



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة بغداد

كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم

قسم الكيمياء

دراسة قابلية وحركية امتزاز بعض الصبغات العضوية على سطح مسحوق الصخور السليسية العراقية

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم - جامعة بغداد

وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء

من قبل

إسراء محمد توفيق

بكالوريوس كيمياء - كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم - جامعة بغداد 2008

بإشراف

أ.م.د. عمار جاسم محمد الزبيدي

2019 م

1440 هـ

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

يَا بُنَيَّ إِنَّهَا إِنْ تَكُ مِثْقَالَ حَبَّةٍ مِنْ خَرْدَلٍ فَتَكُنْ فِي صَخْرَةٍ أَوْ
فِي السَّمَاوَاتِ أَوْ فِي الْأَرْضِ يَأْتِ بِهَا اللّٰهُ
إِنَّ اللّٰهَ لَطِیْفٌ خَبِیْرٌ ﴿١٦﴾

صدق الله العظيم

الآية (16) من سورة لقمان

إقرار المشرف

أقر بأن الرسالة الموسومة (دراسة قابلية وحركية امتزاز بعض الصبغات العضوية على سطح مسحوق الصخور السليسية العراقية) قد جرى بإشرافي في قسم الكيمياء/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم- جامعة بغداد وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء.



التوقيع:

الأستاذ: د. عمار جاسم محمد الزيدي

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة بغداد/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم/ قسم الكيمياء

التاريخ: ٨ / ٨ / ٢٠١٩ م

توصية رئيس قسم الكيمياء

إشارة الى التوصية المقدمة من الأستاذ المشرف أشرح هذه الرسالة للمناقشة



التوقيع:

الأستاذ: د. محمد جابر إبراهيم الجبوري

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة بغداد/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم/ قسم الكيمياء

التاريخ: ٨ / ٨ / ٢٠١٩ م

إقرار لجنة المناقشة

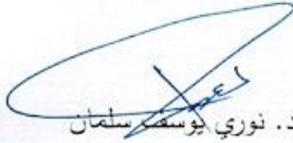
نحن أعضاء لجنة المناقشة -الموقعين في أدناه- نشهد اننا اطلعنا على الرسالة الموسومة
(دراسة قابلية وحركية امتزاز بعض الصبغات العضوية على سطح مسحوق الصخور السليسية العراقية)
التي قدمتها الطالبة (إسراء محمد توفيق) وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء/
الكيمياء الفيزيائية.

الاسم: أ.م. د. جمان أحمدناصر

التوقيع: 

التاريخ: ٤/٩/٢٠١٩م

عضواً



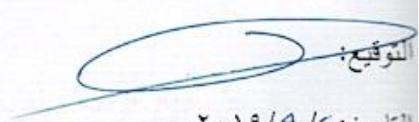
الاسم: أ.د. نوري يوسف سلمان

التوقيع

التاريخ: ٤/٩/٢٠١٩م

رئيس اللجنة

الاسم: أ.م. د. أحمد عبدالاله أحمد

التوقيع: 

التاريخ: ٤/٩/٢٠١٩م

عضواً

الاسم: أ.م. د. عمار جاسم محمد الزيدي

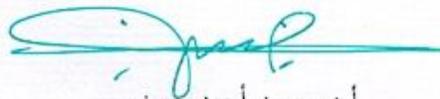
التوقيع: 

التاريخ: ٤/٩/٢٠١٩م

عضواً ومشرفاً

مصادقة عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم

التوقيع



أ.د. حسن أحمد حسن

عميد كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم/ جامعة بغداد

التاريخ: ٤/٩/٢٠١٩م

الاهداء

الى أغلي انسانة في الوجود.. امي (حفظها الله)

الى من عزّ عليّ فراقه.. ابي (رحمه الله)

الى رفيقات دربي أختي.. سارة وشهد

الى اخي وسندي.. حسين

الى استاذي ومرشدي.. الدكتور عمار جاسم الزبيدي

إسراء

الشكر والتقدير

الحمد لله رب العالمين اقصى مبلغ الحمد والشكر والصلاة والسلام على نبينا نبي

الرحمة وعلى آل بيته واصحابه الطيبين الاطهار ...

أتقدم بالشكر الجزيل والتقدير والامتنان الى استاذي الفاضل ومشرفي الدكتور

(عمار جاسم الزيدي) لثقتي به اولاً واقتراحه موضوع البحث ومتابعته المستمرة ولما قدمه

لي في غضون السنة التحضيرية والبحث من توجيهات وارشاد وللجهود التي بذلها طوال

مدة البحث.

وأقدم بالشكر الجزيل لوالدتي الغالية وأخواتي وأخي لما قدموه لي من دعم وتشجيع في

أثناء مدة الدراسة.

كما أتقدم بفائق شكري وتقديري الى عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة /ابن الهيثم

ورئاسة قسم الكيمياء لما قدموه من تعاون واهتمام طوال مدة الدراسة.

الباحثة

إسراء

الخلاصة

استخدم مسحوق صخر (Siliceous Rocks Powder) المتوافر محلياً في العراق. ثم تم فحص السطح بواسطة تقنية مجهر القوة الذرية (AFM).

ثم جرت دراسة ايزوثيرمات الامتزاز والعوامل المؤثرة على عملية الامتزاز مثل تأثير الوسط الملحي، ودرجة الحرارة. وكانت النتائج الرئيسية التي تم الحصول عليها كالآتي: -

- ايزوثيرمات امتزاز صبغة (Congo red) "CR" وايزوثيرمات امتزاز صبغة "MG" (Methyl green) اكثر توافقاً مع معادلة فرنديش و معادلة تمكن ، اما ايزوثيرمات امتزاز صبغة "FU" (Fuchsin) فقد كانت اكثر توافقاً مع معادلة لانكماير حسب تصنيف (Giles).

- درست عملية الامتزاز عند درجات حرارية مختلفة (293.15, 303.15, 313.15 K) ، واطهرت النتائج ان كمية امتزاز الصبغتين (MG, FU) على السطح تزداد عند زيادة درجة الحرارة ، أي ان العملية ماصة للحرارة (Endothermic) ، اما صبغة (CR) فكان الامتزاز يقل عند زيادة درجة الحرارة ، أي ان العملية باعثة للحرارة (Exothermic) .

- تم حساب الدوال الترموديناميكية الأساسية من طاقة جيبس الحرة (ΔG) ،الانتروبي (ΔS) و الانتالبي (ΔH). درس تأثير الوسط الملحي على عملية الامتزاز للصبغات الثلاث عند درجة الحرارة (293 K) ، ووجد ان امتزاز صبغة (MG) يزداد بوجود الملح ، وامتزاز صبغة (CR) يقل بوجود الملح ، في حين لم يلاحظ أي تغيير عند إضافة الملح على امتزاز صبغة (FU).

- تمت دراسة حركية امتزاز الصبغات الثلاث (CR, MG, FU) على سطح مسحوق الصخور السليسية ، وتمت معالجة النتائج وفقاً لمعادلة (Lagergren) . وأوضحت الدراسة الحركية ان الامتزاز يتبع قانون المرتبة الأولى .

- تمت دراسة عملية الابتزاز (Desorption) بدرجات حرارية عالية. وأوضحت الدراسة إمكانية استرجاع الصبغات من السطح بعد حدوث عملية الامتزاز.

الكلمات الدالة :- الامتزاز - صخور سليسية - صبغة الكونغو الأحمر (CR) - صبغة المثيل الأخضر

(MG) - صبغة فوشين (FU)

قائمة المحتويات

| الصفحة | الموضوع | |
|--------|--------------------------------------|---------|
| I | قائمة المحتويات | |
| V | قائمة الجداول | |
| VI | قائمة الاشكال | |
| VIII | قائمة المختصرات | |
| الصفحة | الفصل الأول | الرقم |
| 1 | تمهيد | 1-1 |
| 2 | الامتزاز | 1-1 |
| 2 | تعريف الامتزاز | 1-1-1 |
| 3 | أنواع الامتزاز | 2-1-1 |
| 4 | الامتزاز الفيزيائي | 1-2-1-1 |
| 5 | الامتزاز الكيميائي | 2-2-1-1 |
| 7 | تأثير درجة الحرارة على نوعي الامتزاز | 3-1-1 |
| 8 | الامتزاز في المحلول | 4-1-1 |
| 9 | العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز | 2-1 |
| 9 | درجة الحرارة | 1-2-1 |

| | | |
|----|-------------------------------|-------|
| 9 | تأثير الشدة الايونية | 2-2-1 |
| 10 | تأثير الدالة الحامضية | 3-2-1 |
| 10 | طبيعة المادة الممتزة | 4-2-1 |
| 10 | طبيعة المادة المازة | 5-2-1 |
| 11 | تأثير زمن الاتزان | 6-2-1 |
| 11 | المساحة السطحية للمادة المازة | 7-2-1 |
| 11 | تركيز المادة الممتزة | 8-2-1 |
| 11 | ايزوثيرمات الامتزاز | 3-1 |
| 13 | معادلات الامتزاز | 4-1 |
| 13 | معادلة لانكماير | 1-4-1 |
| 17 | معادلة فرنديش | 2-4-1 |
| 18 | معادلة تمكن | 3-4-1 |
| 20 | الصخور السليسية | 5-1 |
| 21 | صبغة Congo Red | 6-1 |
| 22 | صبغة Methyl Green | 7-1 |
| 23 | صبغة فوشين | 8-1 |

| | | |
|--------|-----------------------------------|-------|
| 24 | مراجعة الادبيات | 9-1 |
| 36 | الهدف من البحث | 10-1 |
| الصفحة | الفصل الثاني | الرقم |
| 37 | الأجهزة المستعملة | 1-2 |
| 38 | المواد المستعملة | 2-2 |
| 39 | الصخور السليسية | 3-2 |
| 40 | تهيئة السطح | 4-2 |
| 40 | تحضير المحلول القياسي | 5-2 |
| 40 | تعيين الطول الموجي الأعظم | 6-2 |
| 42 | تعيين منحنى المعايرة | 7-2 |
| 44 | تعيين زمن الاتزان لأنظمة الامتزاز | 8-2 |
| 44 | ايزوثيرم الامتزاز | 9-2 |
| 46 | تأثير الملح | 10-2 |
| 46 | تعيين ايزوثيرمات الابتزاز | 11-2 |
| 47 | خليط الصبغات | 12-2 |
| الصفحة | الفصل الثالث | الرقم |
| 48 | فحص AFM | 1-3 |
| 50 | زمن الاتزان | 2-3 |

| | | |
|----|------------------------------|-------|
| 52 | ايزوثيرم الامتزاز | 3-3 |
| 55 | معادلة لانكماير | 1-3-3 |
| 57 | معادلة فرنديش | 2-3-3 |
| 58 | معادلة تمكن | 3-3-3 |
| 60 | تفسير الدوال الترموديناميكية | 4-3 |
| 63 | تأثير الملح | 5-3 |
| 65 | حركية الامتزاز | 6-3 |
| 68 | ايزوثيرم الابتزاز | 7-3 |
| 70 | خليط الصبغات | 8-3 |
| 71 | الاستنتاجات | |
| 72 | التوصيات | |
| 73 | المصادر | |

قائمة الجداول

| الصفحة | الفصل الاول | رقم الجدول |
|---------------------|--|------------|
| 6 | الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي | جدول (1-1) |
| الفصل الثاني | | |
| 38 | بعض صفات المواد الكيميائية المستعملة | جدول (2-1) |
| 39 | التركيب الكيميائي للصخور السليسية | جدول (2-2) |
| الفصل الثالث | | |
| 49 | التوزيع الحبيبي للسطح | جدول (1-3) |
| 55 | قيم ثوابت لانكماير وقيم معامل الارتباط لامتزاز الصبغات الثلاث على سطح مسحوق الصخور | جدول (2-3) |
| 57 | قيم ثوابت فرنديش وقيم معامل الارتباط لامتزاز الصبغات الثلاث على سطح مسحوق الصخور | جدول (3-3) |
| 59 | قيم ثوابت تمكن وقيم معامل الارتباط لامتزاز الصبغات الثلاث على سطح مسحوق الصخور | جدول (4-3) |
| 61 | قيم T و $Ln X_m$ للصبغات الثلاث على السطح | جدول (5-3) |
| 63 | قيم الدوال الترموديناميكية للصبغات الثلاث عند درجة حرارة 293 K | جدول (6-3) |
| 68 | ثابت معدل سرعة الامتزاز للصبغات الثلاث على السطح | جدول (7-3) |

قائمة الاشكال

| الصفحة | الفصل الاول | الشكل |
|---------------------|---|------------|
| 5 | الامتزاز الفيزيائي | شكل (1-1) |
| 6 | الامتزاز الكيميائي | شكل (1-2) |
| 7 | توضيح حدوث امتزاز كيميائي وفيزيائي على السطح | شكل (3-1) |
| 8 | تحول الامتزاز الفيزيائي الى كيميائي بفعل زيادة درجة الحرارة | شكل (4-1) |
| 12 | أصناف ايزوثيرمات الامتزاز حسب تصنيف Giles | شكل (5-1) |
| 16 | ايزوثيرم لانكماير للامتزاز | شكل (6-1) |
| 18 | ايزوثيرم فرنديش للامتزاز | شكل (7-1) |
| 20 | الصخور السليسية | شكل (8-1) |
| 21 | التركيب الكيميائي لصبغة Congo Red | شكل (9-1) |
| 22 | التركيب الكيميائي لصبغة Methyl Green | شكل (10-1) |
| 23 | التركيب الكيميائي لصبغة Fuchsin | شكل (11-1) |
| الفصل الثاني | | |
| 41 | طيف امتصاص صبغة Congo Red | شكل (1-2) |
| 41 | طيف امتصاص صبغة Methyl Green | شكل (2-2) |
| 41 | طيف امتصاص صبغة Fuchsin | شكل (3-2) |
| 42 | منحنى المعايرة لصبغة Congo Red | شكل (4-2) |
| 43 | منحنى المعايرة لصبغة Methyl Green | شكل (5-2) |

| | | |
|---------------------|--|------------|
| 43 | منحنى المعايرة لصبغة Fuchsin | شكل (6-2) |
| الفصل الثالث | | |
| 48 | صورة ثلاثية الابعاد لسطح مسحوق الصخر | شكل (1-3) |
| 49 | مخطط التوزيع الحبيبي للسطح | شكل (2-3) |
| 50 | منحنى زمن التماس لصبغة Congo Red على السطح | شكل (3-3) |
| 51 | منحنى زمن التماس لصبغة Methyl Green على السطح | شكل (4-3) |
| 51 | منحنى زمن التماس لصبغة Fuchsin على السطح | شكل (5-3) |
| 52 | ايزوثيرمات الامتزاز لصبغة Congo Red على السطح | شكل (6-3) |
| 53 | ايزوثيرمات الامتزاز لصبغة Methyl Green على السطح | شكل (7-3) |
| 53 | ايزوثيرمات الامتزاز لصبغة Fuchsin على السطح | شكل (8-3) |
| 56 | نموذج لانكماير لامتزاز الصبغات الثلاث (CR, MG, FU) | شكل (9-3) |
| 58 | نموذج فرنديش لامتزاز الصبغات الثلاث (CR, MG, FU) | شكل (10-3) |
| 59 | نموذج تمكن لامتزاز الصبغات الثلاث (CR, MG, FU) | شكل (11-3) |
| 62 | منحنى فانن هوف لامتزاز الصبغات الثلاث على السطح | شكل (12-3) |
| 65 | منحيات تأثير الملح على امتزاز الصبغات الثلاث على السطح | شكل (13-3) |
| 67 | حركية الامتزاز وفق المرتبة الأولى للصبغات الثلاث على السطح | شكل (14-3) |
| 69 | منحنيات الابتزاز للصبغات الثلاث على السطح | شكل (15-3) |

قائمة المختصرات

| الرمز | التعريف العلمي |
|------------|--|
| AFM | مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscopy |
| θ | جزء السطح المغطى بالمادة الممتزة |
| $1-\theta$ | جزء السطح غير المغطى بالمادة الممتزة |
| C_e | تركيز المادة الممتزة عند الاتزان (mg/L) |
| C_0 | التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L) |
| C^0 | درجة الحرارة المئوية |
| R_a | معدل سرعة امتزاز التفاعل |
| R_d | معدل سرعة ابتزاز التفاعل |
| p | ضغط الغاز الممتز |
| Q_e | كمية المادة الممتزة عند الاتزان (mg/g) |
| $Q_e \max$ | الكمية العظمى للمادة الممتزة (mg/g) |
| Q_t | كمية المادة الممتزة عند زمن t |
| k_a | ثابت سرعة الامتزاز |
| k_d | ثابت سرعة الابتزاز |
| k_f, n | ثوابت فريندلش |
| k_{ad} | ثابت سرعة الامتزاز الظاهري ذي المرتبة الأولى بوحدة (\min^{-1}) |

| | |
|--|----------|
| ثابت لانكماير | k_L |
| ثابت توازن عملية الامتزاز | k_{eq} |
| وزن المادة المازة الممتزة (g) | m |
| جزء من المليون | ppm |
| عدد عينات التجربة | N |
| نانومتر , 10^{-9} m | nm |
| ماكروميتر | μm |
| معامل الارتباط | R^2 |
| ثابت تمكن عند الاتزان | K_T |
| ثابت تمكن | b_T |
| حرارة الامتزاز ($J.mol^{-1}$) | b |
| الثابت العام للغازات ($8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}$) | R |
| صبغة الكونغو الأحمر Congo Red Dye | CR |
| صبغة المثيل الأخضر Methyl Green Dye | MG |
| صبغة فوشين Fuchsin Dye | FU |
| Siliceous Rocks Powder | SRP |
| درجة الحرارة المطلقة (K) | T |
| الزمن بوحدات (min) | t |
| حجم (L) | V |

| | |
|--------------------------------|------------------|
| كمية حرارة الامتزاز | ΔH |
| التغير بالطاقة الحرة | ΔG |
| الانتروبي | ΔS |
| الاشعة المرئية - فوق البنفسجية | <i>Uv-vis</i> |
| الطول الموجي الاعظم | λ_{\max} |



الفصل الأول - المقدمة

INTRODUCTION



تمهيد Prefer

يعد التلوث من المشكلات الكبيرة التي تواجه الانسان والبيئة ولاسيما بعد التطور التكنولوجي الذي رافق الحياة المعاصرة، يحدث التلوث بعدة اشكال سواء كان الماء أم الهواء أم التربة نتيجة وجود بعض المواد العضوية او اللاعضوية المضرّة او بسبب الازدياد او التناقص في نسبة بعض المكونات الاساسية متواجدة في البيئة عن النسب الطبيعية لها، وذلك يحصل من تدخلات الانسان او بعض الظواهر الطبيعية (1).

ويُعد تلوث المياه من اكبر مشكلات التلوث بسبب الدور الكبير للماء في حياتنا اليومية، ويأخذ تلوث المياه صوراً عديدة كالتسمم بالمنظفات او المبيدات او التلوث بالمواد النفطية او الفضلات اللاعضوية وغيرها من المخلفات الصناعية بمختلف أنواعها (2)، وتُعد الاصباغ من بين المواد العضوية الملوثة للمصادر المائية وذلك بسبب استعمالها الواسع بشتى الصناعات فهي تستعمل في الصباغة وفي الصناعات النسيجية وكمضافات في الصناعات النفطية وفي الوان التصوير الفوتوغرافي كذلك في استعمالها في العديد من مختلف المجالات الواسعة (3). وكانت كمية الاصباغ التي انتجت عام 1996م بلغت حوالي 4.5 مليون طن (4). يستخدم في تحضيرها عدد من المركبات المختلفة التي عُدّ سلوكها البيئي غير معروف بصورة كبيرة، ويبدد ما يقارب (10-15%) من تلك الاصباغ كمخلفات في المياه التي تنتج من مختلف الصناعات والتي تطرح الى التربة او مصادر المياه وتسبب مشكلات كثيرة للإنسان والنبات والحيوان (5).

تم الاهتمام بصورة فعلية بدراسة السلوك البيئي لتلك الاصباغ بعد توارد اشعار في ما يتعلق بخطورة هذه المواد وسميتها. في الأصل الاصباغ هي احدى العوامل المسببة للأمراض السرطانية بسبب تحلل هذه الاصباغ، وان وجودها في مياه الصرف الصحي هو شيء غير مرغوب فيه لذلك من الأفضل محو هذه الاصباغ قبل طرحها الى البيئة.

اتجه العديد من الباحثين بعد تفاقم مشاكل التلوث في السنوات السابقة الى التفكير في إيجاد طرق ملائمة ومناسبة لإزالة هذه الملوثات التي أصبحت مشكلة حقيقية ولاسيما عند مستويات وتراكيز واطئة، اهم التقنيات التي استخدمت لمعالجة التلوث هي الامتزاز (Adsorption) على سطح صخري او طيني وأيضا بعض الطرائق الكيميائية مثل السيليكا جل، والكاربون المنشط، والتشبع بالأوزون (Ozonation)، والتنافذ العكسي (Reverse Osmosis) (6). إحدى اهم التقنيات المستخدمة هو الامتزاز بسبب الكفاءة العالية في تنقية المياه واستخدامه السهل لهذا الغرض وكلفته الواطئة اقتصاديا بمقارنته مع الطرق الأخرى.

في الآونة الأخيرة توجه العديد من الباحثين الى تطوير مادة مازة جديدة باستخدام بعض المواد طبيعية المنشأ واي صناعة في وقتنا الحالي لا تكاد تخلو من وحدات معالجة ملوثات المياه قبل طرحها الى البيئة.

Adsorption

1-1 الامتزاز

1-1-1 تعريفه وتصنيفه: - Definition and classification

هو عملية التصاق او تجمع المادة الممتزة سائلة او غازية (Adsorbate) على سطح مادة صلبة المادة المازة (Adsorbent) او هي عملية ارتباط فيزيائي او كيميائي لعدد من الجزيئات مع المواقع الفعالة على سطح مادة صلبة، وهذه العملية تؤدي الى تكوين طبقة او عدة طبقات من الجزيئات او الذرات المتراكمة والمتمركزة بكثافة على سطح المادة الصلبة. تعتمد درجة الامتزاز على العلاقة بين طبيعة وحجم المادة الممتزة والمساحة السطحية للمادة المازة، ويعرف الامتزاز أيضا على انه انتقال الملوثات الذائبة (المادة الممتزة) من المحاليل المائية الى سطح مادة صلبة (السطح الماز) (7). من أنواع السطوح المازة هو الفحم، والفحم يكون بنوعين ذو أصل نباتي والذي يتكون من بقايا النباتات، وذو أصل حيواني والذي يتكون من

مخلفات البقايا الحيوانية كالعظام والسيلكا جل (Silica gel) وأنواع من الاطيان. وتسمى العملية المعاكسة للامتزاز بالابتزاز (Desorption) وتتضمن هذه العملية انفصال المادة الممتزة عن السطح الماز بعدد من التفاعلات عائدة الى الطور التي كانت فيه سابقاً قبل الامتزاز وذلك يتطلب إعادة الطاقة المتحررة للنظام. الامتزاز هو عملية تلقائية تحدث عند ظروف مناسبة من ضغط ودرجة حرارة. الامتزاز عادة يكون مصاحباً بتغير الطاقة الحرة (ΔG) الذي الامتزاز يحدث عليه، كما يصاحبه نقصان في الانتروبي (ΔS) ، لان الجزيئات التي عانت امتزازاً تكون مقيدة بسبب ارتباطها بالسطح الماز ، وبالتالي تفقد بعض من حريتها مقارنة بالحالة التي كانت عليها المادة الممتزة قبل الامتزاز. بسبب تناقص الطاقة الحرة وحالة اللانظام (الانتروبي) عند الوقت نفسه يؤدي الى نقصان المحتوى الحراري (ΔH) حسب العلاقة الآتية:-

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots\dots\dots (1 - 1)$$

وبالاستناد الى هذه العلاقة فان قيمة الانتالبي تكون ذات قيمة سالبة وبصورة عامة ستكون عملية الامتزاز عملية باعثة للحرارة (Exothermic process) ، وهذا أيضاً لا يمنع من كون بعض عمليات الامتزاز ماصة للحرارة (Endothermic process) (8-9).

