



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة القادسية □ كلية العلوم
قسم علوم الكيمياء

تحضير عوامل مساعدة نانوية لاستخدامها في عملية التفكك الضوئي لبعض الملوثات المائية

بحث مقدم الى مجلس كلية العلوم قسم علوم الكيمياء
وهو جزء من متطلبات نيل درجة البكالوريوس في علوم
الكيمياء

من قبل الطالب

علي ذو الفقار حسين جبر

إشراف

أ.م. احمد كاظم الحسناوي

الإهداء

إلى... صاحب الفردوس الأعلى وسراج الأمة المنير وشفيعها النذير البشير

محمد (صلى الله عليه و على آل بيته الطيبين الطاهرين)

إلى... نبع الحياة ونبضها وأمنها ... والدي

إلى... دفء الحياة وعطفها وحنانها ...أمي الغالية

إلى... سند الحياة وظلها وعزها ...إخوتي

إلى... كل من يسأل لي الخير و التوفيق في الدنيا و الآخرة
اهدي ثمرة جهدي .

الشكر والتقدير

((رَبِّ أَوْزِعْنِي أَنْ أَشْكُرَ نِعْمَتَكَ الَّتِي أَنْعَمْتَ عَلَيَّ))

الحمد لله الذي ليس لقضائه دافع ولا لعطائه مانع ولا كصنعه صانع وهو الجواد الواسع, لا اله الا هو المتود بالجلال بكمال الجمال تعظيما وتكبيرا قيوم السماوات والارض مدبر الخلائق اجمعين الذي انعم علينا بنعمة العلم والدين والصلاة والسلام على سيدنا محمد و آله وصحبه الكرام خاتم الانبياء والمرسلين واله وصحبه الطيبين وبعد. وانا اخط السطور الاواخر في هذا البحث بحمد الله تعالى ارى ان الواجب يحودني لاقف فأسوق معاني الثناء بحق من أسدى وأحسن لي صنيعا اذ اقد شكري وتقديري واعتزازي الى الأستاذ (أ.م. احمد كاظم الحسناوي) جزاء متابعتة وتوجيهاته وملاحظاته خلال مشوار البحث والتي كان لها عظيم الاثر في اخراج هذا البحث بهذا الشكل فجزا الله عني خيرا . اشكر كذلك منتسبو القسم من موظفين وتدريسي

أصبحت تقنية النانو في طليعة المجالات الأكثر أهمية وإثارة في الفيزياء، الكيمياء، الأحياء والهندسة ومجالات عديدة أخرى. فقد أعطت أملاً كبيراً لثورات علمية في المستقبل القريب ستغير وجهة التقنية في العديد من التطبيقات. لذا فمن المهم إعطاء فكرة عامة وموجزة لغير المختصين عن هذه التقنية. ويعود الإهتمام الواسع بتقنية النانو إلى الفترة ما بين 1996 إلى 1998م عندما قام مركز تقييم التقنية العالمي الأمريكي (WTEC) بدراسة تقويمية لأبحاث النانو وأهميتها في الإبداع التقني. وخلصت الدراسة إلى نقاطٍ من أهمها أن لتقنية النانو مستقبلاً عظيماً في جميع المجالات الطبية والعسكرية والمعلوماتية والالكترونية والحاسوبية والبتروكيميائية والزراعية والحيوية وغيرها، وأن تقنية النانو متعددة الخلفيات فهي تعتمد على مبادئ الفيزياء والكيمياء والهندسة الكهربائية والكيميائية وغيرها إضافةً لتخصص الأحياء والصيدلة. ولذا فإن الباحثين في مجالٍ ما لا بد أن يتواصلوا مع الآخرين في مجالات أخرى من أجل الحصول على خلفية عريضة عن تقنية النانو ومشاركة فعالة في هذا المجال المثير. كما أن الإداريين ذوي العلاقة وداعمي هذه الأبحاث لا بد من أن يُلمّوا بإيجاز عام عن هذه المجالات.

يعتمد مفهوم تقنية النانو على اعتبار أن الجسيمات التي يقل حجمها عن مائة نانومتر (النانومتر جزء من الف مليون من المتر) تُعطي للمادة التي تدخل في تركيبها خصائص وسلوكيات جديدة. وهذا بسبب أن هذه الجسيمات (والتي هي أصغر من الأطوال المميّزة المصاحبة لبعض الظواهر) تُبدي مفاهيم فيزيائية وكيميائية جديدة، مما يقود إلى سلوك جديد يعتمد على حجم الجسيمات. وقد لوحظ، كمثال لذلك، أن كلاً من التركيب الإلكتروني، التوصيلية، التفاعلية، درجة الانصهار والخصائص الميكانيكية للمادة تتغير كلها عندما يقل حجم الجسيمات عن قيمة حرجة من الحجم. حيث كلما اقترب حجم المادة من الأبعاد الذرية كلما خضعت المادة لقوانين ميكانيكا الكم بدلاً من قوانين الفيزياء التقليدية. إن اعتماد سلوك المادة على حجمها يمكننا من التحكم بهندسة خواصها، وبناءً عليه فقد استنتج الباحثون أن لهذا المفهوم آثاراً تقنية عظيمة تضم مجالات تقنية واسعة ومتنوعة تشمل إنتاج مواد خفيفة وقوية، إختزال زمن توصيل الدواء النانوي إلى الجهاز الدوري البشري، زيادة حجم استيعاب الأشرطة المغناطيسية وصناعة مفاتيح حاسوب سريعة... الخ. وبشكلٍ عام فإن تقنية النانو هي تلك التي تتعامل مع تراكيب متعددة من المواد ذات أبعاد من رتبة النانومتر.

وعلى الرغم من أن تقنية النانو حديثة نسبياً ، فإن وجود أجهزة تعمل بهذا المفهوم وتراكيب ذات أبعاد نانوية ليس بالأمر الجديد، والواقع أن وجودها يعود إلى عمر الأرض وبدء الحياة فيها. حيث من المعروف ان الأنظمة البيولوجية في الجسم الحي تقوم بتصنيع بعض الاجهزة الصغيرة جدا والتي تصل الى حدود مقياس النانو. فالخلايا الحية تعد مثالا مهما لتقنية النانو الطبيعية، حيث تُعد الخلية مستودعا لعدد كبير من الآلات البيولوجية بحجم النانو ويتم تصنيع البروتينات داخلها على شكل خطوط مجتمعة بحجم النانو تسمى ريبوزومات ثم يتم تشكيلها بواسطة جهاز نانوي آخر يسمى جولجي. بل ان الانزيمات هي بنفسها تعد آلة نانوية تقوم بفصل الجزيئات او جمعها حسب حاجة الخلية. وبالتالي فيمكن للآلات النانوية المصنعة ان تتفاعل معها وتؤدي الهدف المنشود مثل تحليل محتويات الخلية ، ايصال الدواء اليها او ابادتها عندما تصبح مؤذية.

وعلى الرغم من جميع ما ذكر فإن هنالك العديد من الصعوبات التي تحتاج للمزيد من البحث ، من أهمها إمكانية الوصول إلى طرق رخيصة وعملية لتحضير مواد نانوية مختلفة بشكل تجاري لاستخدامها في التطبيقات المختلفة. كما أن هناك صعوبة أخرى وهي التواصل بين مفهوم عالم النانو الحديث وعالم الماكرو المستخدم حاليا في تصنيع الاجهزة الالكترونية.

