

امتزاز أزرق المتيلين من المحاليل المائية على الماغنتيت الطبيعي السوري

* الدكتور إبراهيم راهب

** الدكتورة سميرة سليمان

*** محمد سامح منلا

(تاريخ الإبداع 29 / 3 / 2015. قُبِلَ للنشر في 9 / 8 / 2015)

□ ملخص □

تمت في هذا العمل دراسة استخدام الماغنتيت الطبيعي في الرمال الشاطئية لمنطقة وادي قنديل في سوريا في عملية إزالة أزرق المتيلين من محاليله المائية .
بينت قياسات الأشعة السينية XRD أن العينة من الرمل الشاطئي تحوي الماغنتيت المتبلور بشكل جيد بالإضافة إلى بعض المركبات الأخرى ، وتم فصل الماغنتيت بالطريقة المغناطيسية وتبين أن نسبته في الرمال الشاطئية المدروسة تشكل حوالي 70 % .
استخدم الماغنتيت بعد فصله في عملية إزالة MB من محاليله المائية وذلك عند تراكيز ابتدائية مختلفة لـ (0.2 , 0.5 , 1 g) عند قيم pH مختلفة ودرجة حرارة 25°C ، وتبين أن إمتزاز أزرق المتيلين يزداد بازدياد التركيز الابتدائي ويتناقص بازدياد قيمة pH الوسط، كما تبين أن نسبة إزالة MB تزداد بشكل واضح بازدياد كمية الماغنتيت المستخدم ، وكانت نسبة الإزالة 88.7% , 84.9% , 47.8% وذلك من أجل جرعة من الماغنتيت 1g , 0.5 , 0.2 على الترتيب عند تركيز معين لـ MB يساوي 5 mg/l بينما تتناقص كمية MB الممتزة بالنسبة لوحد الكتل من الماغنتيت وذلك لعدم حصول إشباع للمراكز الامتزازية .

تبين من خلال معالجة البيانات الامتزازية وفق نموذجي لانغموير و فرنديلش أن عملية امتزاز MB تحدث على المراكز المتجانسة الطاقة وفق نموذج لانغموير وبشكل تنافسي على المراكز غير المتجانسة طاقياً وفق نموذج فرنديلش.

الكلمات المفتاحية : ماغنتيت طبيعي ، أزرق المتيلين ، امتزاز .

* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - سورية .

** أستاذ مساعد - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - سورية .

*** طالب دراسات عليا (ماجستير) - كلية العلوم - جامعة تشرين - سورية.

Adsorption of Blue Methylene from aqueous solutions on natural Syrian magnetite

Dr. Ibrahim Raheb *
Dr. Samira Solieman **
Mohammad Sameh Manlla ***

(Received 29 / 3 / 2015. Accepted 9 / 8 / 2015)

□ ABSTRACT □

In this work the use of natural magnetite in coast sand of Wadi-kandil area in Syria in removal of Methylene Blue (MB) from aqueous solution was studied.

The XRD measurements showed that the sample contents the crystalline magnetite and another compounds. The magnetite in the simple was separated using magnetic method and the percentage of magnetite in the sample about 70 %.

After separating the magnetite was used to removal the MB from aqueous solution at different initial concentration of MB (5 , 10 , 20 , 40 , 60 mg/l) and using different dosage of magnetite (0.2 , 0.5 , 1 g) at different values of pH and temperature 25° C. The adsorption of MB increasing by increasing initial concentration of MB and decreasing by increasing of pH value and the removal of MB was clearly increased when the dosage of magnetite was increased , the removal values were 47.8% , 84.9% , 88.7% for magnetite dosage (0.2 , 0.5 , 1 g) respectively at concentration 5 mg/l of MB . While the adsorbed amount of MB per mass unit of magnetite was decreased because the adsorption sites weren't saturated.

The Treatment of adsorption data according Lngmuere and FrenGLISH models showed that the adsorption process accrued on the energetic homogeneous and heterogeneous sites.

Key words: Natural magnetite, Blue Methylene, Adsorption.

* Professor - faculty of science –Dept.of chemistry–Tishreen Univ. Lattakia –Syria .

** Associate Professor- faculty of science–Dept. of chemistry–Tishreen Univ.Latakia–Syria .

*** Postgraduate student - faculty of science–Dept.of chemistry

مقدمة:

يوجد الماغنتيت على شكل خامات طبيعية تحوي بعض الشوائب ، وتستخدم هذه الخامات إذا كانت نسبة الماغنتيت فيها عالية كمصدر مهم لتعدين الحديد لاحتوائه على نسبة عالية من الحديد 70% . يتألف الماغنتيت Fe_3O_4 من أكسيدي الحديد الثنائي FeO والثلاثي Fe_2O_3 ويمتلك بنية السبينيل ذات الصيغة العامة $M^{(1)}M^{(2)}O_4$ حيث $M^{(1)}$ هو Fe^{2+} وبالتالي $M^{(2)}$ هو Fe^{3+} ويتألف السبينيل من بنية مكعبية مترابطة مما يفسر ثباته العالي لدرجات الحرارة بالإضافة إلى ثباته الكيميائي [1] .

يمكن تحضير الماغنتيت بطرائق عدة وذلك للحصول على المركب النقي كما يمكن التحكم بأبعاد الجسيمات المحضرة من هذه الطرائق مثل : التفكك الحراري لمركبات الحديد ، العمليات الكيميائية الكهربائية ، المعالجة الهيدروحرارية ، طريقة زول-جل وطريقة الترسيب المشترك لأيونات الحديد في الوسط القلوي [2] . يتمتع الماغنتيت بخواص بارامغناطيسية عالية ولذلك أهمية كبيرة في تطبيقات عدة حيث يستخدم في المجال البيولوجي وخاصة لمنع تشكل الخثرات في الأوعية الدموية كما يستخدم في العلاج الحراري لأورام السرطان من خلال حقن الجسيمات النانوية وتطبيق حقل مغناطيسي مما يؤدي إلى تسخين المنطقة إلى درجة حرارة معينة وبالتالي تؤدي إلى تخريب الخلايا المصابة [2,3] .