2-1-1 أنواع الامتزاز :- Type of Adsorption

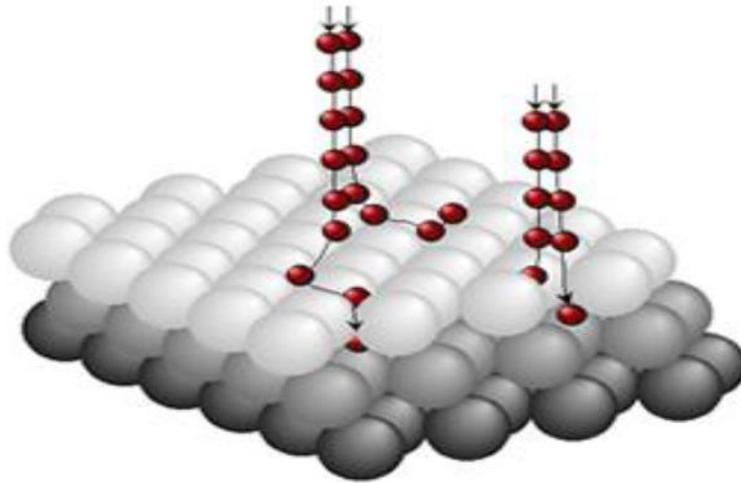
العديد من الدراسات أشارت الى ان عملية الامتزاز يمكن تقسيمها الى نوعين ، فعند اقتراب المادة الممتزة من السطح الماز تحدث عملية الامتزاز بالاعتماد على طبيعة المادة الممتزة والسطح الماز وحرارة عملية الامتزاز (10) . فاذا تم الارتباط بين الجزيئات بأواصر ضعيفة متمثلة بقوى فاندر فال ($\text{Van der Waals Forces}$) يدعى بالامتزاز الفيزيائي (Physical Adsorption) ومختصره (Physisorption) ، واذا كان الارتباط بين الجزيئات بقوى كيميائية قوية يدعى بالامتزاز الكيميائي (Chemisorption) ومختصره (Chemisorption) .

Physisorption

1-1-2-1- الامتزاز الفيزيائي

الامتزاز الفيزيائي او الطبيعي (Physical adsorption) ⁽¹¹⁾ او (Physisorption) ⁽¹²⁾ ويدعى هذا النوع أيضا امتزاز فاندرفال (Van der Waals adsorption) ⁽¹³⁾. وهو عبارة عن قوى فيزيائية ضعيفة او قوى تجاذب طبيعية تحدث بين السطح الماز وبين الذرات او الايونات التي تمتز على السطح، الجزيئة او الذرة التي يتم امتزازها على السطح الماز لا ترتبط بالسطح الماز ارتباطاً كيميائياً لكن تشغل مساحة محددة من السطح، وهذه المساحة تعتمد على حجم الجزيئات او الذرات او الايونات الممتزة ، لذلك الامتزاز الفيزيائي لا يتميز بأي خصوصية أي غير انتقائي (Non – Specific) ⁽¹⁴⁾ ، و ذلك يفيد في إيجاد المساحة الفعلية للسطح الماز الذي حدث عليه الامتزاز.

كما ان الامتزاز الفيزيائي له طاقة لا تتجاوز ال (40 KJ/mol)، وطاقة التنشيط له تكون قليلة، ويحدث الامتزاز الفيزيائي بكفاءة عند درجة حرارة اعتيادية، والسطح قد يكون احادي الطبقة او متعدد الطبقات على السطح الماز ⁽¹⁵⁾ ، أي يكون احادي الجزيئة أو احادي الطبقة (Mono Layer) أو يكون متعدد الطبقات أو الجزيئات (Multi-Layer) ، كما في الشكل (1-1) :-

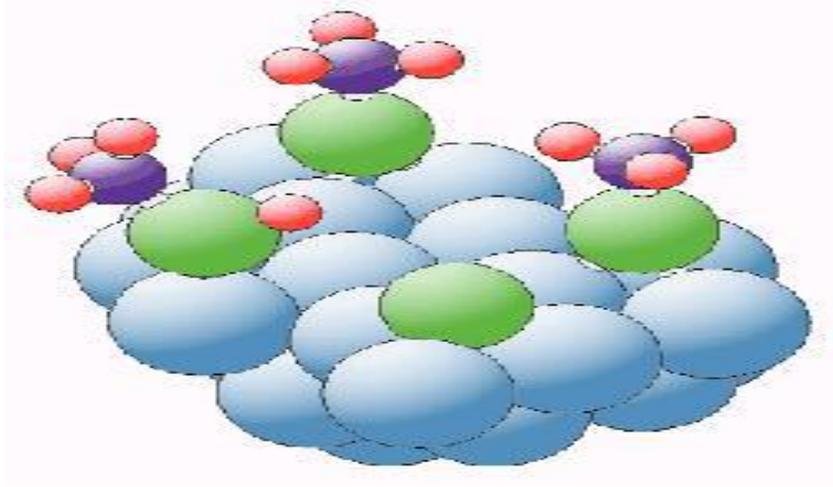


شكل (1-1) الامتزاز الفيزيائي (16).

Chemisorption

1-1-2-2- الامتزاز الكيميائي

يدعى بالامتزاز الكيميائي (Chemisorption) وذلك لان السطوح فيه تميل الى تكوين أواصر تساهمية او كيميائية او ايونية او تناسقية او خليط منها مع الجزيئات والذرات والايونات للمادة التي يتم امتزازها (17) ، وتحدث هذه العملية بشكل كبير على سطح المادة الصلبة ، وهذا النوع من الامتزاز يعد الخطوة الأولى للتفاعل الكيميائي لذلك فانه يحتاج الى طاقة تنشيط عالية. يحدث الامتزاز الكيميائي على سطح معين عند ظروف معينة أو مناسبة من درجة حرارة وضغط، لذلك يمتاز هذا النوع من الامتزاز بالانتقائية (Selectivity). المحتوى الحراري للامتزاز الكيميائي عالية وتكون اعلى بكثير من الامتزاز الفيزيائي، إذ تكون حوالي (80KJ/mol) (18) ، وعند تكوين طبقة أحادية على السطح الماز ينتهي الامتزاز الكيميائي. كما في الشكل (2-1): -

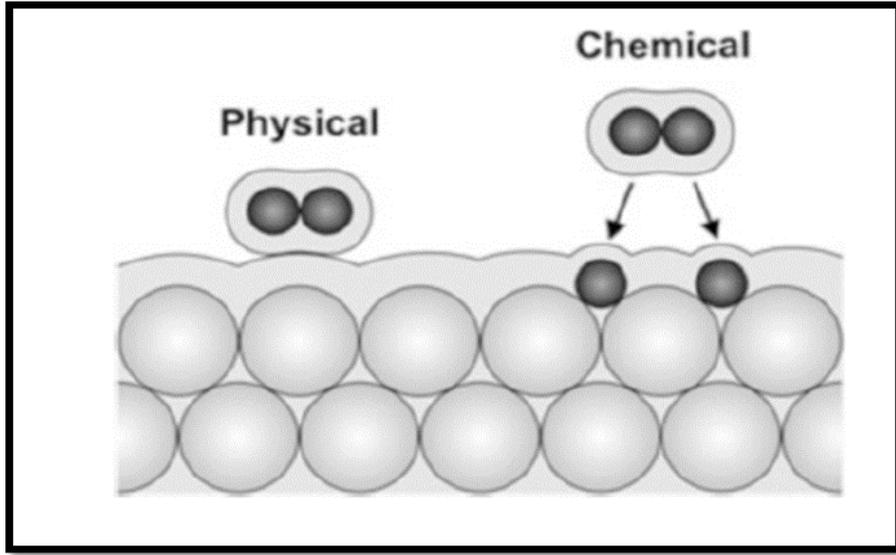


شكل (2-1) الامتزاز الكيميائي (19).

جدول (1-1) الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي (14)(15)(16)(17).

| الامتزاز الفيزيائي | الامتزاز الكيميائي |
|---|---|
| طبيعة القوى الرابطة تكون قوى ضعيفة متمثلة بقوى فاندر فال. | طبيعة القوى الرابطة تكون اقوى متمثلة بأواصر كيميائية. |
| لا يحتاج الى طاقة تنشيط. | يحتاج الى طاقة تنشيط. |
| عملية غير نوعية ممكن حدوثه تحت أي شروط. | نوعي يجب توافر شروط معينة لحدوثه. |

والشكل (3-1) يوضح كيف يحدث الامتزاز الكيميائي والفيزيائي على السطح:-



شكل (3-1) حدوث التفاعل الفيزيائي والكيميائي على السطح (20).

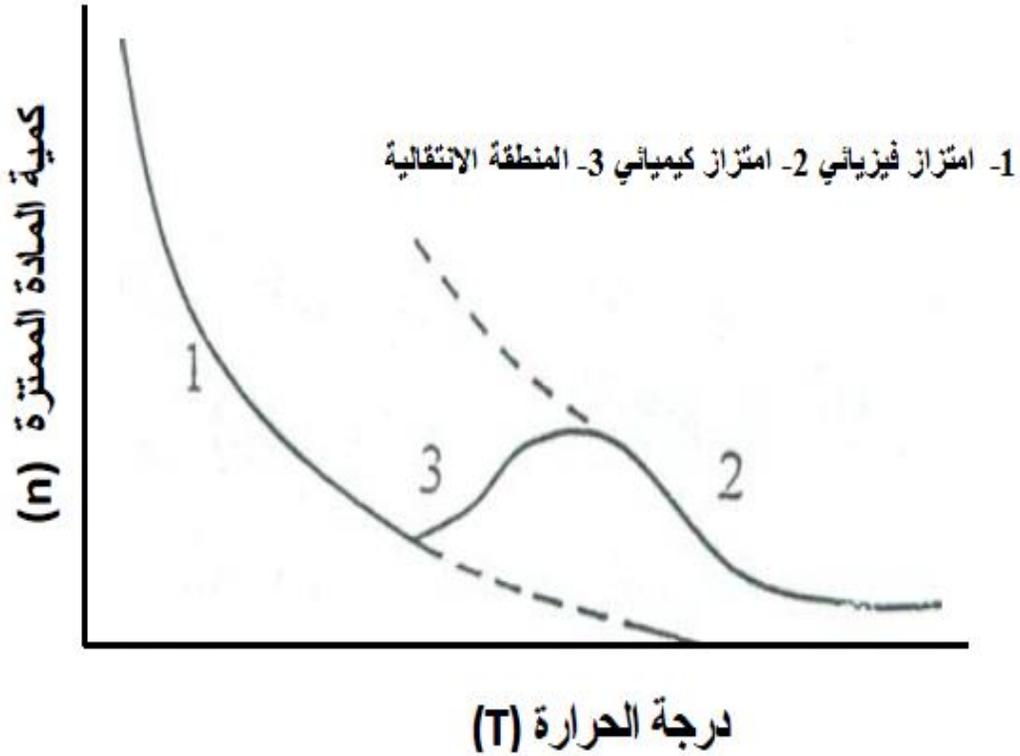
3-1-1 تأثير درجة الحرارة على نوعي الامتزاز:-

Effect of Temperature on Types of Adsorption:-

تلعب درجة الحرارة دوراً مهماً في عملية الامتزاز، فأن الامتزاز الفيزيائي يمكن ان يحدث عند درجات حرارة واطئة لكن مع استمرار زيادة درجة الحرارة فأن الجزيئات الممتزة تدخل في حالة انتقالية بفعل زيادة درجة الحرارة.

هذه الحالة الانتقالية رقم (3) في الشكل (4-1) تؤدي الى زيادة امتزاز الجزيئات الممتزة مع زيادة درجة الحرارة فيتحول الامتزاز من امتزاز فيزيائي الى امتزاز كيميائي. مثل امتزاز الهيدروجين على سطح النيكل

(15,21).



شكل (1-4) تحول الامتزاز الفيزيائي الى كيميائي بفعل زيادة درجة الحرارة.

Adsorption from Solution

4-1-1 الامتزاز في المحلول

تُعدّ عملية الامتزاز بين المادة المازة والمحلول ذات أهمية بالغة، لكن مازال فهمها محدوداً، على الرغم من توافر بحوث عديدة منشورة عليها الا ان معظم الدراسات التي تناولت هذا الموضوع كانت مهتمة بسطح الكربون الغير قطبي والتي تم دراستها من العديد من الباحثين (22). يختلف الامتزاز في المحلول عن الامتزاز في الصلب بأن المادة الممتزة تحوي على الأقل مادتين (مذيب أو مذاب) تتنافسان على الموقع الفعال للسطح الماز، وهذا يؤدي الى تداخل من نوع ممتز مذيب أو مذيب ماز، فأن أي تغيير في تركيز المحلول يؤثر على عملية امتزاز المحلول (23).

والجدير بالذكر ان عملية انفصال او قلع الدقائق الممتزة من السطح الماز ثم رجوعها الى طور قبل الامتزاز يدعى بالابتزاز (Desorption) ، عادة يحدث الابتزاز عند درجة حرارة عالية بدرجة كافية لكسر قوى الترابط بين المادة الممتزة والسطح الماز (24) .

1-2-2 العوامل او المميزات التي تؤثر على عملية الامتزاز

Factors Influencing the Adsorption Process

Temperature

1-2-1- تأثير درجة الحرارة

تؤثر درجة الحرارة في كل من مدى ومعدل الامتزاز الذي يحدث عنده الامتزاز، إذ يزداد معدل الامتزاز مع ارتفاع درجة الحرارة وينخفض مع انخفاض الحرارة، على الرغم من ذلك فان عملية الامتزاز تُعدّ عملية باعثة للحرارة (Exothermic) ، و مدى الامتزاز في درجات الحرارة المنخفضة سوف يزداد وينخفض مع ارتفاع درجة الحرارة (25,26) .

Effect of ionic strength

1-2-2- تأثير الشدة الايونية

تتأثر عملية الامتزاز بالشدة الايونية، فقد يقل الامتزاز او يزداد بزيادة الشدة الايونية للالكتروليت المضاف إلى المحلول وذلك بسبب ان الالكتروليتات أكثر ذوباناً في المذيب من جزيئات المادة الممتزة، وبالتالي سيؤدي ذلك الى زيادة الامتزاز (27). كما قد تؤثر الالكتروليتات القوية على عملية الامتزاز عن طريق تنافسها مع المادة الممتزة بالامتزاز على السطح الماز .

1-2-3 تأثير الدالة الحامضية

Effect of pH

تؤدي تغيير حموضة المحلول (فعالية ايون الهيدروجين) دوراً رئيساً في عملية الامتزاز وذلك يحدث بسبب تأثير الدالة الحامضية على المادة الممتزة والسطح الماز والمذيب. هذا التأثير يظهر من خلال تنافس المادة الممتزة والسطح الماز والمذيب على ايونات (OH^-) و (H^+) ونتيجة لذلك فانها تؤثر إيجاباً او سلباً على عملية الامتزاز وتؤثر أيضاً على سلوك ايزوثيرمات الامتزاز وفي كمية او سعة المادة الممتزة على السطح الماز من مركب الى مركب اخر (28).

1-2-4- طبيعة المادة الممتزة

Nature of adsorbate

تتأثر عملية الامتزاز بطبيعة المادة الممتزة من إذ الخصائص الفيزيائية إذ يزداد الامتزاز بزيادة الكتلة الجزيئية للمادة الممتزة، كما عملية الامتزاز تتأثر بالخصائص الكيميائية للمادة الممتزة من إذ وجود المجاميع الفعالة والمستقطبة في تركيب المادة الممتزة ومن عدم وجودها، فضلاً عن قابلية ذوبانها في المذيبات المختلفة، إذ كلما كانت ذوبانية المادة الممتزة في المحلول اقل كلما زادت سعة الامتزاز. هذه العوامل جميعها لها دور فعال في تحديد التداخل مع سطح المادة الممتزة وكفاءة الامتزاز، وهذا الاختلاف في الصفات يؤدي الى حدوث الامتزاز لاحد المكونين عوضاً عن الاخر أي حدوث امتزاز انتقائي (Selective adsorption) ولاسيما في الأنظمة ذات المكونات المتعددة (29).

1-2-5 طبيعة المادة المازة

Nature of adsorbent

تعتمد كفاءة الامتزاز على الخصائص الكيميائية و الفيزيائية، وبصورة أساسية على التركيب الكيميائي والمساحة السطحية للسطح الماز في ما يتعلق بوجود المجاميع القطبية أو المجاميع غير القطبية ووجود المجاميع القاعدية او الحامضية وتوزيع وحجم المسامات على السطح تأثير ظاهر في عملية

الامتزاز، إذ إن المساحة السطحية لها تأثير كبير في عملية الامتزاز، فكلما المساحة السطحية زادت بنقصان حجم دقائق المادة المازة كلما ازداد عدد المواقع الفعالة على السطح الماز، وهذا يؤدي الى زيادة في سعة الامتزاز (31,30).

1-2-6 تأثير زمن الاتزان Effect of equilibrium time

هو الزمن الذي يحصل خلاله التوازن بين المادة الممتزة والمادة المازة. او بمعنى اخر هي الفترة الزمنية التي لا وجود بعدها انخفاض في تركيز المحلول، وهذا الوقت قد يكون ساعات أو أياماً أو حتى أسابيع (32).

1-2-7 المساحة السطحية للسطح الماز Surface area of adsorbent

يزداد الامتزاز بزيادة المساحة السطحية للسطح الماز، وهذا يؤدي الى زيادة في سعة الامتزاز بسبب زيادة عدد المواقع الفعالة على السطح الماز، لذلك يُعدّ من العوامل المهمة في الامتزاز (34,33).

1-2-8 تركيز المادة الممتزة Concentration of adsorbate

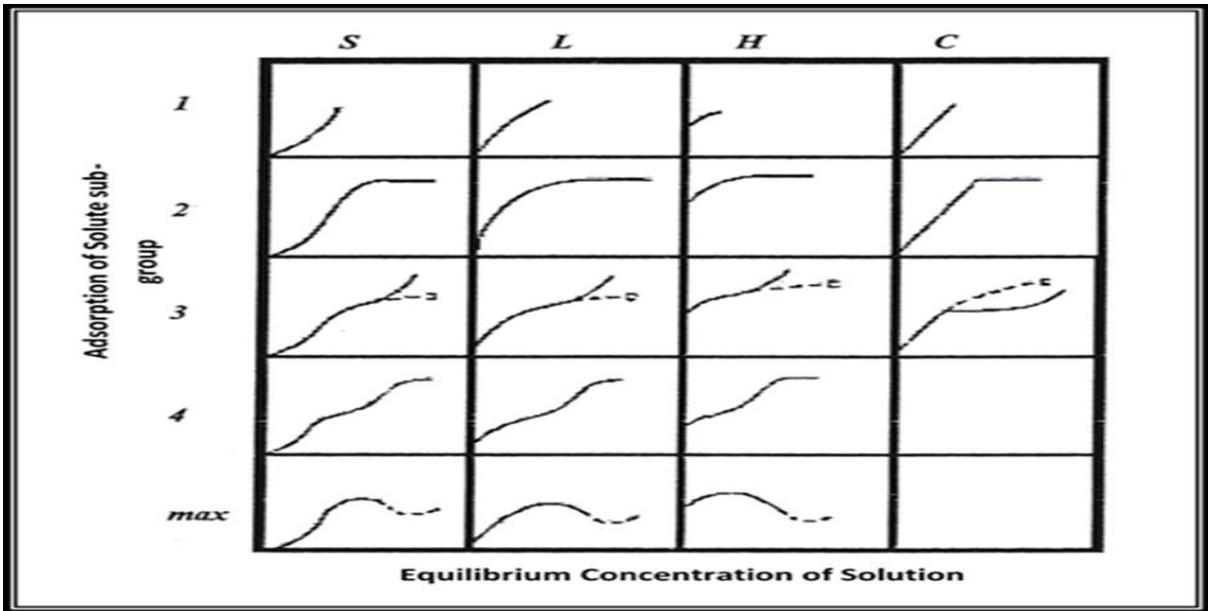
مع زيادة التركيز تزداد كمية المادة الممتزة، وذلك يؤدي الى زيادة في سعة الامتزاز بسبب زيادة معدل انتشار وانتقال الكتلة على السطح الماز (35).

1-3 ايزوثيرمات الامتزاز Adsorption Isotherms

هو وصف لعملية امتزاز في حالة توازن بين المحلول والطور الصلب للسطح الماز، وتعرف أيضاً العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح والضغط (في حالة الغاز) وتركيز الاتزان (في حالة المحلول) للمادة الممتزة عند درجات حرارة ثابتة ب (ايزوثيرم الامتزاز). هنالك اشكال عديدة من ايزوثيرمات الامتزاز

تعددها يفيد في الحصول على معلومات تخص توجه الجزيئات الممتزة على السطح الماز، وتعيين نوع الامتزاز وتعيين سمك طبقة الامتزاز فضلاً عن دراسة الترموديناميكية الخاصة بعملية الامتزاز .

استند العالم جيل (Giles) ⁽³⁶⁾ في تصنيف ايزوثيرمات الامتزاز في المحلول على السطح الصلب الى المقاطع الابتدائية إذ صنف الى أربعة أصناف بالاعتماد على المقاطع الابتدائية ، واعتمد على الميل الاولي للامتزاز (Initial slope) وهو (S,L,H,C) ، وضمن هذه الأصناف الرئيسة توجد أصناف ثانوية وتعرف ب (1,2,3,4 and Max) كما في الشكل (5-1) :-



شكل (5-1) أصناف ايزوثيرمات الامتزاز حسب تصنيف Giles ^(37,36).

الصنف (S)

يتخذ الايزوثيرم في هذا الصنف شكل (S-Shape) ويكون فيه ارتباط الجزيئات او توجهها بنحو

مائل او عمودي على السطح الماز، وهذا أيضاً يشير الى ان للجزيئات امتزازاً عالياً باتجاه طبقة الامتزاز .

الصف (L) (Langmuir type)

وهو عائد الى نموذج لانكماير، وفيه يكون توجه الجزيئات بصورة افقية إذ يكون محور الجزيئة بنحو موازي للسطح الماز.

الصف (H) (High adsorption affinity)

يخص هذا الصف الامتزاز ذا الانجذاب العالي، ويمثل الالفة الالكترونية او التجاذبية العالية ما بين الممتز والماز كما في المحاليل المخففة، كما يشابه امتزاز مركبات ذات كتلة جزيئية عالية مثل البوليمرات والبروتينات.

الصف (C) (Partition constant)

يحدث في هذا الصف امتزاز كيميائي، إذ يوجد حاجز ثابت ما بين المحلول مع السطح الماز من جهة وبين المادة الممتزة من جهة أخرى.

Adsorption Isotherms

4-1 ايزوثيرمات الامتزاز

Langmuir Isotherm

1-4-1 ايزوثيرم لانكماير

وضع العالم لانكماير (Langmuir) عام (1916) معادلة خاصة لعملية الامتزاز⁽³⁸⁾. إذ اعتبر لانكماير ان السطوح الصلبة ستكون مواقع ابتدائية من الممكن ان تمتز جزيئة غاز واحدة، ويفترض ان المواقع الابتدائية على السطح جميعها في تقارب مع جزيئة الغاز ومتشابهة وان وجود هذه الجزيئة في موقع ما سيعمل على التأثير في خصائص المواقع المجاورة. فاذا كان (θ) هو الجزء المغطى من السطح بجزيئات غاز عند درجات حرارة معينة، فأن معدل امتزاز الجزيئات على السطح الماز سيتناسب مع الجزء غير

المغطى $(1-\theta)$ وضغط الغاز، إذ ان سرعة الامتزاز تعتمد على التركيز في امتزاز المحاليل ، وعلى الضغط في حالة امتزاز الغازات ، وعلى عدد المواقع الفعالة غير المغطاة $(1-\theta)$ و N أيضا، إذ N تمثل العدد الكلي للمواقع الفعالة .

وبهذا فإن معدل الامتزاز يتم التعبير عنه ب $K (1-\theta)P$ ، و K هو ثابت بدرجات حرارة معينة ⁽³⁹⁾ .

عند التوازن معدل امتزاز جزيئات الغاز يساوي معدل الابتزاز، أي

$$k_a = k_d$$

فإذا كانت (k_a) هي ثابت سرعة الامتزاز، فإن (k_d) هي ثابت سرعة الابتزاز

$$k_a = k_a PN (1- \theta) \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (2-1)$$

إذ ان:-

k_a :- معدل سرعة امتزاز التفاعل.

P :- هو ضغط الغاز الممتز.

وكذلك ثابت سرعة الابتزاز يتناسب مع عدد المواقع الفعالة المملوءة θ, N .

$$k_d = k_d N \theta \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (3 - 1)$$

إذ ان

k_d :- معدل سرعة ابتزاز التفاعل .

وعند التوازن السرعتان تتساوى:-

$$k_a PN (1-\theta) = k_d N \theta \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (4-1)$$

$$\theta = \frac{kaPN}{Nkd+kaPN} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (5-1)$$

بقسمة البسط والمقام للطرف الأيمن على k_d واختصار N من المعادلة السابقة:-

$$\theta = \frac{\left(\frac{ka}{kd}\right)P}{1+\left(\frac{ka}{kd}\right)P} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (6-1)$$

تمثل $\frac{Ka}{Kb}$ حسب نموذج لانكماير (Langmuir constant) k_L ثابت الاتزان الترموديناميكي .

$$\theta = \frac{K_L P}{1+K_L P} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (7-1)$$

المعادلة (7-1) تسمى بمعادلة لانكماير لامتزاز الغازات على السطوح الصلبة.

ونكتب المعادلة بالشكل التالي في حالة السوائل:-

$$\theta = \frac{k_L C_e}{1+k_L C_e} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (8-1)$$

وبما ان الجزء المغطى θ يتناسب طردياً مع كمية المادة الممتزة Q_e

$$Q_e \propto \theta \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (9-1)$$

$$Q_e = b \theta \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (10-1)$$

إذ b هو ثابت التناسب ويمثل في معادلة لانكماير كمية الامتزاز المغطى ($Q_e \max$) .

