

جمهورية العراق وزارة التعليم العالي والبحث العلمي جامعة بغداد كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم قسم الكيمياء

تشخيص التعديل البايوفيزيائي لطين الاتابلكايت العراقي ودراسة كفاءته الامتزازية

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية التربية - للعلوم الصرفة ابن الهيثم - جامعة بغداد وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل

حسين جواد حسن الدراجي

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

باشراف أ.م.د .أحمد محمد عباس الجبوري

2019 هـ 1441

بسم الله الرحمن الرحيم

((ان في خلق السموات والارض و اختلف الليل والنمار لايت لأولى الألباب الألباب الذين يذكرون الله قياما وقعودا وعلى جنوبهم ويتفكرون في خلق السموات والارض ربنا ما خلقت مذا باطلا سبدنك فقنا عذاب النار [۱۹])

صدق الله العلي العظيم

(سورة ال عمران)

اقرار المشرف على الرسالة

اقر ان اعداد الرسالة الموسومة (تشخيص التعديل البايوفيزيائي لطين الاتابلكايت العراقي ودراسة كفاءته الامتزازية) من قبل الطالب حسين جواد حسن قد تم بأشراف من قبلي في قسم الكيمياء- كلية التربية للعلوم الصرفة – ابن الهيثم - جامعة بغداد وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء.

التوقيع:

الاسم: أ. م. د. احمد محمد عباس الجبوري

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

العنوان - كلية التربية للعلوم الصرفة - ابن الهيثم - جامعة بغداد

التأريخ: ۱/۱ /۱۹ ۲۰۱۹

توصية رئاسة القسم

اشارة إلى التوصية المقدمة من الاستاذ المشرف احيل هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة

لدر استها وبيان الرأي فيها.

التوقيع:

رئيس القسم: أ. د. محمد جابر أبراهيم الجبوري

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: كلية التربية للعلوم الصرفة - ابن الهيثم - جامعة بغداد

التأريخ: ١١ / ١١ / ٢٠١٩

اقرار لجنة المناقشة

نحن اعضاء لجنة المناقشة بعد اطلاعنا على الرسالة المقدمة من قبل الطالب حسين جواد حسن والموسومة (تشخيص التعديل البايوفيزيائي لطين الاتابلكايت العراقي ودراسة كفاءته الامتزازية) ومناقشتها نقر بانها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء بتقدير (امتياز) .

رئيس اللجنة:

التوقيع: اح

الاسم: أ. د. أحمد نجم عبد

المرتبة العلمية: استاذ

التاريخ: ١١ / ٢٠١٩

عضو اللجنة:

التوقيع: التوقيع:

الاسم: أ.م .د . ظافر تموين عجيل

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

التاريخ: () / | / ١٩٠٢

عضو اللجنة:

التوقيع: كالمناس ك

الاسم: أ.م .د. فضيلة محمد حسين

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

التاريخ: ١٠١٩/ ١١ / ٢٠١٩

عضو اللجنة (المشرف):

التوقيع:

الاسم: أ.م. د. احمد محمد عباس

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: ١/ ١/ ١٩٠٢

ع / عميد كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم - جامعة بغداد

اصادق على ما جاء في قرار اللجنة اعلاه

التوقيع: 🤝

الاسم: أجم. د. فراس عبد الحميد عبد اللطيف

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

التاريخ: ٢٠١٩ / / / ٢٠١٩

الاهداء

الحس من كان لي رمزا للكرامة والاباء و مثلا للسخاء والعطاء الله . الحس من رحل عني ولم يفارقني الحس الجبيب رحمه الله .

الح من فيض حنانها يغمرنمي وانفاسها تؤنسني ووجودها يباركنمي الحامي الغالية ادامها الله.

الحب من هم عطاء لا ينتهي , ومعين كتت منه ارتوي , الحب الساتذتي الذين علموني .

الحبي احبي الذين كانوا لمي عونا وسندا الحفري اخوتي واخواتي الحبي روجتي وابنائي

والحب جميع من ساندتي اهدي ثمرة هذا العمل المتواضع.

حسين

شكر وتقدير

الحمد والشكر لله كما ينبغي لله وكما يستحقه وكما هو اهل له, حمدا وشكر إكثيرا لا يحصى عدده ولا انقطاع لأمده, وصل اللهم على مرسولك الامين محمد واله الطيبين الطاهرين كما صليت على ابراهيم وال ابراهيم في العالمين الكحميد مجيد.

اتقدم بالشكر والامتنان للأستاذ المساعد الدكتوس احمد محمد عباس لاقتراحه موضوع البحث ومتابعته المستمرة واكثيثة وتوجيهاته القيمة لانجانر هذا البحث.

كما اتقدم بالشكر الجزيل والعرفان بالجميل الى الاستاذ الكبير والعالم الجليل الاستاذ الدكتوس تقي الدين عبد الهادي حمدان على التوجيهات القيمة والدعم المتواصل مما لا استطيع اداء حق شكره.

كما اتقدم بالشكر والامتنان لعائلتي الذين ساندوني طيلة مدة البحث واخص بالذكر اختي الغالية بسرى ونروجها ابن اكخال العزيز هاني .

كما اتقدم بالشكر و التقدير الى عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة - ابن الهيشم ومرئاسة قسم الكيمياء لما قدموه من تعاون واهتمام خلال مدة البحث.

حسين

الخلاصة

من اجل دراسة كيفية زيادة كفاءة الامتزاز لطين الاتابلكايت العراقي تم اجراء تعديلين على سطحه , الاول بإدخال الحديد والالمنيوم والثاني بالتنشيط الحراري وادخال الكاربون متمثل بحامض الاسكوربيك وتمت دراسة التغيرات التي طرأت على السطوح ومقارنتها بوساطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) وتقنية حيود الاشعة السينية (XRD) ومطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السنية (EDX) والمجهر الالكتروني الماسح (SEM), وتمت دراسة قابلية السطوح الثلاثة على امتزاز صبغة المثيل الاخضر(MG) من محلولها المائي كنموذج الأحدى المواد الملوثة للمياه إذ تمت دراسة عدد من المتغيرات التي توثر في قابلية الامتزاز مثل زمن الامتزاز وزيادة درجة الحرارة وتغير تركيز المادة الممتزة وتغير وزن المادة المازة وزيادة حجم دقائق المادة المازة , ومن خلال الدراسة الحركية لعملية الامتزاز وجد ان زمن التوازن لامتزاز صبغة (MG) على سطح طين الاتابلكايت قبل التعديل (Atta) هو 60 دقيقة اما لسطح طين الاتابلكايت المعدل (Atta-m) والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) هو 45 دقيقة ووجد ان قابلية الامتزاز تزداد بزيادة درجة الحرارة لجميع الانظمة المذكورة (عملية ماصة للحرارة) وبينت الدراسة الحركية ان النموذج الحركي للمرتبة الثانية الكاذبة هو الاكثر انطباقا لامتزاز الصبغة على السطوح الثلاث, كذلك تم حساب طاقة التنشيط للأنظمة الثلاثة إذ كانت اكبر من (80 كيلو جول / مول) مما يدل على تفضيل الامتزاز الكيميائي , كذلك تم خلال هذه الدراسة تطبيق النتائج التجريبية على عدد من ايزوثرمات الامتزاز مثل (لانكماير, فرندليش تمكن) اذ وجد ان عملية امتزاز الصبغة على السطوح الثلاث تتبع نموذج تمكن بالدرجة الاولى واقل منه لنموذج فرندليش, كما تم حساب الدوال الثرموديناميكية للأنظمة الثلاثة اذ كانت طاقة كبس الحرة القياسية (ΔG°) قيمة سالبة وهذا يدل على تلقائية حدوث عملية الامتزاز اما المحتوى الحراري – الانثالبي القياسي (ΔH°) فكان قيمة موجبة وهذا يدل على ان الانظمة ماصة للحرارة كذلك القيمة الموجبة للانتروبي القياسي (ΔS°) دليل على زيادة العشوائية للأنظمة المذكورة .