يستخدم الماغنتيت في عمليات إزالة الملوثات المعدنية مثل العناصر الثقيلة كالزرنيخ والزنك إلخ من مياه الشرب [4-6] كما يستخدم في عملية امتزاز المركبات العضوية من الأوساط المختلفة [7] كما يستخدم كمحفز في العديد من العمليات الحفزية مثل تفاعلات الأكسدة [8] .

تتميز بنية السبينيل المكعبية بوجود بنية رباعية الوجوه لـ $[M^{(2)}O_4]$ وثمانية الوجوه لـ $[M^{(1)}O_4]$ وفي كلتا البنيتين توجد فراغات (فجوات) غير ممتلئة بالكاتيونات وبالتالي من الممكن أن تحدث عملية انتقال الأيونات بين هاتين البنيتين وتستخدم هذه الخاصية في التفاعلات الحفزية ، كما أنه في شروط التفاعلات الحفزية فإن أيونات العناصر كثيراً ما تغير شحنتها وبالتالي تظهر فجوات أنيونية وتشوهات أخرى وهذا يؤدي إلى تغير طاقة ارتباط العنصر - أوكسجين بالإضافة إلى التغير في العدد التساندي لأيونات المعدن السطحية [1] .

يستخدم الماغنتيت في عمليات التخلص من الملوثات العضوية في المياه العادمة وبالتالي التخفيف من قيم COD و BOD التي تعتبر مؤشرات هامة للتلوث وذلك من خلال أكسدة الماغنتيت للمركبات العضوية بوجود مؤكسد كالماء الأوكسجيني واستخدام طاقة ضوئية مثل UV لتوليد الجذور الحرة OH^{\cdot} التي تساهم في تفاعلات تفكك الملوثات العضوية أو ما يعرف بتفاعلات فنتون [9] .

سوف ندرس في هذا العمل إمكانية استخدام الماغنتيت الطبيعي الموجود في الرمال الشاطئية في منطقة وادي قنديل لامتزاز الأصبغة من المحاليل المائية .

أهمية العمل وأهدافه:

تأتي أهمية هذا العمل في أنه يتناول دراسة خاصة طبيعية موجودة على الشاطئ السوري في منطقة وادي قنديل على شكل ماغنتيت ممزوج مع الرمال الشاطئية وإمكانية استخدامها في عملية إزالة الملوثات من الأوساط المائية ، وعلى اعتبار أن المادة طبيعية وبالتالي استخدامها يتطلب بعض المعالجات البسيطة وبالتالي تبقى الكلفة الاقتصادية منخفضة وهذا له أهمية كبيرة .

يهدف هذا العمل إلى :

- فصل المغنتيت عن الرمل باستخدام المغناطيس .
- تعيين نسبة المغنتيت التقريبية في الرمال الشاطئية لوادي قنديل .
- توصيف المغنتيت الناتج .
- دراسة امتزاز صباغ أزرق المتيلين من المحلول المائي بواسطة المغنتيت .
- معالجة البيانات الناتجة .

طرائق البحث و موادہ :**a- المواد و الأجهزة :**

نستخدم في هذا البحث المواد والأجهزة الآتية :

مغنتيت مفصول من الرمال الشاطئية لوادي قنديل .

أزرق المتيلين MB ذو الصيغة $C_{16}H_{18}N_3SCI$.

جهاز الأشعة السينية XRD من نوع Altima Rigaku يابانوالصنع الذي يستخدم منبع مشع من النحاس عند طول الموجة 1.5041 \AA .

جهاز الأشعة السينية المفلورة X-Ray fluorescence من نوع Bruker , pioneer s4 لإجراء التحليل الكيميائي لتعيين نسب المركباتفي الرمال الشاطئية موضوع الدراسة .

جهاز طيفي SPECTROPHOTOMETER 150W من نوع T60 U إنتاج PG Instruments Limited لتعيين تركيز محلول أزرق المتيلين عند طول الموجة 665nm .

جهاز تعيين المساحة السطحية النوعية من نوع Gimini 2375 الذي يعتمد على الامتزاز الحجمي لغاز الآروت عند الدرجة 77K ومن ثم معالجة بيانات الامتزاز وفق طريقة BET .

b- طريقة العمل :

أخذت عينة من الرمال الشاطئية في منطقة وادي قنديل ثم غسلت كمية محددة من هذه العينة بالماء المقطر للتخلص من ملوحة مياه البحر وتم التأكد من ذلك بإضافة محلول يوديد الفضة على الرشاحة حتى التأكد من عدم وجود العكر ، جففت هذه الكمية عند الدرجة $110^\circ C$ ، تم سحب طيف الأشعة السينية XRD للعينة المجففة للتأكد من وجود المغنتيت وذلك باستخدام جهاز من نوع (Altima Rigaku ياباني) ، يحوي النحاس كعنصر مشع عند طول الموجة 1.5041 nm وأجري التحليل الكيميائي باستخدام جهاز الأشعة السينية المفلورة لتعيين نسبة المركبات في العينة المستخدمة .

بعد التأكد من وجود المغنتيت تم فصله باستخدام مغناطيس وذلك بوضع كمية من العينة المجففة على ورقة شفافة وتمرير المغناطيس من أسفل الورقة لفصل أكبر كمية ممكنة من المغنتيت ، حسبت نسبة المغنتيت في العينة الرملية من خلال العلاقة :

$$m\% = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

حيث m_1 كمية العينة الرملية (g) .

m_2 كمية المتبقي بعد الفصل مغناطيسياً .

m _نسبة الماغنيتيت في العينة الرملية .

استخدم الماغنيتيت المفصول في دراسة امتزاز أزرق المتيلين من المحلول المائي بالطريقة الساكنة (batch method) ، حضر محلول أزرق المتيلين بتركيز 60 mg/l وذلك بإذابة الكمية المطلوبة من أزرق المتيلين في كمية من الماء المقطر في حوجلة عيارية سعة 1000 ml ثم تمديد المحلول حتى إشارة الحوجلة وأعتبر هذا المحلول هو المحلول الأم ، حضرت عينات مختلفة التركيز من محلول أزرق المتيلين بحجم 100 ml وذلك بتمديد المحلول الأم ، وتم تحضير المحاليل بتركيز (5,10,20,40,60) mg/l .

