيود وفق نمط مميز يعتمد على ترتيب الذرات داخل البلورة، ويتم تسجيل هذا النمط على شكل مخطط حيود (Diffractogram). يعبر عن العلاقة بين شدة الأشعة وزاوية الحيود (θ). ويعتمد المبدأ الفيزيائي لحيود الأشعة السينية على قانون براج [5]:

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (3)$$

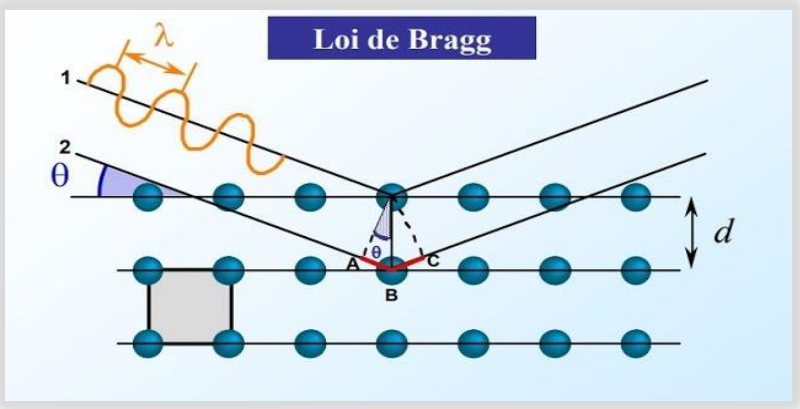
d: المسافة البينية بين المستويات البلورية.

n: رتبة الحيود.

λ: طول الموجي للأشعة الساقطة.

θ : تمثل زاوية سقوط الأشعة السينية.

و**الشكل (4.III)** التالي يوضح مبدأ قانون براغ.



الشكل (4.III): رسم توضيحي يشرح مبدأ قانون براغ [5].

حيث يحدد هذا القانون شرط حدوث التداخل البناء للأشعة السينية، مما يسمح بحساب المسافات بين المستويات البلورية وتحديد التركيب الداخلي للمادة.

ب. الجهاز المستعمل في الدراسة:

في هذه الدراسة تم استخدام الجهاز من النوع PROTO Bencktop كما هو موضح في الشكل (5.III) وتحت الظروف التالية:

1- تصدر الأشعة السينية الواردة من أنبوب مهبطه من النحاس ويعمل تحت جهد قدره 30KV و20mA.

2- طول موجة الإشعاع المستعمل هو $\lambda_{CuK\alpha}$= 1.54060A°.

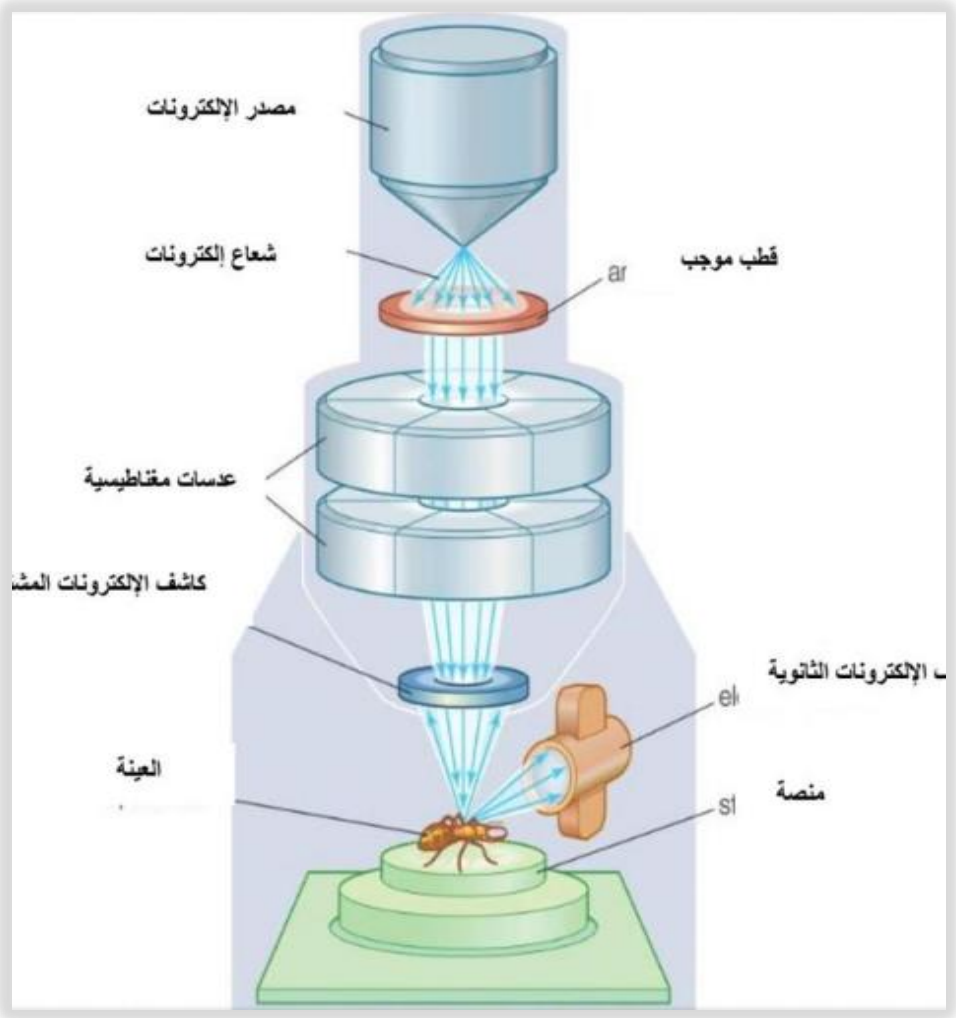
3- مجال تغير الزاوية (2θ) هو [10°-80°] بخطوة 0.1° لكل ثانية.

الشكل(5.III): صورةXRD المستخدمة خلال الدراسة.

3.3.5. المجهر الإلكتروني الماسحSEM :

أ. تعريف المجهر الإلكتروني الماسح:

المجهر الإلكتروني الماسح هو جهاز يستخدم لدراسة وتحليل أسطح المواد بدقة وتكبير عاليين جدًا، حيث يمكنه إظهار تفاصيل دقيقة لا يمكن رؤيتها بالمجهر الضوئي العادي [6]. يعتمد مبدأ عمله، كما يوضحه **الشكل (6. III)** ، على توليد حزمة من الإلكترونات بواسطة مدفع إلكتروني، ثم تُركز هذه الحزمة باستخدام عدسات كهرومغناطيسية وتُسلط على سطح العينة. وعند اصطدام الإلكترونات بسطح العينة تنتج إشارات مختلفة مثل الإلكترونات الثانوية والإلكترونات المرتدة، تقوم الكواشف بالتقاطها وتحويلها إلى صورة رقمية عالية الدقة تُظهر شكل السطح، وحجم الحبيبات، وتركيب العينة. كما يمكن ربط الجهاز بنظام تحليل العناصر للحصول على تحليل كيميائي للعناصر الموجودة في العينة [7].



الشكل (6.III): رسم تخطيطي لمبدأ عمل جهاز المجهر الإلكتروني الماسح [7].

ب. الجهاز المستعمل في الواسة

خلال دراستنا استعملنا جهاز المجهر الإلكتروني الماسح الموضح في **الشكل (7.III)** من نوع Phenom Pro/ProX Desktop SEM. حيث تم تثبيت العينة بإحكام على حامل العينات، اين يجب أن تكون العينات جافة تمامًا والسطح يكون نظيفا من أي شوائب. التحليل كان تحت الظروف التالية:

1- يستخدم الجهاز مصدر إلكترونات من سداسي بوريد السيريوم Hexaboride Cerium (CeB6) ويعمل تحت جهد يتراوح من 5 الى 15 كيلوفولط.
2- تم استعمال التكبيرين: X 300−1050 X
3- تم استعمال الكاشفين: SED وBSD.

الشكل (7.III): صورة SEMالمستخدمة خلال الدراسة.

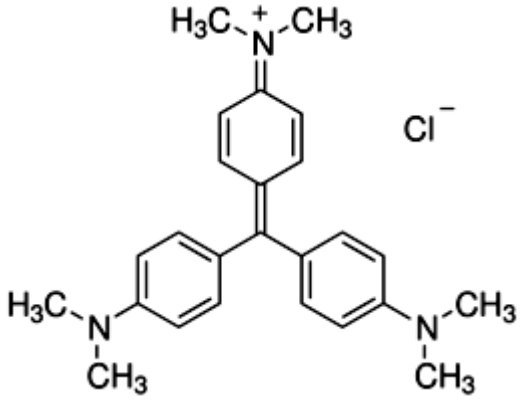
6.III. الامتزاز على جسيمات السيليكا

تُستخدم السيليكا (SiO_2) في مجالات متعددة، ومن أهمها إزالة الملوثات البيئية. إذ تمتاز بقدرتها العالية على امتصاص المعادن الثقيلة والمواد العضوية من المياه، خاصة في شكلها النانوي، كما يمكن تعديل سطحها لزيادة كفاءتها في التنقية، مما يجعلها مادة فعالة ومنخفضة التكلفة لمعالجة التلوث.

1.6.III. اختيار الصبغة المناسبة

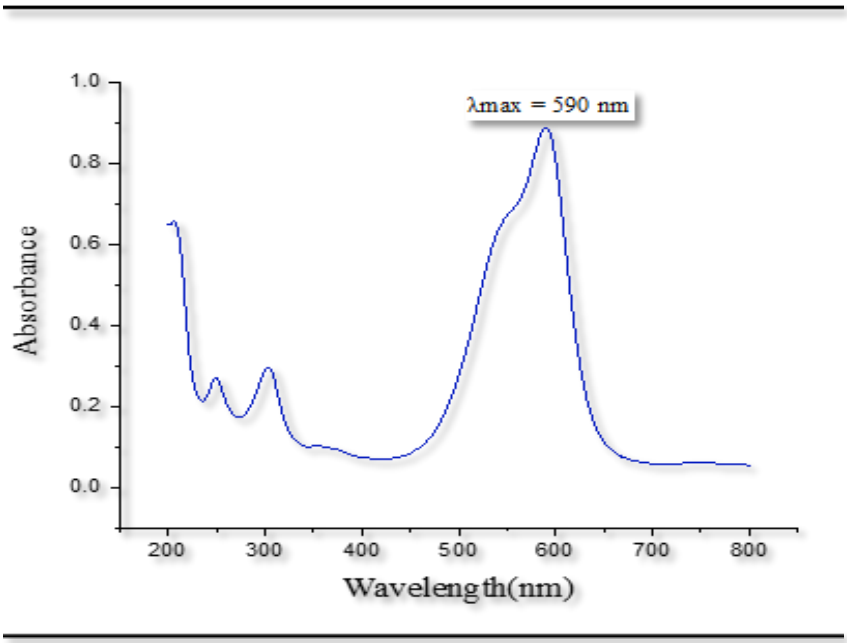
تم اختيار الصبغة الكاتيونية البلوري البنفسجي (Crystal Violet) وهي مسحوق أخضر داكن يعطي لوناً بنفسجياً عند الذوبان. وتتميز هذه الصبغة بالخصائص المذكورة في **الجدول (3.III)** التالي:

جدول (3.Ⅲ): الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة البلوري البنفسجي

الإسم الشائع	البلوري البنفسجي (Crystal violet)
الإسم النظامي	N–[4–[Bis [4–dimethylamino)—phenyl]-méthylène]-2,5-cyclo Hexadien-1-ylidine]-N-méthymethanaminium chloridel
النوع	صبغة كاتيونية
البنية الجزيئية	
الكتلة المولية	407.94 g/mol
الصيغة الإجمالية	$C_{25}H_{30}ClN_3$
الكثافـــــــــــة	$1.19 g/cm^3$
الرقم الهيدروجيني	2.5_3.5
الحد الأقصى للامتصاص في الماء	590nm

2.6.Ⅲ. تحديد قيمة الامتصاص العظمى

تم تحضير المحلول الأم من صبغة البنفسجي البلوري بتركيز 100mg/L، حيث تم وزن100m من الصبغة وإذابتها في حوجلة سعة1000mL مع الرج الجيد لضمان الذوبان التام. بعد ذلك، تم تحديد الطول الموجي الأعظمي بتمرير المحلول في جهاز الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV–Vis) ضمن المجال(400nm–800)، حيث ظهرت قمة امتصاص عند590nm ، وهو ما يمثل الطول الموجي الأعظمي للصبغة المدروسة. **والشكل (8.Ⅲ)** يوضح المنحنى المتحصل عليه من خلال جهاز الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV– Vis).