قائمة المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
	الخلاصة	
II	قائمة المحتويات	
V	قائمة الاشكال	
Х	قائمة الجداول	
XIII	قائمة المختصرات	
الصفحة	الفصل الاول/ المقدمة	التسلسل
1	المقدمة	1-1
2	مصادر تلوث المياه	2-1
3	الاصباغ	3-1
4	صبغة المثيل الاخضر	4-1
5	طرق معالجة المياه الملوثة	5-1
5	الأكسدة الكيميائية	1-5-1
5 6	طريقة الترسيب	2-5-1
6	التخثر	3-5-1
6	الترشيح	4-5-1
6	طريقة الامتزاز	5-5-1
6	الامتزاز	6-1
8	انواع الامتزاز	1-6-1
8	الامتزآز الفيزيائي	1-1-6-1
9	الامتزاز الكيميائي	2-1-6-1
12	العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز	7-1
12	طبيعة المادة الممتزة	1-7-1
13	طبيعة السطح الماز	2-7-1
13	درجة الحرارة	3-7-1
14	تأثير الدالة الحامضية	3-7-1
14	تأثير المذيب وقاعدة تروبي	5-7-1
14	تأثير الشدة الايونية	6-7-1
15	ايزوثرمات الامتزاز	8-1
16	ايزوثيرم لانكماير للامتزاز	1-8-1
17	ايزواثيرم فريندلش ايزوثيرم تمكن ثرموديناميكية الامتزاز	2-8-1
18	ایزو ثیرم تمکن	3-8-1
20	ثرموديناميكية الامتزاز	9-1
22	حركيات الامتزاز	10-1
26	تطبيقات الامتزاز	11-1
28	الاطيان	12-1

قائمة المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
32	الاتابلكايت	1-12-1
34	تعديل الاطيان	2-12-1
35	المسح في الادبيات	13-1
41	الهدف من البحث	14-1
	الفصل الثاني/ الجزء العملي	
42	الأجهزة المستخدمة	1-2
43	المواد الكيميائية المستخدمة	2-2
44	تحضير السطوح المازة	3-2
44	الاتابلكايت	1-3-2
45	تهيئة مسحوق الطين (السطح الاول) (Atta)	2-3-2
45	تعديل طين الاتابلكايت بمركبات الحديد والالمنيوم	3-3-2
40	(السطح الثاني) (Atta-m)	002
47	تعديل وتنشيط طين الاتابلكايت المعدل بحامض الاسكوربيك	4-3-2
	(السطح الثالث) (Atta-c)	
49	دراسة عملية الامتزاز على سطوح الاتابلكايت	4-2
49	تحضير المحلول القياسي لصبغة المثيل الاخضر (MG)	1-4-2
49	تعين الطول الموجي الاعظم	2-4-2
51	تعيين منحني المعايرة	3-4-2
52	تعيين زمن الاتزان لعملية الامتزاز	4-4-2
53	التجارب الحركية لعملية الامتزاز	5-4-2
53	ايزوثرمات الامتزاز	5-2
53	تأثير تركيز المادة الممتزة	1-5-2
54	تأثير حجم الدقائق للمادة المازة في عملية الامتزاز	2-5-2
55	تأثير وزن المادة المازة	3-5-2
	الفصل الثالث/النتائج والمناقشة	
56	تشخيص سطح الاتابلكايت بعد عملية التعديل	1-3
56	تحاليل طيف الأشعة تحت الحمراء تحوير فورييه	1-1-3
59	تحاليل طيف حيود الاشعة السينية	2-1-3
64	تحاليل المجهر الالكتروني الماسح	3-1-3
68	تحاليل مطيافية قوى التشتت للأشعة السينية	4-1-3

قائمة المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
	الفصل الثالث/النتائج والمناقشة	
72	دراسة القابلية الامتزازية للسطوح (Atta-c, Atta-m, Atta)	2-3
72	زمن الاتزان	1-2-3
73	تحديد النسبة المئوية للامتزاز	2-2-3
77	الدراسة الحركية	3-2-3
77	معادلة المرتبة الاولى الكاذبة (لاكركرين)	a-3-2-3
80	معادلة المرتبة الثانية الكاذبة	b-3-2-3
83	معادلة ايلوفيج	c - 3-2-3
86	تعيين طاقة التنشيط	3-3
88	تأثير تغير التراكيز ودرجات الحرارة في عملية الامتزاز	4-3
89	دراسة توازن الامتزاز	1-4-3
92	ايزوثيرم لانكماير	a -1-4-3
95	ایز و ثیر م فریندلیش	b -1-4-3
99	ایز و ثیرم تمکن	c -1-4-3
102	حساب الدوال الثر موديناميكية	5-3
107	تاثير وزن المادة المازة	6-3
111	تاثير حجم دقائق المادة المازة	7-3
114	الاستنتاجات	8-3
116	التوصيات و المقترحات	9-3
117	المصادر	

الصفحة	اسم الشكل	رقم الشكل
	الفصل الاول	
4	شكل يوضح التركيب الكيميائي لصبغة المثيل الاخضر	1-1
7	شكل يوضح كيف تتم عملية الامتزاز	2-1
10	شكل يوضح الامتزاز الفيزيائي والكيميائي على السطح	3-1
12	شكل يوضح تحول الامتزاز الفيزيائي الى امتزاز كيميائي بزيادة درجة الحرارة	4-1
15	شكل يوضح تصنيف جيليز للامتزاز	5-1
17	شكل يوضح ايزوثيرم لانكماير و الصورة الخطية له	6-1
18	شكل يوضح الصورة الخطية لايزوثيرم فرندلش	7-1
19	شكل يوضح الصورة الخطية لايزوثيرم تمكن	8-1
24	شكل يوضح حركيات الامتزاز للمرتبة الاولى الكاذبة	9-1
25	شكل يوضح حركيات الامتزاز للمرتبة الثانية الكاذبة	10-1
26	شكل يوضح حركيات الامتزاز لمعادلة ايلوفيج	11-1
29	شكل يوضح المكونات الجزيئية والهيكلية للأطيان	12-1
31	يوضح صفائح السيليكون رباعية السطوح وصفائح الالمنيوم ثمانية السطوح	13-1
32	شكل يوضح تركيب اطيان السمكتابت من نوع (1: 2)	14-1
	الفصل الثاني / الجزء العملي	
48	صورة فوتوغرافية لسطوح قبل وبعد عملية التعديل	1-2
50	شكل يوضح طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية - المرئية	2-2
อบ	لصبغة (MG)	2-2
51	شكل يوضح منحني المعايرة لمحلول صبغة (MG)	3-2
	الفصل الثالث / النتائج والمناقشة	
57	شكل يوضح طيف(FT-IR) لسطح الاتابلكايت (Atta)	1-3
57	شكل يوضح طيف (FT-IR) لسطح الاتابلكايت بعد التعديل الاول (Atta-m)	2-3
58	طيف (FT-IR) لسطح الاتابلكايت بعد التعديل الثاني (Atta-c)	3-3
60	شكلُ يوضح طيف حيود الاشعة السينية لسطح اللاتَابلكايت (Atta)	4-3
61	شكل يوضح طيف حيود الاشعة السينية لسطح الاتابلكايت بعد التعديل (Atta-m)	5-3
62	شكل يوضح طيف حيود الاشعة السينية لسطح الاتابلكايت بعد التعديل (Atta-c)	6-3
65	صورة SEM لسطح الاتابلكايت (Atta) عند قوة تكبيرية 5000x و 10000x	7-3

الصفحة	اسم الشكل	رقم الشكل
	الفصل الثالث / النتائج والمناقشة	
66	صورة SEM لسطح الاتابلكايت بعد التعديل (Atta-m) عند قوة	8-3
00	تكبيرية 5000x و10000x	0-3
67	صورة SEM لسطح الاتابلكايت بعد التعديل (Atta-c) عند قوة	9-3
07	تكبيرية 5000x و10000x	9-3
69	شكل يوضح طيف EDX لسطح الاتابلكايت (Atta)	10-3
69	شكل يوضح طيف EDX لسطح الاتابلكايت بعد التعديل	11-3
09	(Atta-m)	11-3
70	شكل يوضح طيف EDX لسطح الاتابلكايت بعد التعديل	12-3
70	(c	12-3
	شكل يوضح منحنيات زمن الاتزان لصبغة MG على سطوح	
73	الاتابلكايت (Atta) والاتابلكايت المعدل (Atta-m) والاتابلكايت	13-3
	المعدل المنشط (Atta-c)	
75	شكل يوضح تغير النسبة المئوية لامتزاز صبغة MG على سطح	14-3
75	الاتابلكايت (Atta)عند درجات حرارية مختلفة	14-5
75	شكل يوضح تغير النسبة المئوية لامتزاز صبغة MG على سطح	15-3
73	الاتابلكايت المعدل (Atta-m) عند درجات حرارية مختلفة	10-0
	شكل يوضح تغير النسبة المئوية لامتزاز صبغة MG على سطح	
76	الاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) عند درجات حرارية	16-3
	مختلفة	
78	شكل يوضح حركية الامتزاز للمرتبة الاولى لصبغه (MG)على	17-3
- 70	سطح الاتابلكايت (Atta) عند درجات حرارية مختلفة	17 0
78	شكل يوضح حركية الامتزاز للمرتبة الاولى لصبغه (MG)على	18-3
70	سطح الاتابلكايت المعدل (Atta-m)عند درجات حرارية مختلفة	100
	شكل يوضح حركية الامتزاز للمرتبة الاولى لصبغه (MG)على	
79	سطح الاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) عند درجات حرارية	19-3
	مختلفة	
80	شكل يوضح حركية الامتزاز للمرتبة الثانية لصبغه (MG)على	20-3
	سطح الاتابلكايت (Atta) عند درجات حرارية مختلفة	200
81	شكل يوضح حركية الامتزاز للمرتبة الثانية لصبغه (MG)على	21-3
01	سطح الاتابلكايت المعدل (Atta-m)عند درجات حرارية مختلفة	21-0