درسنا تأثير كل من التركيز الابتدائي لمحلول أزرق المتيلين على كمية الامتزاز ورسم منحنى الامتزاز ثم درسنا تأثير كمية الماغنيتيت المضاف على عملية الامتزاز ، ومن أجل ذلك أخذنا محاليل عدة من محلول أزرق المتيلين بحجم 100 ml وتم فصل كل محلول إلى قسمين بحجم 50 ml ، حيث أضيف إلى القسم الأول كمية معينة من الماغنيتيت وتم استخدام ثلاث قيم (0.2,0.5,1) g مع التحريك المستمر لمدة 24 ساعة في هزاز ميكانيكي وبعد ذلك تم فصل الراسب وقياس امتصاصية المحاليل الناتجة باستخدام جهاز طيفي مقارنة مع أنبوب يحوي الماء المقطر كشاهد ، أما القسم الثاني من المحاليل فاستخدمت بعد قياس امتصاصيتها الضوئية لرسم منحنى قياسي لاستخدامه لاحقاً في تعيين تركيز أزرق المتيلين في المحاليل بعد عملية الامتزاز .

حسبت كمية المادة الممتزة على الماغنيتيت من العلاقة :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (2)$$

حيث C_0 _التركيز الابتدائي لمحلول أزرق المتيلين (mg/l) .

C_e _التركيز التوازني (بعد الامتزاز) لمحلول أزرق المتيلين (mg/l) .

m _كمية الماغنيتيت المضافة (g) . V _حجم المحلول المستخدم (L) .

وبعد التوازن الامتزازي حسبت نسبة إزالة أزرق المتيلين من المحلول المائي من العلاقة :

$$\text{Removal\%} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

تم رسم منحنى الامتزاز (تغير الكمية الممتزة لأزرق المتيلين mg/g بتابعة كل منالتركيز الابتدائي والتركيز التوازني لأزرق المتيلين في المحلول (mg/l) وذلك باستخدام كميات مختلفة من الماغنيتيت كما تم رسم منحنى الإزالة لأزرق المتيلين .

من خلال منحنيات الامتزاز الناتجة تم معالجة هذه البيانات وفق نموذجي لانغموير و فرنلدش للتعرف على آلية الامتزاز لأزرق المتيلين باستخدام الماغنيتيت .

حيث يفترض نموذج لانغموير أن جميع المراكز الامتزازية متساوية في الطاقة والامتزاز يكون عكوسياً ، وتعطى علاقة لانغموير في الإحداثيات الخطية بالشكل [5,10] :

حيث K_L (L/mg) ثابت التوازن الامتزازي اللانغمويري .

q_{\max} (mg/g) _السعة الامتزازية العظمى (تغطية أحادية للمراكز الامتزازية) .

q_e (mg/g) _كمية الامتزاز التوازنية لـ MB .

C_e (mg/l) _التركيز التوازني لـ MB في المحلول .

بينما يفترض نموذج فريندلش حدوث الامتزاز الذي قد يكون متعدد الطبقات على المراكز الامتزازية السطحية غير المتجانسة طاقياً ويعبر عنه من خلال العلاقة الخطية [5] :

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

حيث K_f (mg.l/g) ثابت فريندلش .

وتكون قيمة n عادة في المجال $1 \leq n \leq 10$.

النتائج والمناقشة :

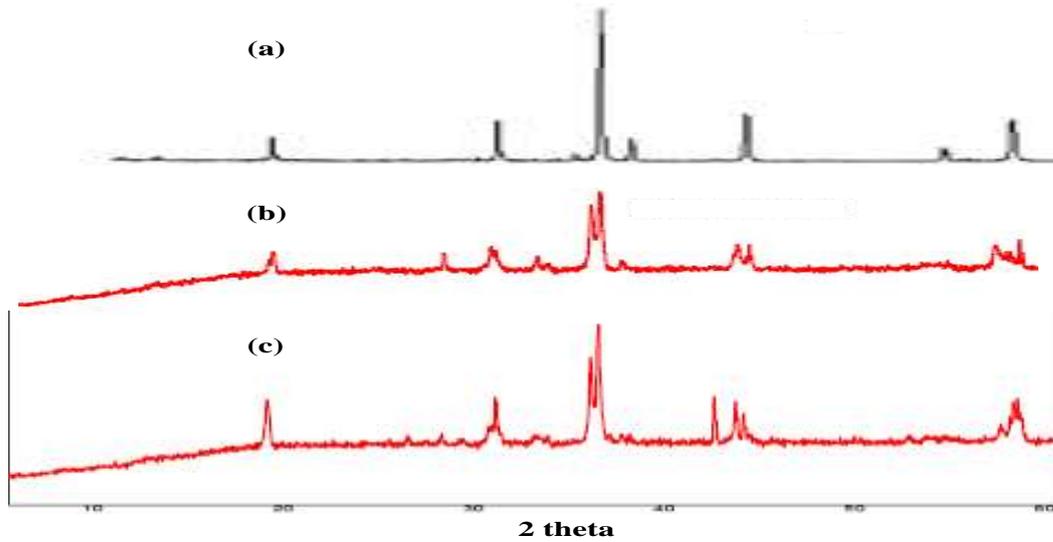
1_ التوصيف Characterization لمعرفة التركيب الكيميائي للعينة الرملية الحاوية على المغنتيت تم إجراء التحليل الكيميائي باستخدام الأشعة السينية المفلورة ، وحصلنا على النتائج المبينة في الجدول (1) :

الجدول (1) : التركيب الكيميائي للعينة الرملية .

الأكسيد	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
العينة%	40.20	0.54	6.25	4.43	0.08	0.07	11.20	10.50	9.27

الأكسيد	Na ₂ O	SO ₃	Cl	Cr ₂ O ₃	BaO	L.O.I
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
العينة%	0.25	0.30	0.06	14.90	1.50	0.40

يبين الجدول (1) أن العينة الرملية تحوي على مجموعة من الأكاسيد ، ويشكل أكسيد الحديد النسبة العظمى في العينة حيث تصل نسبته إلى 40.2% وبعض الأكاسيد المرافقة بنسب متفاوتة مثل :
 CaO , TiO₂ , Cr₂O₃ , Al₂O₃ , SiO₂ أما بقية المركبات المرافقة فنسبتها صغيرة لا تتجاوز 1% .
 للتأكد من وجود المغنتيت درست العينة بطريقة الأشعة السينية XRD وتعد هذه الطريقة من الأدوات الهامة التي تساعد على التعرف على البنية البلورية للمادة الصلبة .