الشكل (8.III): منحنى الطول الموجي الأعظمي لصبغة البلوري البنفسجي.

3.6.III. تحديد منحنى المعايرة لصبغة البنفسجي البلوري (CV)

لرسم منحنى المعايرة، تم إجراء عملية تخفيف للمحلول الأم بتركيز 100 mg/L المحضّر سابقا للحصول على مجموعة من المحاليل القياسية بتراكيز مختلفة (1_25). بعد ذلك، تم قياس امتصاصية كل محلول باستعمال جهاز الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV–Vis) عند الطول الموجي الأعظمي λmax = 590 nm. ثم رُسم منحنى المعايرة بتمثيل الامتصاصية (A) بدلالة التركيز (C)، حيث تُستخرج معادلة المستقيم على الشكل:

$$A = aC - b \quad (4)$$

حيث:

A : تمثل الامتصاصية.

C : تمثل التركيز (mg/L).

a و **b** : ثوابت معادلة المنحنى.

III.4.6. الامتزاز بطريقة الدفعات

أجريت العديد من تجارب الامتزاز بطريقة الدفعات بهدف تقييم تأثير العوامل المختلفة على أداء السيليكا المستخلصة. حيث في كل تجربة تم استخدام50mL من محلول صبغة البلوري البنفسجي ووضعت في ارلين ذو سعة 250mL. والعوامل التجريبية التي تم اختبارها في هذه الدراسة هي تركيز الصبغة وجرعة المادة المازة، زمن التلامس، درجة الحموضة ودرجة الحرارة. أُجريت جميع التجارب في حمام مائي هزاز. وتم استخدام مقياس الطيف الضوئي (UV–vis) لقياس التركيز الاولي وعند التوازن لصبغة CV بأقصى طول موجي590nm. اما نسبة الإزالة (%) R لجميع العينات تعطى وفقا للعلاقات التالية:

$$\mathbf{R}(\%) = \left((\mathbf{C_i} - \mathbf{C_0})/\mathbf{C_0}\right) * \mathbf{100} \qquad \textbf{(5)}$$

R%: يمثل مردود الامتصاص

$\mathbf{C_i}$ و $\mathbf{C_0}$: (mg/L) هما التركيز الأولي وتركيز التوازن لصبغة CV على التوالي.

III.4.6. العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز

1.4.6. دراسة تأثير تركيز الصبغة

- ناخذ50mL من الصبغة بتركيزات مختلفة (25–5mg/L) وتوضع في كؤوس بيشر، عند درجة حرارة 25C° وعند pH=10.
- نقرأ الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظمي.
- ثم نزن عدة كتل من السيليكا مقدار كل واحدة0.05 g لتوضع في كؤوس البيشر.
- نضع كؤوس البيشر فوق أجهزة الرج عند سرعة ثابتة مدة30 min.
- بعد انتهاء مدة الرج توضع العينات في جهاز الطرد المركزي مدة15 min وعند 3500 دورة.
- بعد انتهاء مدة الطرد المركزي نقرأ الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظمي.

2.4.6. دراسة تأثير الدليل الهيدروجيني

بنفس الخطوات السابقة يتم دراسة تأثير درجة الحموضة باستعمال جهاز (pH mètre) على امتزاز محلول الصبغة بعد تثبيت تركيز الصبغة وزمن الرج وكتلة السيليكا ودرجة الحرارة وذلك ضمن مدىpH يتراوح (12–2) حيث يتم تغييرها باستعمال محلول HCl (0.1M) وNaOH (0.1M).

3.4.6. دراسة تأثير زمن الاتزان

تمت دراسة تأثير فترة الرج بنفس الخطوات السابقة مع تغير فترة الرج (45–10 دقيقة) وتثبيت تركيز الصبغة ودرجة حرارة الصبغة وتركيز السيليكا عند القيمة المثلى لكل العينات، وكذلك إبقاء درجة الحموضة pHعلى حالها.

4.4.6.دراسة تأثير درجة الحرارة

بنفس الخطوات السابقة مع تثبيت كل من تركيز الصبغة، زمن الرج، pH، وكتلة السيليكا، حيث تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على امتزاز المحلول وأجريت الدراسة في درجات الحرارة تراوحت ما بين (C° 25–50) باستعمال حمام مائي هزاز.

5.4.6.دراسة تأثير كتلة المادة المازة

بنفس الخطوات السابقة يتم تثبيت كل من pH، زمن الرج t، وتركيز الصبغة عند القيم المثلى ودراسة تأثير كتلة المادة المازة ما بين (0.3–0.01 غرام) باستعمال حمام مائي هزاز[8].

III.5.6. حساب الدوال الترموديناميكية

تُعد الدراسة الترموديناميكية في عملية الامتزاز ذات أهمية كبيرة في توفير معلومات حول اتجاه امتزاز جزيئات صبغة البنفسجي البلوري (CV) على سطح السيليكا، وفهم طبيعة القوى المتحكمة في هذه العملية، بالإضافة إلى تقييم حالة نظام الامتزاز من حيث التفاعل بين المادة المازة (السيليكا) والمادة الممتزة (صبغة البنفسجي البلوري). كما تسمح بتحديد طبيعة الظواهر المصاحبة للامتزاز من خلال دراسة قيم وإشارات المعاملات الترموديناميكية وهي: الطاقة الحرة لجيبس (ΔG°)، والتغير في الإنثالبي (ΔH°)، والتغير في الإنتروبيا (ΔS°)، مما يساهم في تفسير مدى تلقائية العملية وطبيعتها الحرارية والتغيرات التي تطرأ على انتظام النظام.

III.6.6. حساب حركية الامتزاز

انطلاقًا من النتائج المتحصل عليها من دراسة تأثير زمن التلامس على عملية امتزاز صبغة البنفسجي البلوري (CV) باستعمال السيليكا كمادة مازة، يتم إجراء دراسة حركية الامتزاز بهدف فهم آلية الامتزاز وتحديد النموذج الحركي الأنسب لوصف سلوك العملية. ولتحقيق ذلك، يتم تطبيق كل من نموذج شبه الرتبة الأولى ونموذج شبه الرتبة الثانية.

في نموذج شبة الرتبة الأولى، يتم رسم العلاقة بين t و $Ln\ (q_e - qt)$، ومن خلال المستقيم المتحصل عليه يتم حساب ثابت سرعة الامتزاز K_1 وسعة الامتزاز عند التوزان q_e.

أما في نموذج شبه الرتبة الثانية، فيتم رسم العلاقة بين t و t/q_t، ومن خلال معادلة المستقيم يتم تحديد كل من ثابت سرعة الامتزاز K_2 و من خلال معادلة المستقيم يتم تحديد كل من ثابت سرعة الامتزاز qe مما يسمح بتقييم النموذج الأكثر ملاءمة لوصف امتزاز صبغة البنفسجي البلوري على سطح السيليكا.

III.7.6. حساب إيزوثرم الامتواز

لدراسة توازن امتزاز صبغة البنفسجي البلوري (CV) على سطح السيليكا، تم تطبيق نموذجي متساويي الحرارة لانجمير وفرندليتش من خلال تمثيل النتائج التجريبية لكل نموذج. يهدف ذلك إلى مقارنة مدى توافق النماذج مع النتائج المتحصل عليها وتحديد النموذج الأكثر ملاءمة لوصف عملية الامتزاز وطبيعة تفاعل جزيئات الصبغة مع سطح السيليكا.

المراجع

1. A. Hani, N. Meftah, L. Zeghoud, A. Sdiri, and A. H. Jawad, "Statistical optimization and desirability function for producing nano silica from dune sand by sol–gel method towards methylene blue dye removal," Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, vol. 33, no. 7, pp. 1882-1897, 2023.
2. N. Meftah and A. Hani, "Characterization of Algerian dune sand as a source to metallurgical-grade silicon production," *Materials Today: Proceedings,* vol. 51, pp. 2105-2108, 2022.
3. X. Peng, G .Yang, Y. Shi, Y. Zhou, M. Zhang, and S. Li, "Box–Behnken design based statistical modeling for the extraction and physicochemical properties of pectin from sunflower heads and the comparison with commercial low-methoxyl pectin," *Scientific Reports,* vol ,10 .no. 1, p. 3595, 2020.
4. U. P. I. Departemen Kimia, Jl. Dr. Setiabudi no 229 Bandung 40154, Indonesia, "How to Read and Interpret FTIR Spectroscope of Organic, Material," 2019.
5. A. C. a. P. Chauhan2, "Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology," 2014.
6. A. MOHAMMED1 and A. A. , "SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW," 2018.
7. H. Y. Yanshan Yin, Zihua Wu,Caiwen Qi,Hong Tian,Wei Zhang *,Zhangmao Hu andLeihua Feng, "Characterization of Coals and Coal Ashes with High Si Content Using Combined Second-Derivative Infrared Spectroscopy and Raman Spectroscopy," 2019.
8. A. Andolsi and I. Chaari, "Valorization of Tunisian silica sand for the synthesis of silica gel and its application as a sustainable adsorbent for crystal violet dye removal," *Environmental Science and Pollution Research,* pp. 1-14, 2026.