نبذة تاريخية عن تقنية النانو

لا يمكن تحديد عصر او حقبة معينة لبروز تقنية النانو، كما انه ليس من المعروف بداية استخدام الإنسان للمادة ذات الحجم النانوي، لكن من المعلوم أن أحد المقتنيات الزجاجية وهو كأس الملك الروماني لايكورجوس (**Lycurgus**) في القرن الرابع الميلادي الموجودة في المتحف البريطاني يحتوي على جسيمات ذهب وفضة نانوية، حيث يتغير لون الكأس من الأخضر إلى الأحمر الغامق عندما يوضع فيه مصدر ضوئي. وكذلك تعتمد تقنية التصوير الفوتوغرافي منذ القرنين الثامن عشر والتاسع عشر الميلاديين على إنتاج فيلم أو غشاء مصنوع من جسيمات فضية نانوية حساسة للضوء. ولكن من الواضح ان من اوائل الناس الذين استخدموا هذه التقنية (بدون ان يدركوا ماهيتها) هم العرب والمسلمون حيث كانت السيوف الدمشقية المعروفة بالمتانة يدخل في تركيبها مواد نانوية تعطيها صلابة ميكانيكية، كما كان صانعو الزجاج في العصور الوسطى يستخدمون حبيبات الذهب النانوية الغروية للتلوين. كما يمكن الاشارة الى ان كلمة النانو مشتقة من الكلمة الاغريقية (**dwarf**) والتي تعني جزء من البليون من الكل، ويعرّف النانومتر بانه جزء من البليون من المتر، وجزء من الالف من الميكرومتر. ولتقريب هذا التعريف الى

الواقع فان قطر شعرة الراس يساوي تقريبا **75000** نانومتر، وكذلك فان نانومتر واحد يساوي عشر ذرات هيدروجين مرصوفة بجانب بعضها البعض طويلا (بمعنى ان قطر ذرة الهيدروجين يساوي **0,1** نانومتر)، كما ان حجم خلية الدم الحمراء يصل الى **2000** نانومتر، ويعتبر عالم النانو الحد الفاصل بين عالم الذرات والجزيئات وبين عالم الماكرو.

تتمثل تقنية النانو في توظيف التركيبات النانوية في أجهزة وأدوات ذات أبعاد نانوية، ومن المهم معرفة ان مقياس النانو صغيرٌ جدا جدا بحيث لا يمكن بناء اشياء اصغر منه. وفي العصر الحديث ظهرت بحوث ودراسات عديدة حول مفهوم تقنية النانو وتصنيع موادها وتوظيفها في تطبيقات متفرقة وسنعرض هنا لبعض الاحداث المثيرة التي صنعت مسيرة هذه التقنية وجعلتها تقنية المستقبل. ففي عام **1959**م تحدث العالم الفيزيائي المشهور ريتشارد فيمان الى الجمعية الفيزيائية الأمريكية في محاضراته الشهيرة بعنوان (هناك مساحة واسعة في الاسفل) قائلا بأن المادة عند مستويات النانو (قبل استخدام هذا الاسم) بعدد قليل من الذرات تتصرف بشكل مختلف عن حالتها عندما تكون بالحجم المحسوس، كما اشار الى امكانية تطوير طريقة لتحريك الذرات والجزيئات بشكل مستقل والوصول الى الحجم المطلوب، وعند هذه المستويات تتغير كثير من المفاهيم الفيزيائية، فمثلا تصبح الجاذبية اقل اهمية وبالمقابل تزداد اهمية التوتر السطحي وقوة تجاذب فاندر فالز. وقد توقع ان يكون للبحوث حول خصائص المادة عند مستويات النانو دورٌ جذريٌ في تغيير أنماط الحياة الانسانية.

وبالرغم من وجود أبحاث قليلة على مواد بمستوى النانو، وإن كانت لم تُسمّى بهذا الاسم، فقد تمكّن أهليير (Uhlir) عام **1956**م من تسجيل مشاهداته للسيلكون الاسفنجي (**porous silicon**). وبعد ذلك بعدة سنوات تم الحصول على اشعاع مرئي من هذه المادة لأول مرة عام **1990**م، حيث زاد الإهتمام بها بعدئذ. كما أمكن في الستينيات تطوير سوائل مغناطيسية (**ferrofluids**) حيث تُصنّع هذه السوائل من حبيبات أو جسيمات مغناطيسية بأبعاد نانوية، كما اشتملت الاهتمامات البحثية في الستينيات على ما يُعرف بالرنين البارامغناطيسي الالكتروني (**EPR**) لاكترونات التوصيل في جسيمات بأبعاد نانوية تُسمى آنذاك بالعوالق أو الغروانيات (**colloids**) حيث تُنتج هذه الجسيمات بالفصل أو التحلّل الحراري (**heat decomposition**).

وفي عام **1969**م اقترح ليو ايساكي تصنيع تركيبات شبه موصلة بأحجام النانو، وكذلك تصنيع شبيكات شبه موصلة مفرطة الصغر. وقد أمكن في السبعينات التنبؤ

بالخصائص التركيبية للفلزات النانوية كوجود أعداد سحرية عن طريق دراسات طيف الكتلة (**mass spectroscopy**) حيث تعتمد الخصائص على أبعاد العينة غير المتبلورة. كما أمكن تصنيع أول بئر كمي (**quantum well**) في بعدين في نفس الفترة بسماكة ذرية أحادية تلاها بعد ذلك تصنيع النقاط الكمية (**quantum dots**) بعد صفري والتي نضجت مع تطبيقاتها هذه الأيام.

وقد ظهر مسمى تقنية النانو عام **1974م** عبر تعريف البروفيسور نوريو تانيقوشي في ورقته العلمية المنشورة في مؤتمر الجمعية اليابانية للهندسة الدقيقة حيث قال (ان تقنية النانو تركز على عمليات فصل، اندماج، وإعادة تشكيل المواد بواسطة ذرة واحدة او جزيء)، وفي نفس الفترة ظهرت مفاهيم علمية عديدة تتداولها الاوساط العلمية حول التحريك اليدوي لذرات بعض الفلزات عند مستوى النانو، ومفهوم النقاط الكمية، وامكانية وجود اوعية صغيرة جدا تستطيع تقييد الكترون او اكثر.

ومع اختراع المجهر النفقي الماسح (**Scanning Tunneling Microscope**) **STM** بواسطة العالمان جيرد بينج و هينريك روهر عام **1981م**، وهو جهاز يقوم بتصوير الاجسام بحجم النانو، زادت البحوث المتعلقة بتصنيع ودراسة التركيبات النانوية للعديد من المواد. وقد حصل العالمان على جائزة نوبل في الفيزياء عام **1986م** بسبب هذا الاختراع. وبعد ذلك بعدة سنوات نجح العالم الفيزيائي دون ايچلر في معامل **IBM** في تحريك الذرات باستخدام جهاز الميكروسكوب النفقي الماسح، مما فتح مجالا جديدا لإمكانية تجميع الذرات المفردة مع بعضها، وفي نفس الوقت تم اكتشاف الفلورينات بواسطة هارولد كروتو، ريتشارد سمالي و روبرت كيرل، وهي عبارة عن جزيئات تتكون من **60** ذرة كربون تتجمع على شكل كرة قدم (وقد حصلوا على جائزة نوبل في الكيمياء **1996م**).