الشكل (1) : طيف الأشعة السينية XRD

- a - الطيف القياسي للماغنتيت [2].
 b - طيف العينة الحاوية على الماغنتيت بعد فصله .
 c - طيف العينة الخام الحاوية على الماغنتيت قبل الفصل .

حيث يظهر من الشكل (1) أن طيف العينة المدروسة (b,c) وبالمقارنة مع الطيف القياسي للماغنتيت يدل على وجود الماغنتيت بالعينة المدروسة أما القمم في الطيف (b,c) وغير الموجودة في (a) ناتجة عن وجود مركبات أخرى متبلورة مرافقة في العينة المدروسة.

بما أن الماغنتيت يلعب دوراً هاماً في العديد من العمليات مثل الامتزاز والحفز لذلك قمنا بعملية فصل الماغنتيت من العينة الرملية المغناطيسية وقد كانت نسبة الماغنتيت في العينة الرملية مساوية 70% المحسوبة وفق العلاقة (1).

تبين من خلال بيانات امتزاز غاز الآزوت عند الدرجة 77K ومعالجة هذه البيانات وفق طريقة BET أن العينة المستخدمة تملك مساحة سطحية نوعية صغيرة جداً $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

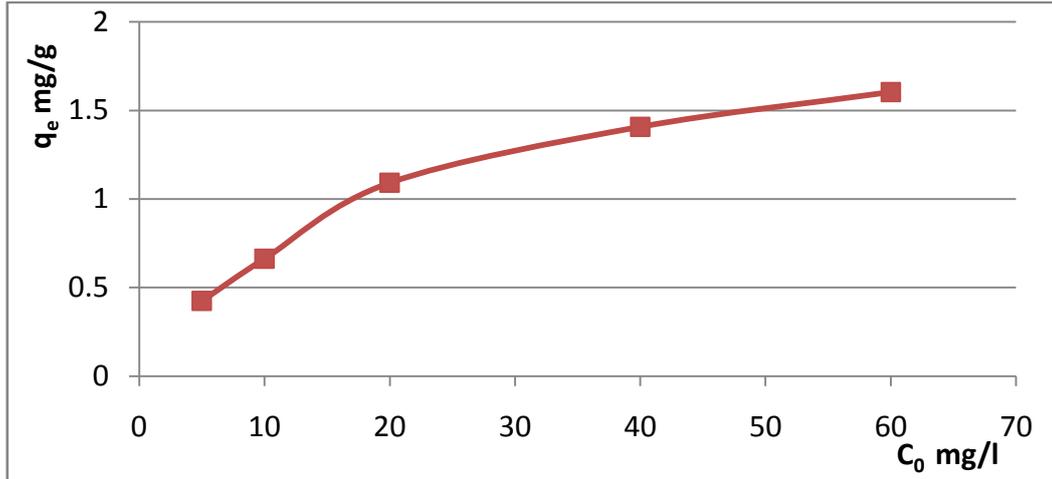
استخدمت عينة الماغنتيت المفصولة بعد طحنها وتجفيفها في الدراسة اللاحقة لعملية امتزاز أزرق المتيلين MB من محاليله المائية.

2_ امتزاز أزرق المتيلين من المحاليل المائية :

_ تأثير التركيز الابتدائي على الامتزاز

استخدمت كمية 0.5g من الماغنتيت في محلول أزرق المتيلين حجمه 50 ml وبعد التحريك لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة 25°C وقيمة الـ pH ثابتة .

فصل الماغنتيت بطريقة التثقيب و قياس امتصاصية المحلول ومن ثم تعيين التركيز التوازني $\text{Ce}(\text{mg}/\text{l})$ وحددت كمية MB الممتزة على الماغنتيت $q_e(\text{mg}/\text{g})$ من العلاقة (2) ومن ثم رسم منحنى الامتزاز .



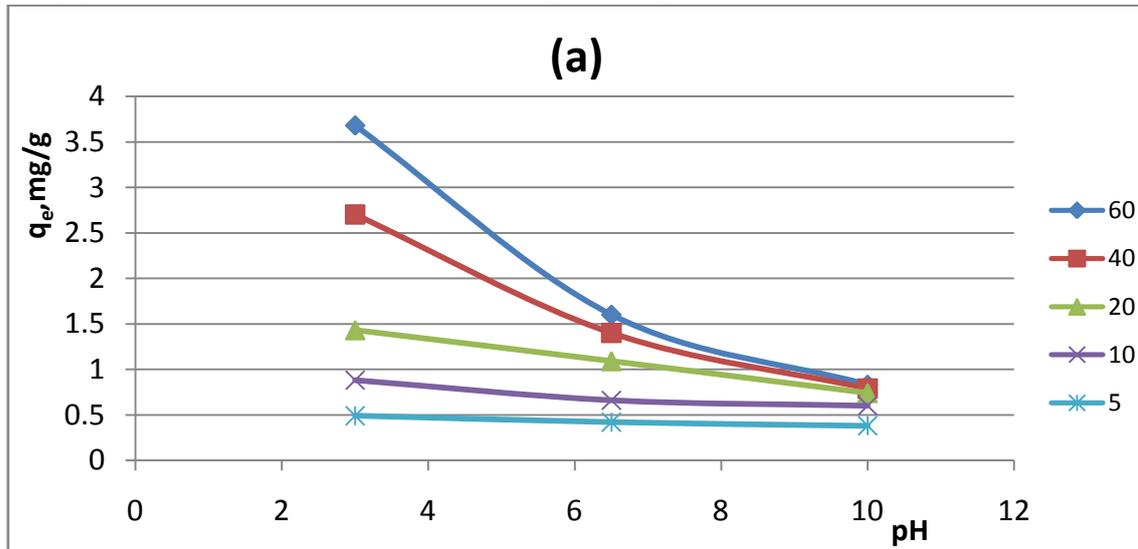
الشكل (2): تغير امتزاز أزرق المتيلين MB على المغنتيت بتابعة التركيز الابتدائي لأزرق المتيلين