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

1.IV. تمهيد

تستعرض هذه الدراسة نتائج استخلاص السيليكا من الرمل بمردود مرتفع، حيث أثبتت فحوصات التوصيف الكيميائي والبنيوي باستخدام تقنيات FTIR وXRD وSEM/EDX نقاء المادة المحضرة وطبيعتها النانوية غير البلورية. وبناءً على هذه الخصائص الواعدة، تم تقييم كفاءة السيليكا المستخلصة في إزالة التلوث المائي من خلال دراسة امتزاز صبغة البنفسجي البلوري، مع تحليل دقيق لتأثير العوامل المختلفة مثل الدليل الهيدروجيني وتركيز الصبغة وكتلة المادة المازة وزمن التماس ودرجة الحرارة لتحديد الظروف المثالية التي تحقق أعلى كفاءة إزالة ممكنة.

2.IV. حساب المردود

قمنا باستخلاص سيليكا بالطريقة المذكورة في الفصل الثالث. حيث تحصلنا على كتلة تقدر

بـ 36.26 g من سيليكا انطلاقا من كتلة 45g من رمل.

تم حساب المردود بالعلاقة التالية:

$$R(\%)=(36.26/45)*100=\mathbf{80\%}$$

تعتبر قيمة % 80 من استخلاص سيليكا من الرمل نسبة جيدة مقارنة بأبحاث اخرى.

3.IV. تشخيص النتائج المتحصل عليها

1.3.IV. تحليل نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

تُعد مطيافية الامتصاص بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه (FTIR) تقنية اهتزازية راسخة تُستخدم للتوصيف الكيميائي للمواد على المستوى الجزيئي. يعرض **الشكل (IV. 1)** أطياف FTIR لعينة السيليكا المستخرجة من الرمل، عينة الرمل معالجة بحمض (HCl) وكذلك عينة الرمل الطبيعي. كما يوضح

الجدول (IV. 1) المجموعات الوظيفية الأساسية التي تم تحديدها في العينات. وتظهر النتائج ما يلي:

1.1.3.طيف الرمل الطبيعي: يظهر هذا المنحنى البصمة الكيميائية للمادة الخام قبل أي تدخل كيميائي. حيث برزت حزمة تمدد اهتزازية عند $1427\ cm^{-1}$ والتي تُعزى لوجود مجموعة الكربونات $(CO_3)^{-2}$مما يؤكد وجود مادة الكالسيت ($CaCO_3$) ضمن مكونات الرمل الطبيعي [1]. كما أظهرت الأطياف بوضوح

الحزمتين عند ($462\ cm^{-1}$ و1082) و المرتبطتين بالاهتزاز المتماثل لروابط Si–O–Si[2]، بالإضافة إلى القمم المرصودة عند($693cm^{-1}$ و799)والمنسوبة لاهتزازات التمدد المتماثلة وغير المتماثلة لروابط (Si–O) على التوالي. هذه الروابط تشير لمادة الكوارتز المشكلة لماذة الرمل الطبيعية. علاوة على ذلك، رُصدت قمة عند 523 سم$^{-1}$ و التي تعكس اهتزاز الانحناء غير المتماثل لروابط (Si–O–Al) [1].

2.1.3. طيف الرمل المعالج: يظهر هذا المنحنى البصمة الكيميائية للمادة الخام بعد المعالجة ب HCl.

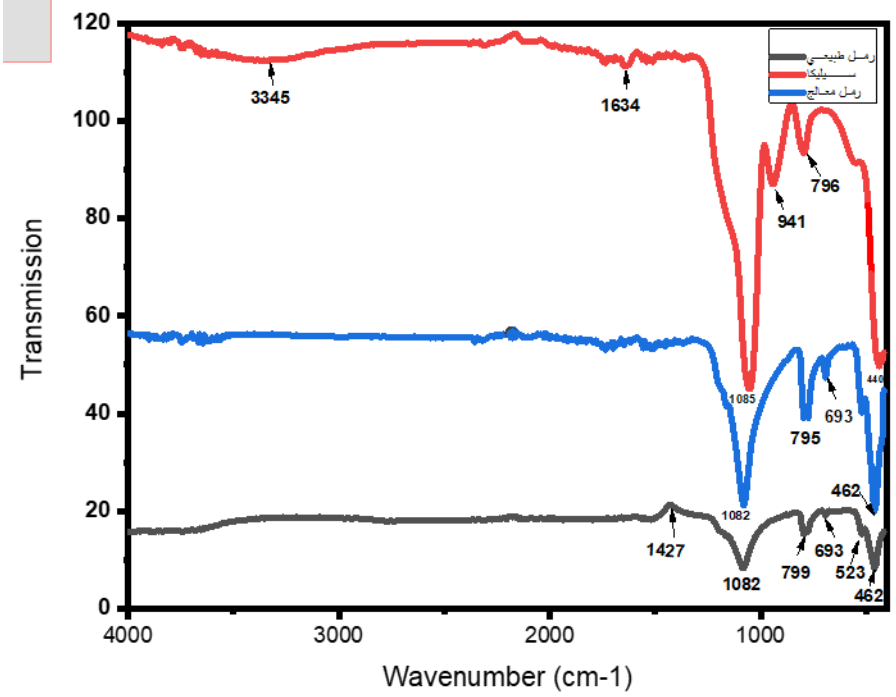
ظهرت قمم مميزة عند ($1082 - 693\ cm^{-1}$) والتي تُعزى إلى اهتزازات روابط (Si–O–Si)، كما ظهرت قمة بارزة عند $795\ cm^{-1}$ و التي تُعزى إلى اهتزازات التمدد المتماثلة وغير المتماثلة لروابط السيليكون والأكسجين (Si–O) [3]. لوحظ اختفاء قمتي الممثلتين لمادة الكالسيت عند $1427cm^{-1}$. هذا يؤكد نجاح عملية التنقية؛ حيث أدت المعالجة الحمضية إلى إذابة الكربونات والمعادن الطينية وتحويلها إلى مركبات ذائبة ثم التخلص منها نهائياً أثناء الغسل، مما ترك شبكة السيليكا نقية تماماً.

3.1.3. طيف السيليكا: يظهر هذا المنحنى البصمة الكيميائية للمادة سيليكا المستخلصة من الرمل. ترجع القمم الموضحة عند ($1634cm^{-1}$ و3345) إلى اهتزاز روابط الهيدروكسيل (O–H)[4, 5]، والتي تشير إلى وجود بقايا رطوبة أو مياه غسيل ممتصة على سطح حبيبات السيليكا الناتجة. وتعبر القمم عند ($1058cm^{-1}$،796،440) عن الروابط (Si–O–Si) وهي روابط مميزة لبنية السيليكا، كما أن ظهورها الواضح بالتزامن مع اختفاء قمم الكالسيت والألمنيوم يدل على نجاح عملية التنقية والحصول على SiO_2 عالي النقاء. وتعود القمة $941\ cm^{-1}$ لروابط السيلانول (Si–OH)[7]، وهي تثبت وجود مجموعات هيدروكسيل على سطح السيليكا، مما يؤكد نشاطها السطحي.

جدول (1.IV): تحليل نتائج (FTIR) للعينات المدروسة.

الرمل الطبيعي	
العدد الموجي cm^{-1}	**المركبات**
1427	$(CO_3)^{-2}$
462–1082	Si–O–Si
799– 693	Si–O
523	Si–O–Al

الرمل المعالج	
Si–O–Si	693–1082
Si–O	775
السيليكا	
H–O–H	1634–3345
Si–O–Si	440–796–1058
Si–O	941

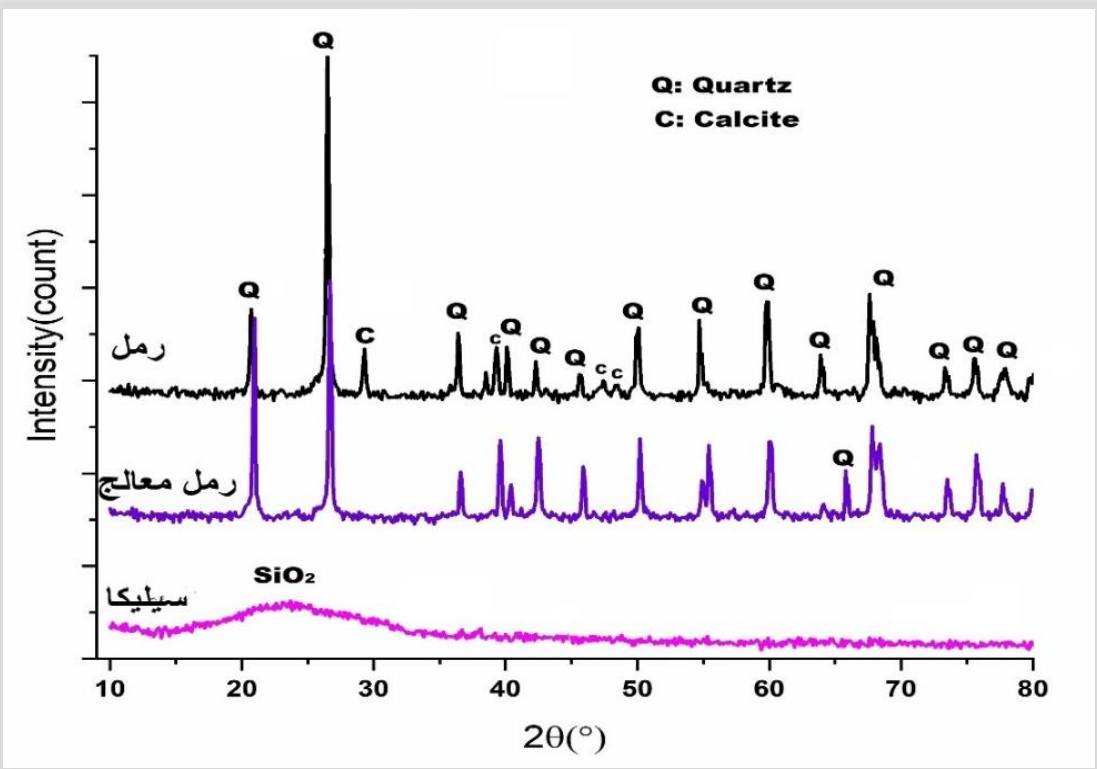


الشكل (1.IV): طيف الاشعة تحت الحمراءللعينات المدروسة.

2.3.IV. تحليل نتائج تقنية انواج الأشعة السينية (XRD)

تُظهر أنماط حيود الأشعة السينية للرمل الطبيعي، الرمل المعالج والسيليكا المستخلصة في **الشكل(2.IV)** . تتميز عينة الرمل المدروسة بخاصية بلورية عالية، وهو ما يتضح من القمم الحادة خاصة عند زاوية الانعراج 26.6° في نمط الحيود. بالإضافة إلى ذلك، يُظهر نمط XRD للرمل لوجود الكوارتز عند زوايا θ 2 في:°20.8، °36.64، °40.39، ° 40.5، °44، °50.23، ° 55، ° 60، ° 64، °68، °74و °77،

وهي جميعها مميزة لبنية الكوارتز وتؤكد الطبيعة البلورية العالية للعينة. مع ظهور ايضا قمة ضعيفة عند 27° تعود إلى مادة الكالسيت $CaCO_3$. ونتيجة لذلك، يؤكد نمط XRD سيطرة معدن الكوارتز في الرمل الطبيعي مع وجود نسبة ضئيلة من الكالسيت. أما نمط XRD للرمل المعالج بالحمض يُظهر استمرار وجود قمة حادة عند $2\theta \approx 26.6°$ و التي تعود إلى طور الكوارتز، مما يدل على أن المعالجة الحمضية لم تؤثر على البنية البلورية للسيليكا. وفي المقابل، لوحظ اختفاء القمة المميزة للكالسيت وهو ما يُعزى إلى إزالة الشوائب المعدنية، مما يؤكد تحسن نقاوة العينة بعد المعالجة. نمط XRD للسيليكا المستخلصة يكشف فقط عن قمة عريضة بين 22°–26°، مما يدل على وجود السيليكا الغير بلورية. كما لم نسجل ظهور أي قمة حيود حادة اخرى للسيليكا المستخلصة، وهذا دلالة على تشكل السليكا الغير البلورية بكفاءة عالية. علاوة على ذلك، تكشف عرض القمة العريضة عن حجم جسيمات السيليكا على المقياس النانوي [8]. وهذا يتوافق مع السيليكا غير البلورية.