وفي عام **1995** تمكّن العالم الكيميائي منجي باوندي من تحضير حبيبات من شبه الموصلات الكادميوم/ الكبريت (او السلينيوم) اصغرها ذات قطر **3-4** نانومتر.

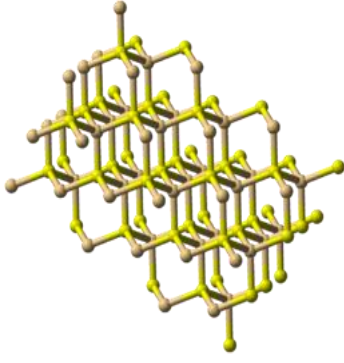
أما طرق تحضير العينات النانوية غير المتبلورة والمعتمدة على تقنيات الليزر، البلازما أو الحفر بشعاع الكتروني وغيرها فقد وُجدت منذ منتصف الثمانينيات. كما ان المفهوم الفيزيائي للتقييد الكمي الالكتروني (**quantum confinement**) قد بدأ في أوائل الثمانينيات ايضا. وقد سُجّلت أول قياسات على تكميم التوصيلية في نهاية الثمانينيات وأمكن تصنيع أول ترانزستور وحيد الإلكترون (**single electron transistor**). وفي عام **1991م** تمكن البروفيسور سوميو ليجيما من جامعة ميّجي باليابان من اكتشاف أنابيب الكربون النانويه، وهي عبارة عن انابيب اسطوانية مجوّفة قطرها بضعة نانومتر ومصنوعة من شرائح الجرافيت. وبعد ذلك

تم اكتشاف ترانزستور أنابيب الكربون النانوية عام **1988**م، حيث يصنَّع على صورتين احداها معدني والأخرى شبه موصله. ويستخدم هذا الترانزستور في جعل الالكترونيات تتردد جيئة وذهابا عبر الكترودين . وتكمن اهمية هذا الترانزستور ليس فقط في حجمه النانوي ولكن ايضا بانخفاض استهلاكه للطاقة وانخفاض الحرارة المنبعثة منه .

وفي عام **2000** تمكَّن العالم الفيزيائي المسلم منير نايفه من اكتشاف وتصنيع عائلة من حبيبات السليكون اصغرها ذات قطر **1** نانومتر وتتكون من **29** ذرة سليكون سطحها على شكل الفولورينات الكربونية الا ان داخلها غير فارغ وتتوسطها ذرة واحدة منفردة. هذه الحبيبات عند تعريضها لضوء فوق بنفسجي فانها تعطي الوانا مختلفة (حسب قطرها) تتراوح بين الازرق والاخضر والاحمر.

أما التجمُّع الذاتي (**self-assembly**) للجزيئات، أو ربطها تلقائياً مع سطوح فلزية فقد أصبح في الوقت الحاضر ممكناً لتكوين صف من الجزيئات على سطح ما كالذهب وغيره.

وفي عام **2000**م أعلنت أمريكا (مبادرة تقنية النانو الوطنية) **NNI**، والتي جعلت تقنية النانو تقنية إستراتيجية وطنية وفتحت مجال الدعم الحكومي الكبير لهذه التقنية في جميع المجالات الصناعية والعلمية والجامعية. وتلا ذلك قيام اليابان عام **2002** بإنشاء مركز متخصص للباحثين في تقنية النانو وذلك بتوفير جميع الأجهزة المتخصصة ودعم الباحثين وتشجيعهم وتبادل المعلومات فيما بينهم.



العوامل المساعدة الضوئية

كبريتيد الكادميوم

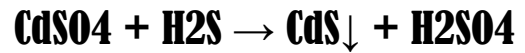
كبريتيد الكادميوم مركب كيميائي له الصيغة **CdS** ، ويكون على شكل بلورات صفراء .

الخواص

مركب كبريتيد الكادميوم غير منحل في الماء عملياً (فقط **0.13** مغ لكل **100** مل ماء عند **18°**س).
يؤدي إضافة الأحماض المعدنية الساخنة والمركزة إلى تفكك مركب كبريتيد الكادميوم مع انطلاق لغاز كبريتيد الهيدروجين.

التحضير

يحضر كبريتيد الكادميوم من تمرير غاز كبريتيد الهيدروجين على محلول حمضي لملاح الكادميوم، حيث يترسب كبريتيد الكادميوم براسب أصفر.



الاستخدامات

لمركب كبريتيد الكادميوم خواص نصف ناقلة لذا يوجد له تطبيق في المقاومة الضوئية.

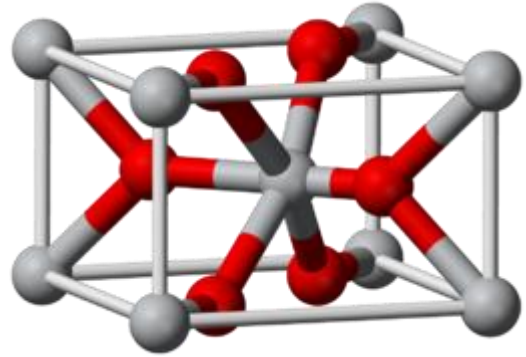
نظراً للونه الأصفر المميز يستخدم كبريتيد الكادميوم كخضاب (أصفر الكادميوم).
كبريتيد الكادميوم مادة سامه عند ابتلاعه.
ايضا كبريتيد الكادميوم مادة تسبب السرطان



ثنائي أكسيد التيتانيوم

ثنائي أكسيد التيتانيوم
(أو أكسيد التيتانيوم الرباعي)
أو تيتانيا هو أكسيد يتكون طبيعياً
للتيتانيوم،

ولهُ الصيغة الكيميائية $2\text{O}_2\text{Ti}$. عندما يستخدم كخضاب، فإنه يسمى التيتانيوم الأبيض، الأبيض الصابغ رقم 6 (CI 77891) (Pigment White 6). وثنائي أكسيد التيتانيوم مشهور بسبب استخداماته الكثيرة بدلاً من الدهان وواق من الشمس إلى استخدامه في تلوين الطعام. وعند استخدامه كملون في الطعام يكون له رقم (E171).



أكسيد النحاس الثنائي



أكسيد النحاس الثنائي

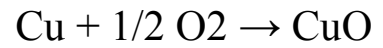
الاسم النظامي (IUPAC)	
أكسيد النحاس الثنائي	
أسماء أخرى	
ثاني أكسيد النحاس	
المعرفات	
رقم CAS	1317-38-0
بوب كيم	164827
مواصفات الإدخال النصي المبسط للجزيئات	
المعرف الكيميائي الدولي	
الخواص	
صيغة جزيئية	CuO
الكتلة المولية	79.545 غ/مول
المظهر	مسحوق أسود
الكثافة	6.31 غ/سم ³
نقطة الانصهار	1326 °س
الذوبانية في ماء	غير منحل
الذوبانية	<-- g/100 ml (°C)
المخاطر	

الخواص

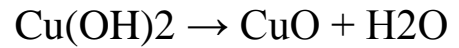
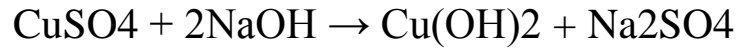
لا ينحل مركب أكسيد النحاس الثنائي لا في الماء ولا في الإيثانول. ينحل في الأحماض مشكلاً أملاح النحاس الثنائي الموافقة.