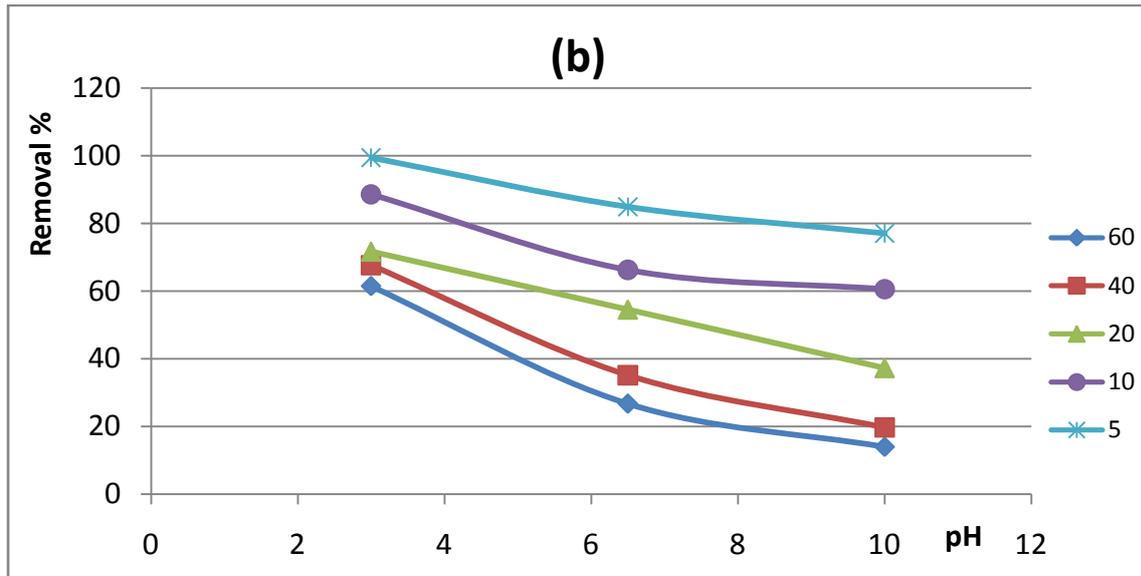
$V=50$ ml , $m=0.5$ g , $pH=6.5$

يظهر من الشكل (2) أن امتزاز MB على المغنتيت يزداد بشكل واضح عند التركيز المنخفض ل MB حتى حوالي 10mg/l ومن ثم يكون الازدياد بشكل بطيء بعد هذا التركيز، ويعزى ذلك إلى أن المراكز الامتزازية على سطح المغنتيت تكون غير مشبعة عند التراكيز المنخفضة ل MB وبالتالي يمكن لهذه المراكز أن تستوعب كمية أكبر من الكمية الموجودة في المحلول وازدياد تركيز MB في المحلول يتم إشباع معظم المراكز الامتزازية بالتالي يكون الازدياد في عملية الامتزاز بطيئاً، كما أن هذا السلوك يلاحظ بالنسبة لامتزاز هيوميك أسيد HA على المغنتيت والهيماتيت والكوارتز عند تركيز ل HA في المجال [11] $(20-200)$ mg/l.

_ تأثير قيمة الـ pH

بعد فصل المغنتيت وتعيين التركيز التوازني ل MB في المحلول ، حسب الكمية الممتزة من العلاقة (2) .





الشكل (3) تأثير الوسط pH على عملية امتزاز MB

_a منحنى امتزاز MB بتابعة pH .

_b منحنى إزالة MB بتابعة pH .

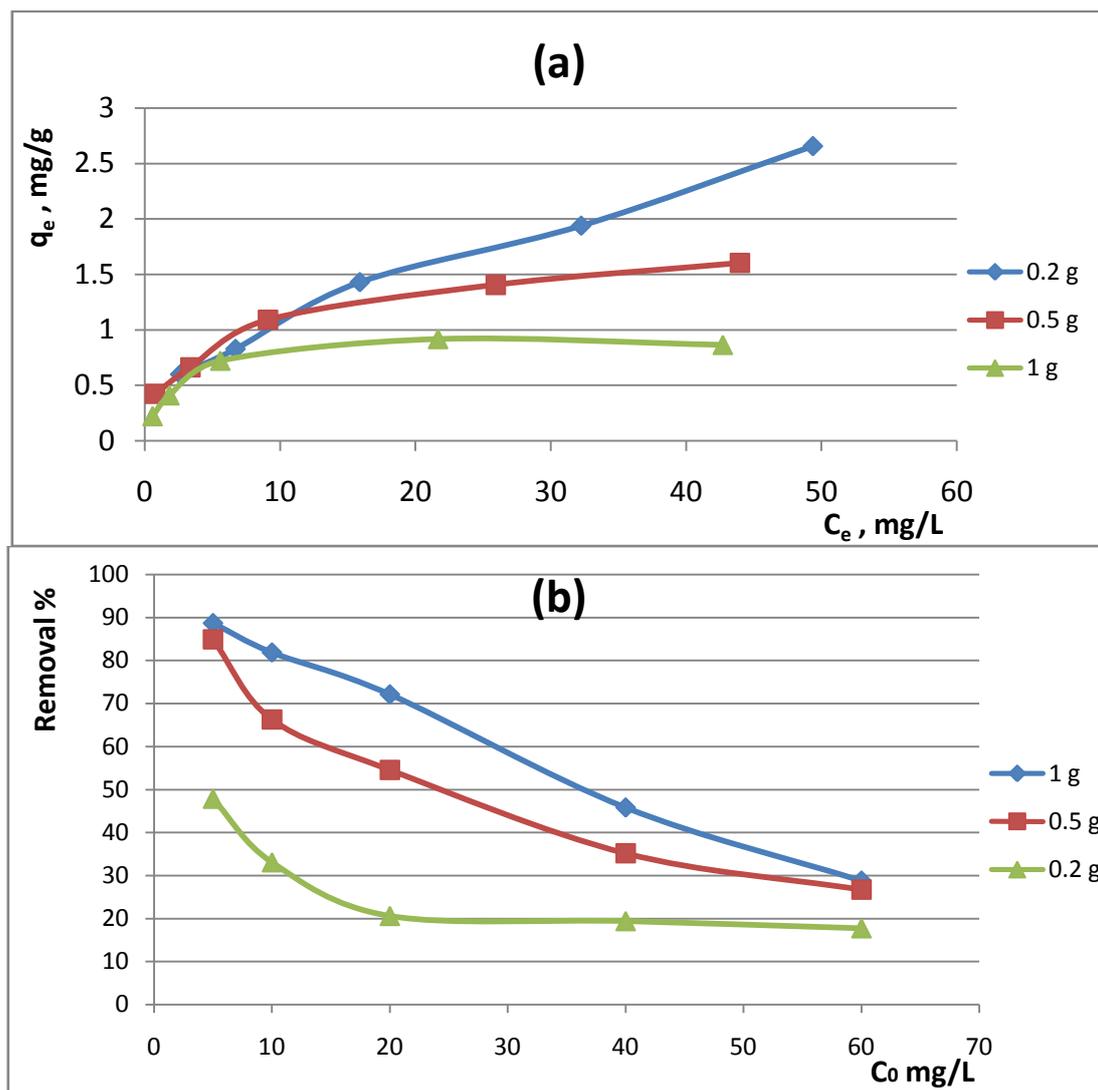
$V = 50 \text{ ml}$, $m=0.5 \text{ g}$, $C_0(\text{MB})=60,40,20,10,5 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ \text{ C}$