الشكل(IV.2): مخططات انعراج الاشعة السينية لعينة الرمل والرمل المعالج والسيليكا المحضرة.

IV.3.3. تحليل نتائج القياس بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM):

يمثل **الشكل (3.IV)** صورًا مجهرية دقيقة للعينات الثلاث المدروسة (a) و(b) و(c) باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM). حيث تُظهر العينة (a) صورة مجهرية للرمل الطبيعي، والعينة (b) تمثل صورة مجهرية للرمل بعد المعالجة، بينما تمثل العينة (c) السيليكا المحضرة. كما يوضح التحليل الكمي باستخدام تقنية (EDX) التركيب العنصري لكل عينة، في حين يبرز التحليل الموضعي توزع العناصر في مناطق محددة من السطح ذات سلم 200µm.

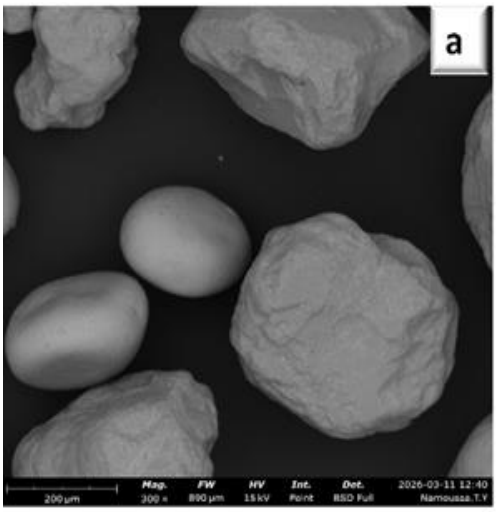
تظهر **الصورة(a)** حبيبات رملية ذات أشكال مختلفة، بعضها ملساء ومستديرة والبعض الآخر حادة ومدببة، كما أن الحبيبات متفاوتة في الحجم. أما **التحليل الكمي** باستخدام تقنية EDX المرفقة بجهاز المجهر الإلكتروني الماسح تُظهر أن المكوّن الأساسي هو ثاني أكسيد السيليكون بنسبة تقارب% 64.48، مما يدل على أن الرمل غني بأكسيد ثاني أكسيد السليسيوم وهو المكوّن الرئيسي له، كما تحتوي العينة على نسبة أقل من أكسيد الألمنيوم بحوالي% 9.91، إضافة إلى آثار من عناصر أخرى مرتبطة بالشوائب المعدنية. بشكل عام، يبيّن التحليل أن الرمل طبيعي يحتوي على ثنائي أكسيد السليسيوم مع وجود شوائب معدنية طفيفة، وهو ما يفسر طبيعته كرمل كوارتزي غير نقي بالكامل.

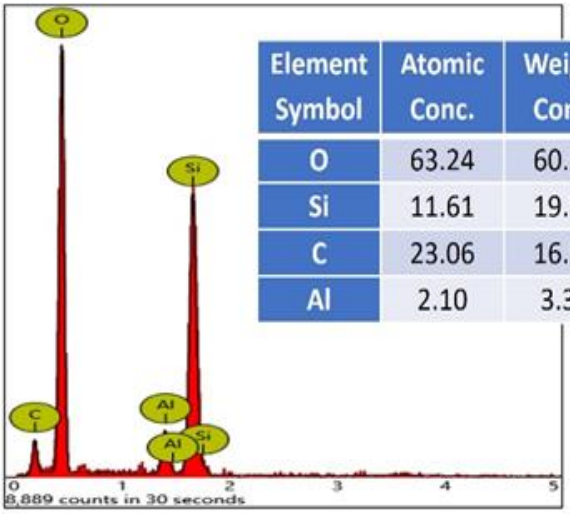
تُظهر **الصور (b)** المجهرية للعينة تحولاً ملموساً في الخصائص الفيزيائية، حيث تمتاز الحبيبات الرملية بصغر حجمها الواضح وزيادة تشتتها وانفصالها عن بعضها البعض مقارنة بالعينة الخام. ويتوافق هذا المظهر المجهري مع نتائج التحليل الكمي بتقنية EDX التي كشفت عن تطور كبير في درجة النقاء الكيميائي، إذ ارتفعت نسبة ثاني أكسيد السيليكون لتصل إلى% 78.50، وبالنظر إلى التركيب الذري، يشغل الأكسجين نسبة% 64.54 بينما يمثل السيليكون% 18.90. أن الميزة الأساسية لهذه العينة تكمن في طابعها الكيميائي المتجانس، مما يعزز تصنيفها كرمال غنية بالسيليكا.

تُمثل **الصورة (c)** للعينة وهي الحالة الأكثر صفاءً ونقاءً في هذه النتائج، حيث يكشف تحليل EDX عن وصول نسبة ثاني أكسيد السيليكون إلى% 100، مما يعني خلوها تماماً من أي مواد أخرى. ويعكس التوزيع الذري توازناً دقيقاً، حيث يشغل الأكسجين نسبة% 71.34 والسيليكون نسبة% 28.66. وتخلو هذه العينة كلياً من الشوائب المعدنية أو العناصر الدخيلة التي ظهرت في العينات السابقة، تُثبت النتائج كذلك كفاءة

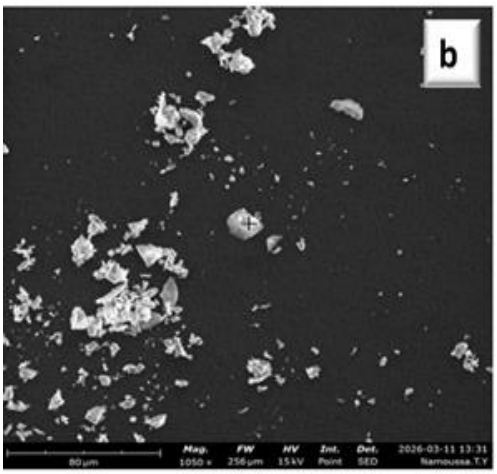
التنقية في استعادة بنية السيليكا الأصلية، حيث كشف الفحص المجهري عن خصائص مورفولوجية دقيقة تمنح المادة ميزة مثالية للتطبيقات التقنية المتقدمة.

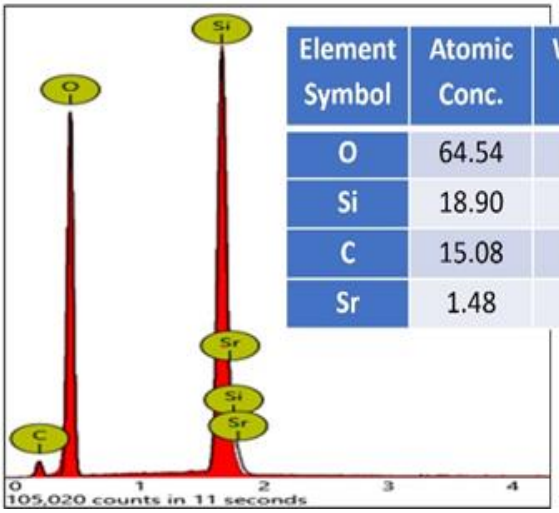
سنتعرض فيما يلي لدراسة امتزاز صبغة البنفسجي البلوري على السيليكا المستخلصة، مع تحليل دقيق لتأثير العوامل المختلفة مثل الدليل الهيدروجيني وتركيز الصبغة وكتلة المادة المازة وزمن التماس ودرجة الحرارة لتحديد الظروف المثالية التي تحقق أعلى كفاءة إزالة ممكنة. وكذلك دراسة نموذج الايزوترم، نموذج الحركية والتيرموديناميك.



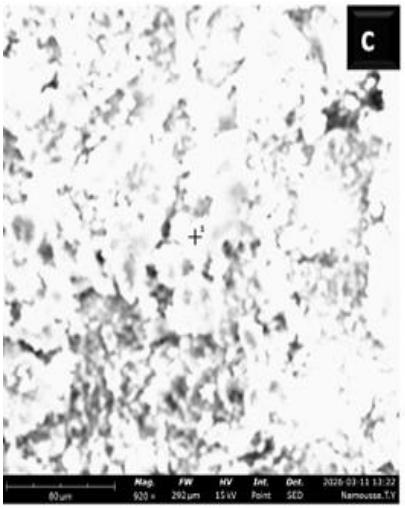


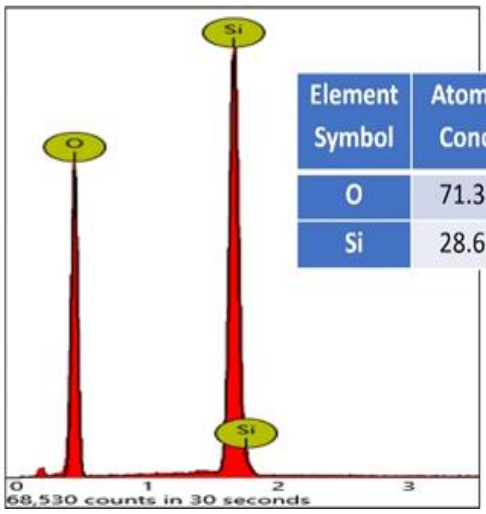
Element Symbol	Atomic Conc.	Weight Conc.	Oxide Symbol	Stoich. wt Conc.
O	63.24	60.54		
Si	11.61	19.50	SiO_2	**64.48**
C	23.06	16.57		
Al	2.10	3.39	Al_2O_3	9.91





Element Symbol	Atomic Conc.	Weight Conc.	Oxide Symbol	Stoich. wt Conc.
O	64.54	55.09		
Si	18.90	28.32	SiO_2	**78.50**
C	15.08	9.66		
Sr	1.48	6.93		

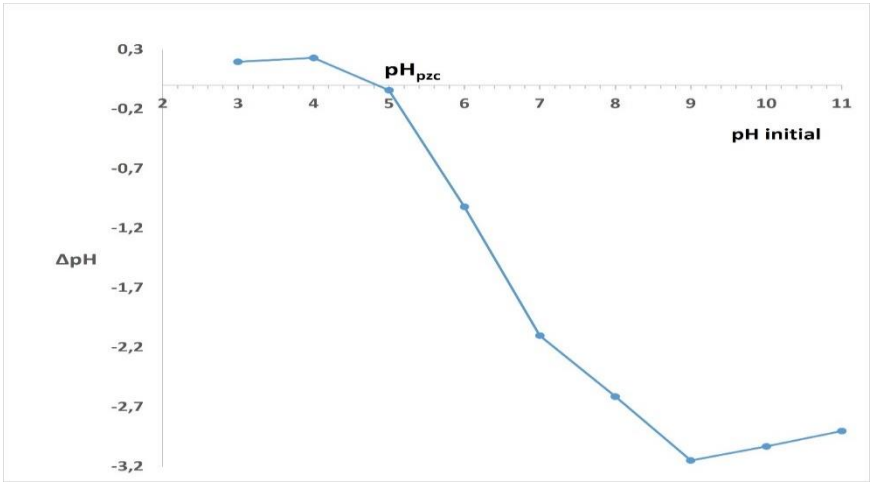




Element Symbol	Atomic Conc.	Weight Conc.	Oxide Symbol	Stoich. wt Conc.
O	71.34	58.65		
Si	28.66	41.35	SiO_2	**100.00**

الشكل (3.IV): صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) لعينة الرمل الطبيعي(a) والرمل المعالج (b) والسيليكا المحضرة (c) وتحليل تشتت الطاقة السينية (EDX) للعينات (a، b وc).