التحضير

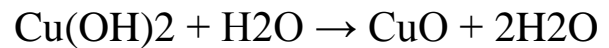
يحضر أكسيد النحاس الثنائي بتسخين فلز النحاس حتى الاحمرار عند درجة حرارة تراوح 800°س، ثم بتمرير الهواء على الفلز المحمر (أكسدة هوائية) حسب المعادلة:



يمكن تحضيره أيضاً من ترسيب هيدروكسيد النحاس الثنائي من تفاعل كبريتات النحاس مع الصود الكاوي (هيدروكسيد الصوديوم)، ثم بتسخينه في المحلول الناتج حتى الغليان فيترسب أكسيد النحاس الثنائي الأسود.



يحصل على أنقى شكل من أكسيد النحاس الثنائي بالتفكك الحراري لنترات النحاس. يحضر أيضاً من عملية التحليل الكهربائي للماء بواسطة أقطاب من النحاس حيث عند عملية التحليل الكهربائي يتكون مسحوق غير ذواب من هيدروكسيد النحاس وعند ارتفاع درجة حرارة المحلول الالكتروليتي أكبر من 40 درجة مئوية تتفكك هيدروكسيد النحاس ليتكون برادة سوداء من أكسيد النحاس الثنائي حسب المعادلة التالية:



الاستخدامات

يستخدم في تلوين الزجاج مثل النظارات الشمسية، وفي تلوين البورسلان. يستعمل كحفاز في الاصطناع العضوي. كما يدخل في تحضير مركبات النحاس الأخرى.

أكسيد الزنك

أكسيد الزنك هو مركب لاعضوي ذو الصيغة الكيميائية ZnO . وهو على شكل مسحوق أبيض، غير ذواب تقريبا في الماء. يستخدم هذا المسحوق على نحو واسع كمادة مضافة إلى العديد من المواد المنتجة بما فيها اللدائن، والسيراميك، والزجاج، والأسمنت، والمطاط (إطارات السيارات)، ومواد التزليق، والطلاء، والمراهم، والمواد السادة، والخضاب، والأغذية (كمصدر للتغذية بعنصر الزنك)، والبطاريات الكهربائية، ومؤخرات الحريق، إلخ. يتوفر أكسيد الزنك في القشرة الأرضية كفلز الزنكيت وهو أكسيد الزنك الأحمر، ولكن معظم أكسيد الزنك المستخدم تجاريا يصنع تركيبيا. على مستوى التراكيب النانوية يمثل أكسيد الزنك بما يسمى بالورتزويدات. تستخدم تراكيب أكسيد الزنك النانوية في الدوائر الالكترونية و كمتحسس للغازات



Advanced oxidation processes

طرائق الأكسدة المتقدمة

تشير طرائق الأكسدة المتقدمة (AOP's) إلى مجموعة من تقنيات المعالجة الكيميائية التي تهدف إلى إزالة المواد العضوية وغير العضوية في المياه ومياه الصرف الصحي عن طريق الأكسدة .

يعد جذر (HO[•]) المتكون كعامل مؤكسد قوي بعد الفلور ، الذي يتميز بكونه اقل انتقائية للهجوم وله فعالية عالية عند الأكسدة ومعالجة المياه الملوثة كما في الجدول (1) الذي يوضح جهد الاكسدة لبعض المؤكسدات ^(42,41)، تعتبر جذور الهيدروكسيل كواشف أكسدة مميزة حيث لها القدرة على تحطيم مدى واسع من الملوثات العضوية مثل الأصباغ والمبيدات بأنواعها وغيرها .

جدول (1): جهد الأكسدة النسبي وجهد الأكسدة الكهروكيميائي لأنواع المؤكسدات

المؤكسدات	الصيغة الكيميائية	جهد الأكسدة الكهروكيميائي	جهد الأكسدة النسبي
Fluorine	F ₂	3.03	2.25
Hydroxyl Radical	HO [•]	2.80	2.05
Atomic Oxygen	O ₁	2.42	1.78
Ozone	O ₃	2.07	1.52
Hydrogen Peroxide	H ₂ O ₂	1.78	1.30
Perhydroxyl Radical	HO ₂ [•]	1.70	1.25
Hypobromous Acid	HBrO	1.59	1.17
Chlorine Dioxide	ClO ₂	1.50	1.10
Hypochlorous Acid	HClO ₂	1.49	1.10
Potassium Monopersulfate	KHSO ₅	1.44	1.06
Chlorine (gas)	Cl ₂	1.36	1.00
Oxygen	O ₂	1.23	0.90
Bromine (gas)	Br ₂	1.09	0.80
Iodine	I ₂	0.54	0.40

تعرف الميكانيكية الرئيسية لطرائق الأكسدة المتقدمة بخطوتين :

1- توليد جذور الهيدروكسيل والتي تهاجم بقوة جميع المركبات العضوية وهذا يتوقف على طبيعة المركبات ويمكن ان يتم الهجوم بانتزاع ذرة الهيدروجين من الماء ، كما هو الحال في الألكانات أو الكحول .

2- تفاعلها مع الجزيئات اي تضيف نفسها إلى الملوثات ، كذلك الحال بالنسبة للأولييفينات أو المركبات العطرية .

إن هجوم جذر الهيدروكسيل بوجود الأوكسجين ، يبدأ بسلسلة من تفاعلات الأكسدة المعقدة مما يؤدي إلى تمعدن mineralization المركبات العضوية . ان المسارات الدقيقة للتفاعلات هذه لا تزال غير واضحة تماما . على سبيل المثال ، المركبات العضوية الكلورة تتأكسد في البداية إلى مركبات وسطية مثل الألديهيدات والأحماض الكربوكسيلية ، وأخيرا إلى H_2O ، CO_2 وأيون الكلوريد . أي تقوم طرائق الأكسدة المتقدمة بتحويل الملوثات العضوية الذائبة إلى H_2O و CO_2 .

تصنف طرائق الأكسدة المتقدمة إلى صنفين :

Non-photochemical processes

1. الطرائق الكيميائية غير الضوئية

Photochemical processes

2. الطرائق الكيميائية الضوئية

يمكن توضيح طرائق الأكسدة المتقدمة الضوئية وغير الضوئية التقليدية و الأكثر شيوعاً في

الجدول (2)

جدول (2): طرائق AOP's التقليدية

غير الضوئية	الضوئية
العمليات المتجانسة	
O ₃ / H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ / UV
Ozonation in alkaline media (O ₃ /HO ⁻)	O ₃ /UV
Electron beam irradiation	O ₃ / H ₂ O ₂ / UV
H ₂ O ₂ / Fe ⁺² (Fenton system)	H ₂ O ₂ / Fe ⁺² / UV (Photo-Fenton)
O ₃ / CAT	CAT / UV
H ₂ O ₂ / US	H ₂ O ₂ / CAT / UV
Ultrasound (US)	O ₂ / CAT / UV
O ₃ / US	US / UV
العمليات الغير متجانسة	
Catalytic wet air oxidation (CWAO)	Heterogeneous photocatalysis: ZnO / UV , SnO ₂ / UV, TiO ₂ / UV , TiO ₂ / H ₂ O ₂ / UV