الصفحة	اسم الشكل	رقم الشكل
	الفصل الثالث / النتائج والمناقشة	
	شكل يوضح حركية الامتزاز للمرتبة الثانية لصبغه (MG)على	
82	سطح الاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) عند درجات حرارية	22-3
	مختلفة	
83	شكل يوضح حركية الامتزاز - لمعادلة ايلوفيج - لصبغة	23-3
	(MG)على سطح الاتابلكايت (Atta) عند درجات حرارية مختلفة	20-0
	شكل يوضح حركية الامتزاز - لمعادلة ايلوفيج - لصبغة	
84	(MG)على سطح الاتابلكايت المعدل (Atta-m)عند درجات	24-3
	حرارية مختلفة	
	شكل يوضح حركية الامتزاز - معادلة ايلوفيج - لصبغة	
84	(MG)على سطح الاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) عند	25-3
	درجات حرارية مختلفة	
87	شكل يوضح التمثيل البياني لعلاقة ارينوس لحساب طاقة التنشيط	26-3
	لعملية امتزاز صبغة (MG)على سطح الاتابلكايت (Atta)	
	شكل يوضح التمثيل البياني لعلاقة ارينوس لحساب طاقة التنشيط	 -
87	لعملية امتزاز صبغة (MG)على سطح الاتابلكايت المعدل	27-3
	(Atta-m)	
	شكل يوضح التمثيل البياني لعلاقة ارينوس لحساب طاقة التنشيط	
88	لعملية امتزاز صبغة (MG)على سطح الاتابلكايت المعدل المنشط	28-3
	(Atta-c)	
90	شكل يوضح ايزوثيرمات الامتزاز لصبغة (MG) على سطح	29-3
	الاتابلكايت (Atta) بدرجات حرارية مختلفة.	
90	شكل يوضح ايزوثيرمات الامتزاز لصبغة (MG) على سطح	30-3
	الاتابلكايت المعدل (Atta-m) بدرجات حرارية مختلفة.	
91	شكل يوضح ايزوثيرمات الامتزاز لصبغة (MG) على سطح	31-3
	الاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) بدرجات حرارية مختلفة.	010
93	شكل يوضح ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة (MG) على سطح	32-3
	الاتابلكايت (Atta) عند درجات حرارة مختلفة	0 <u>2</u> -0
93	شكل يوضح ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة (MG) على سطح	33-3
33	الاتابلكايت (Atta-m) عند درجات حرارة مختلفة	3

الصفحة	اسم الشكل	رقم الشكل
	الفصل الثالث / النتائج والمناقشة	
94	شكل يوضح ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta-c) عند درجات حرارة مختلفة	34-3
96	شكل يوضح ايزوثيرمات فرينداش لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta)عند درجات حرارة مختلفة	35-3
97	شكل يوضح ايزوثيرمات فريندلش لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta-m)عند درجات حرارة مختلفة	36-3
97	شكل يوضح ايزوثيرمات فرينداش لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta-c) عند درجات حرارة مختلفة	37-3
99	شكل يوضح ايزوثيرمات تمكن لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta)عند درجات حرارة مختلفة	38-3
100	شكل يوضح ايزوثيرمات تمكن لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت المعدل (Atta-m)عند درجات حرارة مختلفة	39-3
100	شكل يوضح ايزوثيرمات تمكن لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) عند درجات حرارة مختلفة	40-3
104	شكل يوضح التمثيل البياني لمعادلة فانت هوف لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta)عند درجات حرارة مختلفة	41-3
104	شكل يوضح التمثيل البياني لمعادلة فانت هوف لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت المعدل (Atta-m)عند درجات حرارة مختلفة	42-3
105	شكل يوضح التمثيل البياني لمعادلة فانت هوف لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c)عند درجات حرارة مختلفة	43-3

الصفحة	اسم الشكل	رقم الشكل
	الفصل الثالث / النتائج والمناقشة	
	الفصل الثالث / النتائج والمناقشة شكل يوضح تأثير تأثير تغير وزن السطح الماز الاتابلكايت	
109	(Atta) في امتزاز صبغة (MG) عند درجة حرارة (298K)	44-3
	شكل يوضح تأثير تغير وزن السطح الماز الاتابلكايت المعدل	
109	(Atta-m) في امتزاز صبغة (MG)عند درجة حرارة (298 K)	45-3
	شكل يوضح تغير وزن السطح الماز الاتابلكايت المعدل المنشط	
110	(Atta-c) في امتزاز صبغة (MG) عند درجة حرارة (298K)	46-3
	شكل يوضح تأثير تغير حجم دقائق المادة المازة الاتابلكايت	
112	(Atta) في امتزاز صبغة (MG) عند درجة حرارة (298 K)	47-3
112	شكل يوضح تأثير تغير حجم دقائق المادة المازة الاتابلكايت المعدل	48-3
112	(Atta-m) في امتزاز صبغة (MG)عند درجة حرارة (298 K)	
	شكل يوضح تاثير تغير حجم دقائق المادة المازة الاتابلكايت المعدل	
113	المنشط (Atta-c) في امتزاز صبغة (MG) عند درجة حرارة	49-3
	(298 K)	

قائمة الجداول

الصفحة	اسم الجدول	رقم الجدول
	الفصل الاول	
11	جدول يوضح الفرق بين الامتزاز الكيميائي والفيزيائي	1-1
	الفصل الثاني / الجزء العملي	
43	جدول يبين المواد الكيميائية ونقاوتها وكتلتها المولية ومصادر تجهيزها	1-2
44	جدول يوضح التحليل الكيميائي لنسب مكونات طين الاتابلكايت	2-2
	الفصل الثالث / النتائج والمناقشة	
58	جدول يوضح التأثر بعملية التعديل للقمم المميزة لكل من سطح الاتابلكايت (Atta-m) والاتابلكايت المعدل (Atta-c) والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c)	1-3
60	جدول يوضح قيم زوايا الحيود والشدة والمسافة بين المستويات البلورية وقيم (FWHM) لسطح الاتابلكايت قبل التعديل (Atta)	2-3
61	جدول يوضح قيم زوايا الحيود والشدة والمسافة بين المستويات البلورية وقيم (FWHM) لسطح الاتابلكايت بعد التعديل (Atta-m)	3-3
62	جدول يوضح قيم زوايا الحيود والشدة والمسافة بين المستويات البلورية وقيم (FWHM) لسطح الاتابلكايت بعد التعديل (Atta-c)	4-3
64	جدول يوضح حجم الدقائق قبل وبعد التعديل لسطوح الاتابلكايت (Atta) والاتابلكايت المعدل (Atta-m) والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c)	5-3
70	جدول يوضح النسب الوزنية للعناصر المكونة لسطح الاتابلكايت قبل وبعد التعديل	6-3
72	جدول يوضح تغير كمية المادة الممتزة (qt) من صبغة (MG) مع الزمن على سطوح الاتابلكايت (Atta) والاتابلكايت المعدل المنشط والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) عند درجة حرارة (298)k	7-3

قائمة الجداول

الصفحة	اسم الجدول	رقم الجدول
	الفصل الثالث / النتائج والمناقشة	
	جدول يوضح قيم التركيز $(C_{ m t})$ والنسبة المئوية للامتزاز	
74	(A%) من صبغة (MG) مع الزمن على سطح الاتابلكايت	8-3
/-	(Atta) والاتابلكايت المعدل (Atta-m) والاتابلكايت	0-3
	المعدل المنشط (Atta-c)	
	جدول يوضح قيم الثوابت الحركية للمرتبة الاولى لامتزاز	
79	صبغة (MG)على السطوح قيد الدراسة عند درجات	9-3
	حرارية مختلفة	
	جدول يوضح قيم الثوابت الحركية للمرتبة الثانية لامتزاز	
82	صبغة (MG)على السطوح قيد الدراسة عند درجات	10-3
	حرارية مختلفة	
0.5	جدول يوضح قيم الثوابت الحركية لمعادلة ايلوفيج	44.2
85	لامتزاز صبغة (MG)على السطوح قيد الدراسة عند	11-3
	درجات حرارية مختلفة جدول يوضح قيم C _e لامتزاز صبغة (MG) على	
	جدون يوضع فيم و qe الاتابلكايت المعدل (Atta-m) على سطح الاتابلكايت (Atta-m) والاتابلكايت المعدل	
89	سطح الالتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) بدرجات حرارية	12-3
	والاتابندايت المعدل المسط (Alla-C) بدرجات حرارية مختلفة	
	جدول يوضح قيم ثوابت لانكماير التجريبية وقيم R ²	
	بدري يرسع ميم مربب على سطح الاتابلكايت (Atta) على سطح الاتابلكايت (Atta)	
95	و الاتابلكايت المعدل (Atta-m) و الاتابلكايت المعدل	13-3
	المنشط (Atta-c) عند درجات حرارة مختلفة	
	جدول يوضح قيم ثوابت فريندلش التجريبية وقيم R ²	
	رو ير على المتراز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta)	
98	و الاتابلكايت المعدل (Atta-m) و الاتابلكايت المعدل	14-3
	المنشط (Atta-c) عند درجات حرارة مختلفة	
	جدول يوضح قيم ثوابت تمكن التجريبية وقيم R ² الامتزاز	
	صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta) والاتابلكايت	
101	المعدل (Atta-m) والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c)	15-3
	عند درجات حرارة مختلفة	