4.IV. دراسة درجة الحموضة عند نقطة الشحنة الصفرية تم قياس الرقم الهيدروجيني عند نقطة الصفر شحنة pHpzc للمادة المازة (السيليكا). والنتائج موضحة في **الشكل (4.IV)** التالي:

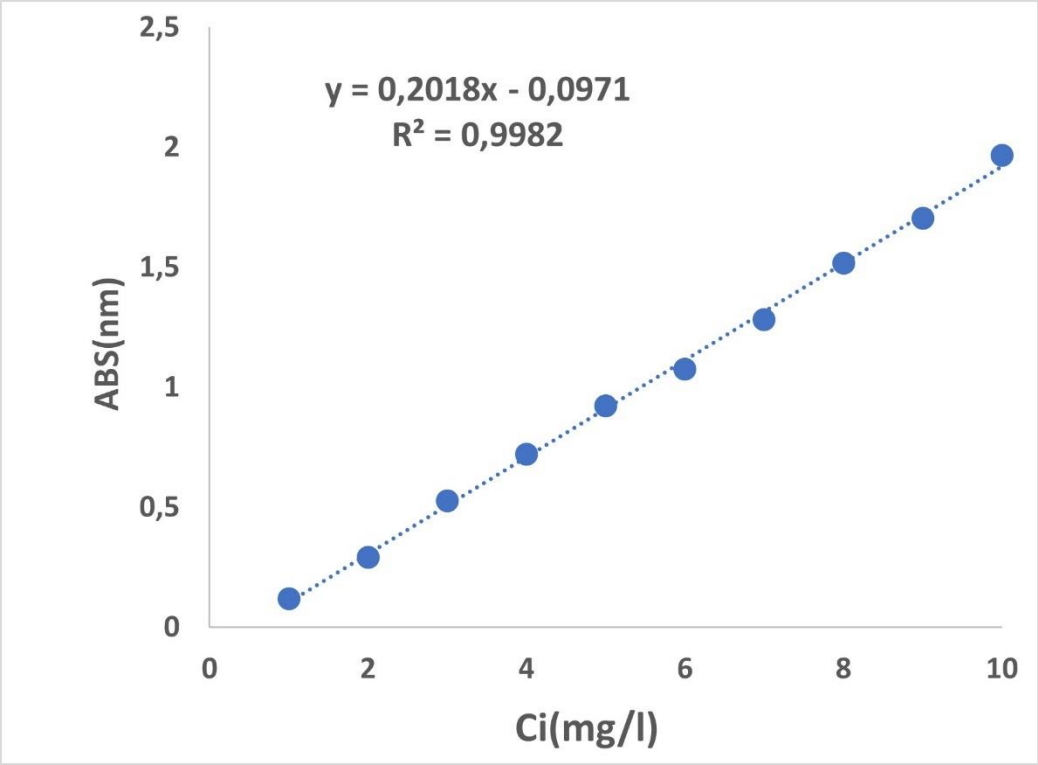


الشكل (4.IV): محنى الشحنة الصفرية للسيليكا المحضرة.

تعتمد قدرة هلام السيليكا على سحب الصبغة بشكل أساسي على نوع الشحنة التي يحملها سطحه، ومن خلال **الشكل (4.IV)** وجدنا عند رقم هيدروجيني (pH) أقل من 5، يكون السطح موجباً مما يطرد جزيئات صبغة الكريستال البنفسجي (CV) الموجبة ويقلل الامتزاز. وبمجرد تجاوز نقطة الشحنة الصفرية pHpzc يتحول السطح إلى شحنة سالبة تزداد قوتها واستقرارها كلما اتجهنا نحو الوسط القاعدي (حتى pH 11). هذا التحول يخلق قوة جذب إلكتروستاتيكية قوية تسحب الصبغة الموجبة بفاعلية عالية، مما يفسر تحقيق أقصى اداء للمادة عند الظروف القاعدية.

5.IV. بناء على منحنى المعايرة

تم تحديد المنحنى المعايرة لاستعماله في تحويل قيمة الامتصاصية(Abs) إلى التركيز المقابل للصبغة CV كما هو موضح في **الشكل(5.IV)** ادناه.



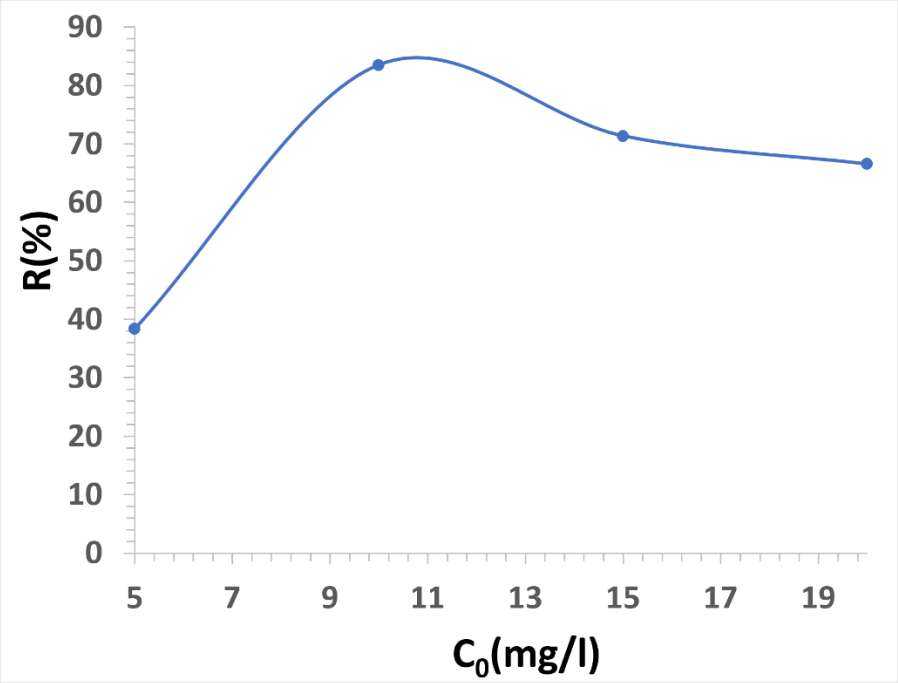
الشكل (5.IV): منحنى المعايرة لصبغة CV

IV.6. الشروط المثلى لإزالة الصبغة من طرف السيليكا

IV.1.6. الامتزاز بطريقة الدفعات

1.1.6. تأثير تركيز الصبغة

تمت دراسة تأثير تركيز صبغة (CV) على مردود الامتزاز باستعمال تراكيز تراوحت بين (5−20mg/L)، عند حجم عينة50mL، وكتلة سيليكا0.05g ، ودرجة حموضة pH=10، ودرجة حرارة25C° ، مع سرعة رج 3500 دورة/دقيقة لمدة15min. ومن خلال النتائج الموضحة في **الشكل (IV.6)** يتبين أن مردود الامتزاز يزداد تدريجيًا مع زيادة تركيز الصبغة ليبلغ قيمة عظمى تقارب 85% عند التركيز الأمثل mg/L 10، ثم يبدأ بالتناقص عند التراكيز الأعلى. ويعود ذلك إلى زيادة عدد جزيئات الصبغة القادرة على الارتباط بالمواقع الفعالة على سطح السيليكا في البداية، بينما يؤدي ارتفاع التركيز لاحقًا إلى تشبع هذه المواقع وزيادة التنافس بين الجزيئات، مما يقلل من مردود الامتزاز.

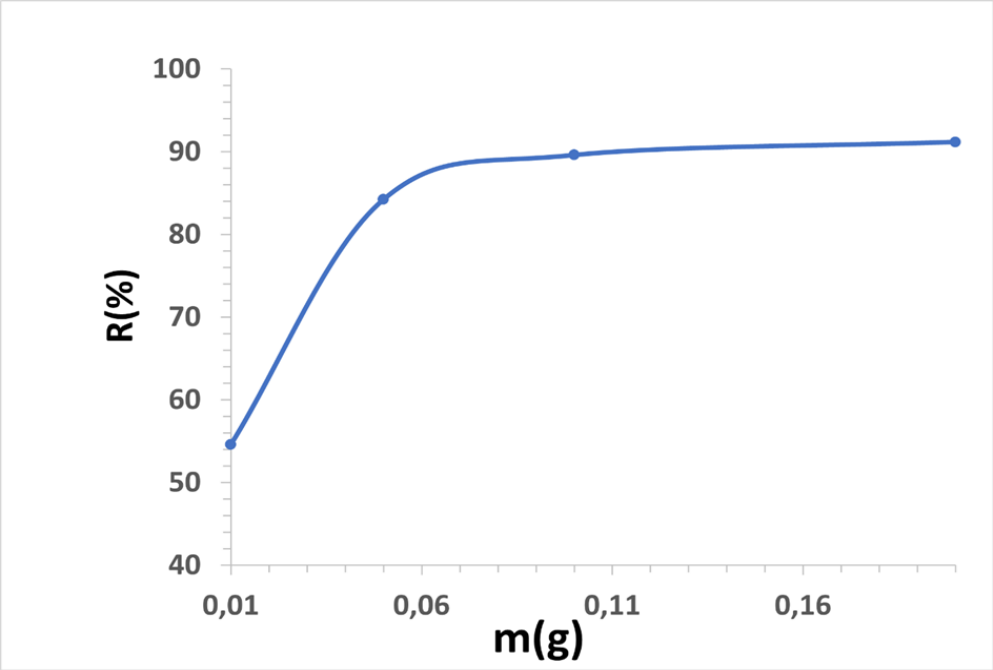


الشكل(IV.6): تأثير تركيز الصبغة على مردود إزالة الصبغة.