يبين الشكل (3,a) تغير الكمية الممتزة من MB بتابعة الوسط pH ، ويظهر من هذا الشكل أن قيمة الامتزاز تتناقص بازدياد قيمة الوسط pH ، حيث تكون كمية الامتزاز العظمى عند $\text{pH}=3$. يعد سلوك الامتزاز في مثل هذه الجمل من العمليات المعقدة نتيجة تداخل العوامل المؤثرة على ذلك ، وبما أن نقطة التعادل الكهربائي لسطح الماغنتيت $\text{pH}_{\text{IEP}}=4.7$ لذلك يكون سطح الماغنتيت قبل هذه القيمة مشحوناً إيجابياً وبعد هذه القيمة سلبياً .

عند وجود الماغنتيت في المحلول تتشكل طبقة ثنائية كهربائية بين السطح والمحلول ، عند قيم $\text{pH} < \text{pH}_{\text{IEP}}$ وتكون جزيئات MB على شكل مونومير وبالتالي يزداد التأثير المتبادل بين جزيئة MB الحاوية على المجموعات المانحة والسطح وتستطيع دخول الطبقة الثنائية الكهربائية وبالتالي تكون قيمة الامتزاز عالية ، أما عند قيم $\text{pH} > \text{pH}_{\text{IEP}}$ يكون التأثير المتبادل بين جزيئات MB الأيونية أكبر مما يسهم في تشكل تجمعات (دايمرات ، أوليغمرات) وبالتالي يصعب دخولها إلى الطبقة الثنائية الكهربائية لذلك تتناقص كمية الامتزاز ، وتتوافق هذه النتيجة مع امتزاز MB على الكربون المنشط حيث تتناقص نسبة الإزالة من 78% عند قيمة $\text{pH}=3$ إلى 54% عند قيمة $\text{pH}=8$ [12]

_ تأثير كمية الماغنتيت : يعد تركيز المادة الصلبة المازة من المتحولات الهامة للحصول على معلومات كمية حول عملية الامتزاز و إزالة الملوثات حيث أن التركيز الابتدائي للمادة المازة (كمية الصلب) يؤثر على كل من زمن التوازن الامتزازي وعلى السعة الامتزازية .

استخدمنا ثلاث كميات من الماغنتيت و أجريت عملية الامتزاز كما ذكر في الفقرة السابقة ، تم رسم منحنى الامتزاز بتابعة التركيز التوازني لـ MB ومن ثم منحنى إزالة MB من المحلول .



الشكل (4)ـa_ منحنى الامتزاز لـ MB بتابعية التركيز التوازني لـ MB

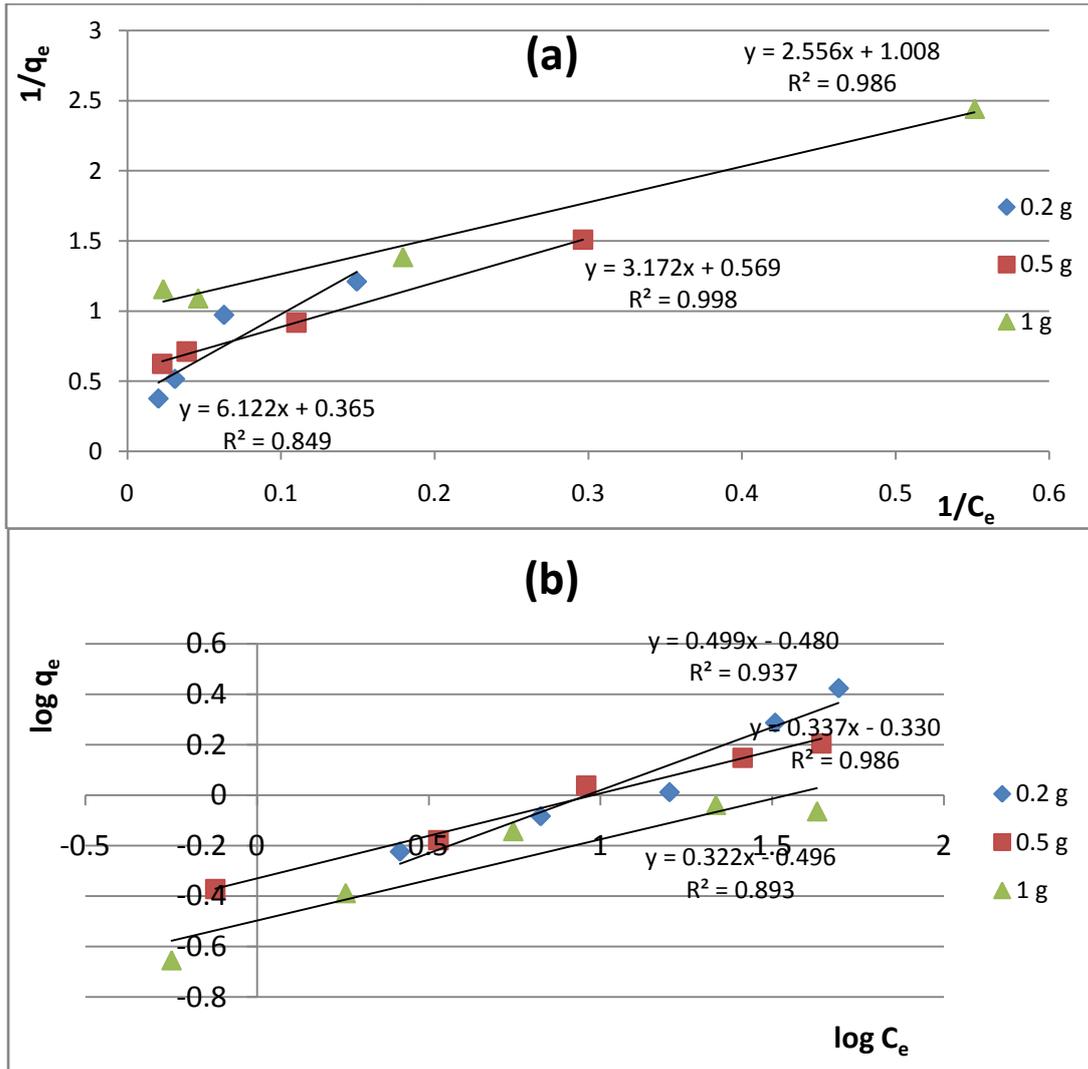
b_ منحنى إزالة MB بتابعية التركيز الابتدائي