يُعبّر عن التلوث بأنه دخول عناصر غريبة إلى نظام بيئي سواء كانت مواد كيميائية أو فيزيائية أو آثار جانبية حياتيه للأنشطة الصناعية بحيث تؤدي إلى إلحاق الضرر بالإنسان مباشرة عن طريق الماء و المنتجات الزراعية أو إي نوع من أنواع الكائنات الحية الموجودة فيه أو يعزى إلى اختلال التوازن في واحد أو أكثر من عناصر ذلك النظام (1) . ويحدث التلوث بأشكاله المختلفة سواء كان تلوث الهواء أو الماء أو التربة بوجود بعض المواد العضوية و اللاعضوية الضارة أو بسبب ازدياد نسب بعض المكونات الأساسية في البيئة عن النسب الطبيعية أو نقصها أو بدخول عناصر جديدة إلى نظام لم تكن موجودة فيه أصلا ويحصل ذلك بشكل أساسي عن بعض النشاطات التي يقوم بها الإنسان مثل العمليات الصناعية والإنشاءات العمرانية و حرق الوقود في وسائل النقل وغيرها وكذلك من الممكن أن يحدث نتيجة الكوارث الطبيعية كالبراكين والأعاصير (2) . يعد التلوث من المشاكل الكبيرة التي تواجه الإنسان والبيئة خاصة بعد التطور التقني المرافق للحياة المعاصرة ولذلك أصبح الحد منه من أهم الأولويات في العالم (3) .

1-2 التلوث المائي

Water pollution

يُعرف التلوث المائي بأنه التغيرات الفيزيائية و البيولوجية التي تحدث في المياه . وهناك الكثير من المظاهر التي تشير إلى تلوث المياه منها : قلة الأوكسجين المذاب ، زيادة درجة الحرارة ، وجود فضلات سامة وزيادة التعكير... الخ حيث يؤدي تلوث المياه بسبب طرح الفضلات الغازية والسائلة والصلبة ، والمواد المشعة إلى تغيرات في لونه، طعمه، عكورته، رائحته، دالته الحامضية، كثافته ولزوجته . مما يؤدي إلى أضرار بالصحة والحياة والبيئة وعدم صلاحية استعمالها للأغراض المنزلية ، والصناعية ، والزراعية (4,1) .

إن مياه البحار والأنهار تحتوي على تراكيز معينة من العديد من المواد العضوية و اللاعضوية الذائبة وغير الذائبة والعالقة ويختلف نوع هذه المواد وتركيزها اختلافا كبيرا حيث اكتشف أكثر من (700) نوع من الملوثات العضوية في مصادر مياه الشرب لاسيما تلك التي أصلها من المبيدات الحشرية والمركبات العضوية الكلورة فضلاً عن أحادي كلورو بنزين (Mono chloro benzene) من الفضلات الصناعية والأصباغ العضوية والمستحضرات الصيدلانية والهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات والمخلفات النفطية ويسبب المخاطر التي تشكلها على البيئة و صحة الإنسان تعتبر من أهم أولويات الرصد البيئي للوكالات البيئية⁽⁵⁾ . تشمل الملوثات المائية تلك القابلة للتحلل مثل (مياه الصرف الصحي)، وكذلك غير القابلة للتحلل مثل المبيدات الهيدروكربونية الكلورة والأصباغ الصناعية والمعادن الثقيلة وايوناتها السامة التي تمثل خطراً على صحة الإنسان (مثل: الرصاص، الكاديوم، الكروم، النحاس، الزئبق، و الخارصين) في بعض النفايات الصناعية السائلة⁽⁶⁾ .

المعادن الثقيلة هي نوع من الملوثات إذ أن لتراكم أيوناتها السامة في المياه الصناعية قلق كبير في السنوات الأخيرة . والتلوث بالمعادن الثقيلة الموجودة في مجاري النفايات المائية ناتجة من العديد من الصناعات مثل : مرافق الطلاء المعدني وعمليات التعدين⁽⁷⁾ . هذه المعادن الثقيلة لا يتم تحللها وتتراكم في الكائنات الحية مما تسبب مختلف الأمراض والاضطرابات⁽⁸⁾ .

ويعد التلوث بالأصباغ مصدراً رئيسياً لتلوث البيئة الذي يؤدي إلى تكون حالة غير مرغوب فيها ليس فقط بسبب ألوانها ولكن بسبب الكثير من نواتج التفكك السامة التي تكون مسببة للسرطان مثل مركبات البنزيدين والنفثالين والمركبات الأروماتية الأخرى^(10,9) . إن العديد من الأصباغ تكون صعبة التفكك بسبب تركيبها المعقد ومصادر إنتاجها ، وهناك العديد من الأصباغ المختلفة مثل الأصباغ الحامضية ، القاعدية ، و أصباغ الأزو وغيرها .

Types of Contaminants

انواع الملوثات

Dyes

1- الأصباغ

عبارة عن مواد عضويه غير مشبعة ملونة تستطيع أن ترتبط بطريقة ما بالمواد المراد صبغها وتكسيبها ألواناً زاهية بحيث لا تتأثر بالغسل والضوء والأوكسجين والحوامض والقواعد .

ويوجد نوعان من الأصباغ هما:

الأصباغ الطبيعية وتعرف على إنها مواد ملونة يتم الحصول عليها من مصادر طبيعية من أصل نباتي أو حيواني بصورة مباشرة وتمتاز بضعف ارتباطها بالأنسجة وصعوبة فصلها و إستخلاصها من مصادرها الطبيعية (11) .

أما الأصباغ الصناعية فتحضر من مصدرين أساسين هما الفحم والبتترول ، وتمتاز هذه الصبغات بثباتها وسهولة استعمالها وقابليتها الكبيرة على التلوين كما إنها ارخص ثمناً وأكثر تنوعاً (12) . وتنتج الأصباغ المحضرة صناعيا سنويا بكميات كبيرة وهناك أكثر من (10000) نوع تختلف في تركيبها ومكوناتها وهي تستعمل بشكل واسع في العمليات الصناعية المختلفة لذلك فإن مياه الفضلات الصناعية تحتوي على تراكيز عالية من هذه الأصباغ . وتعد نواتج تحلل هذه الأصباغ خاصة المشتملة على مجموعة الأمين (NH_2) أو تكون بشكل معقدات فلزية خطره على الصحة والبيئة مما يجعل عملية إزالتها ومعالجتها من الامور المهمه (13) . ومن هذه الاصباغ اصباغ الازو وهي الأصباغ الحاوية على مجموعة الازو الكروموفورية ذات الاصره المزدوجة ($-N=N-$) التي تسبب استقراره عالية لها وهي تشكل أكثر من نصف الأصباغ المستعملة في الوقت الحاضر (14) . وتمتاز هذه الأصباغ بإعطائها إمتصاصات شديدة في المنطقة المرئية بسبب توفر الأنظمة الاقترانية وعدم تركز الكترونات π في تركيبها (16,15) . وتختلف هذه الاصباغ في درجة تعقيدها بحسب عدد مجاميع الازو وعدد وطبيعة المجاميع الاكسوكرومية الموجودة فيها . وتختلف ألوان أصباغ الازو التي تتدرج من (الأحمر، البرتقالي