2.1.6. دراسة تأثير كتلة المادة المزة

تمت دراسة تأثير كتلة االمادة المازة على مردود امتزاز صبغة البنفسجي البلوري (CV) باستعمال50mL من محلول الصبغة بتركيز10mg/L، عند pH=10 ودرجة حرارة 25C°، مع سرعة رج 3500 دورة/دقيقة

لمدة15min، وبكتل تراوحت بين (0.01−0.2g). ومن خلال النتائج الموضحة في **الشكل (7.IV)** نلاحظ أن مردود الامتزاز يزداد مع زيادة كتلة السيليكا إلى أن يصل إلى قيمة قصوى تقارب% 90 عند حوالي 0.1g، ثم يبقى شبه ثابت عند الكتل الأعلى. ويُفسَّر ذلك بزيادة عدد المواقع الفعالة ومساحة السطح المتاحة للامتزاز مع زيادة الكتلة، بينما يعود الثبات إلى تشبع السطح ووصول النظام إلى حالة التوازن بين الصبغة وسطح السيليكا.

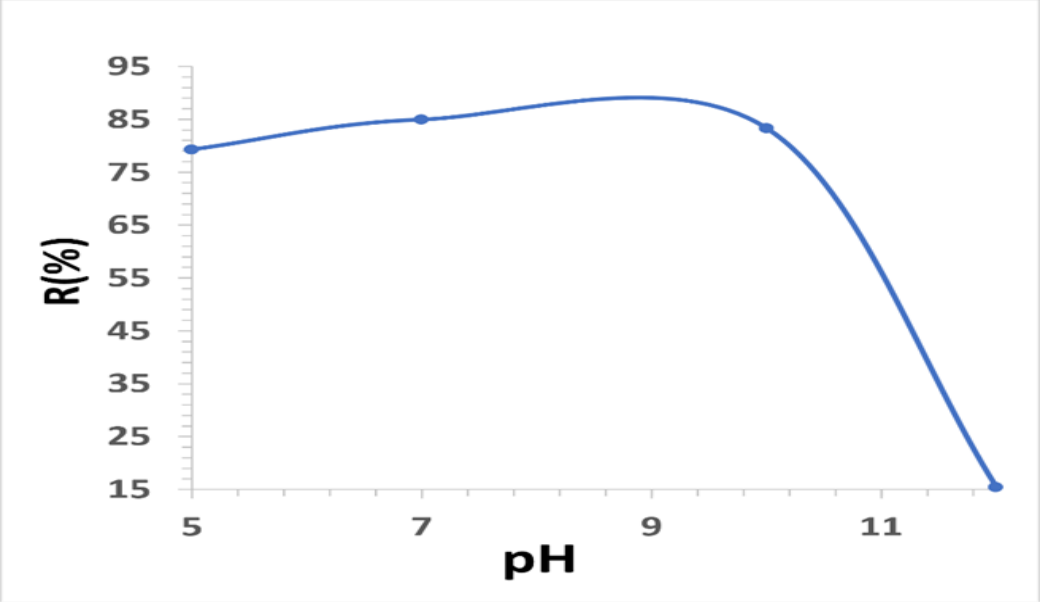


الشكل (7.IV): تأثير كتلة سيليكا على مردود إزالة الصبغة.

3.1.6. دراسة تأثير الدليل الهيدروجيني

تمت دراسة تأثير الدليل الهيدروجيني على عملية امتزاز صبغة البنفسجي البلوري (CV) باستعمال50mL من المحلول بتركيز 10 mg/L، وكتلة سيليكا0.05 g، لمدة 30min مع سرعة رج 3500 دورة/دقيقة، وذلك ضمن مجال pH تراوح بين (2−12). ومن خلال النتائج الموضحة في **الشكل (8.IV)** يتبين أن مردود الامتزاز يزداد في الوسط القاعدي ليصل إلى قيمة عظمى تقارب% 90عند pH=7، ثم ينخفض عند القيم الأخرى سواء في الوسط الحامضي أو القاعدي الشديد. ويُفسَّر ذلك بأن السطح في هذا المجال المثالي

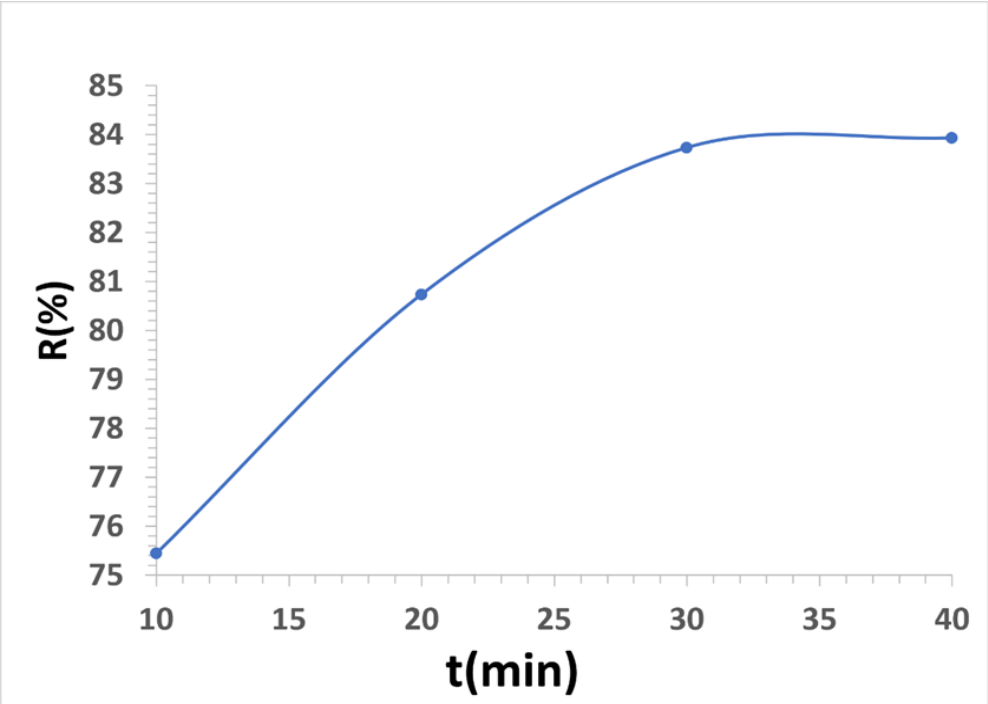
يكون أكثر ملاءمة لارتباط جزيئات الصبغة به مقارنة بتفاعلها مع جزيئات المذيب، مما يزيد من ألفة السطح وبالتالي يحسن الامتزاز.



الشكل(8.IV): تأثير الدالة الحامضية على مردود إزالة الصبغة

4.1.6. دراسة تأثير زمن الاتزان

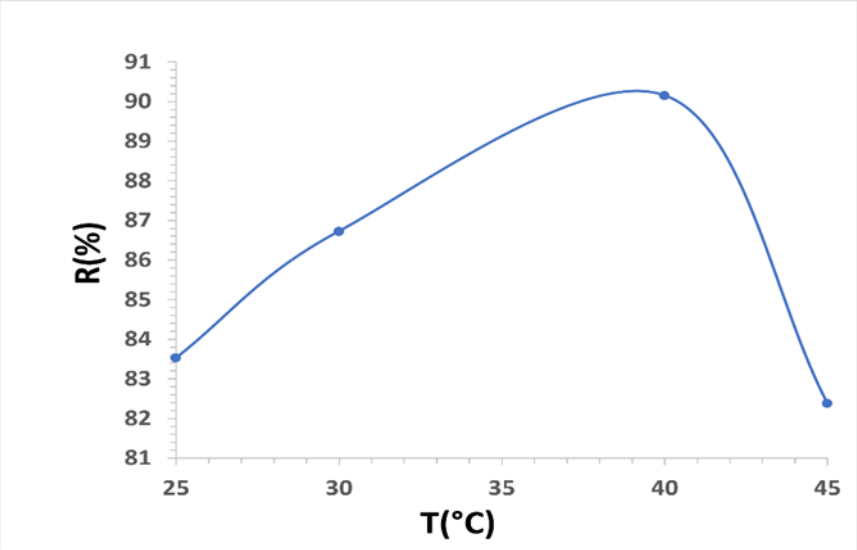
تمت دراسة تأثير زمن التماس على مردود امتزاز صبغة Crystal Violet (CV) باستعمال محلول حجمه 50mL بتركيز 10mg/L، وكتلة سيليكا 0.05 g، عند pH=10، ودرجة حرارة 25 °C، مع سرعة رج 3500 دورة/دقيقة، وذلك لفترات زمنية تراوحت بين (10–40min). وتوضح النتائج المبينة في **الشكل (9.IV)** أن مردود الإزالة يزداد تدريجيًا بزيادة زمن التماس إلى غاية الوصول إلى حالة الاتزان عند حوالي 30min حيث يبلغ مردود الامتزاز حوالي 84 %، ثم يصبح شبه ثابت بعد ذلك. ويُفسَّر هذا السلوك بانتقال جزيئات الصبغة من المحلول إلى سطح السيليكا وارتباطها تدريجيًا بالمواقع الفعالة بفعل قوى التجاذب والانتشار، إلى أن يتم تشبع أغلب المواقع الفعالة والوصول إلى حالة الاتزان.



الشكل (9.IV): تأثير زمن الاتزان على مردود إزالة الصبغة.

5.1.6. دراسة تأثير درجة الحرارة

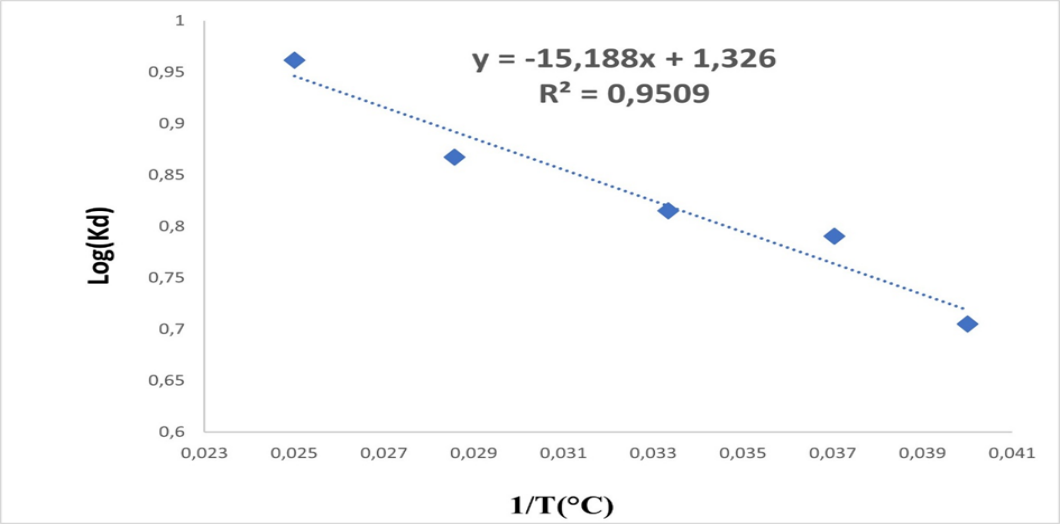
تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة (CV) وذلك ضمن مجال (25–45C°) باستعمال محلول حجمه50mL بتركيز 10mg/L، وكتلة سيليكا0.05g، عند pH=10.ومن خلال **الشكل (10.IV)** أظهرت النتائج أن مردود الإزالة يزداد تدريجيًا بارتفاع درجة الحرارة إلى غاية40C° حيث بلغ حوالي92% ثم ينخفض عند45C° ويُفسَّر ذلك بأن ارتفاع درجة الحرارة يحسن انتقال جزيئات الصبغة نحو المواقع الفعالة، بينما تؤدي الحرارة المرتفعة جدًا إلى ضعف ارتباط الجزيئات بسطح السيليكا وانفصالها من جديد إلى المحلول.