$$V = 50 \text{ ml} , \text{pH} = 6.5 , m = 0.2 , 0.5 , 1 \text{ g}$$

نلاحظ من الشكل (4) أن كمية الماغنتيت المستخدمة تؤثر بشكل واضح على كل من كمية امتزاز MB بالنسبة لواحدة الكتلة وعلى نسبة إزالته .

نجد من المنحنى (b) وعند التوازن أن نسبة إزالة MB تزداد بازدياد كمية الماغنتيت وتكون نسبة الإزالة % 88.7 , 84.9 , 47.8 عند استخدام 1 g , 0.5 , 0.2 من الماغنتيت على الترتيب وذلك من أجل تركيز MB 5mg/l ، بينما تتناقص كمية MB الممتزة بالنسبة لواحدة الكتلة وبشكل واضح بازدياد كمية الماغنتيت وتكون قيم الامتزاز q_e على الشكل 2.65,1.60,0.86 mg/g من أجل 1 g , 0.5 , 0.2 من الماغنتيت على الترتيب . ويفسر هذا السلوك بأنه عند تركيز محدد لـ MB فإن ازدياد كمية المادة المازة (ماغنتيت) يؤدي إلى ازدياد تماس الجزيئات الممتزة مع سطح الماز وأيضاً ازدياد عدد المراكز الامتزازية المتاحة وهذا بدوره يؤدي إلى تعزيز إزالة جزيئات MB من المحلول ، المنحنى (b) من الشكل (4) ، بينما تتناقص كمية المادة الممتزة من MB بالنسبة لواحدة

الكتلة للماغنتيت بازياد كمية الماغنتيت المضافة الشكل (4,a) الذي يؤدي إلى ازدياد عدد المراكز الامتزازية للماغنتيت وبالتالي فإن جزيئات MB الموجودة في المحلول تتوزع على هذه المراكز وتكون كمية MB الممتزة على واحدة الكتلة أقل وبالتالي يبقى عدد من المراكز الامتزازية للماغنتيت غير مشبعة خلال هذه العملية . إن عملية ازدياد كمية MB الممتزة بالنسبة لوحد الكتلة لا تحدث طالما لم نصل إلى السعة العظمى وبالتالي عند هذه الشروط التجريبية يمكن القول أن السعة الامتزازية العظمى للماغنتيت لا تتحقق في هذه الحالة [13] .
 للتعرف على آلية امتزاز MB على الماغنتيت بشكل أفضل تمت معالجة البيانات الامتزازية وفق المنحني (a) من الشكل (4) وفق نموذج لانغموير باستخدام العلاقة (4) ووفق نموذج فريندليش باستخدام العلاقة (5) .



الشكل (5) : معالجة البيانات الامتزازية لأزرق المتيلين على الماغنتيت .
 _a نموذج لانغموير ، _b نموذج فريندليش .

الجدول (2): قيم ثوابت علاقتي لانغموير و فريندليش .

كمية المغنتيت (g)	q_{max}	K_L	لانغموير R^2	n	K_f	فرندلش R^2
0.2	2.7397	0.0596	0.849	3.105	0.319	0.937
0.5	1.7574	0.1793	0.998	2.967	0.467	0.986
1	0.992	0.3943	0.986	2.004	0.331	0.893

نلاحظ من الشكل (5) ومن قيم الجدول (2) أن قيم الانحراف المعياري R^2 وفق لانغموير أقرب ما تكون إلى الواحد ، علماً أن قيم R^2 وفق نموذج فريندليش لا تختلف كثيراً عن قيم نموذج لانغموير ، وأيضاً استناداً إلى منحنى الامتزاز الشكل (4,a) الموافق للنموذج اللانغمويري للامتزاز [5] يمكن القول أن عملية امتزاز أزرق المتيلين من محلوله المائي باستخدام المغنتيت تخضع بشكل أكبر إلى نموذج امتزاز لانغموير أي تشكل طبقة امتزازية أحادية وبالتالي فإن المراكز الامتزازية للمغنتيت متساوية طاقياً ، ووفقاً لقيم R^2 وفق فريندليش يمكن القول أن هناك بعض المراكز الامتزازية غير متجانسة طاقياً وبالتالي يحدث امتزاز تنافسي على هذه المراكز وهذا ما تؤكد قيم $n > 1$ [13] ، بالإضافة إلى أن بنية المغنتيت هي عبارة عن سبينيل مقلوب $Fe^2Fe^3O_4$ المكون من FeO ، Fe_2O_3 وبالتالي يمكن أن يكون هناك اختلافاً بسيطاً في طاقة المراكز الامتزازية لهذه المكونات ، ونلاحظ من قيم K_L في الجدول (2) أن هذه القيم تزداد بازدياد كمية المغنتيت المستخدمة وبالتالي يكون الامتزاز أقرب إلى النموذج اللانغمويري ، بينما قيم K_f تكون متأرجحة .