وبتعويض θ في معادلة (8-1) يتم الحصول على:-

$$Q_e = \frac{Q_e \max k_L C_e}{1+k_L C_e} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (11-1)$$

وعند قلب معادلة (11-1) يتم الحصول على:-

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_e \max} + \frac{1}{Q_e \max k_L C_e} \quad \dots \dots \dots (12-1)$$

وبقسمة الطرفين على C_e المعادلة تكون كالآتي:-

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_e \max} + \frac{1}{Q_e \max k_L} \quad \dots \dots \dots (13-1)$$

إذ C_e :- كمية التركيز بعد الامتزاز (mg/L).

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

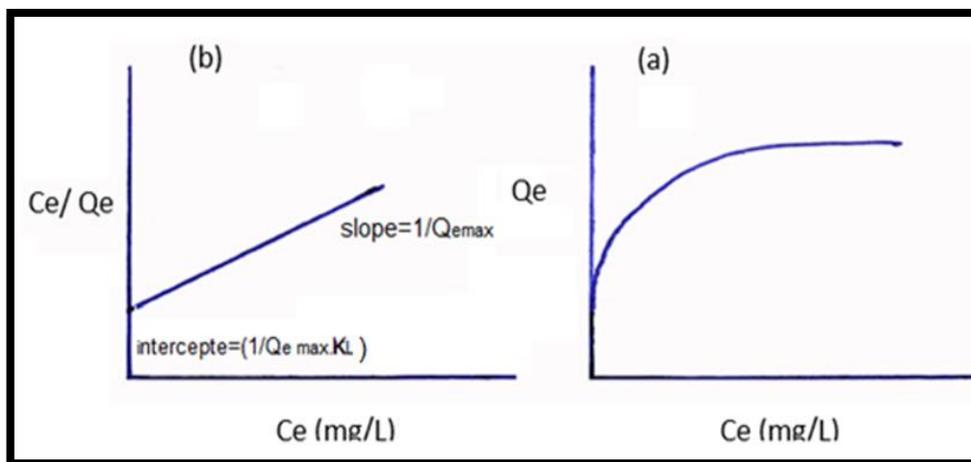
$Q_e \max$:- كمية الامتزاز العظمى عند الاتزان (mg/g).

k :- ثابت معدل الامتزاز الترموديناميكي حسب نموذج لانكماير.

تعكس معادلة (13-1) الصيغة الخطية لمعادلة لانكماير ، ومنها ثوابت لانكماير k_L , $Q_e \max$ التي من

الممكن الحصول عليها من رسم C_e/Q_e مقابل C_e فنحصل على خط مستقيم ميله يساوي $(1/Q_e \max)$ ،

وخط التقاطع يساوي $k_L (1/Q_e \max)$ (40) كما في الشكل (6-1) :-



شكل (6-1) (a) ايزوثيرم لانكماير للامتزاز

(b) الصورة الخطية لايزوثيرم لانكماير.

قام العالم الألماني فرندلش عام (1926) بوضع معادلة عدت من اهم المعادلات التي استخدمت بنجاح في عملية الامتزاز في المحلول، واستند الى القياسات التجريبية في اقتراحاته (41). معادلة فرندلش وضعت لتمثيل التغيير في كتلة المادة المازة أو وحدة المساحة مع التركيز عند التوازن، إذ افترض فرندلش اغلب السطوح الصلبة غير متجانسة، أي ان التغيير في الطاقة الكامنة يكون غير منتظم وذلك بسبب تباين مواقع الامتزاز في مستوياتها الطاقية (40).

يتمثل افتراض فرندلش لمعادلة الايزوثيرم بالمعادلة الآتية:-

$$Q_e = k_f C_e^{1/n} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (14-1)$$

إذ إن

Q_e :- كمية المادة الممتزة عند الاتزان بوحدة (mg/g).

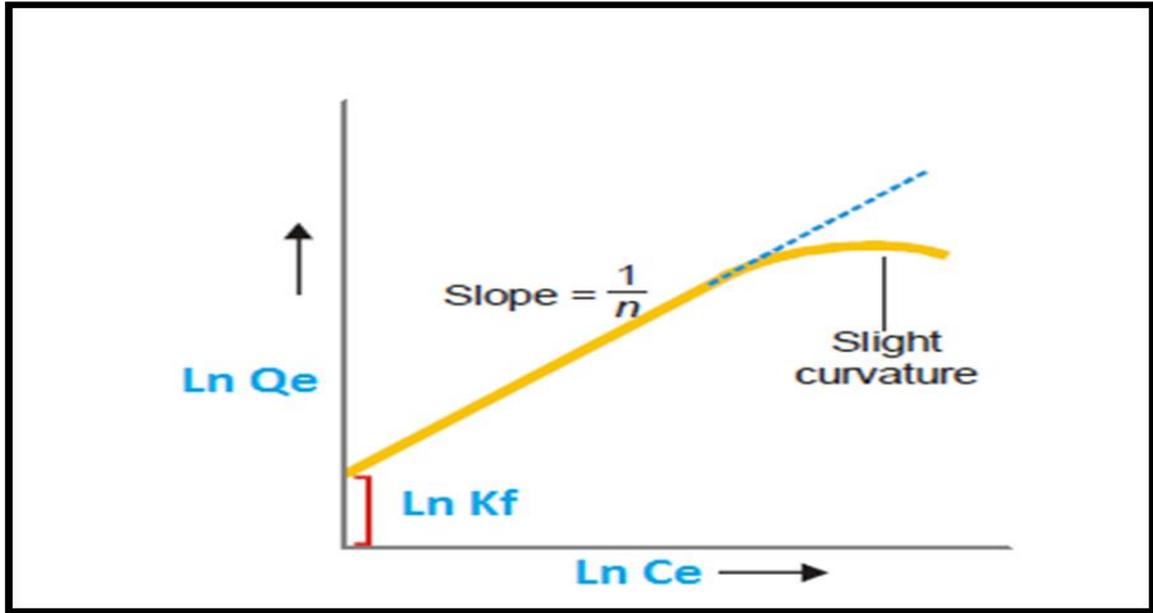
C_e :- كمية التركيز عند الاتزان بوحدة (mg/L).

k_f, n :- هي ثوابت فرندلش التي تعتمد قيمتها على درجة الحرارة وطبيعة السطح الماز.

من الممكن الحصول على القيم لثوابت فرندلش من خلال الصيغة اللوغاريتمية للمعادلة (14-1) فتكون المعادلة على النحو الآتي:-

$$\ln(Q_e) = \ln(k_f) + (1/n)\ln(C_e) \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (15-1)$$

وهذه المعادلة أعلاه من الممكن تمثيلها بشكل منحنى من خلال رسم $\ln Q_e$ مقابل $\ln C_e$ فيتم الحصول على خط مستقيم ميله هو $\frac{1}{n}$ وتقاطعته $\ln k_f$ في حالة التراكيز الواطئة، أما في حالة التراكيز العالية (في حالة الغازات ذات الضغط العالي) سوف يحصل انحناء طفيف عن الخط المستقيم ولاسيما في درجات الحرارة العالية (43,42). كما في الشكل (7-1):-



شكل (7-1) صورة خطية لايزوثيرم فرنديش للامتزاز .

Temkin Isotherm

3-4-1 ايزوثيرم تمكين

يُعدّ هذا النموذج من ايزوثيمات الامتزاز إذ يحتوي على عامل من خلاله يحسب التفاعل بين المادة الممتزة والمادة المازة⁽⁴⁴⁾ . وصف هذا النموذج ايزوثيرمات امتزاز الهيدروجين على اقطاب البلاتين في المحاليل الحامضية . معادلة تمكين تُعدّ معادلة ممتازة للتنبؤ بالتوازن في الطور الغازي ، إذ افترض هذا النموذج ان حرارة الامتزاز من جميع الجزيئات في طبقة يقلل خطياً من تغطية المادة الممتزة للسطح بدلاً من لوغارتمياً ، هذه المعادلة غير مناسبة في أنظمة الامتزاز المعقدة ، ويشمل ذلك ايزوثيرم الامتزاز بالطور السائل⁽⁴⁵⁾ . ويمكن تمثيل ايزوثيرم تمكين بالنحو الاتي :-

$$q_e = b_T \ln (k_T \cdot C_e) \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (16-1)$$

إذ إن q_e :- كمية المادة الممتزة عند الاتزان (mg/g).

b_T :- ثابت تمكن .

k_T :- ثابت الارتباط عند الاتزان ($L.g^{-1}$) .

ويمكن حساب ثابت تمكن b_T حسب المعادلة الآتية :-

$$bT = \frac{R.T}{b} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (17-1)$$

إذ إن

b :- حرارة الامتزاز ($J. mol^{-1}$).

T :- درجة الحرارة المطلقة (K) .

R :- الثابت العام للغازات ($8.314 J. mol^{-1}. K^{-1}$).

ويمكن الحصول على الشكل الخطي للايزوثيرم بإعادة ترتيب معادلة (16-1) فتكون المعادلة على

النحو الآتي:-

$$q_e = b_T \ln K_T + b_T \ln C_e \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (18-1)$$

وعند رسم q_e مقابل $\ln C_e$ يتم الحصول على قيم الثوابت b_T , k_T من قيم الميل والتقاطع .

هي صخور عراقية المنشأ توجد في الصحراء الغربية بالقرب من مدينة عكاشات في شمال غربي محافظة الانبار العراقية. يتم طحنها وتجهيزها من قبل هيئة المسح الجيولوجي العراقية - المختبرات المركزية. تمتاز الصخور السليسية بمميزات عديدة إذ تكون ذات مسامية ومساحة سطحية كبيرة، ولها لون البيض مائل الى الصفرة، وذات كثافة واطئة. كما في الشكل (8-1):-



شكل (8-1) الصخور السليسية .

يتم تحديد التركيب الكيميائي لهذه الصخور باستخدام تقنية الاشعة السينية (X-ray) ، وتظهر بارتفاع محتوى أوكسيد السيليكون (SiO_2)⁽⁴⁶⁾ . هنالك استعمالات عديدة للصخور السليسية إذ تستعمل في تصفية مياه الفضلات الصناعية ومياه الصرف الصحي، إذ ان لها قابلية كبيرة على تصفية المياه من الاصبغ العضوية والمركبات⁽⁴⁷⁾ .

Congo Red Dye

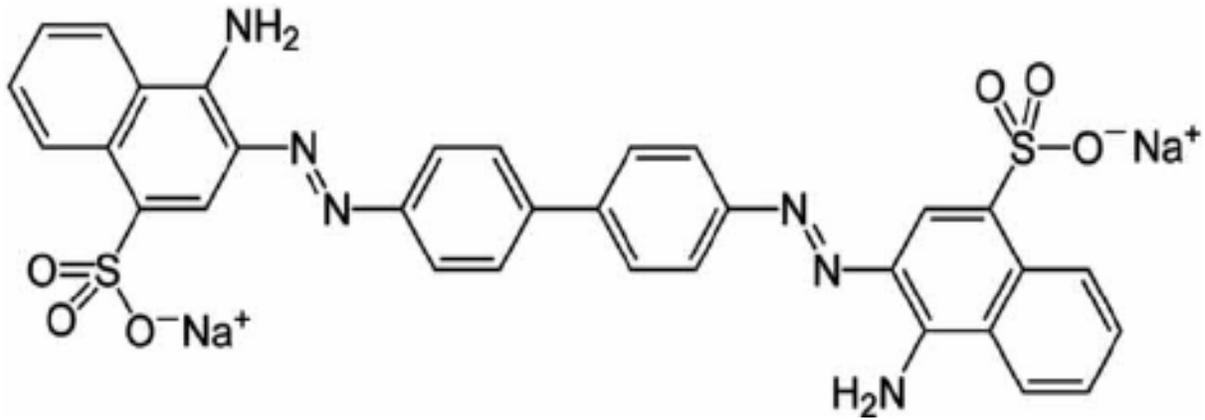
6-1 صبغة الكونغو الأحمر

الصبغة الانيونية Congo Red⁽⁴⁸⁾ ، الكونغو الأحمر هي صبغة diazo المعروفة انها مسرطنة⁽⁴⁹⁾ ، الصيغة الكيميائية لصبغة Congo Red $C_{33}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ ، الوزن الجزيئي للكونغو الأحمر 696.66 g/mol⁽⁵⁰⁾ ، اسم IUPAC لصبغة Congo Red هو

1-napthalene sulfonic acid 3,3 – (4-4-binhenylenebis azo) bis (4-amino-) } disodium salt⁽⁵¹⁾.

واعظم طول موجي لهذه الصبغة 498 nm⁽⁵²⁾ ، اللون الأحمر لصبغة CR مستقر عند pH 5-

10⁽⁵³⁾.



شكل (9-1) التركيب الكيميائي لصبغة Congo Red⁽⁵⁴⁾.

Methyl Green Dye

7-1 صبغة الميثيل الأخضر

صبغة الميثيل الأخضر هي صبغة قاعدية مميزة من بين الصبغات القاعدية ذوات الشحنة الموجبة

بامتلاكها شحنتين موجبتين ، صيغتها العامة $C_{26}H_{33}N_3Cl_2$ ، كتلتها المولية 458.5 g/mol ، التسمية

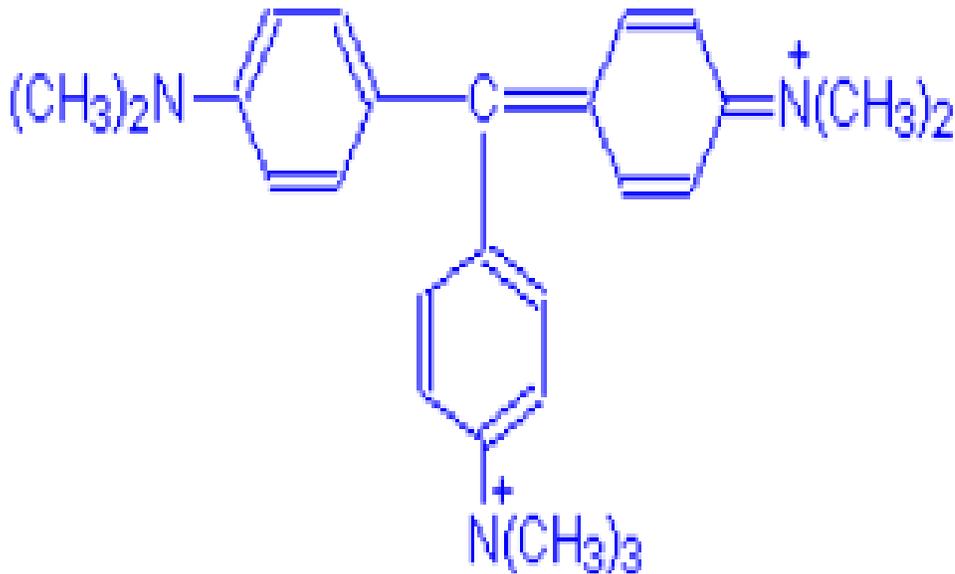
النظامية لهذه الصبغة :-

4,4-(dimethyl -l amino) phenyl-4-(di methyl iminio)- 2,5-cyclohexa-dien-1-

ylidene methyl-N, N,N-tri methyl benzene aminium ion.

صبغة ال Methyl Green كيميائياً هي صبغة اروماتية تتكون من أكثر من حلقة واحدة متحدة تستخدم في

الصبغة وغير قابلة عموماً للاستخدام في المجالات الطبية.



شكل (10-1) التركيب الكيميائي لصبغة Methyl Green (55).

Fuchsin Dye

8-1 صبغة فوشين

صبغة Fuchsin الأساسية لها الصيغة الكيميائية $C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$ ، هي صبغة ارجوانية

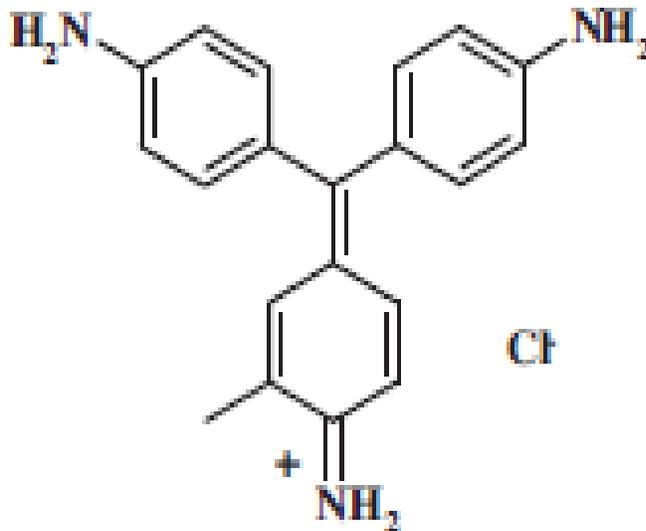
Benzenamine,4-[(4-aminophenyl)(4-amino-2,5-cyclohexadien-1-ylidene)methyl-2-metyl] ⁽⁵⁶⁾ .

تصبح الصبغة ارجوانية عند اذابتها في الماء، كمادة صلبة تشكل بلورات خضراء داكنة، التعرض

المتكرر للصبغة قد يؤثر في الجهاز العصبي مع الصداع ، والدوار، والخمول ، وتقلص العضلات ، وأيضاً

مسببة للسرطان ⁽⁵⁷⁾ ، لها صيغة جزيئية 337.86 g/mol ، الدالة الحامضية لصبغة FU تتبع الترتيب

الاتي $pH : - 7 > 10 > 3$ ⁽⁵⁸⁾ .



شكل (11-1) التركيب الكيميائي لصبغة Fuchsin ⁽⁵⁹⁾ .

قام (60) (A.M.A. AL-Mashhadani) بدراسة تجريبية مستخدماً مسحوق الصخور السليسية العراقية. هدفت الدراسة الى إزالة الفينول والفينول احادي الكلور والكريسول من محلولها المائي بواسطة طريقة الوجبة الواحدة. لدراسة سعة الامتزاز للمادة المازة عند ثبوت درجة الحرارة. كما عمل على تحليل ايزوثيرمات الامتزاز عند ظروف الاتزان وفق نماذج فرنديش ولانكماير، وأظهرت النتائج ان الفينول احادي الكلور يتبع نموذج فرنديش ، اما الكريسول والفينول فيتبعان نموذج لانكماير.

وقام (61) (ا. م. علوان . وآخرون) بدراسة امتزاز البنزالديهايد وبعض من مشتقاته على مسحوق سطوح الصخور السليسية العراقية. باستخدام طرائق طيفية، أوضحت النتائج ان ايزوثيرم الامتزاز من نوع (S₃,S₄) وفقاً لتصنيف (Giles) ، ينطبق مع معادلة فرنديش للامتزاز في حيز التراكيز المستخدمة في الدراسة، كما ان الايزوثيرمات تشير الى زيادة كمية الامتزاز بزيادة تركيز الاتزان. كما درسوا تأثير المقاس الحبيبي للسطح الماز عن طريق دراسة ايزوثيرمات امتزاز البنزالديهايد باستخدام ثلاثة مقاسات حبيبة مختلفة لسطح مسحوق الصخور السليسية ، والنتيجة كانت زيادة كمية الامتزاز كلما قل المقاس الحبيبي . كما درسوا تأثير مواقع مجاميع (OH-) المعوضة في الموقعين بارا والاورثو على سعة امتزاز البنزالديهايد إذ كانت النتيجة انخفاض كمية الامتزاز في موقع اورثو بالمقارنة بالموقع بارا. كذلك درسوا تأثير وجود المجاميع المعوضة الساحبة والدافعة للالكترونات ، اذ وجد ان المجاميع الدافعة تخفض من سعة الامتزاز بالمقارنة مع المجاميع الساحبة.

ودرس (62) (A. J. Mohammed) امتزاز مركبات الكلوروفينول من محلولها المائي باستخدام سطح مسحوق الصخور السليسية العراقية . و اشارت هذه الدراسة الى ان مسحوق الصخور السليسية من الممكن

ان يكون سطحاً مازاً جيداً لإزالة المركبات العضوية من مياه الشرب ، إذ أجريت الدراسة تحت ظروف متفاوتة من التركيز والدالة الحامضية ، تم تعيين ايزوثيرمات الامتزاز ، ثم تم حساب قيم الدوال الترموديناميكية ($\Delta H, \Delta G, \Delta S$) ، و أظهرت النتائج ان عملية الامتزاز هي عملية ماصة للحرارة أي ان ارتفاع في درجة الحرارة يؤدي الى زيادة في عملية الامتزاز , وعند زيادة حموضة المحلول تزداد عملية الامتزاز ، أي ان ايزوثيرمات الامتزاز تتبع معادلة فرنديش للامتزاز .

و درس (أ. م. علوان وآخرون) قابلية سطوح مسحوق الصخور السليسية العراقية على امتزاز الاسيتوفينون ومشتقاته. استعملت مطيافية الاشعة فوق البنفسج_المرئية ، و أظهرت النتائج ان الايزوثيرمات من نوع (S_3, S_4) وفق تصنيف Giles ، وتم دراسة تأثير درجة الحرارة في امتزاز الاسيتوفينون ، وقد وجد ان الامتزاز من نوع (Exothermic) ، كما تم دراسة تأثير المجاميع الساحبة والدافعة للالكترونات المعوضة على الحلقة الاروماتية ، إذ وجد ان سعة الامتزاز تقل مقارنة بالمركب الأصلي ، واتضح ان المجاميع الدافعة للالكترونات تخفض سعة الامتزاز بالمقارنة مع المجاميع الساحبة , وكذلك تم دراسة تأثير كل من المعادلة الحرارية للسطح والمقاس الحبيبي للسطح الماز ، وأظهرت النتائج ارتفاع كمية الامتزاز بنقصان المقاس الحبيبي ، وان افضل سعة امتزاز للسطح عند حرارة 600 C° .

وقام كل من (R.H. Ali. ,A. J.Mohammed) (64) بدراسة قابلية امتزاز 2-بيوتانون والاسيتون على سطح مسحوق الصخور السليسية العراقية . واستخدمت تقنية الاشعة فوق البنفسجية لتعيين ايزوثيرمات الامتزاز. وكانت ايزوثيرمات الامتزاز تتبع معادلة فرنديش للامتزاز ، وتم حساب الدوال الترموديناميكية ($\Delta H, \Delta S, \Delta G$) ، ودراسة الامتزاز عند الاس الهيدروجيني $\text{pH}=3.7$ ، وتم دراسة تأثير درجة الحرارة ضمن

287-318 K ، وجد ان عملية الامتزاز باعثة للحرارة ، أي ان ارتفاع درجة الحرارة يؤدي الى نقصان قابلية

الامتزاز . ومن خلال الدراسة وجد ان الامتزاز يتبع شكل (S) حسب تصنيف Giles.

كما قام كل من (65) هدى ، عمار و حامد بدراسة إزالة مجموعة من الاصباغ الموجبة (MG, MB) من محاليلها المائية باستخدام مسحوق الصخور السليسية العراقية (SRP) ، تمت دراسة ايزوثيرم الامتزاز والعوامل المؤثرة على عملية الامتزاز مثل (درجة الحرارة، تأثير الملح ، وتأثير الحامض) ، ايزوثيرم الامتزاز لصبغة MG كان يتبع نموذج تمكن اما ايزوثيرم الامتزاز لصبغة (MB) اتضح يتبع نموذج فرندليش ، درست عملية الامتزاز على سطح (SRP) بدرجات حرارة مختلفة وأوضحت النتائج ان امتزاز صبغة (MG) يزداد بزيادة درجة الحرارة (ماص للحرارة) ، اما امتزاز صبغة (MB) يتناقص مع زيادة درجة الحرارة (باعث للحرارة) ، اما نتائج الدراسة الحركية أوضحت انها من الدرجة الأولى الزائفة.

و درس كل من (66) (M.Ilayaraja) وجماعته تجارب بهدف إزالة صبغات (RB) و (CR) من محاليلها المائية بواسطة مواد ماصة للنفايات الحيوية منخفضة التكلفة مثل الكربون المنشط (MAC) في ظل ظروف تجريبية مختلفة ، تمت دراسة تأثير (تركيز الصبغة ، زمن التماس، درجة الحرارة ، والجرعة الممتصة) على إزالة الصبغة ، وأوضحت النتائج الى ان امتزاز صبغة (CR) و (RB) على هذه الممتزات اتبع بشكل جيد نموذج حركية من الدرجة الثانية ، وأشارت الدراسة الديناميكية الحرارية الى ان عملية الامتزاز كانت تلقائية وباعثة للحرارة .

واجرى (67) Harpreet ,Swati and Rajvir) دراسة تتضمن القدرة على إزالة (CR) من محاليلها المائية باستخدام (BioWaste Material) كمادة مازة ، وتمت دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز مثل (تأثير درجة الحرارة ، زمن التماس ، والدالة الحامضية) ، واطهرت النتائج ان عملية الامتزاز تتبع النموذج الحركي من الدرجة الثانية الزائفة . تشير قيمة (ΔG) السالبة الى ان العملية هي تلقائية في الطبيعة ، اما القيم المنخفضة ل (ΔH) فهي تشير الى ان نوع الامتزاز (امتزاز فيزيائي) ، كما أظهرت الدراسات الحرارية ان هذه العملية هي طاردة للحرارة ، وان (BioWaste Material) يمكن ان يستخدم بنجاح كمادة مازة جيدة ومنخفضة التكلفة لإزالة الصبغات من النفايات .