قائمة الجداول

الصفحة	اسم الجدول	رقم الجدول
	الفصل الثالث / النتائج والمناقشة	
106	جدول يوضح قيم الدوال الثرموديناميكية لامتزاز لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta) والاتابلكايت المعدل (Atta-c) عند درجات حرارية مختلفة	16-3
108	جدول يوضح قيم كمية الامتزاز لصبغة (MG) في أوزان مختلفة لكل من السطوح المازة الاتابلكايت (Atta) والاتابلكايت المعدل (Atta-m) والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) في درجة حرارة k (298)	17-3
111	جدول يوضح قيم الأمتزاز صبغة (MG) باختلاف حجم دقائق المادة المازة الاتابلكايت (Atta) والاتابلكايت المعدل (Atta-c) عند درجة (298K)	18-3

قائمة المختصرات

التعريف العلمي	الرمز
معامل ارينوس	A
النسبة المئوية للامتزاز	Α%
الاتابلكايت	Atta
الاتابلكايت المعدل	Atta-m
الاتابلكايت المعدل المنشط	Atta-c
الامتزاز الابتدائي للمادة الممتزة (mg.g ⁻¹ . t ⁻¹)	α
عرض القمة عند متوسط الارتفاع (FWHM)	ρ
(Full Width at Half Maximum)	_{xry} β
هو ثابت الابتزاز او ثابت ایلوفیج (g.mg ⁻¹)	β
ثابت تمکن (J.mol ⁻¹)	b _⊤
حرارة الامتزاز (J/mol)	b
تركيز المادة الممتزة عند الاتزان (mg/L)	C _e
التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L)	C _o
التركيز للمادة الممتزة (mg/L) عند الزمن t	C _t
حجم الدقيقة النانوية	D
طاقةالتنشيط (J.mol)	Ea
مطياف تشتت الطاقة بالأشعة السينية Energy-dispersive X-ray	EDX
Spectroscopy	LDX
مطياف الاشعة تحت الحمراء تحوير فورييه Fourier-transform	FT-IR
infrared Spectroscopy	1 1-11
التغير في طاقة كبس الحرة (KJ . mol -1) .	ΔG°
التغير غي المحتوى الحراري (الانثالبي) (K J.mol ⁻¹)	ΔH°
عامل الشكل و هو ثابت عديم الوحدة ويعتمد على شكل البلورة و غالبا ما	k
يكون بحدود = 0.9	Κ.
ثابت الاتزان الكيميائي	\mathbf{k}_{eq}
ثوابت فريندلش التجريبية (n مقياس لشدة الامتزاز, k _{f م} قياس لسعة الامتزاز)	n, k _f
تابت الارتباط لتمكن عند التوازن(L/g)	k _T

قائمة المختصرات

التعريف العلمي	الرمز
ثابت الاتزان بين سرعتي الامتزاز والابتزاز (L/mg) (ثابت لانكماير)	k L
وزن المادة المازة بوحدات (g)	m
صبغة المثيل الاخضر	MG
مايكرومتر وساو <i>ي</i> ⁶⁻ 10	μm
نانومتر ويسا <i>وي</i> ⁹⁻ 10 متر	nm
كمية المادة الممتزة عند الاتزان (mg/g)	q_{e}
كمية المادة الممتزة عند الزمن mg/g)	q_{t}
اعظم كمية للمادة الممتزة (mg/g)	qmax
الثابت العام للغاز ات (8.314 J . mol ⁻¹ .K ⁻¹)	R
معامل الارتباط	R^2
المجهر الالكتروني الماسح	SEM
(Scanning electron microscopy)	
التغير في الانتروبي (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔS°
درجة الحرارة المطلقة (K)	T
الزمن (min)	t
مطياف الاشعة المرئية / فوق البنفسجية Ultraviolet-Visible	UV-Vis
Spectroscopy	
حجم المحلول الكلي للمادة الممتزة (L)	V_{sol}
مطياف حيود الاشعة السينية X-Ray diffraction spectroscopy	XRD
مطيافية فلورة الاشعة السينية	XRF
X-Ray Fluorescence Spectrometer	
الطول الموجي الاعظم (nm)	λ_{max}
الطول الموجي (nm)	λ
زاوية حيود الاشعة السينية	2θ
زاوية براغ (زاوية سقوط الاشعة السينية)	θ

الفصل الاول المقدمة Chapter One Introduction

1-1- مقدمة:

تعد مشكلة التلوث من اهم المشكلات التي يواجها الانسان في الوقت الحاضر والتي تهدد البيئة وخاصة مشكلة تلوث المياه ،ان زيادة النمو السكاني و التطور الصناعي أدى الى وجود مشكلة التلوث البيئي إذ تسبب الغازات المتصاعدة من المصانع تلوث الهواء الجوي ومخلفات العمليات الصناعية تؤدي الى تلوث المياه الصالحة للشرب وكذلك البيئة الطبيعية للثروة الحيوانية واهم تلك المخلفات العضوية واللاعضوية كالعناصر الثقيلة والاصباغ لذلك وجب على الباحثين مواجهة هذه المشكلة من خلال ايجاد حلول عملية وغير مكلفة لمعالجة هذه المشكلة التي اصبحت تهدد حياة الانسان والحيوان والنبات . تعد الاصباغ من اهم المواد الملوثة للمياه التي يصعب ازالتها إذ تستعمل الاصباغ بشكل واسع في الصناعة ويطرح جزء كبير منها كمخلفات الى التربة والى مصادر المياه فالأصباغ تستعمل في اغلب الصناعات مثل صناعة الجلود والنسيج والورق والزجاج وغيرها من الصناعات المهمة إذ ان معظم هذه الصناعات تستعمل الاصباغ والتي تحضر من مواد اولية تعد من الملوثات للتربة ومياه الصرف الصحى إذ ان هذه المواد الاولية يمكن ان يعاد تكوينها بسبب تحلل الاصباغ في مياه الصرف الصحي او من الممكن ان يعاد تكونها بسبب بعض التفاعلات الحيوية مما يشكل خطراً حقيقياً يهدد البيئة إذ انه من الصعب التنبؤ بالسلوك البيئي لهذه الاصباغ لذا توجب دراستها من اجل ايجاد الحلول لهذه المشكلة بشكل يتناسب وحجم الخطر الناتج منها من اجل حماية البيئة التي توفر لكل من الانسان والحيوان والنبات الوسط اللازم لاستمرار وجودها ويجب ان تكون هذه الحلول غير مكلفة اقتصاديا ويمكن تطبيقها بسهولة وتتوفر العديد من التقنيات الفيزيائية والكيميائية لأجل هذا الغرض ومن اهمها الترسيب الكيميائي Chemical Repreciptation والترشيح Filteration والكروموتوغرافيا Chromatography والتبادل الايوني Ion exchange والامتزاز adsorption و يعد الاخير من الطرائق المهمة لأنه يستعمل مواد طبيعية مازة غير مكلفة ومتواجدة بوفرة في الطبيعة مثل الكاربون المنشط والاطيان ⁽¹⁾.

Water Pollution Sources

2-1 مصادر تلوث المياه:

يعرف تلوث المياه بانه عبارة عن تواجد اية مواد غريبة في البيئة المائية سواء كانت المادة عضوية ام لا عضوية او مشعة او حياتية والتي تؤدي الى التقليل من نقاوته وتسبب الضرر في صحة الانسان والكائنات الحية الاخرى والانظمة البيئية وتعد الفضلات النباتية غير سامة نسبيا والتي غالبا ما تطرح الى الجداول ومناطق الشواطئ البحرية وضمن كميات محدودة وهذه المواد قد تكون ذات فائدة لأجسام بعض الاحياء المائية بتحريرها المغذيات على شكل نتروجين واملاح الفسفور التي تحفز النمو الحيواني والنباتي (2) ، وهناك الكثير من الحالات التي تشير الى تلوث المياه منها (3):

- قلة الاوكسجين المذاب.
- زيادة درجة حرارة الماء.
 - زيادة في التعكر.
 - وجود فضلات سامة .

ومن اهم الملوثات التي صنفتها وكالة حماية البيئة (Environmental Protection Agency) ما يأتى (4):

1-الفضلات الصناعية المستهلكة للأوكسجين (Oxygen demanding Wastes)

2-الكيمياويات غير العضوية والمواد المعدنية

(Inorganic chemical and mineral substances)

3-المغذيات النباتية (الاسمدة) (Plants Nutrient

4 -المركبات العضوية الداخلية (5): (Internal Organic compounds)

1-3 الاصباغ : 3-1

الاصباغ هي مواد ملونة تستطيع ان ترتبط بطريقة جيدة بالمواد الي يراد تلوينها إذ تكسبها الالوان الخاصة بتلك الاصباغ ولقد وجد ان كمية كبيرة من هذه الاصباغ تطرح كمخلفات الى مياه الصرف الصحي أو الى التربة. يعد السلوك البيئي لهذه الاصباغ خطراً جدا بسبب المواد الاولية التي تصنع منها مثل الأنيلين والبنزين والتلوينات والمركبات الامينية إذ تعد مواد تسبب الامراض السرطانية و يمكن ان يعاد تكوينها نتيجة لتحلل الاصباغ أو بسبب بعض التفاعلات الحيوية (6).