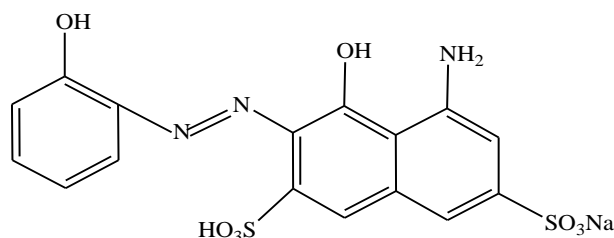
، الأصفر ، الأخضر ، الأزرق) باختلاف تركيبها وطبيعة المجاميع المعوضة عليها إذ إن زيادة عدد المجاميع الكروموفورية (المانحة للون) أو زيادة الوزن الجزيئي يعمل على زيادة شدة اللون^(18,17) . وتؤثر المجاميع المعوضة على حلقة البنزين الحاملة للمجموعة الكروموفورية على شدة اللون وتسمى هذه المجاميع بالمجاميع الاكسوكرومية ، وتعني معمقات اللون وهي مجاميع دافعة للإلكترونات وترتب حسب قوة تأثيرها كما يأتي :



وهذه المجاميع فضلاً عن أنها تزيد من شدة اللون فهي تمنح جزيئة الصبغة صفات حامضية أو قاعدية وبالتالي تزيد من قدرتها على الارتباط بالمواد المراد صبغها وكذلك تؤثر على استقراره الأصباغ ، فتزداد الاستقرارية عندما يحتوي المركب على مجاميع لها القابلية على تكوين أوامر متعاقبة مع مجموعة الازو كما في الحلقات الاروماتية بسبب حدوث ظاهرة الرنين بين الاصرة المزدوجة لمجموعة الازو وتلك الأواصر المزدوجة للمجاميع⁽¹⁹⁾ .

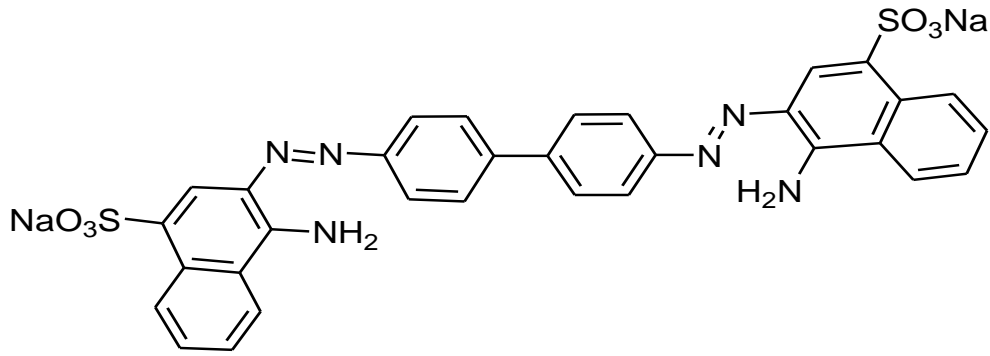
يمكن تصنيف مركبات الازو بأساليب مختلفة منها^(21,20) : عدد مجاميع الازو الموجودة في

المركب كأن تكون أحادية الازو mono azo كما في الصيغة التالية⁽²²⁾ :



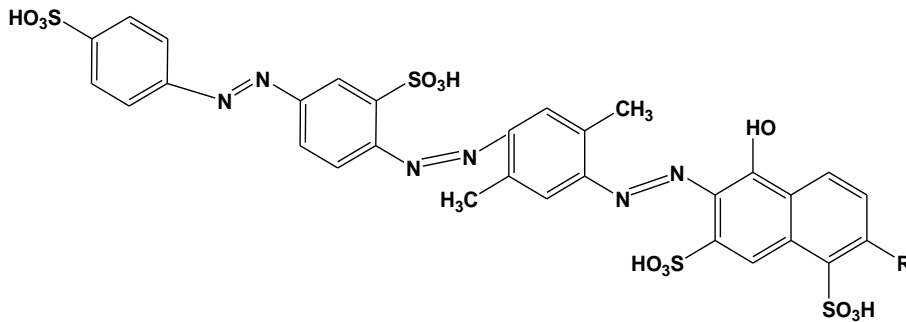
HFANS((1,2)- hydroxo phenyl azo,8-amino naphthaline-3,6-disulfonic acid,
mono sodium salt)

أو ثنائية الازو diazo كما في الصيغة التالية⁽²³⁾ :



CR (Congo Red)

أو ثلاثية الازو (Triazo) كما في الصيغة التالية (24) :



C41H34CIN11O19S6

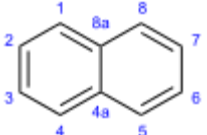
أو متعددة الازو (Polyazo) وغيرها . أو ممكن أن تصنف إلى مركبات ازو متجانسة الحلقة والتي تتميز بعدم احتواء حلقتيه الاروماتيتين على ذرات مغايرة مثل (النتروجين أو الأوكسجين أو الكبريت) ويتصف هذا النوع بفعاليته المحددة كون مجموعة الازو هي المركز الوحيد للتناسق مع الايونات الفلزية في حالة خلو هذه المركبات من المجاميع المعوضة أو أن تكون المجاميع المعوضة بعيدة عن ذرتي نتروجين مجموعة الازو (25) .

أو مركبات ازو غير متجانسة الحلقة التي تتميز بإحتوائها على حلقات اروماتية غير متجانسة تقع على احد طرفي مجموعة الازو الجسرية أو كليهما وقد تضم هذه الحلقات ذرة أو ذرات

واهبه مثل (الننروجين أو الأوكسجين أو الكبريت) أو تحتوي هذه الحلقات على مجموعة معوضة واحدة أو أكثر حامضية كانت أو قاعدية على الحلقة نفسها (26) .

2- المركبات المتعددة الحلقة

نفثالين

نفثالين	
	
Naphthalene	
الخواص	
$C_{10}H_8$	صيغة جزيئية
128.17 غ/مول	الكتلة المولية
صلب أبيض	المظهر
1.02 غ/سم ³	الكثافة
80 °س	نقطة الانصهار
218 °س	نقطة غليان
ضعيف جداً - 32 مغ/ل ماء	الذوبانية في ماء
الكحول والتولوين	الذوبانية

النفثالين

هو هيدروكربون عطري صلب أبيض متبلور صيغته $C_{10}H_8$ ، حيث يتكون الجزيء من حلقتي بنزين متحدتين. النفثالين مركب متطاير ويتم تصنيعه من قطران الفحم وتحويله إلى أنهيدريد فتاليك لصناعة البلاستيك والصبغات والمذيبات. وهو يستخدم أيضاً كمطهر ومبيد حشري خصوصاً في كرات النفثالين. ويتسامى النفثالين بسهولة في درجة حرارة الغرفة. ومعروف بأنه المكون الأساسي لكرات النفثالين المستخدمة لحماية الملابس من العثة.

التركيب والتفاعلات

جزء النفثالين مكون من حلقتي بنزين متحدتين (في الكيمياء العضوية تعتبر الحلقتان متحدتين إذا اشتركتا في ذرتين أو أكثر) ولهذا يعتبر النفثالين هيدروكربون أروماتي متعدد الحلقات.

الاستخدامات

الاستعمال المعروف للنفثالين هو استعماله كمبيد للآفات المنزلية كما في كرات النفثالين. عندما يوضع النفثالين في دولا ب مغلق تصل أبخرة النفثالين إلى مستويات سامة لكل من الأفراد البالغة واليرقات للحشرات المضرّة بالمنسوجات. والاستعمالات الأخرى للنفثالين تشمل وضعه في التربة لإبادة الحشرات بأبخرته السامة وفي فراغات الغرف العلوية لمنع دخول الحيوانات.