واستطاع كل من (68) (شيماء ، انتظار، نجوى) دراسة سلوك الامتزاز لصبغة (CR) من المحاليل المائية على طين البوكسيت الطبيعي والمعدل بطريقة الوجبة الواحدة ، استخدمت تقنيات (SEM , FTIR , AFM , X-RD) لدراسة خصائص السطح ، تمت دراسة العديد من المتغيرات على عملية الامتزاز بما في ذلك (زمن التماس ، درجة الحرارة ، والدالة الحامضية) ، وأظهرت النتائج ان عملية الامتزاز تتلاءم مع نموذج ايزوثيرمات لانكماير , اشارت قيم (ΔG) السالبة الى كون العملية تلقائية ، وقيم ($\Delta H, \Delta S$) السالبة الى ان العملية ماصة للحرارة وزيادة في العشوائية. وخلصت الدراسة ان البوكسيت والبوكسايت المعدل ممتازات قابلة للحياة الاقتصادية لإزالة صبغة (CR) من المحاليل المائية.

واستعمل (69) (Wycliffe, Jhon, and Pual) الجذور المجففة من نباتات عشب (Eichhornia) لإزالة صبغة (CR) من المحاليل المائية بطريقة الوجبة الواحدة. وأظهرت النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها ان عملية الامتزاز كانت عالية بالاعتماد على (زمن التماس ، تركيز الصبغة ، وحجم الجسيمات)،

وافترضت الدراسة ان الامتزاز متعدد الطبقات ، وهذا ينطبق مع نموذج ايزوثيرم فرنديش. وتدل هذه النتائج على ان الجذور (E.carassipes) فعالة صديقة للبيئة ومنخفضة الكلفة لإزالة صبغة (CR) من محاليل الاصباغ المائية والنفايات السائلة الصناعية .

وتمكن كل من (70) (يوسف ، محمد ، مجتاب ، حسن) من تحضير الكربون المنشط (AV-AC) على أساس أوراق نبات الالوة فيرا كمادة مازة زراعية جيدة لإزالة صبغة (CR) كصبغة مسببة للسرطان من المحاليل المائية ، وظهرت البيانات التجريبية ان عملية الامتزاز تتبع بنحو جيد ايزوثيرم فريندلش ، وان افضل زمن للتماس هو 20 min . وفقاً لنتائج الدراسة فان (AV-AC) المحضر من الصبار منخفض الكلفة وغير سام وفعال لامتزاز صبغة (CR) من محاليلها المائية .

وقام (71) (محمد ، همان ، حسين) باستخدام فضلات الشاي (TW) كمادة مازة منخفضة التكلفة لامتزاز صبغة (CR) من المحاليل المائية. و تمت دراسة تأثير (جرعة الممتزات ، زمن التماس ، درجة الحرارة ، والدالة الحامضية) ، وتشير هذه الدراسة الى ان افضل تركيب لايزوثيرم الامتزاز ينطبق مع نموذج لانكماير، كما اشارت الدراسات الديناميكية الحرارية الى ان عملية الامتزاز كانت ماصة للحرارة وتلقائية . وتشير النتائج الى ان من الممكن استخدام (TW) مادة مازة منخفضة التكلفة لإزالة صبغة (CR) من محاليلها المائية .

و درس كل من (72) (شهباء، بختيار، اياد) إمكانية استخدام أوكسيد المغنسيوم النانوي لإزالة صبغة (CR) الحمراء من المياه الملوثة. و تمت دراسة تأثير (زمن الاتزان، الدالة الحامضية، تركيز الصبغة،

ودرجة الحرارة) ، وأظهرت دراسة الايزوثيرم افضلية عملية الامتزاز ، إذ كانت طاقة الامتزاز بين - 11.60 و 10.38 KJ/Mol ، وهذا يعني ان آلية الامتزاز تمر بعملية كيميائية ، و كانت عملية الامتزاز تلقائية وماصة للحرارة ، و يتبع الايزوثيرم نموذج لانكماير ، اما حركية الامتزاز فكانت من المرتبة الثانية الكاذبة. وأشارت النتائج الى ان المواد النانوية أظهرت خواص سطحية مختلفة وذلك لمساحتها السطحية وفعالية المواقع السطحية.

واستطاع كل من (73) (محمد ، ايمان ، هبة) من تحضير NPs البلاتينية/الفضية (Pt@Ag) والبلاديوم /الفضة (Pd@Ag) في تفاعلين باستخدام طريقة سترات ، ثم اعقب ذلك تشكيل الجسيمات النانوية بواسطة التحلل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية لإزالة صبغة (CR) من محاليلها المائية . و تمت دراسة تأثير عوامل التفاعل مثل (جرعة المحفز النانوي) ، وأظهرت النتائج ان معدل الامتزاز زاد في نطاق منخفض من تركيز الصبغة وانخفض بعد ذلك ضمن التركيز العالي للصبغة ، و بالتالي يمكن تعد هذه الطريقة بديلا اقتصاديا ممكن للبيئة ضد تلوث المياه من الاصباغ .

و درس (74) (G. Muthuraman & S.Elumalai) استخلاص وتجريد الاصباغ الأنثونية (CR) و (MO) من محاليلها المائية باستخدام ثلاثي الاوكثيل امين (TOA) في البنزين كمستخرج ، ثم تم استخراجها مرة أخرى في المحاليل المائية باستخدام (هيدروكسيد الصوديوم ، كربونات الصوديوم ، و بيكربونات الصوديوم) ، إذ تزداد نسبة استخلاص (CR) و (MO) مع زيادة تركيز (TAO) ، ثم تم غسل المرحلة العضوية التي يتم الحصول عليها بعد تجريد الاصباغ بمحلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف لتحديد أي حمض الكبريتيك الملتصق بالمذيب ثم الغسل بالماء المقطر، ثم تم إعادة استخدام هذا المذيب في خلع

الاصباغ. كما درست العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز (تأثير المواد المجففة، زمن الاتزان، درجة الحموضة، والتركيز) ، بالتالي يمكن اعتبار ان (TAO) فعالاً لإزالة صبغة (CR) و (MO) من محاليلها المائية .

من ناحية أخرى قام (75) (Conrad) وجماعته باستخدام مسحوق بذرة (Breadfruit) لإزالة صبغة (CR) من محاليلها المائية ، إذ استخدمت تقنيات (SEM,FTIR) . أجريت دراسات الامتزاز والعوامل المؤثرة على عملية الامتزاز (زمن التماس، التركيز، ودرجة الحرارة) لمراقبة اثارها في عملية امتزاز الصبغة ، و أظهرت بيانات الامتزاز انها تتبع نموذج فرنديش ، وكان افضل زمن تماس هو 60 min ، اما القيمة السالبة ل (ΔH) تشير الى ان عملية الامتزاز هي تلقائية وباعثة للحرارة ، و القيمة السالبة ل (ΔS) تشير الى انخفاض العشوائية في عملية الامتزاز .

و درس (76) كل من (Shouman Khedr) تأثير معالجة حامضية متنوعة على كفاءة الامتزازية لقشور الرمان على صبغة (MG) ، شخص السطح الماز المحضر باستعمال عدد من التقنيات (FTIR, SEM) . سلسلة من التجارب أجريت بنظام الدفعات بعدة متغيرات (درجة الحرارة، حموضة المحلول ، الشدة الايونية ، وزمن الاتصال) وتأثيرها على سعة الامتزاز . وأظهرت النتائج ان اعظم امتزاز كان عند $PH=5.5$ بينما زمن الاتزان عند 75 min . و حللت بيانات التوازن بواسطة ايزوثيرمات لانكماير وفريندلش و رادوشكفيج وتمكن، وبينت النتائج انطباقها لايزوثيرم لانكماير ، وسعة الامتزاز العظمى تساوي 29 mg/g وعند درجة حرارة 298K ، في حين أظهرت البيانات الحركية تطابقاً للنموذج الحركي لتفاعلات المرتبة الثانية الكاذبة . و بينت الدوال الترموديناميكية تلقائية حدوث عملية الامتزاز بطبيعة ماصة للحرارة.

ودرس (77) Atshan إزالة صبغة (MG) من مياه الصرف الصحي باستخدام نبات الخيزران بنظام الدفعات المستمر، ودرس زمن الاتزان لعملية الامتزاز باستخدام نظام لمدى من التراكيز الابتدائية (5,10,15.20,25 and 30 ppm) ووزن السطح الماز (50 gm) . و تطابقت بيانات التوازن مع ايزوثيرم لانكماير افضل من ايزوثيرم فريندلش . سعة الامتزاز تساوي 15 mg/g، والنسبة العظمى لامتزاز الصبغة تصل 79.4 % ، اما في النظام المستمر فقد درس منحني الانسياب عند أعماق مختلفة (1,2,4 cm) وعند معدلات تدفق مختلفة (5,10 ml/min) وعند تراكيز مختلفة (5,10 ppm).

واستعمل (78) (Tang) وجماعته الالياف لامتزاز صبغة (MG) من محاليلها المائية، وتم تشخيص الالياف بعدة تقنيات (SEM, FTIR, N₂-BET) ، درست العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز مثل (زمن الاتصال ، درجة الحرارة ، حموضة المحلول) ، وبينت النتائج انطباق ايزوثيرم مع ايزوثيرم لانكماير ، واطهرت الدوال الترموديناميكية سهولة امتزاز هذه الصبغة على الالياف وذات طبيعة ماصة للحرارة.

ودرست (56) (سهى) امتزاز صبغة (MG) على سطح طين البوكسايت ، بهدف التوصل الى معرفة فعالية هذه السطوح وإمكانية استخدامها كسطوح مازة لمعالجة حالة التلوث بهذه الصبغة . وأظهرت الدراسة انطباق الموديل الحركي للمرتبة الثانية لعملية امتزاز صبغة (MG) من محلولها المائي على هذا السطح ، وتتبع عملية الامتزاز نموذج ايزوثيرم فرنديش ، ومن نوع (S) حسب تصنيف Giles.

وقام (79) (Maghni) وجماعته بامتزاز صبغة (MG) من محلولها المائي باستخدام طين البنتونيت عن طريق التنشيط الحمضي. وجد ان امتزاز صبغة (MG) على (AB) يكون الأمثل عند درجة الحموضة Ph=7 ، ويمكن وصف حركية امتزاز بواسطة النموذج الزائف من الدرجة الأولى ، والايوثيرم يتبع نموذج

لانكماير . وأوضحت الدراسة ان سطح (AB) يمكن استخدامها كسطح ماز جيد وغير مكلف لامتزاز صبغة (MG) .

ودرس (80) كل من (Ponchami , Binoy , Manash) امتزاز صبغة (MG) من محاليلها المائية على (Graphene Oxide) ، إذ تزداد قدرة امتصاص (MG) على (RgO) بزيادة درجة الحموضة في الوسط بسبب التغير في خصائص السطح ، ويرجع ذلك الى تأثير درجة الحموضة على الكهرباء الساكنة € بين سالبة الشحنة المجموعة القطبية من أوراق النانو (RgO) والايجابية المشحونة القطبية من جزئ الصبغة الموجبة ، وتشير القيمة السالبة لامتصاص صبغة (MG) على (RgO) الى ان العملية تلقائية ، وزيادة قدرة الامتزاز مع زيادة درجة الحرارة يثبت ان الامتزاز يحكمه التسمم.

وقام (81) (D. A. CARVALHO) وجماعته بدراسة علاج مياه الصرف الصحي التي تحتوي على صبغة (MG) باستخدام الانودات (Ti/PbO₂) ، وأوضحت النتائج ان عملية الاكسدة الكهروكيميائية مناسبة لإزالة تلوث مياه الصرف الصحي المحتوية على صبغة (MG) ، بسبب خصائص التحفيز الكهربائي ل (Ti/PbO₂) للانود.

وتمكن (82) (هيثم وجماعته) من تحضير محفز ضوئي (ZnO/TiO₂/Clay) باستخدام طين تونسي طبيعي لتقييم النشاط للتحلل الضوئي لصبغة (MG) في محاليلها المائية، درست العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز (الدالة الحامضية، تركيز الصبغة الأولى، وكثافة الاشعة فوق البنفسجية) ، و أظهرت المواد فعالية ضوئية كبيرة لامتزاز صبغة (MG) من محاليلها المائية .

ودرس (57) Wang وجماعته) عملية الامتزاز على صبغة (FU) ,وأوضحوا بان (L/CoPolym) هو ماز فعال لإزالة صبغة (FU) الأساسية من مياه الصرف الصحي ، في ظل الحالة المثلى لصبغة الامتزاز ، بلغ نسبة إزالة صبغة (FU) الى 98.2 % ، ووصلت قدرة الامتزاز الى 565.0 mg/g , كانت عملية الامتزاز تنطبق مع نموذج الحركية الزائفة من الدرجة الثانية ، اما بالنسبة للايزوثيرم فينطبق على نموذج فرنديش .

وقام (83) Basu & Dutta) بتطوير (Carbon–alumina Composite Pellet) لامتزاز صبغة (FU) من محاليلها المائية . تم تشخيص السطح باستخدام تقنيات (Brunauer–Emmett–Teller , SEM , FTIR) ، أوضحت الدراسة ان عملية الامتزاز تتبع نموذج لانكماير للايزوثيرم الى جانب السلوك الحركي من الدرجة الثانية. وكانت خلاصة الدراسة أنه من الممكن تحضير كريات (CAC) وتطبيقها بنجاح لإزالة صبغة (FU) من محاليلها المائية .

وقام (84) Nwodika وجماعته) بتحضير الكربون المنشط (AC) من النفايات الزراعية المحلية وتطبيقه لامتزاز صبغة (FU) من اجل تقويم كفاءتها في معالجة مياه الصرف الصحي ، درست العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز (التركيز الابتدائي، زمن الاتزان، الدالة الحامضية، ودرجة الحرارة) ، وبينت النتائج ان افضل زمن اتزان هو (60min) ، وأوضحت الدراسة ان افضل طريقة لإزالة صبغة (FU) من محاليلها المائية تتبع الدراسة الحركية من الدرجة الثانية الزائفة ، إذ أظهرت النتائج ان افضل نموذج ايزوثيرم هو نموذج لانكماير ، و كذلك اظهرت القيم التي تم الحصول عليها لخصائص الديناميكا الحرارية ان امتزاز صبغة (FU) على السطح هي طاردة للحرارة في الطبيعة ، وكانت خلاصة الدراسة ان (CAPC) فعال ومنخفض الكلفة كمنتر لصبغة (FU) .

وقام (59) (محمد الدين الحداد) بدراسة (حركية، توازن ، والديناميكية الحرارية) لامتماز صبغة (FU) من محاليلها المائية باستخدام قذائف بلح البحر كمتز . تضمنت الدراسة تحديد ظروف الامتماز المثلى عن طريق تغيير (درجة الحموضة في المحلول، تركيز الصبغة الأولى، وزمن الاتزان) ، نموذج من الدرجة الثانية كان افضل وصف لحركية الامتماز، واتضح ان عملية الامتماز تتبع نموذج لانكماير مما يشير الى ان الامتماز يحدث عن طريق تشكيل احادي الطبقة ، اما الدراسة الديناميكية الحرارية تشير الى ان الامتماز تلقائي وماص للحرارة بطبيعته . أظهرت الدراسة ان قذائف بلح البحر المكلس يمكن استخدامها كسطح ماز جيد وغير مكلف للصبغة السائلة.

وقامت (85) (أحلام و حنين) بدراسة امتزاز صبغة (Fuchsin Acid LR) على مسحوق أوراق نبات الكالبتوز كسطح قليل الكلفة ومتوفر ، تمت دراسة تأثير (وقت التماس ، وزن السطح ، درجة الحموضة ، التركيز الابتدائي ، ودرجة الحرارة) على عملية الامتماز، وظهرت النتائج ان زمن الاتزان (45min) ، ويتم الحصول على اعلى سعة امتزاز (94.84%) عند وزن (0.4gm) من السطح ، اما تأثير الدالة الحامضية على المادة الممتزة كما يلي (9<3<7=pH). درست ايزوثيرمات الامتماز ووجد انها مطابقة لمعادلتي (فرنديش وتمكن) للامتماز في درجات الحرارة الواطئة. كذلك شملت الدراسة حساب الدوال الترموديناميكية ($\Delta S, \Delta H, \Delta G$) والتي أظهرت ان التفاعل باعث للحرارة، وان عملية امتزاز صبغة (FU) على مسحوق أوراق الكالبتوز هي عملية تلقائية.

واجرى كل من (86) (E.O. Oyelude, F.Frimpong, D. Dawson) تجارب الامتماز الدفعي لتحديد جدوى استخدام هريس الذرة المعدلة باستخدام حمض الهيدروكلوريك لإزالة صبغة (FU) الأساسية من

محلول مائي . تمت دراسة زمن الاتزان وكان زمن الاتزان الأمثل (30min) ، وكان افضل وصف لايزوثيرم الامتزاز يتبع نموذج لانكماير ، اكدت القيمة السالبة ل (ΔG) تلقائية عملية الامتزاز . تظهر الدراسة الحالية ان هريس الذرة الرفيعة قد يكون مفيدا كمكثف منخفض التكلفة وقابل للتحلل بايولوجيا وقابل للتجديد .

واستخدم كل من ⁽⁸⁷⁾ (Okechukwu , Chekwube) الكربون المنشط لامتزاز صبغة (FU) إذ اشارت النتائج ان الكربون النشط فعال لإزالة صبغة (FU) الأساسية ، تم اختبار بيانات الامتزاز مع النماذج الحركية من الدرجة الأولى والزائفة من الدرجة الثانية ، ولوحظ ان نموذج الترتيب الثاني الزائف افضل ، والايزوثيرم يتبع نموذج لانكماير . أظهرت الية الامتزاز المحددة باستخدام نموذج الانتشار داخل الجسيمات ، (ويبر وموريس) ان عملية الامتزاز تم السيطرة عليها في وقت واحد عن طريق الانتشار داخل الجسيمات ، واظهرت النتائج التجريبية أيضا ان عملية الامتزاز تعتمد على (زمن الاتزان ، التركيز الابتدائي ، درجة الحموضة ، ودرجة الحرارة) ، ان استخدام الكربون المنشط من كبسولة كولا لإزالة صبغة (FU) من النفايات السائلة الصناعية امر مجدياً اقتصادياً ومفيداً للبيئة .

وقام ⁽⁸⁸⁾ كل من (Zehra, Belma and Ali) بتحضير (nanocomposite GO/ZnO) بواسطة الزخرفة حراريا من أوراق نانوية من أكسيد الجرافيت الموسع والمؤكسد كيميائيا مع جزيئات أكسيد الزنك (ZnO) عبر خطوتين (طريقة ترسب سول) لإزالة صبغة (FU) الأساسية ، تم فحص نشاط التحفيز الضوئي ل(nanocomposite GO/ZnO) باتباع التحلل من صبغة (FU) الأساسية كنموذج مركب تحت الاشعة فوق البنفسجية ومقارنة بأنشطة GO/ZnO.

Aim of Search

10-1 الهدف من البحث :-

- 1- دراسة امتزاز الصبغات (CR, MG, FU) على سطح مسحوق الصخور السليسية العراقية.
- 2- دراسة العوامل المؤثرة على كفاءة عملية الامتزاز للصبغات الثلاث (CR , MG , FU) من حيث تأثير الزمن ، التركيز ، ودرجة الحرارة .
- 3- تطبيق ايزوثيرمات الامتزاز بأنواعها على البيانات العملية بدرجات حرارة مختلفة.
- 4- دراسة ترموديناميكية و حركية عملية الامتزاز على الصبغات الثلاث (CR , MG , FU) .
- 5- دراسة عملية الابتزاز للصبغات الثلاث (CR , MG, FU) .



الفصل الثاني – الجزء العملي

EXPERIMENTAL PART



Instruments

1-2 الأجهزة المستعملة:-

single beam ,CECIL,CE 1011

1- مطياف الاشعة المرئية /فوق البنفسجية من نوع

2- مجهر القوة الذرية AFM

Atomic Force Microscopy-SPM AA 3000, USA, USA 2008-كلية العلوم-جامعة بغداد

/قسم الكيمياء

3- حمام مائي مزود بجهاز رج مسيطر على درجة الحرارة من نوع

Shaking Bath SB-4, Lab tech. Korea .

4- جهاز طرد مركزي من نوع

Centrifuge, 6000 rpm, Hettich (EBA-20).

5- ميزان حساس من نوع

Sartorius Lab. BL 210, ± 0.0001 , Germany.

6- فرن مختبري من نوع

(Diahann Labtech Oven LDO – 060E) .

7- وعاء مجفف Desiccator .

8- منخل Sieves (Size 75 μm) .

Materials

2-2 المواد المستعملة

استعملت المواد الكيميائية الموضحة في الجدول (1-2) فضلاً عن بعض صفات هذه المواد، و

استعمل الماء المقطر في تحضير المحاليل .

جدول (1-2) بعض صفات المواد الكيميائية المستعملة.

| رقم | المادة | الصيغة الكيميائية | الكتلة الجزيئية | الشركة |
|-----|-------------------------|-----------------------------|-----------------|--------|
| 1 | Congo Red | $C_{33}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ | 696.66 g/mol | BDH |
| 2 | Methyl Green | $C_{26}H_{33}N_3Cl_2$ | 458.5 g/mol | BDH |
| 3 | Fuchsin | $C_{20}H_{19}N_3.HCL$ | 337.86 g/mol | BDH |
| 4 | Sodium Chloride Salt | NaCl | 58.44 g/mol | Fluka |

Siliceous Rocks

3-2 الصخور السليسية

الصخور السليسية تم الحصول عليها من قبل الهيئة العامة للمسح الجيولوجي العراقية - المختبرات المركزية إذ جهزت من منطقة عكاشات في الصحراء الغربية. جدول (2-2) يظهر نسبة العناصر الداخلة في تركيب الصخور السليسية المستخدمة والتي تم الحصول عليها من الهيئة أنفة الذكر.

جدول (2- 2) يبين التركيب الكيميائي للصخور السليسية العراقية.

| <i>Compound</i> | <i>Wt%</i> |
|--------------------------------|-------------|
| SiO ₂ | 66.01 |
| CaO | 8.44 |
| MgO | 6.47 |
| Al ₂ O ₃ | 2.12 |
| P ₂ O ₅ | 0.93 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.62 |
| Na ₂ O | 0.62 |
| K ₂ O | 0.13 |
| TiO ₂ | 0.05 |
| Loss on Ignition | 14.11 |
| <i>Total</i> | <i>99.5</i> |

4-2 تهيئة السطح

Preparation of surface

تمت عملية غسل السطح بالماء المقطر لعدة مرات لإزالة المواد العالقة والاملاح المترسبة الموجودة في السطح، ثم تم تجفيف السطح باستخدام فرن مختبري لمدة (6) ساعات عند درجة حرارة (60°C)⁽⁸⁹⁾. بعد ذلك تم تكسير السطح الى أجزاء صغيرة باستخدام كسارة معدنية، و ثم تم طحن السطح بعدها تم نخله باستخدام منخل (sieve) ذو حجم حبيبي ($75\mu\text{m}$).

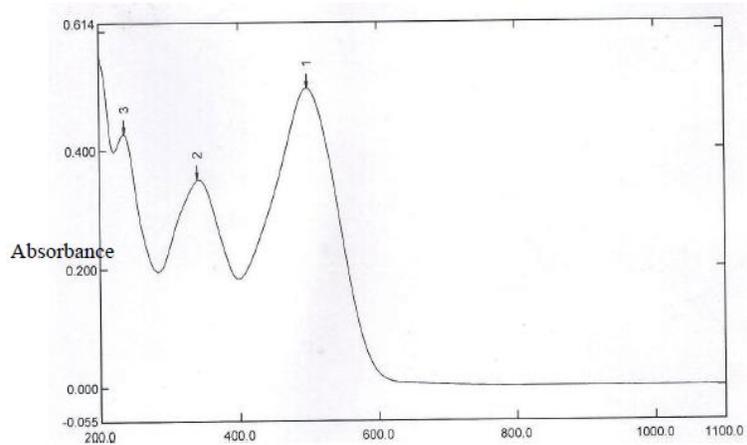
5-2 تحضير المحلول القياسي Preparation standard of stock

تم تحضير المحلول القياسي للصبغات الثلاث (CR, MG, FU) المستخدمة في هذه الدراسة. إذ كانت صبغة CR بتركيز (500 ppm)، صبغة MG بتركيز (100 ppm)، صبغة Fu بتركيز (100 ppm)، وتم تحضير من هذه الصبغات الثلاثة سلسلة من محاليل مختلفة التراكيز .