الشكل (10.IV): تأثير درجة الحرارة على مردود إزالة الصبغة

2.6.IV. حساب الدوال الترموديناميكية

تم تعيين قيمة كمية الحرارة (الأنتالبية°ΔH) المصاحبة للامتزاز برسم قيم Ln K_d مقابل مقلوب درجة الحرارة المطلقة 1/T كما هو موضح في **الشكل (11.IV)**.



الشكل (11.IV): ترموديناميكية امتزاز ال CV على السيليكا

إذ وجد أن قيمة الميل (Slope) كانت مساوية إلى (15.188) حيث تم حساب ΔH° من خلال تطبيق العلاقة التالي:

$$\mathbf{Slope} = -(\frac{\Delta\ \mathbf{H}^\circ}{\mathbf{R}}) \qquad (\mathbf{1})$$

كما تم تعيين قيم الدوال الترموديناميكية الأخرى (ΔS°،ΔG°) بتطبيق المعادلات:

$$\Delta \boldsymbol{G}^\circ = \Delta \boldsymbol{H}^\circ - \boldsymbol{T}\Delta \boldsymbol{S}^\circ \qquad (\mathbf{2})$$

$$\Delta \mathbf{G}^\circ = -\mathbf{RTLnKd} \qquad (\mathbf{3})$$

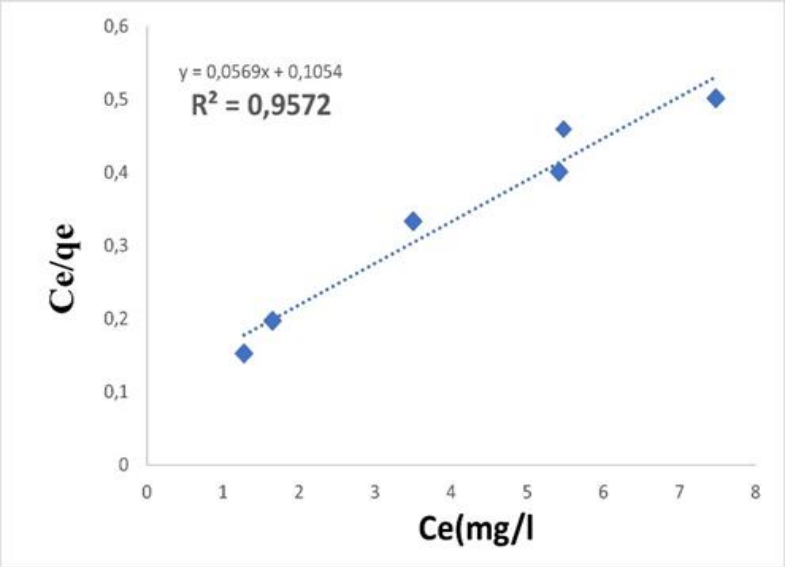
الجدول (2.IV): قيم الدوال التر وديناميكية لامتزاز صبغة CV على السيليكا المستخلصة عند درجات حرارة مختلفة.

T(K)	Kd	Logkd	Ce(mg/l)	qe	ΔH°(J/mol)	ΔG°(J/mol)	ΔS°(J/mol)
299,15	5,073	0,705	1,65	8,37	−11,849	−1759,726	5,843
304,15	6,53	0,815	1,31	8,56		−2068,099	6,761
314,15	9,16	0,962	0,95	8,70		−2520,217	7,985
301,15	6,17	0,790	1,185	7,31		−1985,668	6,554
309,15	7,37	0,867	0,996	7,344		−2236,788	7,197

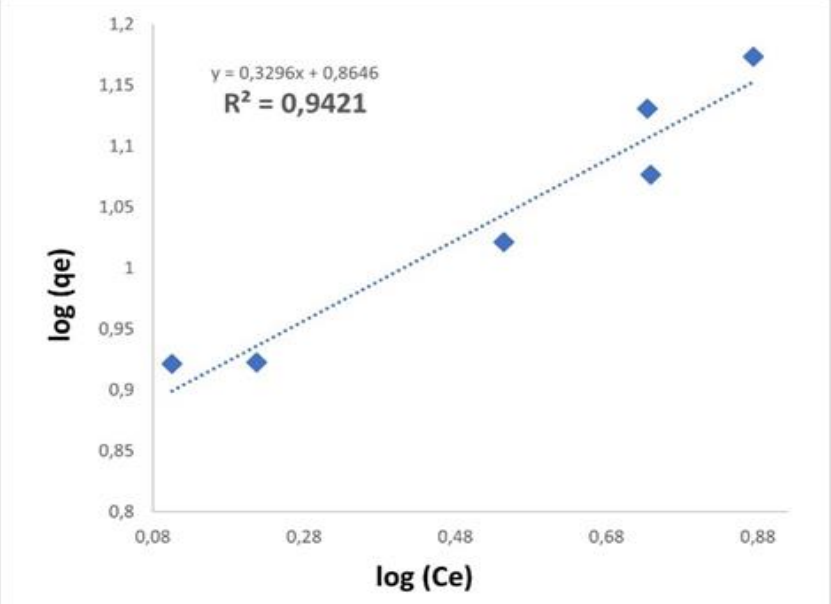
ومن خلال النتائج يلاحظ أن قيمة ΔH° سالبة، مما يثبت أن امتزاز صبغة البنفسجي البلوري على سطح السيليكا هو تفاعل ناشر للحرارة ومن النوع الفيزيائي. كما أن جميع قيم طاقة غيبس ΔG° سالبة، مما يدل على أن عملية الامتزاز تلقائية وتحدث بشكل طبيعي تحت هذه الظروف. أما قيم العشوائية ΔS° الموجبة، فتعني زيادة الفوضى عند السطح نتيجة الحركة المستمرة للجزيئات الممتزة.

IV.3.6. إيزوثرم الامتواز

يبين الشكلين ادناه رسم بيانات الامتزاز وفق نموذجي Langmuir وFreundlich، وذلك لدراسة سلوك الامتزاز وتحديد النموذج الأكثر توافقًا مع النتائج التجريبية.



الشكل(12.IV): ايزوتارم Langmuir لامتزاز صبغة CVعلى سطح السيليكا



الشكل (13.IV): ايزوتارم Freundlich لامتزاز صبغة CV على سطح السيليكا

من خلال النتائج المتحصل عليها من **الشكل (12.Ⅳ)** والشكل **(13.Ⅳ)** ومع المعادلة الخطية لكل من النموذجين، تم تلخيص النتائج التجريبية وفقا لمتغيرات Langmuir و Freundlichفي الجدول التالي:

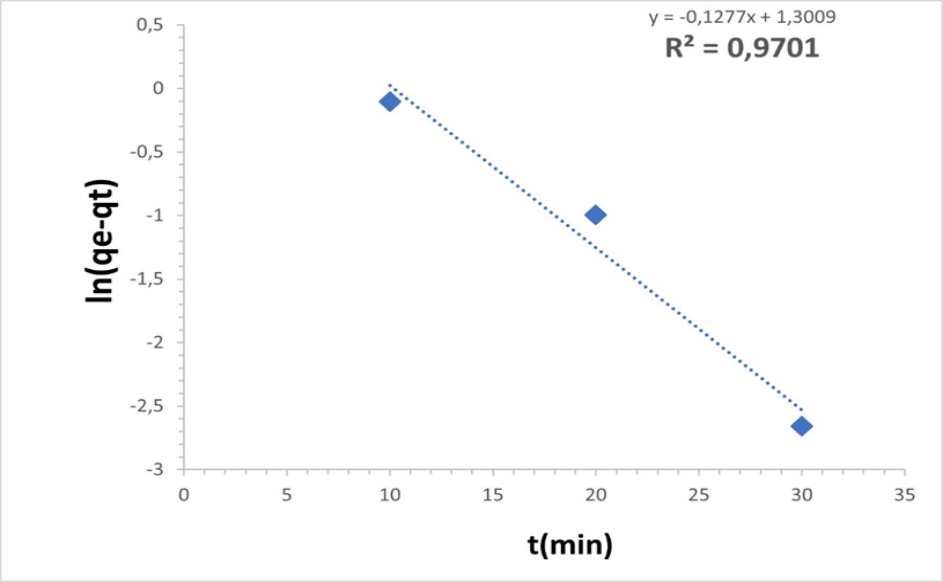
الجدول (3.Ⅳ): قيم ثوابت Langmuirو Freundlichلامتزاز صبغة CV على السيليكا.

Freundlich			Langmuir			الصبغة
R^2	K_L	N	R^2	K_L	q_{max}	Crystal violet
0,9421	7,32	3,034	0,957	0,54	17,57	

من الجدول **(Ⅳ.3)** يمكن ملاحظة أن معامل الارتباط لإيزوثارم Langmuir (R^2=0.957) أعلى من معامل الارتباط لإيزوثارم Freundlich (R^2=0.9421) وهذا يشير إلى أن إيزوثارم Langmuir أكثر ملائمة لوصف إيزوثارم امتزاز صبغة البنفسجي البلوري (CV) على سطح السيليكا.

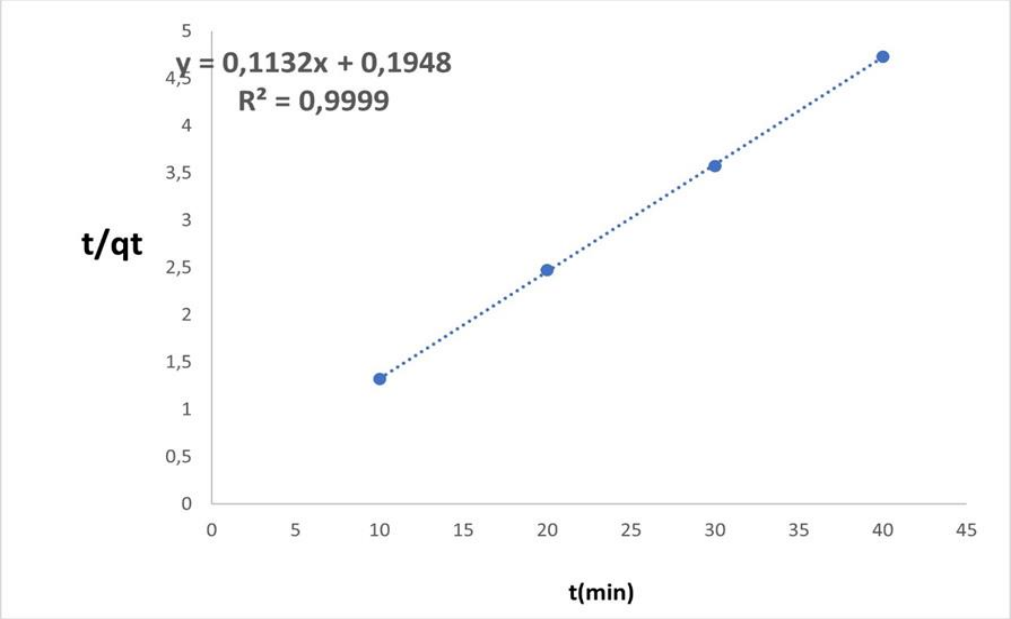
Ⅳ.4.6. دراسة حركية امتزاز لصبغة CV

.4.6. 1 .دراسة الحركية من الرتبة شبه الأولى



الشكل **(14.Ⅳ)**: نموذج شبه الرتبة الأولى لامتزاز صبغة CV على السليكا.