وفي الماضي استخدم النفثالين عن طريق الفم لقتل الديدان الطفيلية في الماشية. وتستخدم الكميات الأكبر من النفثالين كمركبات وسيطة أثناء إنتاج المواد الكيماوية الأخرى مثل استخدامه لإنتاج أنهيدريد الفثاليك (بالإنجليزية: phthalic anhydride) وألكيل نفثالين سلفونات (sulfonate) والمبيد الحشري كارباريل (carbaryl). alkyl naphthalene

وعند اتحاد النفثالين بجموعات وظيفية مانحة بقوة للالكترونات مثل الكحولات والأمينات والمجموعات الساحبة للالكترونات بقوة مثل أحماض السلفونيك يكون مركبات وسطية أثناء إعداد الكثير من الأصباغ الصناعية.

النفثالينات المهدرجة رباعي هيدرونفثالين (نترايين) وعشاري هيدرونفثالين (ديكالين) تستخدم كمذيبات قليلة التطاير.

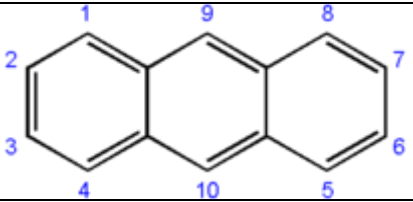
الآثار الصحية

في البشر، التعرض إلى الكميات الكبيرة من النفثالين قد يتلف أو يحطم خلايا الدم الحمراء وهذا قد يؤدي إلى أن يكون عند الجسم كرات دم حمراء أقل من المطلوب حتى يتم استبدالها (الأنيميا الانحلالية أو التحللية) وقد حدث هذا في البشر وخصوصاً الأطفال بعد تناول كرات النفثالين أو مزيلات الروائح التي تحتوي على النفثالين. ومن أعراض هذه الحالة الإعياء وقلة الشهية والتعب وشحوب الجلد. والتعرض إلى كميات كبيرة من النفثالين قد يسبب أيضاً غثيان، تقيؤ، إسهال، دم في البول، ويرقان (تلوين أصفر في الجلد).

عندما عرض برنامج علم السموم الوطني الأمريكي فئران ذكور وإناث إلى أبخرة النفثالين أسبوعياً لمدة سنتان ظهر على الفئران الذكور والإناث:

نشاط سرطاني مستند على الحوادث المتزايدة للورم الغدي والورم العصبي للأنف وعانت الإناث من أورام في الحويصلات والشعب الهوائية في الرئة بينما لم يحدث ذلك في الذكور. تصنف الوكالة الدولية لأبحاث السرطان (IARC) النفتالين كمسرطن محتمل للبشر (مجموعة B2). وهي توضح أيضاً أن التعرض الحاد للنفتالين يسبب المياه البيضاء على العين في البشر والأرانب والفئران. ويمكن أن تحدث الأنيميا الانحلالية المذكورة سابقاً في الأطفال تناول أو استنشاق النفتالين أو تعرض الأم له أثناء الحمل. هناك أكثر من 400 مليون شخص عندهم حالة تسمى بنقص إنزيم جلوكوز-6-فوسفات ديهيدروجينيز وبالنسبة لهؤلاء الناس يكون التعرض إلى النفتالين ضاراً وقد يسبب فقر دم انحلالي (أنيميا انحلالية) حيث تتحلل عندهم كرات الدم الحمراء.

أنثراسين

أنثراسين	
	
Anthracene	
الخواص	
C ₁₄ H ₁₀	صيغة جزيئية
178.24 غ/مول	الكتلة المولية
بلورات بيضاء	المظهر
1.28 غ/سم ³	الكثافة
215.76 °س	نقطة الانصهار
339.9 °س	نقطة غليان
عملياً غير منحل في الماء	الذوبانية فيماء
يدوب في البنزين وثنائي إيثيل الإيثر	الذوبانية

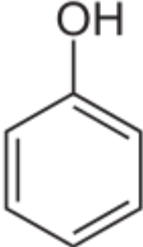

الأنثراسين هو هيدروكربون عطري متعدد الحلقات صلب تتألف من ثلاث حلقات بنزين مشتقة من القطران. يستخدم الأنثراسين في إنتاج صباغ الأليزارين الأحمر. ويستخدم أيضاً في المواد الحافظة للخشب، والمبيدات الحشرية، ومواد التغليف. الأنثراسين هو مركب عديم اللون ولكن يبدي لوناً أزرقاً (ذورة عند 400-500 نانومتر) فلورياً تحت أشعة تحت البنفسجية. الاستخدامات مشتقات الأنثراسين ذات زمرة الهيدروكسيل هي 1-هيدروكسي أنثراسين و 2-هيدروكسي أنثراسين، تماثل الفينول والنافتول، وهيدروكسي أنثراسين الذي

يسمى أيضا أنثرول، والأنثراسنول. مشتقات هيدروكسي الأنثراسين هي فعالة صيدليًا. الأنثراسين هو شبه ناقل عضوي (organic semiconductor).

ويستخدم كواض (وماض) للحساسات للفوتونات والإلكترونات وجسيمات ألفا عالية القدرة. اللدائن مثل عديد فينيل التولوين يمكن تعجن مع الأنثراسين لإنتاج لدائن وماضة والتي تكافئ تقريبًا الماء للاستخدام في قياس جرعة الإشعاع في العلاج الإشعاعي. ذروات طيف الإصدار للأنثراسين بين ذروتين 400 و 440 نانومتر.

3- الفينولات

1- فينول

فينول	
	
الخواص	
C ₆ H ₆ O	صيغة كيميائية
94.11 غ.مول ⁻¹	كتلة مولية
بلورات صلبة شفافة	المظهر
1.07 g/cm ³	الكثافة
40.5 °س، 314 °ك، 105 °ف	نقطة الانصهار
181.7 °س، 455 °ك، 359 °ف	نقطة غليان
8.3 g/100 mL (20 °C)	الذوبانية في ماء

الفينول هو مركب صلب بلوري عديم اللون ذو رائحة قارئة لطيفة، وغالبًا ما يشار إليها برائحة المشافي. صيغته الكيميائية المجملة C_6H_5OH ، والتي يمكن أن تكتب بالشكل المفصل C_6H_5OH . وبنيته عبارة عن زمرة الهيدروكسيل مرتبطة بحلقة فينيل، فهو مركب عطري. الفينولات

تستخدم كلمة الفينول أيضا للإشارة إلى أي مركب يحتوي على حلقة عطرية ذات ست عناصر، مرتبطة مباشرة إلى زمرة الهيدروكسيل (OH^-). في الواقع، تعتبر الفينولات فئة من المركبات العضوية التي تحتوي الفينول كعضو أساسي.

الخواص

الفينول محدود الذوبان في الماء (8.3 غ/100مل). وهو حامضي بعض الشيء. ولجزيء الفينول ميل ضعيف لفقد شاردة H^+ من زمرة الهيدروكسيل، معطياً شاردة الفينوكسيد العالية الذوبان في الماء $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$. بالمقارنة مع الكحول الأليفاتي، يظهر الفينول حموضة أعلى من الكحول بكثير، بل ويتفاعل مع محلول NaOH ليفقد H^+ ، في حين أن الكحول الأليفاتي لا يتفاعل. إحدى التفسيرات لزيادة الحموضة هي استقرار الرنين (resonance stabilization) لأنيون الفينوكسيد في الحلقة العطرية. وبهذه الطريقة، الشحنة السلبية على الأكسجين تنقسمها ذرات الكربون الأرتو والنظيرة (para). بتفسير آخر، زيادة الحموضة هي نتيجة لتداخل المدارات بين زوج الأكسجين الوحيد والنظام العطري درجة الحرارة الحرجة الخاصة بمحلول الفينول والماء هي 66.8°C .