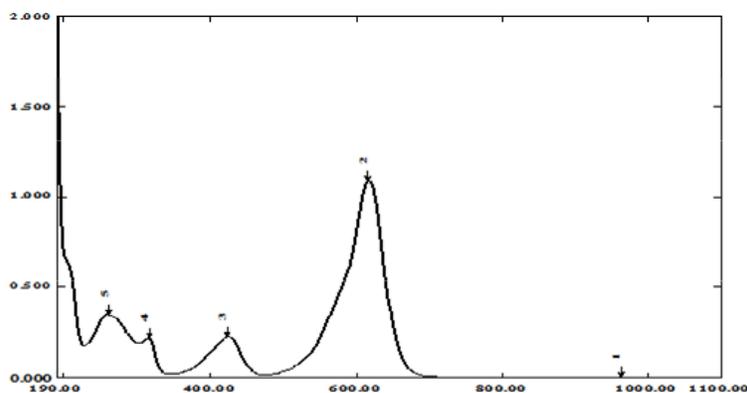
6-2 تعيين الطول الموجي الأعظم

Estimation of the maxim Adsorption

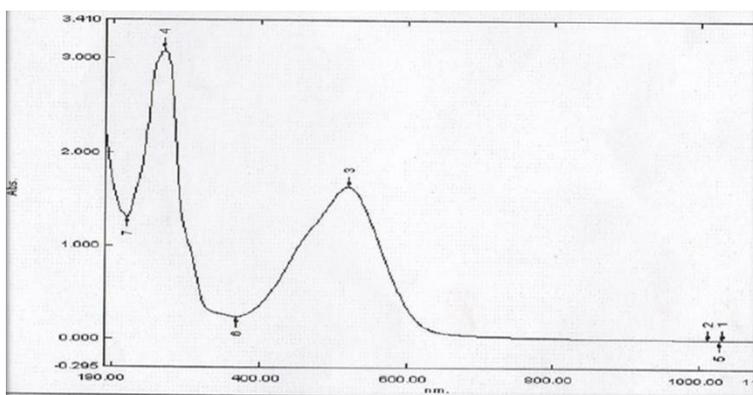
لغرض تعيين الطول الموجي الأعظم للصبغات الثلاث والذي يحصل عنده اعلى امتصاص (λ_{max}). حضر محلول قياسي من صبغة (CR, MG, Fu) بتركيز معين، ثم تم تسجيل طيف الامتصاص لكل هذه الصبغات باستعمال طيف (Uv_Vis) ضمن المدى (190-1100 nm) وباستخدام خلية من الكوارتز سمكها (1cm)، ولوحظ ان قيمة (λ_{max}) لصبغة (CR) هي (498 nm)، وقيمة (λ_{max}) لصبغة (MG) هي (618 nm)، وقيمة (λ_{max}) لصبغة (FU) هي (535 nm) هي الأنسب من ضمن الاطوال الموجية الأخرى.



الشكل (1-2) طيف امتصاص اشعة UV-Vis لصبغة Congo Red .



شكل (2-2) طيف امتصاص اشعة UV-Vis لصبغة Methyl Green .



شكل (3-2) طيف امتصاص اشعة UV-Vis لصبغة Fuchsin .

Calibration curve

7-2 تعيين منحنى المعايرة

لتعيين منحنى المعايرة للصبغات الثلاث حضرت سلسلة من المحاليل ذات تراكيز مختلفة.]

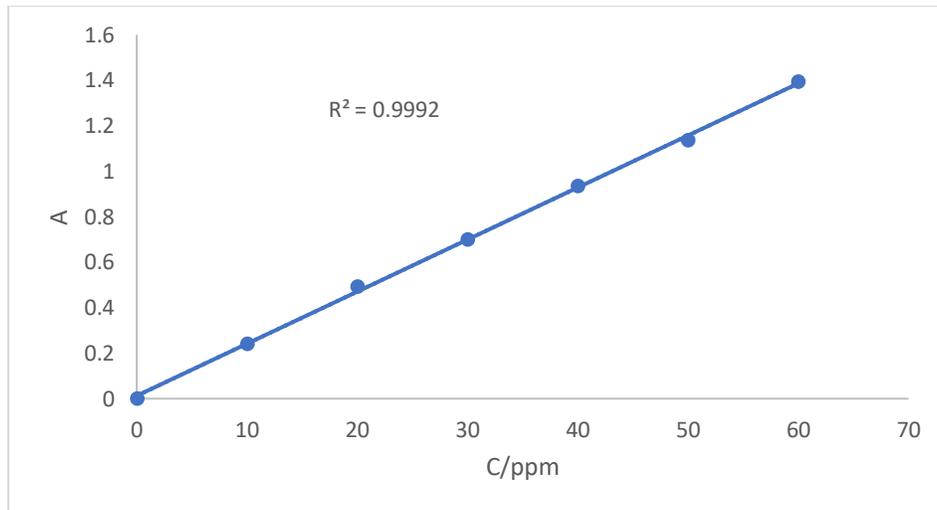
CR (10,20,30,40,50,60ppm) ، صبغة [(6, 8,10,12,14,16,18ppm MG] ، اما صبغة

[(8,10,12,14,16,18, 20 ppm) FU] . ثم اجري قياس قيم الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم

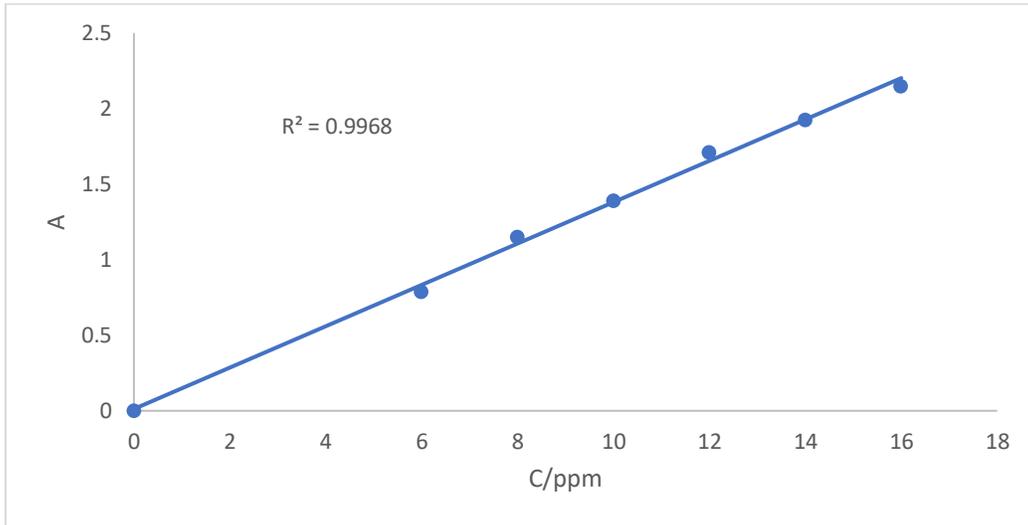
(λ_{max}) الخاص بالصبغات الثلاث ، و بتطبيق قانون (لامبرت - بيير) تم الرسم لقيم الامتصاصية مقابل

التركيز للحصول على منحنى المعايرة لكل من الصبغات الثلاث . كما في الاشكال (4-2), (5-2) ,

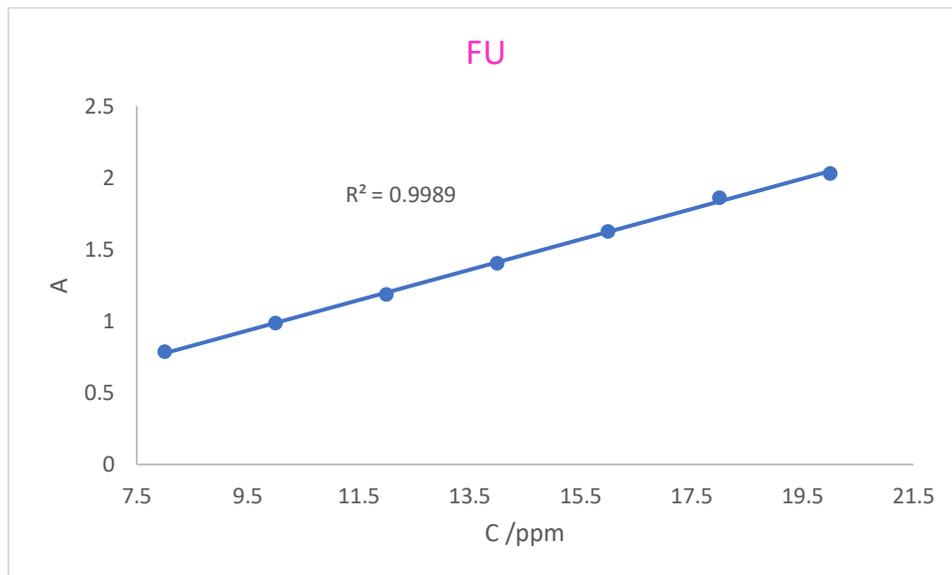
--: (6-2)



الشكل (4-2) منحنى المعايرة لصبغة Congo red .



شكل (5-2) منحنى المعايرة لصبغة Methyl Green .



شكل (6-2) منحنى المعايرة لصبغة Fuchsin .

8-2 تعيين زمن الاتزان لأنظمة الامتزاز

Determination of Equilibrium Time for Adsorption Systems

لتعيين الزمن اللازم لامتزاز صبغات الثلاث على سطح (Siliceous Rocks) تم وضع (0.05g) و (0.01g) من السطح في ستة دوارق، بعدها تم إضافة (50ml) من صبغة [(CR) بتركيز (60 ppm) ، (MG) بتركيز (18ppm) ، (FU) بتركيز (20 ppm)] في الدوارق الستة . وتم وضع هذه الدوارق الستة في حمام مائي Shaker (يحتوي على مسيطر درجة حرارة وهزاز) ، وثبتت درجة الحرارة عند (293 K) . تم رج الدوارق بسرعة (120 rpm) بفترات زمنية مختلفة للصبغات الثلاث إذ كانت صبغة (CR) بمدة زمنية (10,20,30,40,50,60 min) ، صبغة (MG) لمدة زمنية (15,30,45,60,85,105 min) ، وصبغة (Fu) لمدة زمنية (10,20,30,40,50,60 min) ، ثم ليتم بعدها متابعة تركيز الصبغات الثلاثة ، وذلك عن طريق فصل الرائق عن الراسب بواسطة جهاز الطرد المركزي (Centrifuge) وتم اخذ الرائق لقياس تركيز المحلول بواسطة جهاز مطياف الاشعة المرئية- فوق البنفسجية (UV-VIS) . وأوضحت النتائج ان افضل مدة زمنية لحدوث الاتزان لصبغة (CR) هي (30 min) . وأفضل مدة زمنية لحدوث الاتزان لصبغة (MG) هي (90 min) . وأفضل مدة زمنية لحدوث الاتزان لصبغة (Fu) هي (45 min) .

Adsorption Isotherms

9-2 ايزوثيرم الامتزاز

لتعيين ايزوثيرمات الامتزاز تم وضع (0.05g),(0.01g) من السطح في ستة دوارق ، ثم تمت إضافة (50ml) لكل دورق من الصبغات الثلاثة :- صبغة (CR) بتركيز (10,20,30,40,50,60 ppm) ، صبغة (MG) بتركيز (6,8,10,12,14,16,18 ppm) ، صبغة (FU) بتركيز

(8,10,12,14,16,18, 20 ppm) ، ثم وضعت هذه الدوارق في حمام مائي Shaker (يحتوي على هزاز ومسيطر على درجة الحرارة) عند درجات حرارية مختلفة هي (293,303,313,323 K) وبمدة زمنية (CR 30 min) ، (MG 90 min) ، (FU 45 min) ، وبعد انتهاء زمن الاتزان تم فصل الرائق عن الراسب باستخدام جهاز الطرد المركزي (Centrifuge) لمدة (15 min) وبسرعة (85 rpm) ، ثم بعد الفصل قيست الامتصاصية للمحلول الرائق بواسطة جهاز المطيافية (الاشعة المرئية-فوق البنفسجية) -UV (VIS) عند (λ_{max}) للصبغات الثلاث (CR ,MG ,FU) ، ثم تم قياس التركيز عند الاتزان C_e بوحدة (mg/L) من خلال منحنى المعايرة ، ومنها تم حساب كمية الامتزاز للصبغات الثلاث (CR, MG, FU) عند الاتزان Q_e بوحدة (mg/g) وحسب العلاقة الآتية (35) :-

$$Q_e = \frac{V_{sol}(C_0 - C_e)}{m}$$

Q_e = كمية المادة الممتزة بوحدة (mg/g) .

V_{sol} = حجم المحلول الكلي للمادة الممتزة بوحدة (L) .

C_0 = التركيز الابتدائي للمحلول بوحدة (mg/L) .

C_e = التركيز عند الاتزان بوحدة (mg/L) .

m = وزن المادة المازة بوحدة (g) .

Effect of Salt

10-2 تأثير الملح

لمعرفة تأثير ايونات ملح (NaCl) على امتزاز الصبغات الثلاثة (CR, MG, FU) على السطح، تم إضافة الى المزيج (صبغات، سطح) ملح NaCl بوزن (0.1g) (0.05g) في ستة دوارق، ثم وضعت هذه الدوارق في حمام مائي Shaker (يحتوي على هزاز ومسيطر درجة حرارة) عند درجة حرارة 293K، وتم معرفة تأثير هذا الملح من خلال رسم كمية المادة الممتزة مقابل تركيز الاتزان للمادة الممتزة.

Determine of Desorption Isotherms

11-2 تعيين ايزوثيرمات الابتزاز

بعد عملية الامتزاز عملنا على ابتزاز الصبغات الثلاث من الوسط، صبغة (CR) تمت عملية ابتزازها بفصل الرائق عن الراسب باستخدام جهاز الطرد المركزي (Centrifuge) للدوارق الستة، وبعد عملية الفصل اخذ الراسب فقط واضيف له (50 ml) من الماء المقطر للدوارق الستة، ومن ثم ارجاع الدوارق الى الحمام المائي بدرجة (343 K) لابتزازها لمدة زمنية (CR 30 min) ، ثم قمنا بفصله مرة أخرى بواسطة جهاز الطرد المركزي (Centrifuge) ، وتمت قياس الامتصاصية بواسطة جهاز (UV-VIS) للمحلول الرائق . بطريقة العمل نفسها تم ابتزاز الصبغات (MG, FU) باختلاف في ازمان الابتزاز فقط . إذ كان زمن ابتزاز صبغة (MG) (90 min) و زمن ابتزاز صبغة (FU) (45 min) ، وتم قياس الامتصاصية لهذه الصبغات بواسطة جهاز (UV-VIS) .

تم مزج تركيز (17 ppm) من الصبغات الثلاث (CR, MG, FU) في دورق دائري، ثم قيست الامتصاصية لهذا المزيج بواسطة جهاز (UV-Vis) عند الاطوال الموجية لكل صبغة ، (صبغة CR عند 498 nm)، (صبغة MG عند 618nm)، (صبغة FU عند 535nm) ، ثم بعدها تمت إضافة 0.01g من وزن السطح في الدورق، ثم وضع في حمام مائي Shaker (يحتوي على مسيطر درجة حرارة وهزاز) لمدة زمنية (90 min) ، وثبتت درجة الحرارة عند 293K ، وتم رج الدورق بسرعة (120 rpm)، بعدها تم فصل الرائق عن الراسب بواسطة جهاز الطرد المركزي (Centrifuge) لمدة (15 min) وبسرعة (85 rpm)، قيست الامتصاصية للمحلول الرائق بواسطة جهاز (الاشعة المرئية-فوق البنفسجية) (UV-Vis) ، وأوضحت النتائج ان افضل صبغة قام السطح بامتزازها من دون الصبغات الأخرى هي صبغة MG .



الفصل الثالث – النتائج والمناقشة

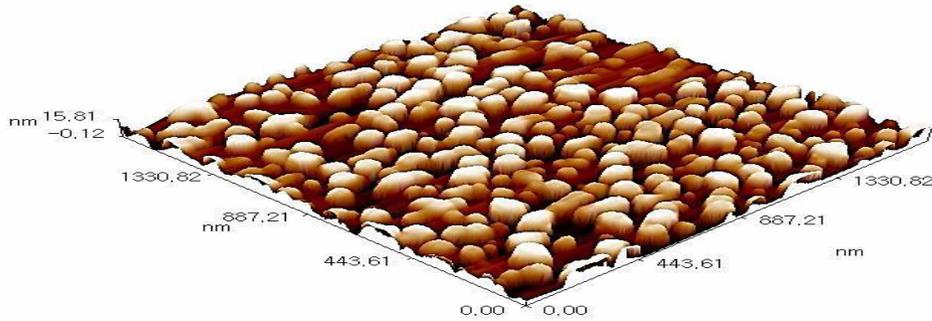
RESULT & DISCUSSION



استخدم مجهر القوة الذرية وذلك لأخذ صورة لسطح الصخور السليسية . وهو عبارة عن مجهر ذي قوة تحليلية عالية لتوصيف السطح الصخور السليسية تصل الى أجزاء من النانومتر إذ يظهر صورة ثنائية وثلاثية الابعاد (90) . أظهرت نتائج مجهر القوى الذرية AFM لسطح (Siliceous Rock Powder) ان الحجم الحبيبي للدقائق يتراوح بين (45-125 nm) تقريباً بصورة كروية، ومتوسط قطرها السائد يكون (82 nm) واقصى ارتفاع تصل اليه الدقائق (15.81 nm) .

الشكل (1-3) وجدول (1-3) يوضحان التوزيع الحبيبي لسطح مسحوق الصخور السليسية

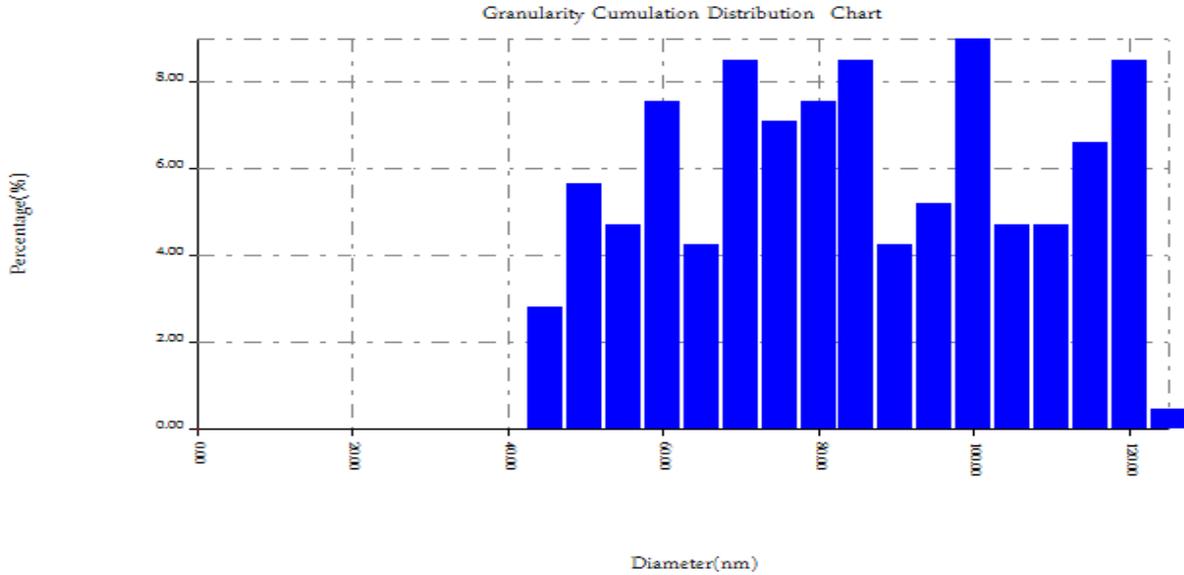
(SRP) والشكل (2-3) هو مخطط يوضح التوزيع الحبيبي لسطح مسحوق الصخور السليسية (SRP) :-



شكل (1-3) صورة ثلاثية الابعاد لسطح مسحوق الصخور السليسية .

جدول (1-3) التوزيع الحبيبي لسطح مسحوق الصخور السليسية .

| Diameter (nm)< | Volum e (%) | Cumulati on (%) | Diameter (nm)< | Volum e (%) | Cumulati on (%) | Diameter (nm)< | Volum e (%) | Cumulati on (%) |
|----------------|-------------|-----------------|----------------|-------------|-----------------|----------------|-------------|-----------------|
| 45.000 | 2.83 | 2.83 | 75.00 | 7.08 | 40.57 | 105.00 | 4.72 | 79.72 |
| 50.000 | 5.66 | 8.49 | 80.00 | 7.55 | 48.11 | 110.00 | 4.72 | 84.43 |
| 55.000 | 4.72 | 13.21 | 85.00 | 8.49 | 56.60 | 115.00 | 6.60 | 91.04 |
| 60.000 | 7.55 | 20.75 | 90.00 | 4.25 | 60.85 | 120.00 | 8.49 | 99.53 |
| 65.000 | 4.25 | 25.00 | 95.00 | 5.19 | 66.04 | 125.00 | 0.47 | 100.00 |
| 70.000 | 8.49 | 33.49 | 100.00 | 8.96 | 75.00 | | | |



شكل (2-3) مخطط لتوزيع الحجم الحبيبي لسطح مسحوق الصخور السليسية .

Equilibrium time

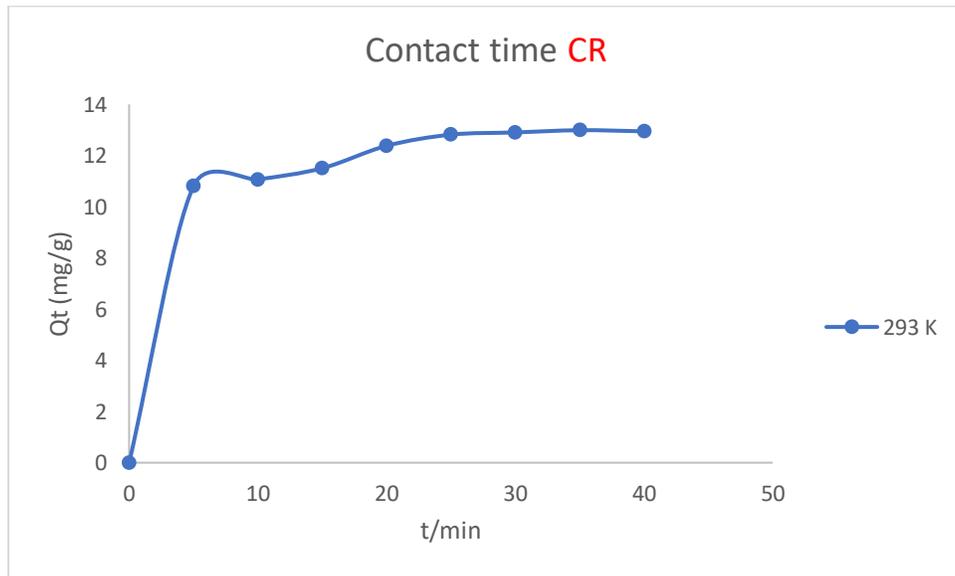
2-3 زمن الاتزان

أجريت عملية الامتزاز لحساب زمن الاتزان للصبغات الثلاث (CR, MG, FU)، وظهرت النتائج

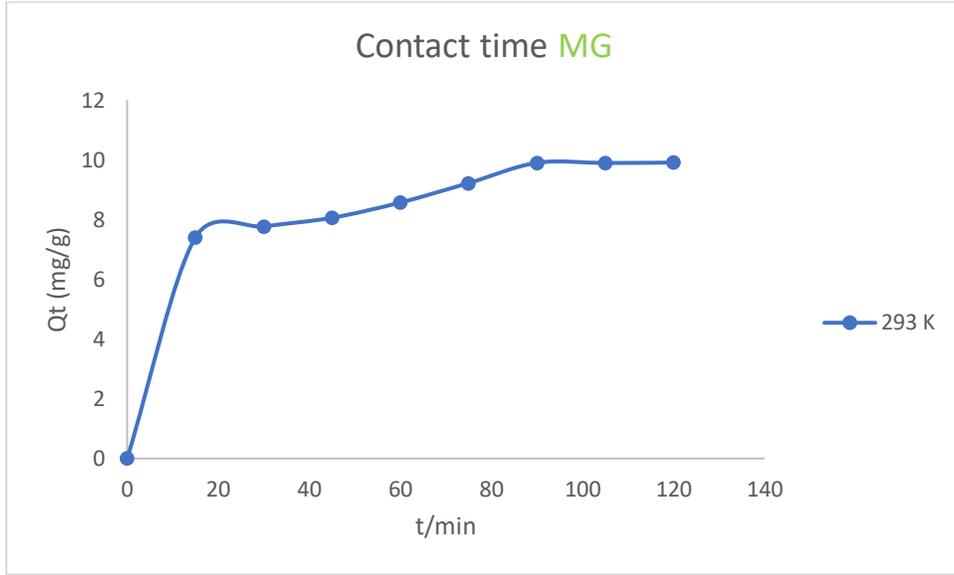
ان زمن الاتزان لصبغة (CR هو 30 min) ، وكان زمن الاتزان لصبغة (MG هو 90 min) ، وزمن

الاتزان لصبغة (FU هو 45 min) ، ورسمت نسبة كمية الامتزاز المعبر عنها (Q_t) مقابل زمن التماس بين

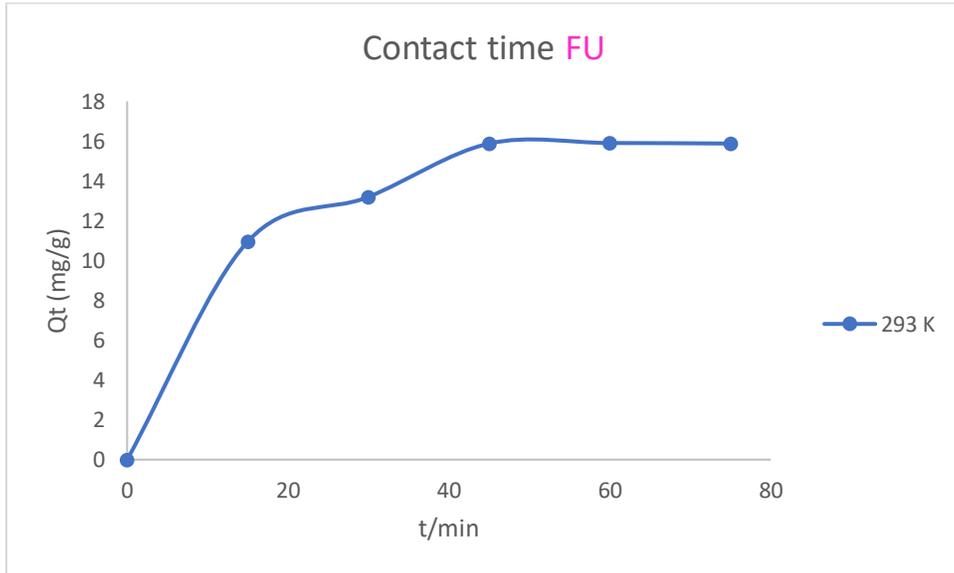
السطح الماز والمحلول (t) ، وكما هو موضح بالأشكال (3-3)، (4-3)، (5-3) :-



شكل (3-3) منحنى زمن التماس لصبغة Congo Red على السطح.