الاصباغ بشكل عام مركبات عضوية تحمل مجموعات فعالة غير مشبعة مسؤولة عن اظهار اللون تسمى الكروموفور (Chromophores) بمعنى حامل اللون مثل مجاميع N=O--C=C--C=C-- و N=O- و N=O-- و N=O-- و N=O-- و N=O-- و N=O-- و اللون تزيد من شدة اللون تعرف باسم معزز اللون (Auxochromes) التي هي مجموعات دافعة للإلكترونات وهي المسؤولة عن اعطاء الصفة الحامضية او القاعدية للصبغة إذ يكون فيها حامل اللون جزءاً من الايون السالب في الصبغة الحامضية اما حاملات اللون التي تكون جزءاً من الايون الموجب فتكون في الاصباغ القاعدية (۱۵).

Methyl Green Dye

1-4 - صبغة المثيل الاخضر:

هي صبغة مميزة بين الصبغات ذوات الشحنة الموجبة إذ تحتوي على شحنتين موجبة والصيغة العامة لصبغة المثيل الاخضر C26H33N3Cl2 والشكل (1-1) يبين الصيغة التركيبية لها, وكتلتها المولية 458.5g\mol , اما تسميتها النظامية فهي:

4,4-(Dimethyl-1-amino)phenyl-4-(dimethyl iminio)-2,5-cyclohexa-dien-1 -ylidene methyl-N,N,N-trimethyl benzene aminium ion

وهي صبغة اروماتية تتكون من اكثر من حلقة متحدة وتستعمل في الصباغة وغير قابلة للاستعمال في المجالات الطبية (8).

الشكل (1 - 1) التركيب الكيميائي لصبغة المثيل الاخضر.

تحتوي صبغة المثيل الاخضر على سبع مجاميع مثيل ($-CH_3$) في تركيبها وهي تختلف عن صبغة البنفسج البلوري Crystal violet's إذ تحتوي الاخيرة على ست مجاميع مثيل من الممكن ان تفقد صبغة المثيل الاخضر احدى مجاميع المثيل السبع وتتحول الى اللون البنفسجي لذلك نجد ان صبغة المثيل الاخضر لونها عبارة عن مزيج من اللون الاخضر والبنفسجي

ولغرض التأكد من عدم وجود الصبغة البنفسجية مع الصبغة الخضراء يتم غسلها بمادة الكلوروفورم choloroform التي تقوم باستخلاص صبغة البنفسج البلوري وهذه العملية تستعمل في عملية تحطيم الحوامض النووية بصبغة Unna – Pappenheing المصاحبة الى البيرونين Y Pyronin , Y .

Treatment Methods of Polluted water . قطرائق معالجة المياه الملوثة:

توجد هناك الكثير من الطرائق الخاصة بمعالجة المياه الملوثة والغاية منها هو ابعاد و إزالة المواد العالقة أو المواد الذائبة أو المواد الصلبة الموجودة في المياه وذلك للحصول على مياه نقية وصالحة للاستعمال ومن هذه الطرائق:

Chemical Oxidation

1-5-1 الأكسدة الكيميائية:

لكل عمليات الاكسدة الكيميائية خصائص كيميائية عامة منها القابلية على توليد جذور الهيدروكسيد (OH) ذات الفعالية العالية في عمليات الاكسدة التي تحقق التحطيم للملوثات بوساطة عملية تمعدن الملوثات ذات الفعالية الاقل ولهذه الجذور ايضا القابلية على مهاجمة الجزء الاعظم من الجزيئات العضوية وبسرعة ثابتة (10).

2-5-1 طريقة الترسيب:

تستعمل هذه الطريقة لإزالة المواد العضوية او غير العضوية أو المواد العالقة كشوائب و الموجودة في تلك المياه من خلال وضعها في خزانات إذ تتم عملية ترسيب الشوائب إلى الأسفل بسبب كثافتها الاكبر من كثافة الماء ولكن البعض منها يبقى عالقاً و بشكل عام فأن هذه العملية تعتمد على كثافة المادة وشكل تلك المادة وحجمها إذ تكون نسبة الإزالة حوالي (75-75)% (11).

Coagulation : التخثر :

تستعمل هذه الطريقة لإبعاد الملوثات العالقة عندما تكون هذه العوالق هي مواد ذات طبيعة غروية وذات شحنة سالبة بحيث تكون غير قادرة على الاتحاد فيما بينها لذا تستعمل مواد تسمى المخثرات لترسيب هذه العوالق مثل مادة كبريتات الالمنيوم والشب (12).

Filtration : 4-5-1 الترشيح :

هي الطريقة التي تستعمل على نطاق واسع لإزالة المواد العالقة في عملية تصفية مياه الشرب من المصادر المائية غير المالحة مثل تصفية مياه الانهار إذ تستعمل مواد مسامية تسمى المرشحات، التي يتم امرار الماء من خلال طبقاتها السميكة المسامية التي لها القابلية على عدم انفاذ المواد العالقة الموجودة في الماء، اما على سطحها او في داخل المسامات وتوجد هناك انواع مختلفة من المرشحات :منها الرملية إذ تعد واحدة من اهم المرشحات لقابليتها على ازالة المواد العالقة ولا تعتمد هذه الطريقة على نقاوة الرمل المستعمل وانما على نوعيته وذلك بسبب اختلاف حجوم الرمل الموجود (13).

Adsorption Method

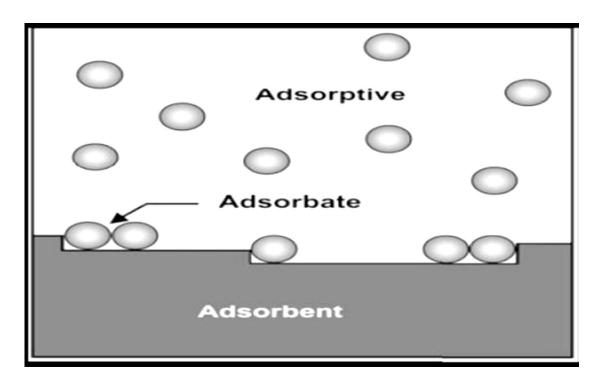
1-5-5- طريقة الامتزاز:

تعد تقنية الامتزاز احدى الطرائق المهمة الأخرى في المعالجة لأنها ذات كلفة قليلة بسبب توافر العديد من المصادر الطبيعية الممكن استعمالها كسطوح مازة, مثل الكاربون المنشط الذي يعد من المواد الكفؤة في هذا المجال الا ان كلفة انتاجه لازالت عالية لاسيما في بلدان العالم الثالث لذلك بدأ العديد من العاملين في هذا المجال البحث عن بدائل كمواد مازة وكفؤة مثل الاطيان التي يمكن استعمالها لإزالة الملوثات من الانظمة المائية (14).

Adsorption : الامتزاز :

يعرف الامتزاز على انه عملية التصاق أو تجمع لجزيئات مادة ما بشكل جزيئات او ايونات أو ذرات على سطح مادة أخرى, تدعى المادة التي تلتصق على سطح المادة الأخرى بالمادة الممتزة (Adsorbate) اما المادة التي تتجمع على سطحها ايونات او جزيئات المادة الممتزة

فتسمى السطح الماز أو المادة المازة (Adsorbent) كما في الشكل (1-2) والأمثلة على عملية الامتزاز كثيرة مثلا امتزاز غاز الهيدروجين على سطح بعض الفلزات كالنيكل أو الحديد (15).



الشكل(1-2) يوضح كيف تتم عملية الامتزاز (16)

عندما يتكون الامتزاز من طبقة واحدة فقط على السطح الماز فيسمى حينها بالامتزاز احادي الطبقة او امتزاز أحادي الجزيئة (Unimolecular Adsorption) ،او قد يكون الامتزاز متكون من عدة طبقات على السطح الماز فيسمى بالامتزاز متعدد الطبقات (Multimolecular Adsorption)

تكون عملية الامتزاز مصحوبة عادة بنقصان في الطاقة الحرة (Free Energy) Δ Δ Δ Δ Δ Δ Δ Δ (Entropy) وكذلك يرافقه نقصان في الانتروبي (Adsorbent) Δ Δ Δ Δ Δ Δ Δ Δ النسطح الماز في عشوائية النظام بسبب تقييد الذرات الناتج من عملية الامتزاز بسبب ارتباط ذرات أو جزيئات المادة الممتزة بالسطح الماز وبذلك تقل حركتها وتتقيد حريتها عما كانت عليه قبل

عملية الامتزاز لذلك فعند ما يحدث نقصان بالطاقة الحرة القياسية $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ والأنتروبي $^{\circ}$ $^{\circ}$ في الوقت نفسه فان المحتوى الحراري (Heat Content) $^{\circ}$ $^{\circ}$ كذلك سوف يتناقص حسب العلاقة الثرموديناميكية التي تربط بينهم وعند درجة الحرارة نفسها $^{(17)}$:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$
....(1-1)

Type of Adsorption

1-6-1 انواع الامتزاز:

أكدت العديد من الدراسات للامتزاز على ان الامتزاز يتكون من نوعين اثنين وذلك اعتمادا على طبيعة القوى التي تتربط بها الذرات او الجزيئات او الايونات الممتزة مع السطح المازة وكذلك بالاعتماد على الحرارة التي تصاحب عملية الامتزاز؛ النوع الاول يسمى الامتزاز الفيزيائي (Physical Adsorption والنوع الثاني يسمى الامتزاز الكيميائي (Chemical Adsorption) وفيما يأتي توضيح لكلا النوعين:

Physical Adsorption

1-6-1- الامتزاز الفيزيائي:

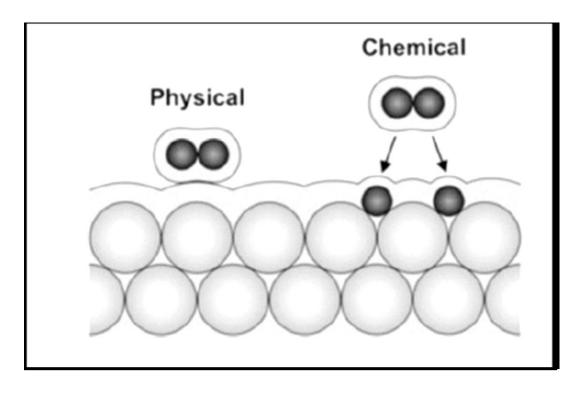
يسمى احيانا الامتزاز الفيزيائي بامتزاز فاندرفالز (Vander Waals Adsorption) (19) لأنه ينتج بسبب قوى التجاذب الطبيعية ما بين الذرات أو الجزيئات أو الأيونات التي تمتز على السطح الماز وهذا النوع يحدث على جميع السطوح لاسيما السطوح الخاملة أي السطوح التي تكون ذراتها مشبعة الكترونيا , ان الامتزاز الفيزيائي لا يمتاز بالخصوصية (non-Specific) لأن الذرات او الجزيئات التي تمتز لا ترتبط ارتباطا كيميائيا لكن تحتل مساحة معينة من السطح اعتمادا على حجم الذرات أو الجزيئات أو الأيونات الممتزة وتكون حرارة الامتزاز الفيزيائي اقل من (40kJ/mol) لذلك لا يحتاج الى اية طاقة تنشيط لكي يحدث كذلك يكون هذا الامتزاز غير موقعي (non-Localized) كذلك من الممكن ان يكون الامتزاز الفيزيائي احادي الطبقة او متعدد الطبقات (21).

Chemical Adsorption

1-6-1 الامتزاز الكيميائي

تميل السطوح المازة في الامتزاز الكيميائي (Chemical Adsorption) الى تكوين أواصر كيميائية مختلفة كالآصرة التساهمية او الآصرة الايونية او الآصرة التناسقية وقد تكون مجموعة من تلك الاواصر مجتمعة مع الذرات أو الجزيئات أو الأيونات التي يتم امتزازها من قبل تلك السطوح (22).

تمتاز السطوح المازة بأن ذراتها غير مشبعة الكترونيا بالرغم من تكوينها اواصر مع الذرات المجاورة ويمتاز هذا النوع من الامتزاز بالخصوصية اي ان هذا الامتزاز يمكن ان يحدث على سطح ما عند ظروف معينة و لا يحدث على سطح اخر عند تلك الظروف نفسها وقد لا يحدث على السطح نفسه عند تغيير الظروف المناسبة (23). تكون حرارة الامتزاز الكيميائي اكبر من (80kJ/mol) فهو يعد أول خطوة من خطوات التفاعل الكيميائي لذلك هو يحتاج الى طاقة تنشيط ومن صفات هذا النوع من الامتزاز أنه موقعي (Localized) إذ تكون الذرات أو الجزيئات أو الأيونات للمادة الممتزة مقيدة الحركة و تكون طاقة التنشيط ثابتة بالنسبة الى السطح المتجانس (Homogeneous) ومتغيرة بالنسبة الى السطح غير المتجانس (Heterogeneous) والشكل (1 – 3) يوضح انواع الامتزاز والجدول (1 – 1) يوضح المقارنة بين انواع الامتزاز .



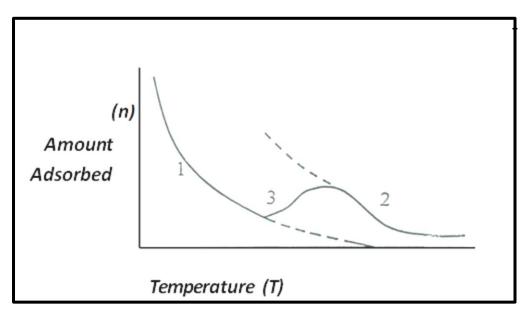
الشكل (1-3) يوضح الامتزاز الفيزيائي والكيميائي على السطح (16)

قد يحدث احيانا كل من الامتزازين الفيزيائي والكيميائي في الوقت نفسه إذ يحدث الامتزاز الفيزيائي في البداية ثم يليه الامتزاز الكيميائي لان الامتزاز الفيزيائي يحدث في درجات حرارية واطئة في حين ان االامتزاز الكيميائي يحتاج الى درجات حرارية مرتفعة نسبيا كما في امتزاز الهيدروجين على سطح النيكل.

الجدول (1-1) يوضح الفرق بين الامتزاز الكيميائي والفيزيائي.

الامتزاز الفيزيائي Physical Adsorption	الامتزاز الكيميائي Chemical Adsorption
امتزاز غير موقعي	امتزاز موقعي
يتكون الامتزاز من طبقة واحدة اومن عدة طبقات	يتكون الامتزاز من طبقة واحدة فقط
حرارة الامتزاز (40kJ/mol) او اقل	تكون حرارة الامتزاز (80kJ/mol) او اكثر
يحدث نتيجة قوى تجاذب ما بين المادة الممتزة والسطح الماز	يحدث عند تكوين اواصر كيميائية بين المادة الممتزة والسطح الماز
لا يحتاج طاقة تنشيط لحدوثه	حدوثه يحتاج الى طاقة تنشيط
يحدث في درجة حرارة اقل من درجة غليان المادة الممتزة	يحدث غالبا في درجة حرارة تزيد عن درجة غليان المادة الممتزة

و من الممكن ان يتحول الامتزاز من امتزاز فيزيائي الى كيميائي عند امتلاك الدقائق لطاقة تنشيط كافية لحدوث الامتزاز الكيميائي ويسمى هذا النوع من الامتزاز بالامتزاز المنشط (Activated Adsorption) (27) ، والشكل (1- 4) يوضح تحول الامتزاز من فيزيائي الى كيميائي .



شكل (1-4) تحول الامتزاز الفيزيائي الى امتزاز كيميائي بزيادة درجة الحرارة (28)

المنحني (1) يمثل نقصان الامتزاز الفيزيائي مع درجة الحرارة اما المنحني (2) فيمثل الامتزاز الكيميائي اما المنحني (3) يوضح منطقة التحول من الامتزاز الفيزيائي إلى كيميائي.

1-7 العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز: Factors Affecting Adsorption Process

Nature of Adsorbate

1-7-1 طبيعة المادة الممتزة:

يتأثر التداخل بين السطح الماز والدقائق الممتزه بتركيز وطبيعة المادة الممتزه من حيث الشكل والاحجام والاستقطابية ووجود مجاميع فعالة والوزن الجزيئي والذوبانية ويؤدي الاختلاف في هذا التداخل بين السطح والدقائق الممتزه إلى الامتزاز الانتقائي لأحد مكونات المحلول دون الآخر. لذا لا يمكن وضع قواعد محددة حول تأثير هذه العوامل مجتمعة في عملية الامتزاز ومخرجاتها وإنما يتطلب ذلك الاجراءات التجريبية لمعرفة جودة السطح الماز من عدمه(29).

Nature of Adsorbent

1-7-1 طبيعة السطح الماز:

تختلف المواد المازة باختلاف طبيعة سطحها من ناحية التركيب الكيميائي (والبلوري احياناً) والمسامي وهذا بدوره يؤثر في نوع عمليات الامتزاز (Adsorption) والتشرب (Sorption) يتأثر الامتزاز بطبيعة السطح الماز ووجود مجاميع قطبية على السطح، وكذلك يتأثر الامتزاز بالمساحة السطحية وحجم المسامات وتوزيعها على السطح من حيث الانتظام والتجانس أو عدمه. وقد اثبتت الكثير من الدراسات أن السطوح المسامية توفر مساحة سطحية أكبر للامتزاز مقارنة بالسطوح غير المسامية، ويعتمد هذا على حجم الجزيئة الممتزة ، أشكال المسام ومقاساتها كما يتأثر الامتزاز بشحنة السطح والشحنة الغالبة عليه (30).

Temperature

1-7-3 درجة الحرارة:

تعد درجة الحرارة من أهم العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز, ففي هذه العملية يؤدي زيادة درجة الحرارة إلى نقصان كمية الامتزاز حسب قاعدة لي شاتليه (Lechatelier Principle) إذ من المعلوم إن الامتزاز بشكل عام هو عملية باعثة للحرارة (Exothermic) ما لم تُرافقها عملية امتصاص او انتشار داخل مسامات الطور الصلب (31). لذلك فإن ارتفاع درجة الحرارة يعمل على زيادة الطاقة الحركية للجزيئات الممتزة مما يساعد على انفصالها من السطح الماز وعودتها إلى داخل المحلول. أما إذا كانت عملية الامتزاز من النوع الماص للحرارة (Endothermic) فأن الزيادة في درجة الحرارة تؤدي الى اختراق الجزيئات الممتزة الطور الصلب بنسبة أكبر وبذا تزداد سرعة انتشارها فيه ويتبعها زيادة في الامتزاز .