Reference

1. E.A. AL-Hyali, O.M. Ramadhan and S.A. AL- Dobone, (2005), "Effect of substituents type on the adsorption of aromatic carboxylic acid and their relation to concentration, temperature and pH", Raf. Jour. Sci., Vol. 16, No. 3, pp. 68-78.
2. U. Gurses, A. Danis and N. Canpolat, (1998), "Removal of some azo dyes from wastewater for using PAC as adsorbent", 1st International Workshop on Environmental Quality and Environmental Engineering in the Middle East Region, Konya, Turkey.
3. L. Young and Yu Jian, (1997), "Ligninase-catalyzed decolorization", Wat. Res.
4. E.A. Clarke and R. Anliker, (1980), "Organic dyes and pigments. In. The handbook of environmental chemistry", Vol. 3, Part A, Anthropogenic Compounds, Hutzinger, O. [Ed], Spriner-Verlag, Heidelberg, 181-215.
5. G. Baughman and T.A. Perenich, (1988), "Fate of dyes in aqueous systems : solubility and partitioning of hydrophobic dyes and related compounds", Environ. Toxicol. Chem., 7, 183-199.
9. N.B. Hanny, (1976), "Treatise on solid state chemistry", Vol. 10.68, Surface II, p. a. 14.
- 11.M.M. Aslam, I. Hassan, M. Malik and Asif Matin, (2003), "Removal of copper from industrial effluent by adsorption with economical viable material", Institute of Environmental Sciences and Engineering (IESE), National University of Sciences and Technology (NUST).
- 12.Tamiz-Ud-Di Road Raqalpindi Cantt. Pakistan, E-mail: masud 92 pak@hotmail.com pp. 1-8.

- 13.T.A. Al-Banis, D.G. Hela, T.M. Sakellarides and T.G. Danis, (2000), "Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques", *Global Nest., The Int. J.*, 2, 3, 237–241.
- 14.F. Banat, S. Alasheh and L. Abu-Aitah, (2003), "Examination of the effectiveness of physical and chemical activation of natural bentonite for the removal of heavy metal ions from aqueous solution" Abstracts from *Adsorption Science and Technology*, Vol. 20, No. 1, pp.
- 15.R.F. McMeeking and D. Parking, (1116), "Cambridge structural database", *J. Chem. Inf. Compound Sci.*, Vol. 36, p. 746. S. Anderson, W. Clegg and H.L. Anderson (1112), "Crystal structure of an azo dye rotaxane", Pergamon Press, Oxford, p. 47.
- 16.Anon, (1171), "The colour index", 4rd ed., Society of Dyers and
17.Colourists, English and American Association of Textile Chemists
18.and Colourists.
- 19.T. Papenfuhs, (1176), "Mixtures of azo methine and
20.diazomethine pigment", *Chem. Abst.*, Vol. 23.
- 21.T.A. Al-Banis, D.G. Hela, T.M. Sakellarides and T.G.
22.Danis, (2000), "Removal of dyes from aqueous solutions by
23.adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column
24.techniques", *Global Nest., The Int. J.*, 2, 3, 237–241.
- A. Pala, E. Tokat and H. Erkaya, (2003), "Removal of some
25.reaction dyes from textile processing wastewater using powdered
26.activated carbon", *Processing of the First International
27.Conference on Environmental Research and Assessment*,
28.Bucharest, Romania, pp. 114–122.

- 29.H. Zollinger, (1961), "Azo and diazo chemistry aliphatic
30.and aromatic compounds", Interscience, New York, pp. 10–18,
31.200, 216–219.
- 32.E.N. Abrahart, (1968), "Dyes and their intermediates", Pergamon
33.Press Ltd, 1
34.st ed., Britain.
- 35.V. Rencanathan, (1995), "Phenolic azo dye oxidation by
36.laccase from *pyricularia oryzae*", Amer. Soc. for Microbiology,
37.61, 12, 4374–4377.
- 38.T. Cannon and M. Cannon, (1994), "Dye plants and dyeing",
39.The Herbert Press Ltd, London, Published in Association with
40.the Royal Botanic Gardens, p. 128.
- 41.T.K. Chung, (1983), "The significance of azo-reduction in the
42.mutagenesis carcinogenesis of azo dyes", Mutation Res., Vol. 114,
43.No. 3, p. 269.
- 44.J.K. Lee, G. Park, S.K. Pyu and J.H. Kim,(2003), "Effect of
45.two-step surface modification of activated carbon on the
46.adsorption characteristics of metal ions in waste water II.
47.dynamic adsorption", Carbon Science, Vol. 4, No.1, pp.14-20.
- 48.R. Michael and D.W. Tim, (1999), "Synthesis of cyclodextrin
49.azo dye[3] rotaxane as a single isomer", Chem. Commun., pp.
50.1537-1538.
- 51.R.T. Morrison and R.N. Boyd, (1973), "Organic chemistry",
52.Allyn and Bucon, Inc., 3rd ed., Boston, pp. 750, 765, 772–773.

A. M. Samuel and B. Land Jerom, (1974), "Fundamental of
53.physical chemistry", 1st edition, London, p. 753.

54.28. R.N. Shreve, J.A. Brink and B.Jr, (1976), "Chemical Process
55.Industries", 4th ed., New York, pp. 163–166.

56.B. G. Ferrini and H. Zollinger, (1967), "Textile chemistry
57.studies. XV. Role of amino groups in fibers for the sorption of
58.anionic dyes: tests with amino and hydroxypolyproplene", Helv.
59.Chim. Acta., 50, 3, 897–906.

60.S. P. Nandi, P. L. Walker and Jr, (1971), "Adsorption of dyes
61.from aqueous solution by coals, chars, and active carbons", Fuel.,
62.50, 4, 345–366.

A. Hamza and M.F. Hamoda, (1980), "Industrial waste
63.conference", Purdue university, Indiana, p. 151.

64.C.H. Robert, (1996), Class Notes, CE 4104 Water and
65.Wastewater Design, Virginia Tech., 37, 48.

I. Safarik, K. Nymburska and M. Safarikova, (1997),
66."Adsorption of water soluble organic dyes on magnetic
67.charcoal", J. Chem. Tech. Biotechnol., 69,1–4

68.G. I. Park, (2000), "Development of the removal technology
69.for toxic heavy metal ions by surface-modified activated
70.carbon", KAERI/RR–2085/00, Korea Atomic Energy Research
71.Inst., Daejeon, Korea.

72.S.D. Lambert, N.J.D. Graham and C.J. Sollars, (1999), "Potential of
inorganic adsorbents for dye adsorption and chemical regeneration",

6th Intern. Conference on Environmental Science and Technology,
Samos, Greece, 30August– 2 September.

- 73.T.A. Al-Banis, D.G. Hela, T.M. Sakellarides and T.G. Danis,
74.(2000), "Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption
75.on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques",
76. Global Nest., The Int. J., 2, 3, 237–241.