شكل (3-4) منحنى زمن التماس لصبغة Methyl Green على السطح.



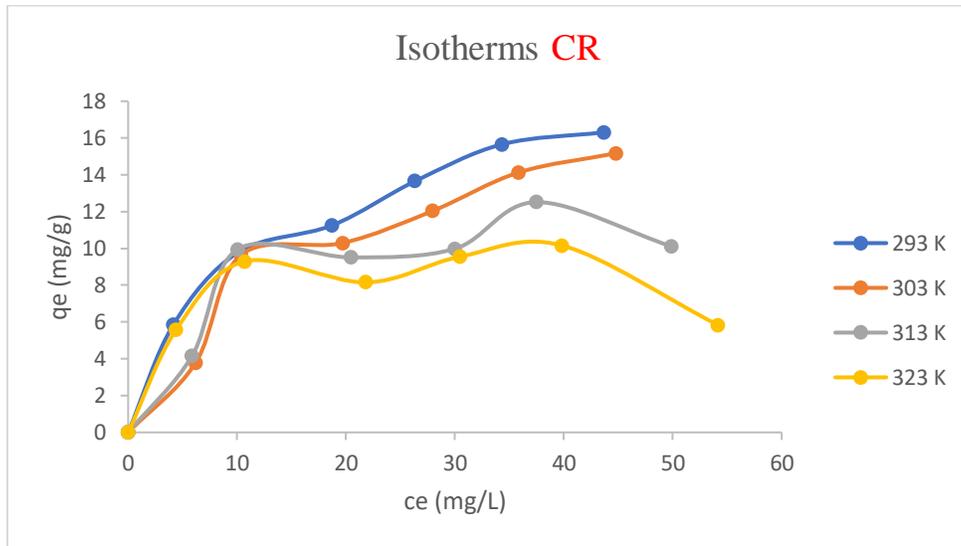
شكل (3-5) منحنى زمن التماس لصبغة Fuchsin على السطح .

Isotherm Adsorption

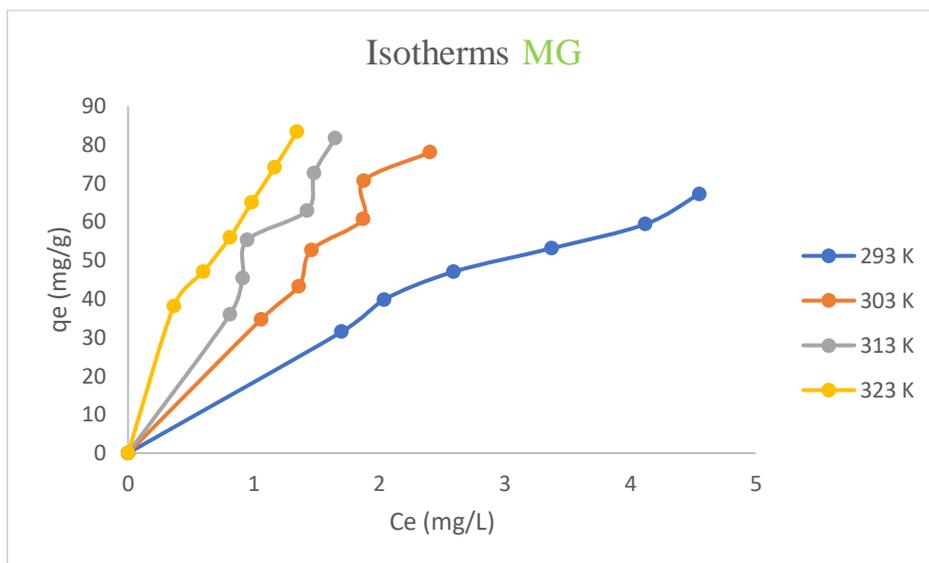
3-3 ايزوثيرم الامتزاز

تم دراسة امتزاز الصبغات الثلاث (CR, MG, FU) في المحلول المائي على سطح مسحوق الصخور السليسية (Siliceous Rock Powder) ذي حجم حبيبي اقل او يساوي (75 μm) ضمن حدود مدى من التراكيز عند درجات حرارية مختلفة (293.15, 303.15, 313.15, 323.15 K).

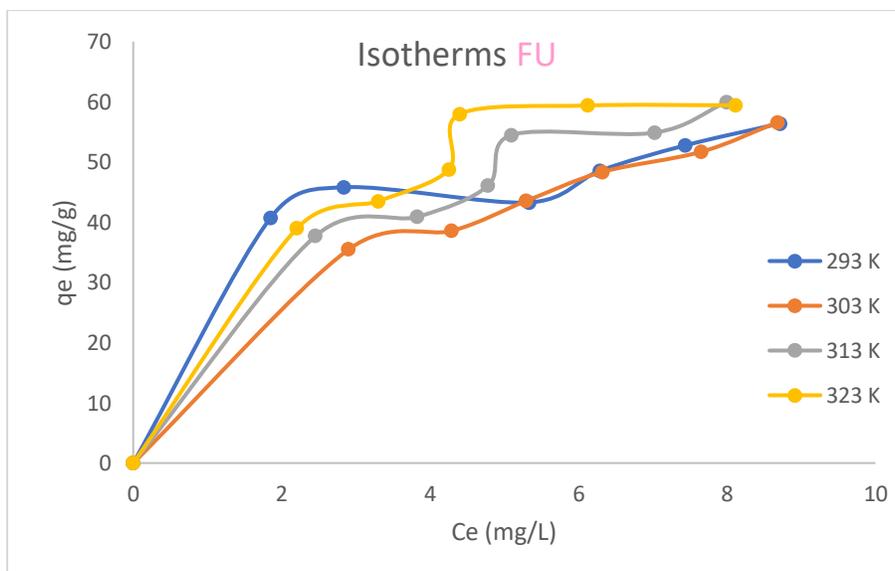
ثم رسمت كمية المادة الممتزة (Q_e) مقابل تركيز الاتزان (C_e) ليتم الحصول على الشكل العام لمنحنيات الامتزاز⁽⁹¹⁾. كما هو موضح في الاشكال الاتية (6-3), (7-3), (8-3) :-



شكل (6-3) ايزوثيرمات الامتزاز لصبغة Congo Red على السطح .



شكل (7-3) ايزوثيرمات الامتزاز لصبغة Methyl Green على السطح .



شكل (8-3) ايزوثيرمات الامتزاز لصبغة Fuchsin على السطح .

توضح نتائج امتزاز صبغة (CR) على سطح (SRP) حسب تصنيف Giles يتبع نمط (L₃) إذ يكون توجه الجزيئات الممتزة على السطح الماز بصورة افقية (92). كما مبين في الشكل (3-6) الذي يوضح ان كمية المادة الممتزة عند درجة (293 K) هي الأعلى، ثم بعد ذلك تقل بنحو طفيف عند بقية الدرجات الى ان يصل السطح لحد الاشباع بدرجات حرارة مختلفة، أي ان عملية الامتزاز باعثة للحرارة (Exothermic).

كان امتزاز صبغة (MG) على سطح (SRP) حسب تصنيف Giles يتبع نمط (S₃) إذ يكون فيه الايزوثيرم متخذاً شكل (S-Shape) ، و توجه الجزيئات الممتزة على السطح الماز تكون بنحو مائل او عمودي (92). كما هو مبين في الشكل (3-7) الذي يبين ان كمية المادة الممتزة عند درجة (293 K) هي الأقل ومن ثم تتغير بنحو طفيف جدا عند درجة (293 K) ، ثم ترتفع كمية الامتزاز عند بقية درجات الحرارة. وبنحو عام عند زيادة كمية الامتزاز بزيادة درجة الحرارة ذلك يعني ان العملية ماصة للحرارة (Endothermic) ، وهذا يدل على ان طبيعة السطح المسامية تسهم بشكل كبير في حصول الامتزاز .

اما عملية امتزاز صبغة (FU) على سطح (SRP) فيكون حسب تصنيف Giles يتبع نمط (L₄) أي بمعنى ان ترسيب الدقائق المازة على السطح بنحو افقي كما هو مبين في الشكل (3-8) ، إذ تكون كمية المادة الممتزة عند درجة (293 K) هي الأقل ، بعد ذلك تزداد تدريجياً مع زيادة درجات الحرارة ، وهذا يدل على ان عملية الامتزاز ماصة للحرارة (Endothermic) .

عند مقارنة ايزوثيرمات الامتزاز للصبغات الثلاث (CR, MG, FU) على سطح مسحوق الصخور السليسية (Siliceous Rock Powder) يلاحظ ان اعلى سعة امتزاز تكون لصبغة (MG, FU) على السطح. اما صبغة (CR) فيلاحظ من الرسم ان السطح عند درجة (293 K) يصل الى حد الاشباع واغلاق المسامات الموجودة على السطح، ويقل الامتزاز عند بقية درجات الحرارة.

هنالك العديد من ايزوثيرمات الامتزاز التي تفسر النتائج المستحصلة للايزوثيرمات :-

Langmuir Equation

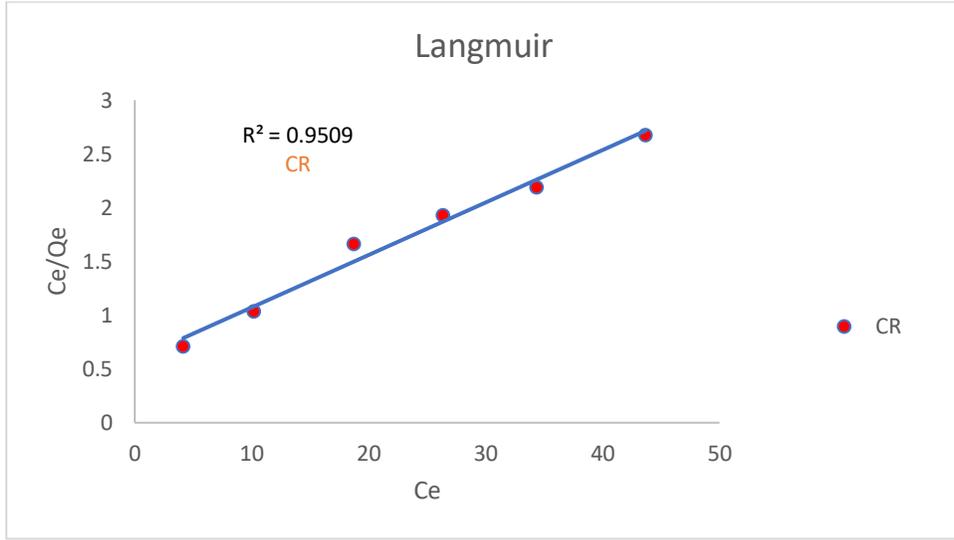
1-3-3 معادلة لانكماير

تم تطبيق معادلة لانكماير لامتزاز الصبغات الثلاث (CR , MG, FU) على سطح مسحوق الصخور السليسية (Siliceous Rocks Powder) عند درجة حرارة 293 K ، من الميل والتقاطع رسم C_e/Q_e مقابل C_e للصبغات الثلاث (CR, MG, FU) كما هو مبين في الشكل (9-3) . ثم تم استخراج ثوابت لانكماير كما هو مبين في الجدول (2-3) حسب المعادلة الآتية:--

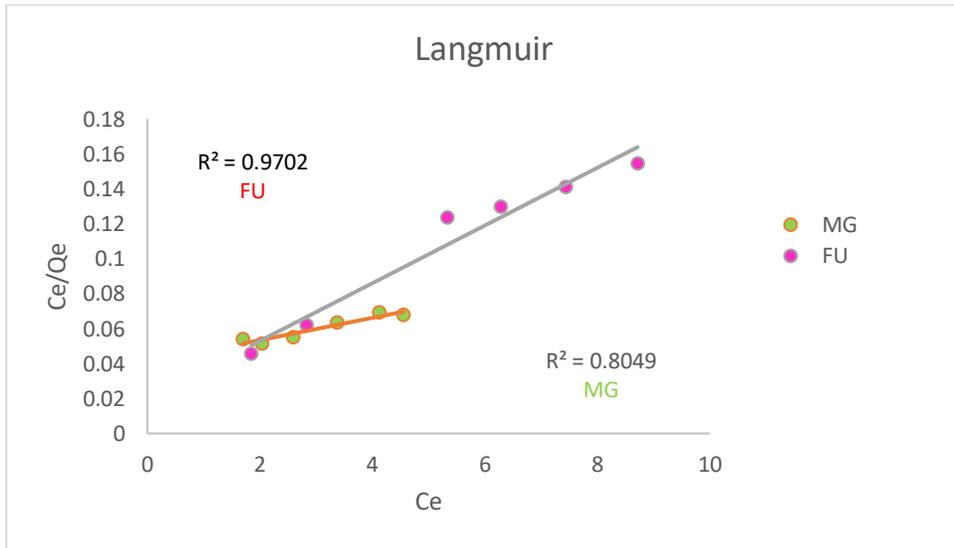
$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{ak} + \frac{C_e}{a} \quad \dots \dots \dots (1 - 3)$$

جدول (2-3) قيم ثوابت لانكماير وقيم معامل الارتباط لامتزاز الصبغات الثلاث (CR, MG, FU) على

سطح مسحوق الصخور السليسية العراقية (Siliceous Rock Powder) :-



a

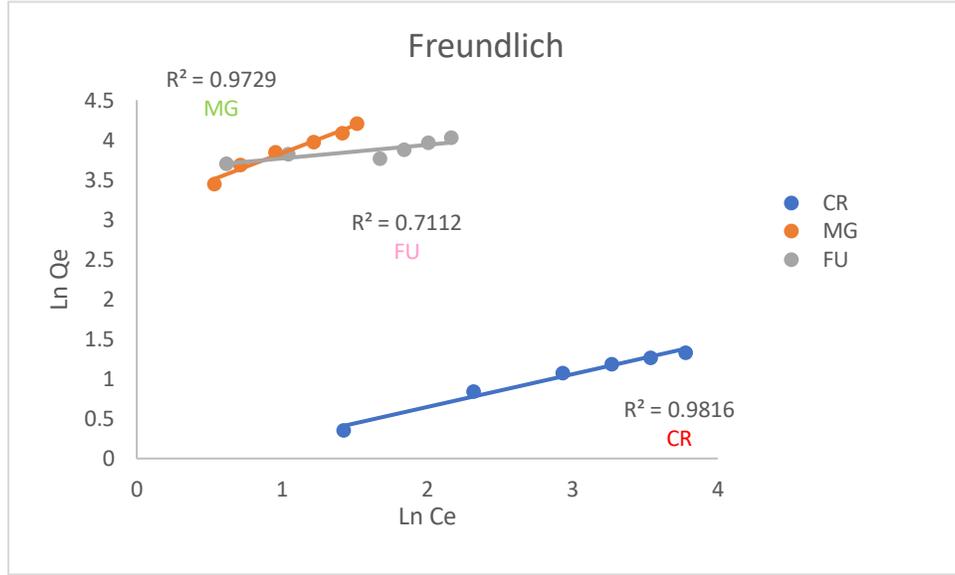


b

شكل (9-3) a,b ايزوثيرمات لانكماير لامتماز الصبغات الثلاثة (CR, MG, FU) على السطح.

من ملاحظة النتائج وقيم معامل الارتباط (R^2) لوحظ ان صبغتي (CR, FU) تتوافقان بصورة كبير مع

معادلة لانكماير .



شكل (10-3) نموذج فرندليش للصبغات الثلاثة (CR, MG, FU).

من ملاحظة قيم ثوابت فرندليش وقيمة معامل الارتباط (R^2) للصبغات الثلاث تبين ان صبغتي (MG, CR) تتوافق بنحو كبير من توافق صبغة (FU) مع معادلة فرندليش .

Temkin Equation

3-3-3 معادلة تمكين

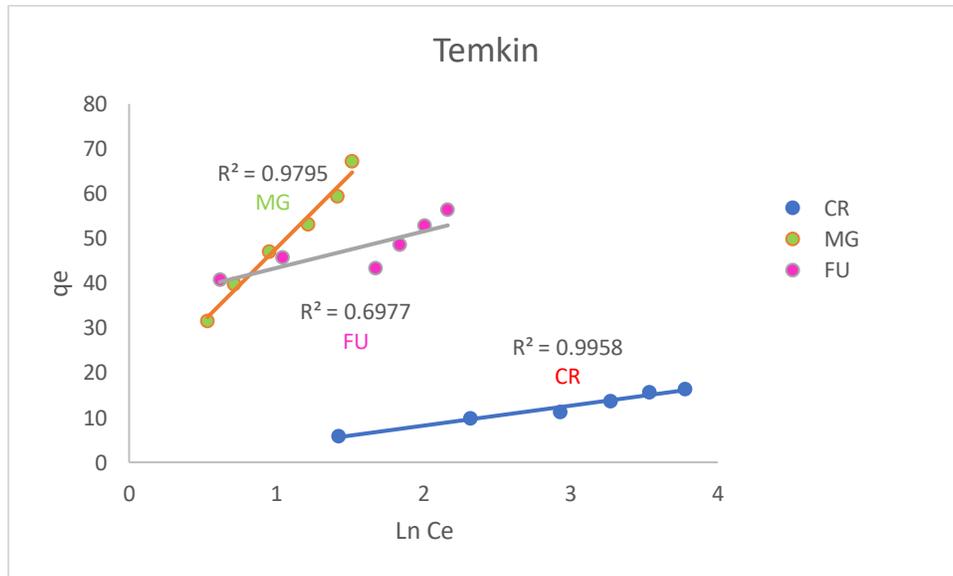
طبقت معادلة تمكين لامتزاز الصبغات الثلاث (CR, MG, FU) على سطح مسحوق الصخور السليسية (Siliceous Rocks Powder) عند درجة حرارة 293 K. من الميل والتقاطع رسم Q_e مقابل $\ln C_e$ للصبغات الثلاث (CR, MG, FU) كما هو مبين في الشكل (12-3). وثم تم استخراج ثوابت تمكين كما هو مبين في الجدول (4-3) حسب المعادلة الآتية:-

$$Q_e = b_T \ln K_T + b_T \ln C_e \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (3-3)$$

الجدول (3-4) قيم ثوابت تمكّن وقيم معامل الارتباط لامتماز الصبغات الثلاث (CR, MG, FU) على

سطح مسحوق الصخور السليسية العراقية (Siliceous Rock Powder) :-

| 293 K | | | |
|---------|--------|---------|--------|
| الصبغات | b_T | K_T | R^2 |
| CR | 6.4909 | 4.1885 | 0.9958 |
| MG | 32.884 | 1.5729 | 0.9795 |
| FU | 8.1645 | 74.7054 | 0.6977 |



شكل (3-11) نموذج تمكّن للصبغات الثلاث (CR, MG, FU).

وتشير نتائج وقيم معامل الارتباط ($R^2=0.9958$) لصبغة (CR) الى ان صبغة (CR) تتوافق

بصورة كبيرة مع معادلة تمكّن.

3-4 تفسير الدوال الترموديناميكية

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على امتزاز الصبغات الثلاث (CR, MG, FU) على سطح مسحوق الصخور السليسية عند درجة حرارة (293,303,313.323 K) إذ تم تسجيل النتائج في الجدول (3-5) وجدول (3-6) والذين يبينان الدوال الترموديناميكية لامتماز الصبغات الثلاثة على السطح ، عند رسم قيم $\ln X_m$ مقابل مقلوب درجة الحرارة $\frac{1}{T}$ يتم الحصول على خط مستقيم كما مبين في الشكل (3-12) ، من ميل الرسم نستطيع حساب قيمة حرارة الامتماز (ΔH) وفق معادلة فان ت هوف ارينيوس

–: Vent Hoff Arrhenius Equation

$$\ln X_m = \frac{-\Delta H}{RT} + \text{Constant} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (3-3)$$

إذ X_m تمثل:- كمية الامتماز العظمى بوحدة (mg/g) كما هو مبين في الجدول (3-5) .
Constsnt يمثل ثابت فان ت هوف .

ونحصل على طاقة جيبس الحرة من خلال المعادلة الآتية:-

$$\Delta G = - nRT \ln \frac{Q_e}{C_e} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (4-3)$$

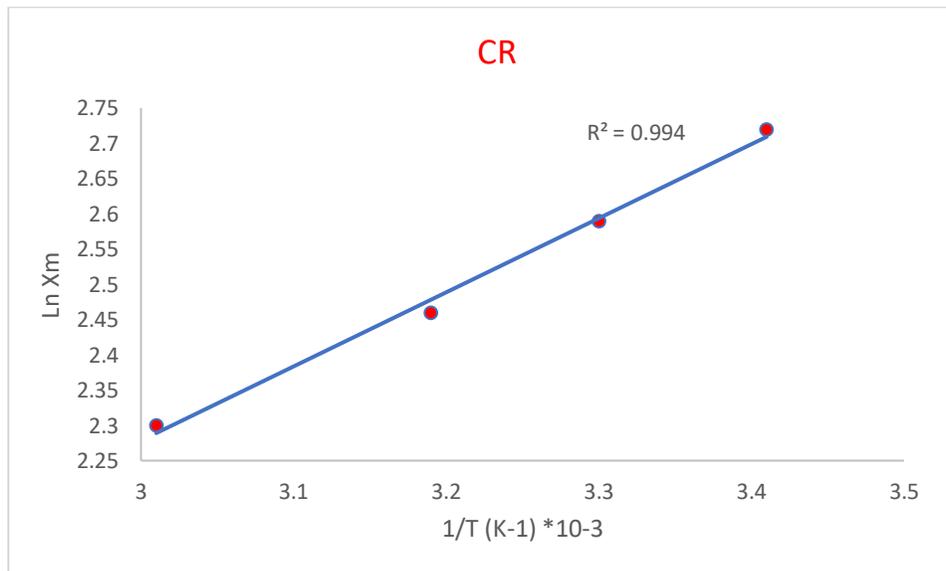
وبالتالي يتم الحصول على قيمة التغير بالانتروبي من معادلة جيبس للاتزان:-

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (5-3)$$

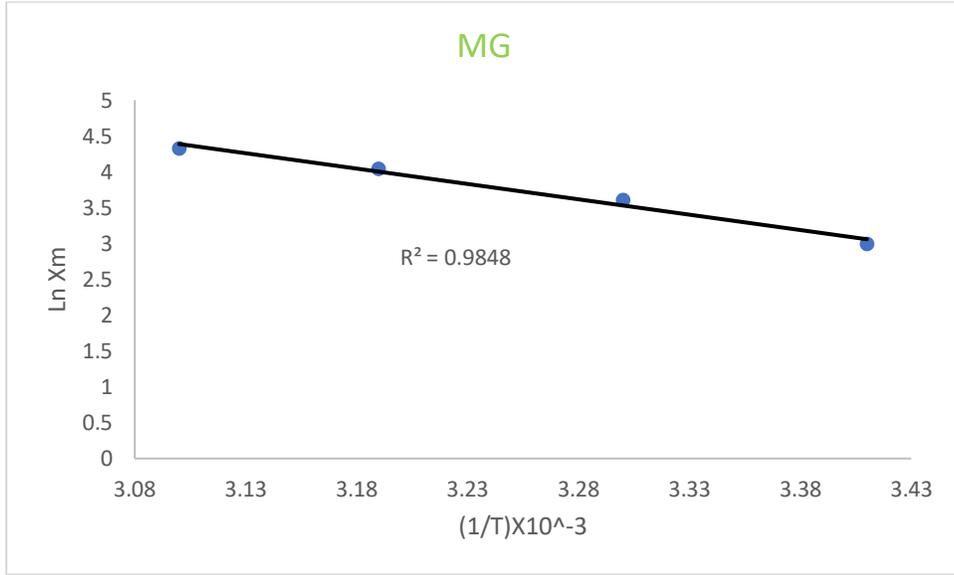
جدول (3-5) قيم $\ln X_m$ و T للصبغات الثلاث (CR, MG, FU) على سطح مسحوق الصخور

السليسية.