ان كمية الامتزاز في الامتزاز الكيميائي (Chemisorption) تقل أو تزداد مع ارتفاع درجة الحرارة بالاعتماد على نوع الارتباط والتداخل بين الماز والممتز بينما في الامتزاز الفيزيائي (Physisorption) فأن النقصان في درجات الحرارة يؤدي الى تحسين مستوى الامتزاز (26).

pH Effect

1-7-1 تأثير الدالة الحامضية:

إن لحامضية المحلول (pH) وتغيير قيمتها تأثيراً مهماً في عملية الامتزاز من المحلول وذلك بسبب تأثيرها في كل من السطح الماز والممتز والمذيب, ويظهر هذا التأثير من خلال تنافس السطح الماز والمادة الممتزة والمذيب على ايونات (H^+) و (DH^-) وإن نتيجة هذا الفعل تؤدي الى زيادة أو نقصان في عملية الامتزاز وتؤثر في سلوك ايزويثرمات الامتزاز أيضاً وفي سعة او كمية المادة الممتزة على السطح من مركب الى آخر (32).

Solvent Effect and Traube's Rule

1-7-5 تأثير المذيب وقاعدة تروبي:

يؤثر المذيب في عملية الامتزاز من خلال قابليته على التداخل مع الممتز (المذاب). إن تداخل المذيب مع السطح الماز يعتمد على التركيب الكيميائي لكل منهما كما إن لتداخل المذيب مع الممتز (المذاب) في الطبقة الممتزة على السطح الماز تأثيراً في الامتزاز أيضاً. وبصورة عامة فأن الذوبانية الواطئة للممتز في المذيب تقود إلى سعة امتزاز اكبر (33). ومن بين أهم التجارب الأولية التي اشارت إلى تأثير نوعية المذيب فضلاً عن تأثير السطح الماز هي دراسة تروبي والقاعدة التي سميت بأسمه (Troube's rule) التي تنص ((تزداد كمية الامتزاز للمواد العضوية من محاليلها المائية زيادة منتظمة بزيادة طول السلسلة الهيدر وكاربونية)) (34).

Ionic Strength Effect

1-7-6 تأثير الشدة الايونية:

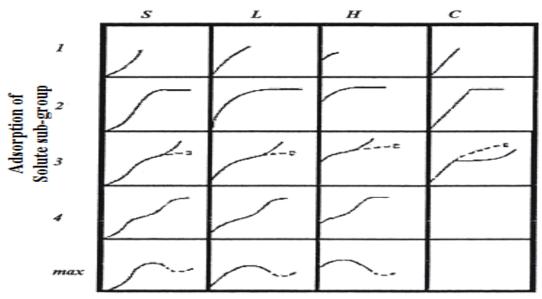
يعتمد تأثير الشدة الايونية في عملية الامتزاز على طبيعة السطح الماز والمادة الممتزة, فالمادة الممتزة (Adsorbate) إذا كانت متأينة فإن زيادة الشدة الايونية للمادة المضافة تؤدي إلى زيادة ذوبانية المادة الممتزة وهذا يقود إلى تقليل سعة الامتزاز (قاعدة تروبي), كما ان وجود ايونات مشابهة لأحد ايونات المادة الممتزة يؤدي إلى تكوين ايون مشترك وهذا يقلل من ذوبانية الممتز ويزيد من امتزازه (35).

أما إذا كانت المادة الممتزة غير متأينة فإن زيادة الشدة الايونية سوف تؤدي إلى حصول عملية (Salting out) مما يقلل من ذوبانية الممتز ويزيد من عملية امتزازه (36).

Adsorption Isotherms

1-8- ايزوثيرمات الامتزاز

هي التغير الحاصل في كمية المادة الممتزة من قبل كمية محدودة من المادة المازة لمدى من التراكيز عند درجة حرارة وضغط معينين, وهي طريقة قياسية للتعبير عن سعة الامتزاز للمادة المازة (37). قام (Giles) بوضع تصنيف انواع لايزوثير مات الامتزاز لكي يساعد في فهم عمليات الامتزاز ولايزال مستعملا لهذا الغرض اذ يعتمد على المقاطع الابتدائية للايزوثير مات وأعطى هذا التصنيف الرموز S, L, H, C وتوجد ضمن الأصناف الرئيسة أصناف ثانوية يشار إليها بـ(1, 2, 3, 4, and max) كما هو موضح في الشكل (1-5).



Equilibrium Concentration of Solution

شكل (1-5) تصنيف جيليز للامتزاز.

1-الصنف (S): يكون فيه الايزوثيرم متخذاً ما يقترب من شكل حرف (S) ويشير إلى أن توجه الجزيئات الممتزة على السطح الماز يكون مائلاً أو عمودياً، كما يشير إلى انجذاب عال للجزيئات الممتزة بإتجاه طبقة الامتزاز وإن المذيب يعاني امتزازاً شديداً.

2- الصنف (L): يشير إلى أن توجه الجزيئات الممتزة على السطح الماز يكون أفقياً أي إن المحور الأكبر للجزيئات الممتزة يكون موازياً للسطح الماز مثل امتزاز السلاسل الكاربونية او المهيدروكاربونات الحلقية ويمكن ان يكون الامتزاز احادي الطبقة .

3- الصنف (H): يخص الامتزاز ذو الألفة الامتزازية العالية, ويلاحظ هذا الايزوثيرم حتى في المحاليل المخففة جداً، كما يمثل امتزاز جزيئات كبيرة جداً مثل البوليمرات والبروتينات.

4- الصنف (C): يشير إلى وجود حاجز ثابت بين المادة الممتزة من جهة والمحلول مع السطح الماز من جهة اخرى كما يدل إلى احتمالية عالية لحدوث الامتزاز الكيميائي (38-38).

Langmuir isotherm

1-8-1- ايزوثيرم لانكماير للامتزاز:

أقترح العالم لانكماير في عام (1916) (40) معادلة لتفسير امتزاز الغازات على سطوح المواد الصلبة, كذلك يمكن تطبيقها على امتزاز المواد المذابة في الطور السائل على سطوح المواد الصلبة. تستند معادلة لانكماير إلى عدد من الفرضيات الاساسية وهي:-

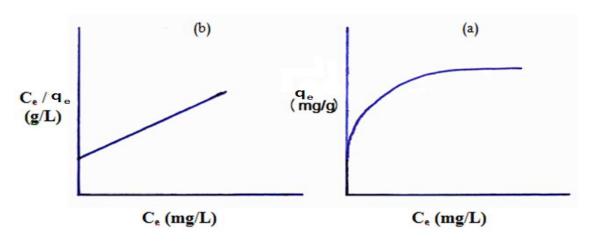
- a- يمتلك سطح الطور الصلب مواقع ذات عدد محدد تحدث عليها عملية الامتزاز ويكون السطح متجانسا وتوزيع الطاقة عليه منتظما .
- ل يكون الامتزاز موضعياً, ولا تمتلك فيه الدقيقة الممتزة القابلية على التنقل, ولا يمكن للموقع الفارغ امتزاز أكثر من دقيقة واحدة.
- c يكون الامتزاز احادي الطبقة ويصل الى قيمته القصوى عند تغطية الدقائق الممتزة لجميع المواقع الفارغة على السطح الماز .

يعبر عن معادلة لانكماير بالصيغة الأتية:

$$q_e = \frac{q_{max}K_LC_e}{1+K_LC_e}$$
 -----(2-1)

أما الشكل الخطى لمعادلة لانكماير والمتمثل بالمعادلة الاتية:

أذ إن (C_e) يمثل تركيز المادة عند الأتزان(mg/L) و(mg/L) و(mg/g) تمثل كمية المادة الممتزة (C_e) و (mg/g) عنه المتزان بين سرعتي الامتزاز والابتزاز ووحداته (L/mg) , (L/mg) هي أعظم كمية امتزاز بوحدات (mg/g) ويمكن حساب الاخيرتين من ميل وتقاطع الخط المستقيم الناتج من رسم (C_e/q_e) مقابل (C_e) نحصل على خط مستقيم ميله (C_e/q_e) وتقاطعه من رسم (C_e/q_e) كما هو موضح في الشكل (C_e/q_e) .