تبين النتائج التي حصلنا عليها أن ازدياد كمية المغنتيت في المحلول تؤدي إلى ازدياد نسبة إزالة MB ولكن إلى قيمة محددة كما نلاحظ من منحنى الإزالة الشكل (4,b) حيث أن استخدام كميات مختلفة من المغنتيت لا يؤدي إلى ازدياد كبير في نسبة الإزالة ويكون الفرق في نسب الإزالة صغير وذلك عند التراكيز المنخفضة لـ MB حيث تصل نسبة الإزالة إلى % 88.7 ، 84.9 من أجل 1 g ، 0.5 من المغنتيت على الترتيب ، و عند التراكيز المرتفعة لـ MB تكون نسب الإزالة % 26.7 ، 28.8 من أجل 0.5 g ، 1 من المغنتيت على الترتيب ونلاحظ أن الفرق في نسب الإزالة ليس كبيراً وبالتالي يمكن أن نستنتج أن كمية 0.5 g من المغنتيت يكفي لتحقيق نسبة إزالة عالية من MB من المحلول المائي وهذا له أهمية اقتصادية في أثناء التطبيق العملي .

الاستنتاجات والتوصيات:

- 70 _ تحوي الرمال الشاطئية في منطقة وادي قنديل على نسبة عالية من المغنتيت الطبيعي تصل لحوالي 70 %.
- _ يمكن فصل المغنتيت الطبيعي من الرمال والحصول عليه بنقاوة عالية وذلك باستخدام طريقة بسيطة وسهلة من خلال استخدام مغناطيس .
- _ تبين قياسات الأشعة السينية XRD أن العينة المدروسة تحوي المغنتيت بحالة تبلور جيدة .
- _ عند استخدام المغنتيت في عملية إزالة أزرق المتيلين من محاليله المائية تبين مايلي :

- يزداد امتزاز أزرق المتيلين MB على الماغنتيت بازدياد تركيز MB الابتدائي في المحلول .
 - يتناقص امتزاز MB بازدياد قيمة pH الوسط .
 - تبين أن منحني الامتزاز يخضع إلى حد كبير إلى النموذج اللانغمويري في الامتزاز .
 - تزداد نسبة إزالة MB من المحلول المائي بازدياد كمية الماغنتيت المستخدم .
 - تتناقص كمية امتزاز MB بالنسبة لواحدة الكتلة من الماغنتيت بازدياد كمية الماغنتيت .
 - للسعة الامتزازية العظمى لا تتحقق وفق الشروط التجريبية المستخدمة .
- بينت معالجة البيانات الامتزازية وفق نموذجي لانغموير و فريندليش أن عملية الامتزاز تحدث على المراكز الامتزازية متجانسة الطاقة وفق لانغموير وتحدث عملية تنافس على المراكز غير المتجانسة وفق نموذج فريندليش .
- تكون الكمية الأفضل لفصل MB من المحاليل المائية وفق الشروط التجريبية هي 0.5 g .
- يمكن تحميل الماغنتيت بعناصر مختلفة لتحسين أدائه في عملية الامتزاز .

المراجع:

- [1]KRYLOV O.V. *Heterogeneous catalysis : textbook* , Akademknig , 2004 , 679
- [2]MAURICIO MODREL ; FRANCISCO MARTINES ; EDGAR MOSQUERA . *Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles from meniral magnetite* . J. of magnetism and magnetic material , 2013 , 343 , pp. 76-81 .
- [3]EUN-HEELEEE ; CHANG-YEOUL ; YONG-HO CHOA . *Magnetite nanoparticles dispersed with in nanoporous aerogels for hyperthermia application* . J. of current Appl phys . 2012,12,547-552 .
- [4]MONDAD P ; MAJUNDER C.B ; MOHANTY B . *Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water : recent development* . J. of Hazardous Mat . 2006,B 137 , 464-479 .
- [5]CHOWDHORY S.R ; YANFUL E.K ; PRATT A.R. *Arsenic removal from aqueous solutions by mixed magnetite – maghemite nanoparticles* . Environmental Earth Science , 2011,G4,411-423 .
- [6]FIGUEURA ; LOPES C.B ; DANIEL Da-silva A.L ; PEREIRAE ; DUARTE A.C; TRINDADE T . *Removal of magnetite particle : Application to synthetic and natural spiked water* . Water Research , 2011,45,pp,5773-5784 .
- [7]SARA BAKHSHAYESH ; HOSSIN DEGHANI . *Synthesis of magnetite -porphyrin nanocomposite and its application as a novel magnetic adsorbent for removal heavy cations* . Material Research Bulletin , 2013,48,pp.2614-2624 .
- [8]TOMBRCZ E ; TOTH I.Y ; NESZTOR D ; ILLES E ; HADJU A ; SZEKERES M ; VEKAS L . *Adsorption of organic acids on magnetite nanoparticles , pH-dependent colloidal stability and salt tolerance* . J.colloidal and surfaces A :physicochem. Eng.Aspects . 2013,435,pp.91-96 .
- [9]XIAOLIANG LIANG ; YUANHONG ZHONG ; SANYUAN ZHU ; LINGYA MA; PENG YUAN; JIANXI ZHUA; HONGPING HE; ZHENG JIANG . *The contribution of vanadium andtitanium on improving methylene blue decolorization through heterogeneous UV-Fenton reaction catalyzed by their co-doped magnetite*.J. of Hazardous Materials, 2012,pp. 247– 254.
- [10]MEHEMET EMIN ARGUN . *Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water : Kinetics and thermodynamic* .J. of Hazardous Materials , 2008,150,587-595.

[11] YOU LIAN ZHOU ; YUANBO ZHANG ; PENG LI ; GUANGHUI LI ; TAO JIANG . *Comparative study on the adsorption interaction of humic acid on to natural magnetite , hematite and quartz : Effect of initial HA concentration* . J. of powder Technology , 2014 , 215 , pp.1-8 .

[12] ARIVOLI S ; HEMA M ; PARTHASARATHY S ; MANJU N . *Adsorption dynamics of methylene blue by acid activated carbon* . J.Chem.Pharm.Res. 2010,2(5) , pp.626-641 .

[13] FIGUEIRA P; LOPES C.B; DANIEL-DA-SILVA A.L; PEREIRA E; DUARTE A.C;TRINDADET.*Removal of mercury (II) by dithiocarbamate surface functionalized magnetiteparticles: Application to synthetic and natural spiked waters* . J. of water research,2011 , 45 , pp.5773-5784.