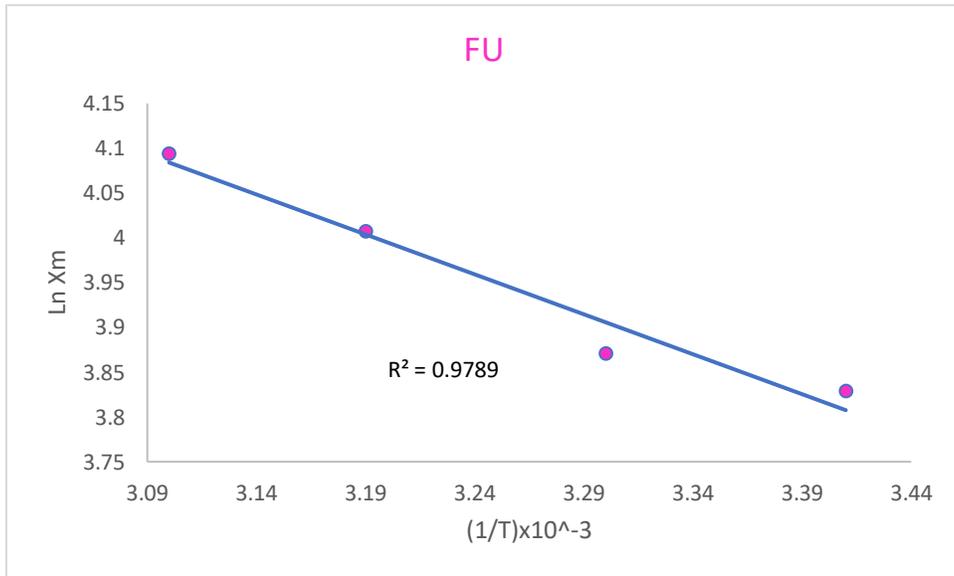
| T (K) | CR | | MG | | FU | |
|-------|---|-----------|--|-----------|--|-----------|
| | X_m (mg/g) When $C_e=35$ (mg/L) | $\ln X_m$ | X_m (mg/g) When $C_e=1.2$ (mg/L) | $\ln X_m$ | X_m (mg/g) When $C_e=6$ (mg/L) | $\ln X_m$ |
| 293 | 15.2 | 2.72 | 20 | 3.04 | 46 | 3.83 |
| 303 | 13.3 | 2.60 | 37 | 3.60 | 48 | 3.89 |
| 313 | 11.7 | 2.46 | 57 | 4.06 | 55 | 4.01 |
| 323 | 10.0 | 2.30 | 76 | 4.27 | 60 | 4.09 |



a



b



c

شكل (12-3) a,b,c منحنى فانتي هوف لامتزاز الصبغات الثلاث على السطح .

جدول (3-6) قيم الدوال الترموديناميكية للصبغات الثلاث بدرجة الحرارة (293 K) .

| الصبغات | ΔH (J/mole) | ΔG (J/mole) | ΔS (J/mole) |
|---------|---------------------|---------------------|---------------------|
| CR | -9150 | 2057.6 | -36.4 |
| MG | 3513 | -6934.3 | 35.7 |
| FU | 7499 | -5018.8 | 42.5 |

من قيم ΔH في الجدول نجد ان حرارة الامتزاز الناتجة قليلة مقارنة في قيمتها الى حرارة الامتزاز الفيزيائي . أي في هذه الحالة قد تتطوي عملية الامتزاز على تكوين طبقة امتزاز بسمك عدة جزيئات (93) . وقيمة (ΔG) السالبة تدل على ان عملية الامتزاز عملية تلقائية. وكذلك فان قيمة (ΔS) الموجبة والسالبة تكون مؤشراً على ان عملية ارتباط الجزيئات الممتزة بالسطح الماز تكون بترتيب مختلف عن هيئتها في المحلول (94) .

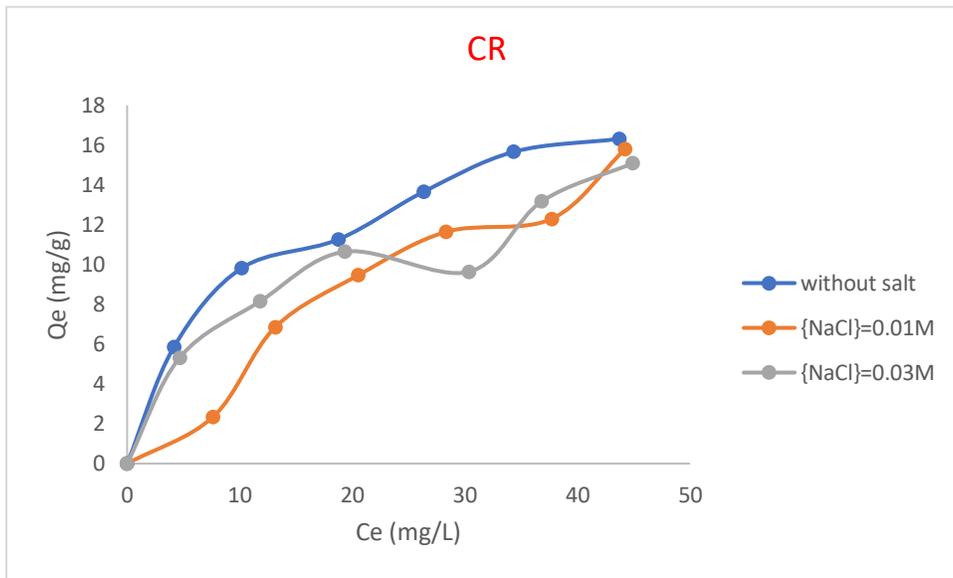
Effect of Salt

3-5 تأثير الملح

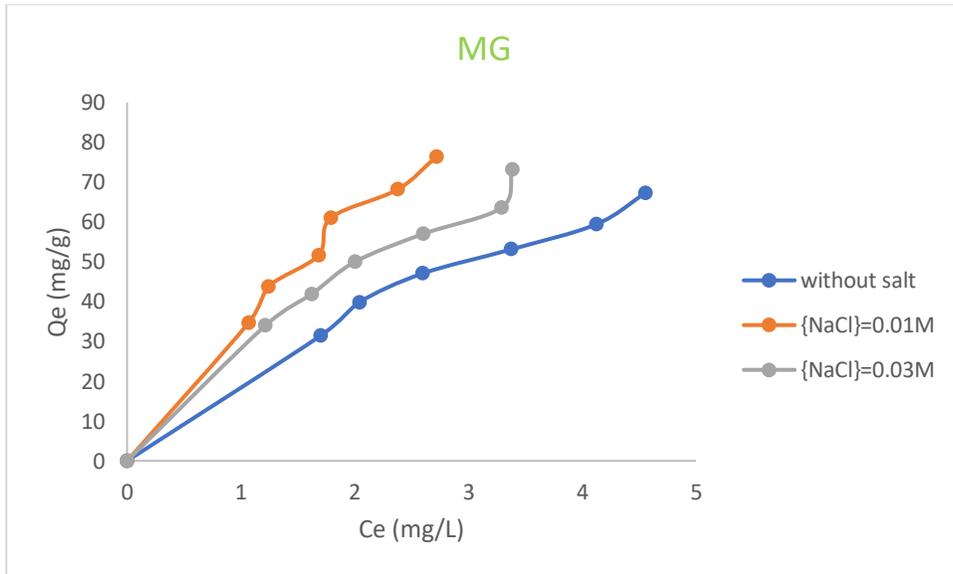
أظهرت النتائج وكما هو موضح في الشكل (3-13) ان إضافة ملح (NaCl) الى محلول الصبغات يزيد من قابلية عملية الامتزاز لصبغة (MG) في حين تتخضع قابلية عملية الامتزاز لصبغة (CR) والسبب في ذلك يعود الى ان التداخلات بين جزيئات المذيب وايونات (NaCl) اقل او اعلى من تداخلات الصبغات مما يؤدي الى زيادة او نقصان في ذوبانية الصبغات في المحلول المائي، وبالتالي يؤدي الى نقصان او زيادة في قابلية امتزازها على السطح. ومن الممكن تفسير هذا السلوك بالاستناد الى عملية التشرب (Imbibition) وذلك بسبب ان هذه العملية تؤدي الى انتفاخ مسحوق الصخر وإزالة الضغط التناظري للمحلول الملحي الذي

يؤدي الى تغيير في هندسة مسامات مسحوق الصخور، وبالتالي يؤدي الى نقصان او زيادة الامتزاز وفقاً

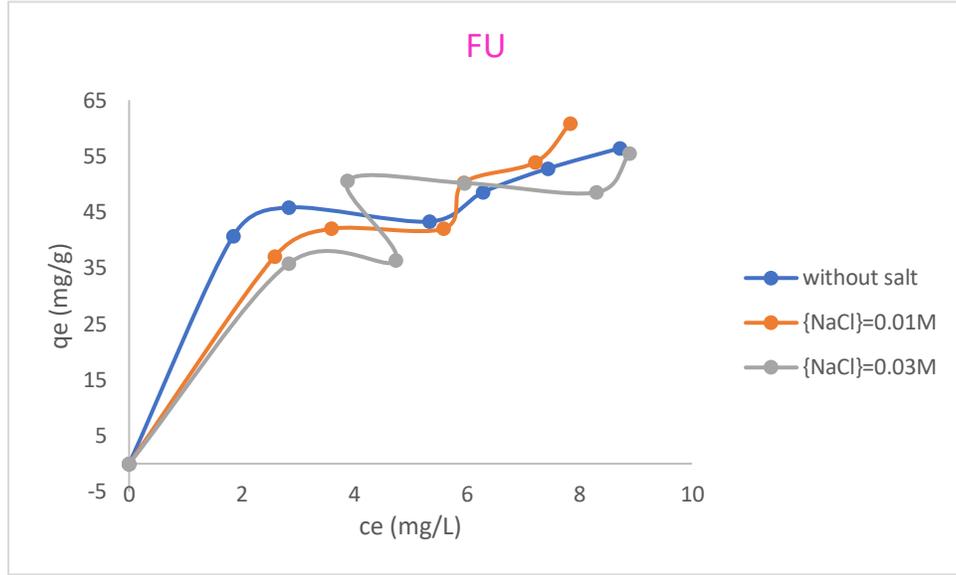
لتغيير شكل السطح (95). كما هو موضح في الشكل (3-13 a, b, c) :-



a



b



C

شكل (13-3) a,b,c منحنيات تأثير الملح على امتزاز الصبغات الثلاث على السطح.

Adsorption Kinetic

6-3 حركية الامتزاز

استخدمت معادلة (Lagergren)⁽⁹⁶⁾ لاشتقاق ثابت معادلة سرعة عملية الامتزاز على سطح

مسحوق الصخور السليسية (Siliceous Rocks Powder) والمعادلة من المرتبة الأولى:-

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_{ad} \quad \dots \quad (6-3)$$

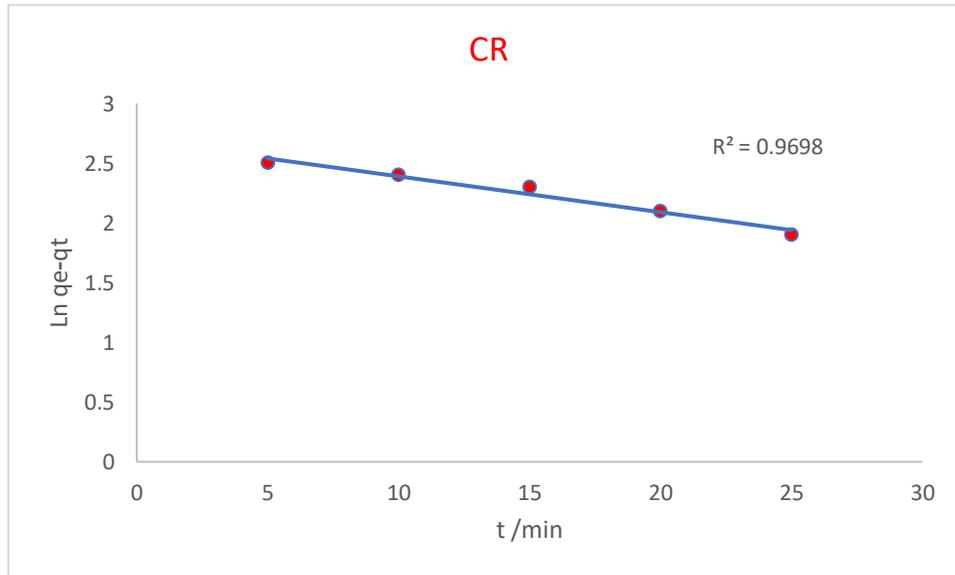
إذ ان:-

q_e = كمية المادة الممتزة عند الاتزان ووحداته (mg/g) .

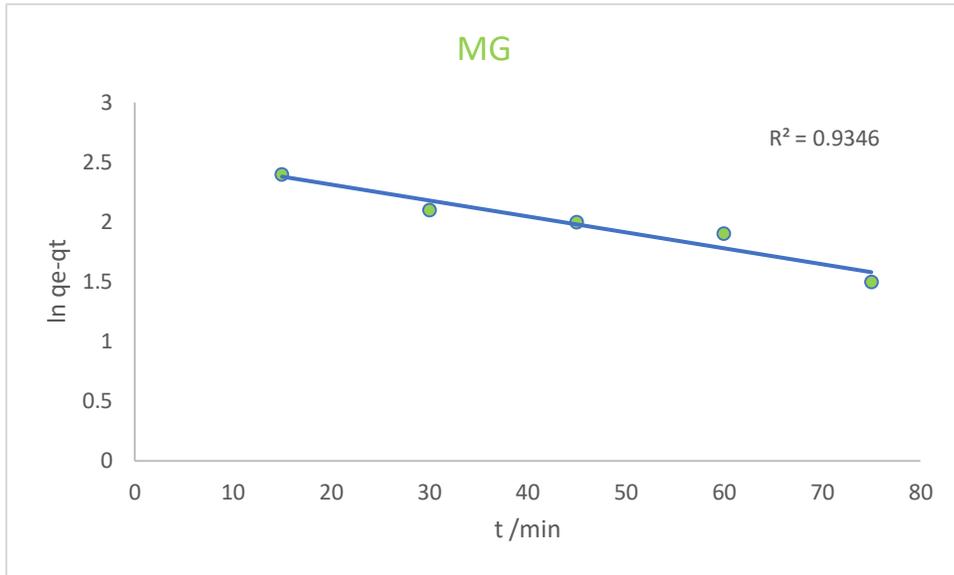
q_t = كمية المادة الممتزة عند زمن (t) بالدقائق ووحداته (mg/g) .

k_{ad} = ثابت معدل سرعة الامتزاز ووحداته (min^{-1}) .

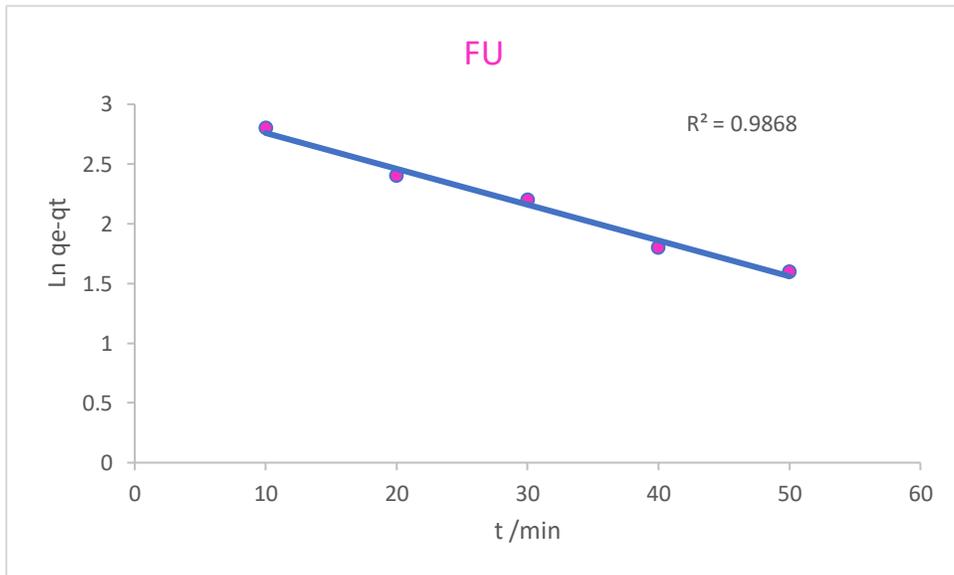
إذ درست حركية الامتزاز للصبغات الثلاثة (CR, MG, FU) على سطح (SRP) عند درجة الحرارة 293 K عند تركيز ابتدائي [(CR) بتركيز (60 ppm) ، (MG) بتركيز (18 ppm) ، و (FU) بتركيز (20 ppm)] في المحلول المتعادل للمادة الممتزة ، إذ كان الحجم الحبيبي للسطح اقل او يساوي 75µm بسعة تحريك 85 rpm . بينت نتائج دراسة حركية الامتزاز وفق المرتبة الأولى عن طريق رسم $\ln q_e - q_t$ مقابل الزمن t/min كما موضح في الشكل (3-14) ، من ميل وتقاطع الخط المستقيم في الشكل ، ومن الممكن حساب قيم ثابت سرعة الامتزاز (k_{ad}) للصبغات الثلاث (CR, MG, FU) كما في الجدول (7-3).



a



b



c

شكل (14-3) a,b,c حركية الامتزاز وفق حركية المرتبة الأولى للصبغات الثلاث على السطح.

جدول (7-3) ثابت معدل سرعة عملية الامتزاز للصبغات الثلاث على السطح.

| الصبغات | k (min ⁻¹) |
|--------------|------------------------|
| Congo Red | 2.69 |
| Methyl Green | 2.58 |
| Fuchsin | 3.06 |

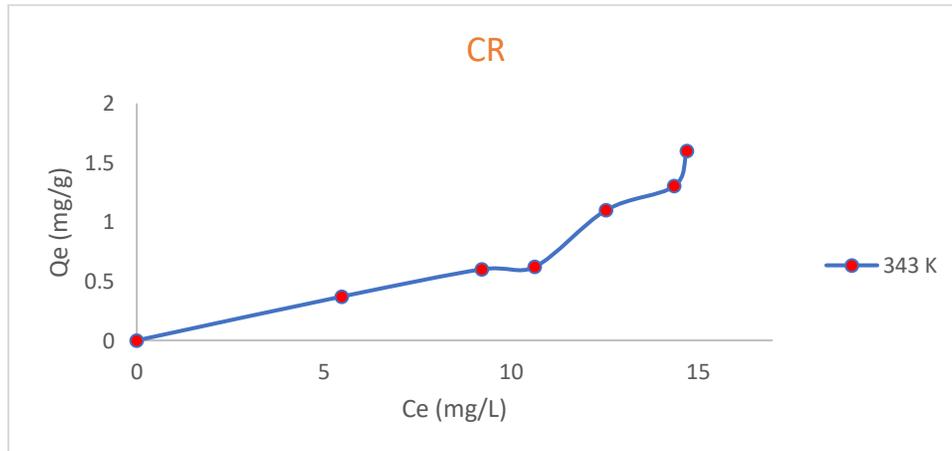
من خلال الشكل (14-3) وقيم معامل الارتباط (R^2) يلاحظ ان عملية الامتزاز للصبغات الثلاث

(CR ,MG, FU) تتوافق مع معادلة (Lagegren) المرتبة الأولى .

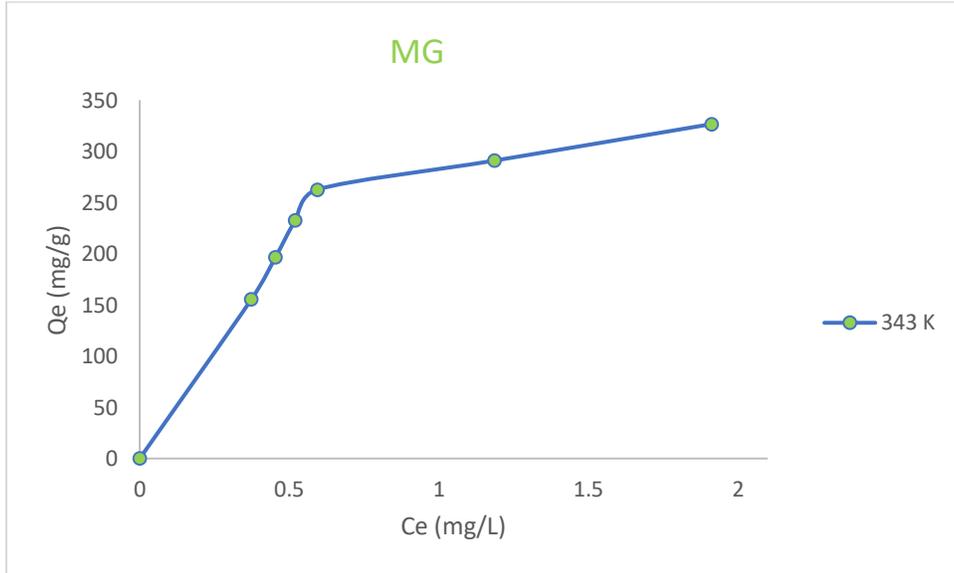
7-3 ايزوثيرم عملية الابتزاز Isotherm of Desorption Process

تمت دراسة ايزوثيرم الابتزاز، وأوضحت النتائج إمكانية استرجاع الصبغات بعد حدوث عملية

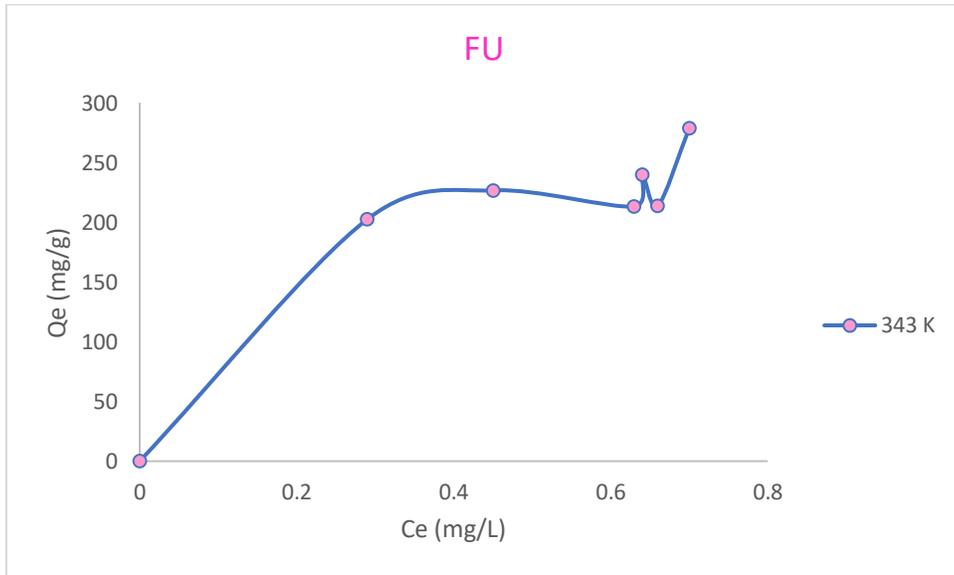
الامتزاز، وهذه العملية تمت بدرجة حرارية عالية (343K) , كما موضح في الشكل (15-3) :-



a



b



c

شكل (15-3) a,b,c منحنيات الابتزاز للصبغات الثلاث على السطح.

Mixture of Dyes

8-3 خليط الصبغات

عند خلط الصبغات الثلاث (CR, MG, FU) بتركيز (17 ppm) لكل واحدة منها وإجراء عملية الامتزاز، وجد ان ما بقي منها في المحلول هو (6 ppm) لصبغة (CR) ، و الباقي (2 ppm) لصبغة (MG) ، وكان الباقي (3ppm) لصبغة (FU) . أي ان السطح كان اكثر انتقائية لصبغة (MG) من الصبغات الأخرى.

الاستنتاجات والتوصيات Conclusions & Recommendations

الاستنتاجات:-

1- إمكانية استعمال صخور عراقية مثل مسحوق الصخور السليسية لمعالجة مياه الصرف الصناعي الثقيلة بكفاءة عالية ولاسيما عند التراكيز الواطئة.

2- كان زمن الاتزان للصبغات الثلاث على السطح (CR=30 min) ، (MG=90 min) ، (FU=45 min) عند درجة الحرارة 293 K .

3- نمط الامتزاز حسب تصنيف Giles لصبغة CR يتبع نمط (L₃) ، وصبغة MG من نمط (S₃) ، وصبغة FU كانت تتبع نمط (L₄) في مدى درجات حرارية (293, 303, 313, 323 K) .