IV.4.6. 2. دراسة الحركية من الرتبة شبه الثانية



الشكل (IV.15): نموذج شبه الرتبة الثانية لامتزاز صبغة CV على السيليكا.

يلخص **الجدول (IV.4):** يلخص **قيم** الدراسة الحركية للسليكا المستخلصة.

نموذج شبه الرتبة الأولى		
R^2	$K_1(min^{-1})$	Qe
0,97	0,1277	3,67
نموذج شبه الرتبة الثانية		
R^2	$K_2(g/mg.min^{-1})$	Qe
0,999	0,066	8,834

نلاحظ من خلال **الجدول (IV.4)** أن معامل الارتباط لنموذج شبه الرتبة الأولى $(R^2 = 0.97)$ اقل من معامل الارتباط لنموذج شبه الرتبة الثانية $(R^2 = 0.99)$ وهذا يدل على أن نموذج شبه الرتبة الثانية أكثر ملائمة لوصف ظاهرة حركية امتزاز صبغة البلورة البنفسجية على سطح سيليكا.

المراجع

.1 Beddiaf, S., S. Chihi, and Y. Leghrieb, *The determination of some crystallographic parameters of quartz, in the sand dunes of Ouargla, Algeria.* Journal of African Earth Sciences, 2015. **106**: p. 129-133.

.2 Chandrasekaran, A., et al., *Effect of minerals and heavy metals in sand samples of Ponnai river, Tamil Nadu, India.* Scientific Reports, 2021. **11**(1): p. 23199.

.3 Mechri, M.L., et al., *Diagnosis of the heating effect on the electrical resistivity of Ouargla (Algeria) dunes sand using XRD patterns and FTIR spectra.* Journal of African earth sciences, 2017. **125**: p. 18-26.

.4 Yang, Y., Y. Yang, and C. Ni, *Preparation of nano-SiO2 by silica sol in-situ complexation protective precipitation method.* Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2022. **32**(11): p. 4359-4372.

.5 Velmurugan, P., et al., *Extraction, characterization, and catalytic potential of amorphous silica from corn cobs by sol-gel method.* Journal of industrial and engineering chemistry, 2015. **29**: p. 298-303.

.6 Brahmi, D., et al., *Preparation of amorphous silica gel from Algerian siliceous by-product of kaolin and its physico chemical properties.* Ceramics International, 2014. **40**(7): p. 10499-10503.

.7 Khedkar, M.V., et al., *Physicochemical properties of ambient pressure dried surface modified silica aerogels: Effect of pH variation.* SN Applied Sciences, 2020. **2**(4): p. 696.

.8 Hachem, R., N. Meftah, and A. Bouaziz, *A comparative analysis of the microstructural and physicochemical properties of alluvial and dune sands from northeast Algerian Sahara.* The Journal of Engineering and Exact Sciences, 2023. **9**(6): p. 1-14.

الخاتمة

لقد هدفت هذه الدراسة إلى استخلاص السيليكا من رمال منطقة الوادي باستعمال طريقة سائل–هلام (Sol–Gel)، ثم تشخيص المادة المتحصل عليها ودراسة إمكانية استغلالها كمادة مازة لإزالة صبغة البنفسجي البلوري (Crystal Violet) من المحاليل المائية. وقد جاءت هذه الدراسة في إطار تثمين الموارد الطبيعية المحلية والبحث عن مواد فعالة واقتصادية يمكن استخدامها في معالجة المياه الملوثة. وقد توج العمل البحثي بمجموعة من النتائج المشجعة والأساسية التالية:

- ✓ **كفاءة الاستخلاص:** أظهرت النتائج التجريبية أن رمال منطقة الوادي تُعد مصدرًا غنيًا ومناسبًا للحصول على السيليكا، حيث تم باستخدام طريقة سائل–هلام استخلاص مردود مرتفع وواعد بلغ حوالي 80%.
- ✓ **التشخيص الهيكلي والكيميائي:**
- ✓ أثبتت مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) نجاح النقاء الكيميائي من خلال اختفاء حزمة الكالسيت عند $1427\ cm^{-1}$ ، مع بروز الحزم الاهتزازية المميزة لبنية (Si–O–Si) عند cm^{-1} 1058–693–775.
- ✓ كما أكد تحليل انعراج الأشعة السينية (XRD) التحول البنيوي الكامل للمادة؛ فبينما تميز الرمل الخام ببلورية عالية تسيطر عليها قمم الكوارتز الحادة، في حين كشف طيف السيليكا المستخلصة عن اختفاء هذه القمم الحادة وظهور قمة عريضة مركزة حول الزاوية ($\theta=22.5^{\circ}$)، مما يؤكد الطبيعة غير البلورية (الأمورفية) والنانوية للمادة المحضرة.
- ✓ أظهر الفحص بالمجهر الإلكتروني الماسح وتقنية تشتت الطاقة (SEM/EDX) تطوراً كبيراً في النقاء الكيميائي والمورفولوجيا، حيث ارتفعت نسبة SiO_2 من64.48% في الرمل الطبيعي إلى 78.50% بعد المعالجة الحمضية، لتصل إلى درجة نقاوة مثالية بلغت100% في السيليكا المستخلصة النهائية بنسبة ذرية تعادل% 71.34للأكسجين(O) و28.66% للسيليكون (Si).
- ✓ **الدراسة التطبيقية للامتزاز:** بينت نتائج الامتزاز بطريقة الدفعات أن العملية تتأثر بوضوح بالعوامل التشغيلية، حيث تم تحديد الشروط المثلى التي تحقق أعلى كفاءة إزالة وكانت النتائج كالتالي:

يزداد مردود الإزالة مع زيادة كتلة المادة المازة حتى يستقر في قيمة قصوى تقارب 90% عند الكتلة المثاليةg0.1.

كما أظهرت دراسة نقطة الشحنة الصفرية أن السطح يتحول إلى شحنة سالبة مستقرة بعد تجاوز القيمة

pH pzc=5، مما يفسر تحقيق أعلى مردود إزالة صبغة في الوسط القاعدي بنسبة قاربت90% عند القيمة المثالية pH=10

كما ان مردود الإزالة يرتفع تدريجيا مع الزمن لتبلغ سعة الامتزاز حالة الاتزان عند الزمن المثالي 30min بمردود قدره حوالي84%. من ناحية اخرى سجلت الدراسة زيادة في مردود الإزالة بارتفاع درجة الحرارة حتى بلغت ذروتها بنسبة92% عند درجة الحرارة المثالية40C°، قبل أن تنخفض عند الدرجات الأعلى45C° نتيجة ضعف استقرار الجزيئات الممتزة على السطح.

أثبتت دراسة حركية امتزاز صبغة البنفسجي البلوري على سطح السليكا أن نموذج شبه الرتبة الثانية هو الأكثر ملاءمة لوصف آلية الامتزاز بمعامل ارتباط عالي جداً (R^2=0.999) مقارنة بنموذج الرتبة الأولى (R^2=0.97).

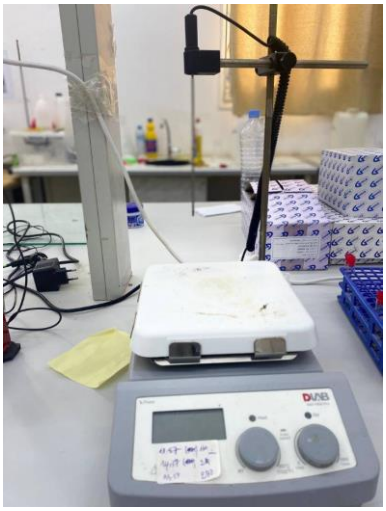
في حين كشفت نماذج الإيزوثرام أن نموذج Langmuir حقق توافقاً أفضل بمعامل ارتباط (R^2=0.957) وسعة امتزاز نظرية قصوى (q max=17.57 mg/g)، متفوقاً على نموذج Freundlich (R^2=0.9421)، مما يشير إلى حدوث الامتزاز على سطح متجانس لتشكيل طبقة أحادية التوزيع.

وأكدت الحسابات الترموديناميكية طبيعة العملية؛ حيث تبين أن قيمة الأنتالبية سالبة (ΔH° =−11.849 kJ/mol) مما يثبت أن الامتزاز تفاعل ناشر للحرارة ومن النوع الفيزيائي. كما كانت قيم طاقة جيبس الحرة (ΔG°) سالبة عند جميع درجات الحرارة وتراوحت بين (−1759.726 kJ/mol الى غاية −2520.217 kJ/mol)، مما يؤكد تلقائية العملية وقابليتها للحدوث بشكل طبيعي، مصحوبة بقيم عشوائية موجبة (ΔS°) تعكس زيادة الفوضى عند السطح الفاصل أثناء التوازن.

بصفة عامة، تؤكد الأرقام والنتائج المتحصل عليها في هذه المذكرة أن السيليكا المستخلصة من رمال منطقة الوادي بطريقة (Sol–Gel) تُعد مادة مازة اقتصادية، عالية النقاوة، وفعالة جداً في إزالة الملوثات العضوية كصبغة البنفسجي البلوري. كما تفتح هذه الدراسة آفاقاً مستقبلية واعدة لتثمين الرمال المحلية وتحويلها إلى مواد نانوية ذات قيمة مضافة في التطبيقات البيئية والصناعية الواسعة.

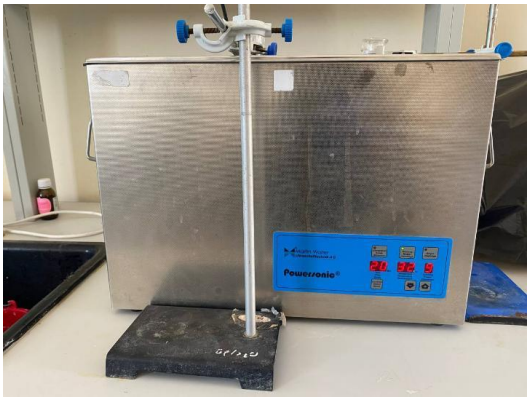
الملاحق

UCOFIRST
Composites


DLAB

UV-1900i

memmert


Powersonic

DLAB