4- نتائج ايزوثيرمات الامتزاز حسب معادلات (لانكماير، فرنديش ، تمكن) في امتزاز الصبغات الثلاث على السطح كانت كالآتي :-

صبغة CR و صبغة MG تتوافق مع معادلة فرنديش و معادلة تمكن ، اما صبغة FU فهي تتوافق بنحو كبير مع معادلة لانكماير .

5- أوضحت الدراسة ان كمية الحرارة (ΔH) تكون موجبة، أي ان التفاعل ماص للحرارة في الصبغات (MG, FU) ، عدا صبغة (CR) فان قيمة (ΔH) تكون سالبة ، أي ان التفاعل باعث للحرارة .

6- قيمة (ΔG) في امتزاز الصبغات (MG, FU) تلقائية، اما قيمتها في صبغة (CR) فتكون غير تلقائية، وذلك يعني حدوث عملية امتصاص مصاحبة لعملية الامتزاز .

7- قيمة الانتروبي (ΔS) تكون موجبة في امتزاز الصبغتين (MG , FU) على السطح ، أي ان جزيئات المادة الممتزة تكون منتظمة اكثر قبل عملية الامتزاز ، اما قيمة (ΔS) في امتزاز الصبغة (CR) فتكون سالبة إذ وضعية الجزيئات الممتزة منتظمة اكثر بعد عملية الامتزاز .

8- عملية امتزاز صبغة (MG) تزداد بوجود الملح، في حين تنخفض عملية امتزاز صبغة (CR) بوجود الملح ، في حين لم يلاحظ تأثير لأضافة الملح على امتزاز صبغة (FU) .

9- أوضحت الدراسة إمكانية استرجاع الصبغات من السطح بعد حدوث عملية الامتزاز، وذلك عن طريق عملية تدعى بالابتزاز (Desorption) بدرجات حرارية عالية .

10- بينت النتائج ان سطح الصخور السليسية كان اكثر انتقائية لصبغة MG من الصبغات الأخرى.

التوصيات:-

1- استخدام سطح مسحوق الصخور السليسية العراقية في عملية امتزاز صبغات أخرى وايونات أخرى.

2- من الممكن تحويل مسحوق الصخر الى سطح صخر عراقي نانوي ودراسة عملية الامتزاز عليه.

3- من الممكن استرجاع مركب عضوي من المياه بعملية الابتزاز باستعمال مسحوق صخور عراقية.

4- معالجة حركيات الامتزاز طبقاً للنموذج الحركي للمرتبة الثانية.

1-S.N. Irving, (1974). "Industrial pollution", Van Nostrand, Reinhold Company, 203-204.

2- P.C. Vandervier, R. Bianchi , & W. J. Overstate, (2001). "Flutes du monde chem" , *Tech. Biotechnal*, 17(4) , 289-302 .

3- P.A. Meginn , (2002). "State of the Word" , ed1 , New York .

4- T.A. Albanis , D.G. Hela , T.M. Sakellarides , & T.G. Danis , (2000) . "Removal of Dyes from Aqueous Solution by Adsorption on Mixtures of Fly Ash and Soil in Batch and Column Techniques " , *Journal Global Nest Int J* ,3 (2)P: 237-244.

5- B. Zhang, X. Zeng, P. Xu, J.Chen, Y. Xu, G. Luo, M. Xu, & H.Yao, (2016). "Using the Novel Method of Nonthermal Plasma To Add Cl Active Sites on Activated Carbon for Removal of Mercury from Flue Gas", *Environ Sci Technol* 37(24) .

6- I. A. Al-Jarjary, (2005). "Study of the Factors Affecting the Adsorption of same Azo Dyes Complexes and Calculations of the Thermodynamic Functions". *M.Sc.Thesis, Mosul University*.

7-V. Ponc, Z. Knor , (1947). " Adsorption of Solids " , 1st., Butterworth, London.

8 - P. W. Atkins, (2006). "Physical chemistry", 8th edition, Oxford University Press, Oxford.

9- K. K. Sharma, L. K. Sharma, (1986). "A Text Book of Physical Chemistry", 8th edition, Vani educational books, India, 551-553.

10- K. K. Sharma, L. K. Sharma, (1986). "A Text Book of Physical Chemistry", 8th edition, Van educational books, India, 551-553.

11-. W. Norde , J., Lyklema , (1979). "Adsorption of Human Albumin and Fibrinogen onto Heparin-like Materials I. Adsorption Isotherms". *colloid Interface Sci.*,71,350.

12- W. J. Moore, (1972)." Physical Chemistry", 4th Ed., Prentice – Hall, INC., P: 495.

13- P.W. Atkins, (2001). "Physical Chemistry“, 6th edition, Oxford university Press, Oxford, pp:857 – 864.

14-A. Scharm, F. Ricca, (1972). ” Adsorption- Desorption Phenomena “, *Academic Press, Inc, New York, p:57.*

15-D. Basmadjian, (1996). "The little Adsorption Book “, London, University, London, pp.366 -372.

16-G. Z. Kadhim, (2010). "A Study of Adsorption of some Heavy Metal on Selected Iraqi Surfaces", *M.Sc. thesis, College of Science for Women-University of Baghdad, Iraq.*

17-J.Osick, I.L. Cooper, (1982). "Adsorption". Johnwily and Sons, New York, p: 120.

18-G.M. Barrow, (1973)." Physical Chemistry ", 3th Ed., Mcgraw – Hill, Japan, p:738 – 747.

19- C. N. Sawyer, (1979). "Chemistry for Environmental Engineering", 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1161-1165.

20- م. م. عبدالله, (2004). "كيمياء الحفز والسطوح" ، جامعة الأزهر- كلية العلوم ص : 119-124 .

21-J.M. Barrow, (1988). "Physical Chemistry", 5th edition, Me Graw-Hill, New York.

22-G. Job, R. Rüffle., (2016)." Physical Chemistry from a Different Angle", Springer Vieweg, p.390-400.

23-A. W. Adamson, A. P. Gast, (2001). "Physical Chemistry of Surfaces" 6th edition, John Wiley and Sons, Inc, New York, 370-430, 599-632.

24-U. Abdo, S. Nosier, and Y. Eltawil, (1997). "Removal of Phenol from Water using Ozone", *J.Environ.Sci,health* 32,1159

25- L. D. Benefield, J. F. Jr. Judkins, & B. L. Weand , (1982). "Prentice- Hall", Englewood, 191.

26- A. S. Janet, Sheila, F. M., Wiliam, J. D., & Wendell, (1999). "D. H.,Prediction of Aqueous Diffusion Coefficients for Organic Compounds at 25 C. Chemosphere" , *Vol:38(10) pp.*, 2381-2406.

27-A. W. Adamson, (1982). "Physical Chemistry of Surface ",4th edition John Wiley and Sons, New York.

28- A. V. Kiselev, & V. V, Khopina, (1969). "Influence of properties of Adsorbent, and of the Surface and Bulk Solutions on Adsorption from Solution", *Transactions of the Faraday Society*, 65, 1936-1942.

29-V. Warren, & M. J. Hammer, (2005). "Water Supply and Pollution control", 7th edition. Prentice – hall, ISBN 0-13-140970-0, USA, pp.42.

30-J.A. Scharmke, S. F. Murphy, W. J. Doucette , & W. D. Hintze, (1999). "Chemosphere",38 (10), 2381.

31-D. G. Crosby, (1998). "Environmental Toxicology and Chemistry", New York, p33.

32- M. Robert Clark, (1991). "Evaluation of BAT for VOCs in Drinking Water", *Journal of Environment Engineering*.

33-D.G. Crosby, (1998). "Environmental Toxicology and Chemistry ", *New York*, p. 33.

34-P.W. Atkins, (2002). "Physical Chemistry ", 7th edition. Oxford University Press, Oxford.

35- H. R. Kruyt, & J.T.G Over Book, (1964). "Introduction to Physical Chemistry". Hott, Rinehart and Winston, Inc, 91.

36- T. A. Al-Banis, D. G. Hela, T. M. Sakellaridis, & T. G. Danis, (2000). "Removal of Dyes from Aqueous Solution by Adsorption on Mixtures of Fly and Soil in Batch and Column Techniques", *Global Nest., The Int. j.*, 2 ,3, 237-241.

37-C. H. Giles, T. H., D Smith J. MacEwan, & N.Nakhwa , (1960). "Studies in Adsorption, Part XI: A System of Classification of Solution Adsorption Isotherm Mechanisms and In Measurement of Specific surface Area of Solids", *J. Chem. Soc.*,786: 3973-3993.

38-J. Robinson, S. Lipschutz., (2009). "Holistic Health care for people and Animals", 1st ed, McGraw-Hill, New York.

39 -R.A. Alberty, (1987). "Physical Chemistry ", 7th edition, John Wily and Sons, New York.

40-V.P. Vinod, & T.S. Anirudham, (2001).” Sorption of Tannic Acid On Zirconium Pillared Clay”, *J. Chem Technol. Biotechnol.*, 77:92-101.

41-J.H. Meiser, & K.L. Ladler , (1982). ” Physical Chemistry”, Benjamin Cummings Publishing company, P.775.

42-A. Bahl, B.S. Bahl, & G. D.Tuli ,(2012). “Essentials of Physical Chemistry”, Multicolour Ed., S. Chand, p. 847.

43-S. Jodeh, R. Ahmad, M. Suleiman, & S. Raid, (2015). “Kinetics, Thermodynamics and Adsorption of BTX Removal from Aqueous Solution via Date-Palm Pits Carbonization Using SPME/GC-MS”, *J. Mater. Environ. Sci.* V. 6, (10), P. 2853-2870.

44 -M.I. Tempkin, V. Pyzher, (1940). “Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalyst”, *Actaphys .Chem. USSR* 12,327-356.

45-Y. Kim,C. Kim,I. Choi, S. Rengraj ,J. Yi ., (2004). “Arsenic Removal using Mesoporous Alumina Prepared Via a Templating Method”, *Environ.Sci. Technol.*38, 924-931.

46- م. ا. جاسم, (1993). "معدنية وصخرية وبيئات ترسيب الصخور الطينية والسيليسية في غرب العراق", اطروحة دكتوراه، جامعة بغداد، كلية العلوم.

47- S. A. Hassan, (2005). *OF Ibn-Alhaythim*,18(2),77-91.

48-Ahmed Abbas, Yousif Mohammed, & Taki Himdan, (2015). “Adsorption of Anionic Dye from Aqueous Solution by Modified Synthetic Zeolite”, *Ibn Al-Haitham J for Pure & Appl Sci Vol. 28 (2)*.

49- Pimjai Suwannawong, Saranyu Khammuang , & Rakrudee Sarthima , (2010). “Delcolorization of rhodamine B and Congo red by Partial Purified Laccase from *Lentinus Polychrous Lev*”, *J Biochem Tech 2(3):182-186*.

50-Ahmed Mohammed Abbas Al-juboori, (2015). “Preparation and Characterization of Modified Zeolite Surface, Study of Physical Properties and its Applications”, PHD Thesis, University of Baghdad, College of Education for Pure Science/ Ibn AL-Haitham Department of Chemistry.

51-A. Arumugam and M. Saravanan, (2015).” Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solution onto a low-cost Natural Orange peel and groundnut shell powder”, *School of Chemical & Biotechnology, 7 (12):332-337*.

52- Peng Yu, Tao Hu, Hong Hi Chen, Fangfang Wu, & Hui Liu, (2018). “Effective Removal of Congo Red by Triarrhena Biochar Loading with TiO₂ Nanoparticals “, *Hindawi, Article ID 7670929*.

53- Roberto Dante, Pedro Chamorro-Posada, Pablo Martin-Ramos, & Jose Vazquez Cabo, (2019). “Comparison of the Activities of C₂N and BCNO towards Congo Red Degradation”, *Materials Chemistry and Physics*.

54-Muhammad Imran Khan, Shahbaz Akhtar, Shagufta Zafar, Aqeela Shaheen, Muhammad Ali Khan, Rafael Luque, & Aziz ur Rehman, (2015). "Removal of Congo Red from Aqueous Solution by Anion Exchange Membrane (EBTAC): Adsorption Kinetics and Thermodynamics", *Materials* 8, 4147-4161.

55- Suha Saheb Abd, (2018). "Modification and Characterization of Iraq Bauxite Clay and its use as Adsorbent for the Methyl Green Dye from Aqueous Solution", M.SC. Thesis, College of Education for Pure Science/ Ibn AL-Haitham Department of Chemistry.

56- Satish Patil, Jayesh Patil, & Nassema Patel, (2015). "Comparative Study of Kinetics of Removal of Fuchsin Basic from Aqueous Solution Using Biosorbents", *IOSR Journal of Environmental Science, Vol 9 Issue 4*.

57- -Li Wang, Wen-Juan He, Yu-Feng He, Hong Li, & Rong-Min Wang, (2014). "Loess Based Copolymer Composite for Removing Basic Fuchsin", *Key Engineering Materials, Vol. 633, pp 165-168*.

58- بشائر جواد كاظم، (2011). "إزالة بعض الاصبغ من محاليلها المائية باستعمال مسحوق قشور البيض"، *مجلة القادسية للعلوم الصرفة المجلد 16 العدد 4*.

59- Mohammadine El Haddad, (2016). "Removal of Basic Fuchsin Dye from Water Using Mussel Shell Biomass Waste as an Adsorbent: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics", *Journal of Taibah University for Science* 10, 446-674.

60- A. M.A.AL- Mashhadani, (2011).”Adsorptive Removal of phenol ,o-Chlorophenol and o- Cresol from Aqueous solution Utilizing Siliceous Rocks”, *Alyarmouk Journal*,(1),84-94.

61- (أ.م. علوان، س.ع. حسن، ز.ن.مجيد) , (2008). " قابلية سطح الصخور السليسية العراقية في امتزاز البنزالديهايد وبعض مشتقاته"، *مجلة جامعة كربلاء العلمية*، (6)، 26.

62-A.J. Mohammed,(2007).”A study of Adsorption in Aqueous Solution of p,o,m-Chlorophenol on Iraqi Siliceous Rocks Powder” , *Journal of UM –Salama Science* ,4(2).

63- (أ.م. علوان، س.ع. حسن، ز.ن.مجيد) , (2008). " قابلية سطح الصخور السليسية العراقية في امتزاز الاسبتيوفينون وبعض مشتقاته"، *مجلة جامعة كربلاء العلمية*، (6)، 2.

64- R.H. Ali, A. J. Mohammed, (2012). “A study of Adsorption of Acetone and 2-Butanone on Iraqi Siliceous Rocks Powder” *Journal Kufa for Chemical Science*. (6).

65- Huda Yassien Khuder, Ammar Jasim Mohammed, & Hameed Khalid Ali, (2019). “Study of The Ability and Kinetics of Adsorption in Aqueous Solution of Cationic Dyes (Malachitr Green, Methylene Blue) On Iraqi Siliceous Rocks Powder”, *Asian Jr. of Microbiol, Biotech. Env. Sc. Vol. 21, No (1)*.

- 66- M. Ilayaraja, N. P. Krishnan, & R. Sayee Kannan, (2013). “Adsorption of Rhodamine-B and Congo Red Dye from Aqueous Solution using Activated Carbon: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic”, *IOSR Journal of Environment Science, Toxicology and Food Technology Volume 5, Issue 5, PP 79-89*.
- 67- Harpreet Kaur, Swati & Rajvir Kaur, (2014).” Kinetic and Isotherm Studies of Congo Red Adsorption from Aqueous Solution by Biowaste Material”, *Chemical Science Transactions, 3(4), 1300-1309*.
- 68- K. Shaymaa Ghati, D. Intidhar Sulaiman, & I. Najwa Abdulla, (2017). “Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solution onto Natural and Modified Bauxite Clays”, *Baghdad Science Journal Vol.14(1)*.
- 69- Wycliffe Chisutia Wanyonyi , John Mmari Onyari , & Paul Mwanza Shiundu , (2014) . “Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solution Using Roots of *Eichhornia crassipes*: Kinetic and Equilibrium Studies” , *Energy Procedia 50* , 862-869 .
- 70- Yusef Omidi Khaniabadi¹, Mohammad Javad Mohammadi, Mojtaba Shegerd, Shahram Sadeghi, Sedigheh Saeedi, & Hassan Basiri² (2017). ” Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solutions by a low-cost Adsorbent: Activated Carbon prepared from Aloe Vera leaves Shell”, *Environmental Health Engineering and Management Journal, 4(1),29-35*.
- 71-Mohammad Foroughi-Dahr, Hossein Abolaghaseemi, Mohammad Esmaili, Alireza Shojaamoradi, & Hooman Fatoorehch² (2015).”Adsorption Characteristics of Congo Red from Aqueous Solution onto Tea Waste”, *Chemical Engineering Communications,202:181-193* .

- 72- F. Shahbaa Bedwi , Bakhtyar K. Aziz, & Ayad Abdulrazzaq Mutar, (2017) .
“Adsorption of Congo Red on Nano MgO Particles Prepared by Molten Salt
Method”, *Diyala Journal for Pure Science Vol:13 No:4* .
- 73- Mohamed Salem, Eman Bakr, & Heba El-Attar, (2018). “Pt@Ag and Pd@Ag
Core/shell Nanoparticles for Catalytic Degradation of Congo Red in Aqueous
Solution”, *Spectrochemical Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*
188, 155-163.
- 74- S.Elumalai , G. Muthuraman , (2015). “Recovery of Methyl Orang and Congo
Red from Aqueous Solution using Tri-octyl Amine (TOA) in Benzene as Carrier”,
Progress Safety and Environmental Protection 96, 177-183.
- 75- Enenebeaku K. Conrad, Okorochoa J. Nnaemeka , Enenebeaku E.Uchechi,
Anukam Basil , Onyeocha O. Veronica , Ogukwe E. Cynthia andOguzie E. Emeka ,
(2016). ” Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solution Using Agricultural
Waste”, *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC). Volume 9, Issue 9, PP 39-*
51.
- 76-Mona Shouman, Soheir Abdel Aaty Khedr, (2015). “Removal of Cationic Dye
from Aqueous Solution by Modified Acid-Treated Pomegranate Peels (PUNICA
GRANATUM) Equilibrium and Kinetic Studies”, *Asian Journal of Applied Science,*
Vol 03- Issue 04.
- 77-Ahmed Adnan Atshan, (2014). “Adsorption of Methyl Green Dye onto Bamboo
in Batch and Continuous System”, *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum*
Engineering, Vol.15 No.1.

78-Xiaonan Tang, Yueyun Li, Runhai Chen, Fanlian Min, Juanjuan Yang, & Yunhui Dong, (2015). "Evaluation and Modeling of Methyl Green Adsorption from Aqueous Solution using loofah Fibers", *Korean J. Chem. Eng* ,32(1),125-131.

79-A. Maghni, M. Ghela Mallah, & A. BENGHALEM , (2017). "Sorptive Removal of Methyl Green from Aqueous Solution using Activated Bentonite", *Acta Physica Polonica a Vol 132*.

80- Ponchami Sharma, Binoy Saikia, & Manash Das ,(2014). "Removal of Methyl Green Dye Molecule from Aqueous System Using reduced Graphene Oxide as an Efficient Adsorbent: Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Parameters", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 457, 125-133.

81- D. A. Carvalho, J. H. Bezerra Rocha, N.S. Fernandes, D. R. DA Silva, & C. A. Martinez-Huitle, (2011). "Application of Electrochemical Oxidation as Alternative for Removing Methyl Green Dye from Aqueous Solution", *Latin American Applied Research Vol 41* 127-133.

82- Haithem Bel Hadjltaief, Mourad Ben Zina, Maria Elena Galvex, & Patrick Da Costa, (2015). "Photocatalytic degradation of methyl Green Dye in Aqueous Solution over Natural Clay-supported ZnO-TiO₂ Catalysts", *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry, Elsevier*, 315, p.26-33.

83- M. Dutta, J. K. Basu, (2014). “Fixed-bed Column Study for the Adsorptive Removal of Basic Fuchsin using Carbon-alumina Composite Pellet”, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 11:87-96.

84- Nwodika Chekwube, Onukwuli Okechukwu Dominic, Oderah Raphael Stone, Emembolu Loveth Nwanneka, & Okongwu Dozie John, (2015). “Kinetics, Isotherm, and Thermodynamics Study for the Adsorption of Basic Fuchsin on Cocoa Pod Husk Activated Carbon”, *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry* 9(4):1-12.

85-Ahlan Mohammed Farhan & Haneen Fadhil Abbas, (2016). “Thermodynamic Study of Adsorption Fuchsin Acid LR Dye by Eucalyptus Leaves Powder”, *DIYALA JOURNAL FOR PURE SCIENCE Vol:13 No:2*.

86- E.O. Oyelude, F. Frimpong, D. Dawson, (2015).” Studies on the Removal of Basic Fuchsin Dye from Aqueous Solution by HCL Treated Malted Sorghum Mash”, *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (4) 1126-1136.

87- Chewube NWODIKA, Okechukwu Dominic ONUKWULI, (2017). “Adsorption Study of Kinetics and Equilibrium of Basic Dye on Kola Nut Pod Carbon”, *Gazi Universal, Journal of Science, Gu J Sci* 30(4): 86-102 .

88- Zehra Durmus, Belma Zengin Kurt, & Ali Durmus, (2019). "Synthesis and Characterization of Graphene Oxide/Zinc Oxide (GO/ZnO) Nanocomposite and its Utilization for Photocatalytic Degradation of Basic Fuchsin Dye", *Chemistry Select*, 4, 271-278.

89 - R. H. Ali, (2009). "A Study of Adsorption of some Metals Cations from their Aqueous solution on some Iraqi Mineral Surfaces and their Modifications" A Thesis Ph.D , College of Science for Women-University of Baghdad .

90- G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, (1986). "Atomic-Force Microscope", *Physical Review Letters*, 56(3),930-933.

91- C. H. Giles, (1960). "Studies in Adsorption, Part XI: A System of Classification of Solution Adsorption Isotherm Mechanisms and In Measurement Of Specific Surface Area Of Solids", *J. Chem. Soc.*, 786, 3973-3993.

92- F. J. Hesselink, (1977). " On the theory of polyelectrolyte adsorption: The effect on adsorption behavior of the electrostatic contribution to the adsorption free energy" *Colloid Interface Sci.*, 60, 448-.664.

93- J.Weber , A.M.Asce , & J.C. Morris, J. Sanit, (1963). ” Applications of New concepts of physical –chemical WastWater”, *Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89 (SA2), 31.

94- E.H.M.Wright , & N.C. Partt, (1961).”Current chemical Papars”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 70 , 1461.

95- D.Hillel , (1980). “Fundamentals of Soil Physics”, Academic Press, New York.

96- G.S. Gupta, G. Prasad, V.N. Singh, (1990). ”Environmental Water Advances in Treatment Remediation and Recycling”.,24,45.

Abstract

In this study used Iraqi Rocks Powder, which is provided locally in Iraq, As a suitable surface in the process of adsorption. the surface was checked by AFM technique.

Adsorption isotherms and the factors which influence the adsorption process, such as salt effect, temperature, were studied. the main results obtained were as follows: -

- Adsorption isotherms of (Congo Red “CR”) and adsorption isotherms of (Methyl Green “MG”) were found to be comparable to Freundlich equation and Temkin equation according to Giles Classification, and (Fuchsin “FU”) dye adsorption isotherms were found to be comparable to Langmuir equation according to Giles Classification.
- The adsorption process on this surface was studied at different temperatures (293.15, 303.15, 313.15, 323.15 K) the results showed that the adsorption of (CR) on surface decreased with increasing temperature (Exothermic process). while adsorption of (MG, FU) on surface increased with increased temperature (Endothermic process).
- According to the above results of the thermodynamic functions (ΔG , ΔS , ΔH) were calculated.
- The salt effect on adsorption of three dyes at (293 K) it was found the (MG) adsorption increased by the presence of salt, the (CR) adsorption decreased with the presence of salt, while (FU) adsorption No change was observed when adding salt.
- The Kinetics of the adsorption of (CR, MG, FU) on surface was studied. The results were treated according (Lagergren equation).The Kinetics experimental data properly correlated with First – order kinetic model.
- Desorption was studied at high temperature. The study showed the possibility of recovering dyes from the surface after the adsorption process.

Key word:- Adsorption – Siliceous Rocks – Congo Red Dye (CR) – Methyl Green Dye (MG) – Fuchsin Dye (FU) .

The Republic of Iraq
Ministry of Higher Education and
Scientific Research
University of Baghdad
College of Education for Pure Science
(Ibn AL-Haitham) Department of Chemistry



Study of the ability and Kinetic of Adsorption in Aqueous Solution of some Organic Compounds on Iraqi Siliceous Rocks Powder

A Thesis

Submitted to the College of Education for Pure Sciences /Ibn AL-Haitham of the
University of Baghdad in Partial Fulfillment of the Requirements for Degree of
Master of Science in Chemistry

By

Israa Mohammed Tawfeeq

B.Sc. Chemistry, University of Baghdad 2008

Supervised By

Asst. Prof. Dr.

Ammar Jasim Mohammed AL- Zaidi

2019 AC

1440 AH