(b) الصورة الخطية لايزوثيرم لانكماير

(a) ایزوثیرم لانکمایر

شكل (1- 6) a: ايزوثيرم لانكماير للامتزاز b: الصورة الخطية للايزوثيرم

Freundlish isotherm

1-8-2-ايزوثيرم فريندلش:

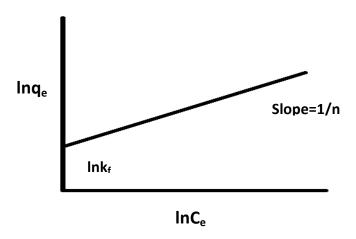
وضع العالم الالماني فرينداش عام (1926) معادلة تعد من أهم المعادلات المعتمدة بنجاح في الامتزاز من المحلول, مفترضا معظم السطوح الصلبة غير متجانسة أي أن تغيرات الطاقة الكامنة غير منتظمة بسبب تباين مواقع الامتزاز في مستوياتها الطاقية, وهذا يعني تغير ايزوثيرم الامتزاز, وضعت معادلة فرينداش لتمثيل التغيرفي وحدة المساحة او كتلة المادة المازة مع التركيز عند الاتزان (43), الصيغة الرياضية لمعادلة فرينداش :

$$q_e = k_f C_e^{1/n}$$
 -----(4-1)

كذلك يطبق الشكل الخطى لمعادلة فريندليش والمتمثل بالمعادلة الاتية:

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$
 ---- (5-1)

اذ أن (C_e) يمثل تركيز المادة الممتزة (mg/L) و(mg/L) و(mg/g) تمثل كمية المادة الممتزة (C_e) , (k_f, n) ثوابت فريندلش التجريبية (n) مقياس لشدة الامتزاز, (k_f, n) مقياس لسعة الامتزاز) التي يمكن الحصول عليها من رسم العلاقة بين (n) مقابل (n) كما مبين في الشكل (n), إذ نحصل على خط مستقيم ميله (n) وتقاطعه (n), تعتمد قيم هذه الثوابت على طبيعة كل من المادة الممتزة والسطح الماز ودرجة الحرارة .



شكل (1-7) الصورة الخطية لايزوثيرم فريندلش للامتزاز (42)

Tempkin isotherm:

1-8-3- ايزوثيرم تمكن:

هذا الانموذج من الايزوثيرمات وصف امتزاز الهيدروجين على اقطاب البلاتين في المحاليل الحامضية (44). ان هذا الانموذج يفترض أن حرارة الامتزاز من جميع الجزيئات في

Chapter One \Introduction

طبقة من شأنه أن يتناقص خطيا مع تغطية المادة الممتزة للسطح الماز بدلا من لو غاريتميا وذلك تبعا للتداخل بين الماز والممتز. ويتميز الامتزاز بتوزيع موحد لطاقات الارتباط (⁴⁵⁾. يمكن التعبير عن ايزوثيرم تمكن بالمعادلة الاتية:

$$q_e = b_T \ln (k_T \cdot C_e)$$
 ----- (6-1)

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

 k_T : ثابت الارتباط عند التوازن (L.g-1).

 b_{T} : ثابت تمكن (بدون وحدات) له علاقة مع حرارة الامتزاز , ويمكن حسابه بواسطة العلاقة:

$$b_T = RT/b$$
 ----- (7-1)

b : حرارة الامتزاز (J/mol).

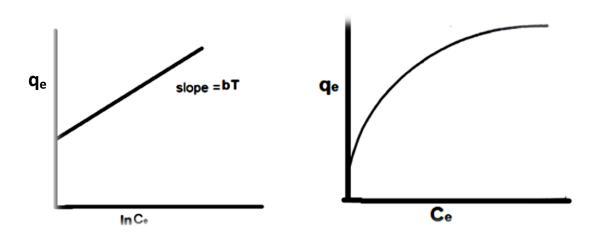
 $R : \text{ It in the proof } 1.8.314 \text{ J. mol}^{-1}.$

T: درجة الحرارة المطلقة (K).

يمكن الحصول على الشكل الخطي للايزوثيرم من خلال اعادة ترتيب المعادلة (1-6) فتصبح بالشكل الاتي :

$$q_e = b_T \ln k_T + b_T \ln C_e$$
 -----(8-1)

ومن خلال رسم q_e مقابل InC_e نحصل على قيم الثوابت b_T و b_T من قيم الميل والتقاطع على التوالي كما في الشكل (1-8).



شكل (1-8) الصورة الخطية لايزوثرم تمكن.

Thermodynamics of Adsorption

1-9 ثرموديناميكية الامتزاز:

أن حرارة الامتزاز (Heat of adsorption) عبارة عن مقدار التغير في المحتوى الحراري لنظام الامتزاز، أو كمية الحرارة الناتجة عن امتزاز كمية معينة من المادة الممتزة على السطح الماز. وتفيد حرارة الامتزاز في معرفة قوة الاواصر المتكونة في عملية الامتزاز أن الوصف الثرموديناميكي لعملية ونظام الامتزاز يتطلب معرفة معاملات وظروف التفاعل وبالتحديد عمليتي الانثالبي والانتروبي في النظام .

فالانثالبي (enthalpy ΔS°) هو المحتوى الحراري للنظام. والانتروبي (entropy ΔS°) هو ميل النظام الى العشوائية. إن عملية الامتزاز عادة تكون مصحوبة بنقصان في الطاقة الحرة للسطح (ΔS°) لا العشوائية. إن عملية الامتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بالسطح ومن الانتروبي (ΔS°) لأن الجزيئات التي تعاني الامتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بالسطح ومن ثم فأنها تفقد بعضا من درجات الحرية (degrees of freedom) ويترتب على نقصان الطاقة الحرة والانتروبي في وقت واحد نقصان الانثالبي (ΔS°) وذلك حسب معادلة الطاقة الحرة (Gibbs) و معادلة كبس (Gibbs)، وحسب هذه العلاقة تكون الانثالبي سالبة واكبر من (exothermic process) و لذلك وبشكل عام فان الامتزاز عملية باعثة للحرارة (exothermic process) وهذا لا يمنع شذوذ بعض أنواع الامتزاز الذي يكون ماصا للحرارة (process).

يمكن ايجاد حرارة الامتزاز من حساب اعتمادية ضغط أو تركيز الاتزان على درجة الحرارة، وذلك من ايزوثيرمات الامتزاز عند درجات حرارية مختلفة. إذ يتم تثبيت قيمة معينة لكمية الامتزاز وتستعمل قيمتان للتركيز أو الضغط عند الاتزان (Ce₁,Ce₂).

ومن خلال معادلة فانت هوف يمكن تعيين ثابت التوازن الثرموديناميكي وفق المعادلة الاتية:

وعند رسم Ln k_{eq} مقابل مقلوب درجة الحرارة (1/T) نحصل على خط مستقيم له ميل سالب قيمته ΔH° .

اما قيمة (ΔG°) فيتم حسابها من المعادلة الآتية (ΔG°):

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln k_{eq}$$
....(10-1)

إذ ان:

T = xدرجة الحرارة المطلقة (X).

التوازن الثرموديناميكي. K_{eq}

ويمكن حساب ثابت التوازن عند درجة حرارة معينة من خلال العلاقة الآتية (49):

إذ أن:

- . (mg/g) حمية المادة الممتزة بوحدات = (q_e)
- . (mg/L) تركيز المحلول عند الاتزان بوحدات = (C_e)
 - . (L) = = = (V)
 - (g) = e(i) المادة المازة بوحدات (m)

في حين يمكن حساب التغير في الانتروبي من معادلة كبس (1-1) التي مر ذكرها سابقا .

.

Adsorption Kinetics

1-10- حركيات الامتزاز

لغرض دراسة آلية الامتزاز وإمكانية السيطرة على معدل سرعة الخطوات التي يحدث فيها والتي يمكن من خلالها تتبع الكفاءة الامتزازية للسطح طبقت بعض النماذج الحركية على البيانات العملية لعملية الامتزاز التي تتضمن النموذج الحركي لمعادلة المرتبة الاولى الكاذبة والنموذج الحركي لمعادلة ايلوفيج.

في عام 1889 قدم العالم (Lagergreen) معادلة السرعة للمرتبة الاولى لعملية امتزاز المذاب من المحلول على الفحم, معادلة (Lagergreen) أول معادلة حركية تصف عملية الامتزاز لنظام (سائل-صلب) معتمدة على سعة المادة الصلبة. هذه المعادلة تفترض أن سرعة التغير في امتصاصية المذاب مع الزمن تتناسب طرديا مع الاختلاف في تركيز الاتزان ومقدار الامتصاصية على المادة الصلبة مع الزمن. ان معادلة (50) (Lagergreen) وهي تسمى بانها معادلة المرتبة الأولى والتي تتمثل بالمعادلة الاتية بشكلها التفاضلي :-

أما الشكل الخطي لمعادلة السرعة للمرتبة الاولى فتتمثل بالشكل الاتي:

$$ln(q_e-q_t)=lnq_e-k_1t....(13-1)$$

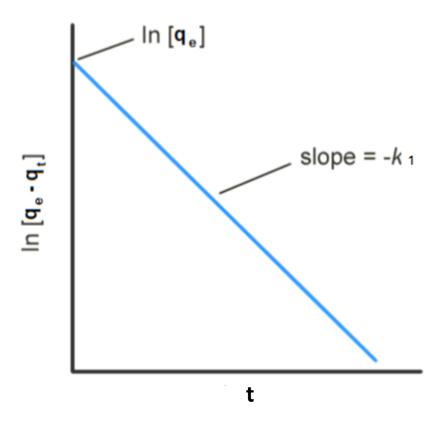
t: الزمن .

. \min^{-1} : يمثل ثابت سرعة الامتزاز ذو المرتبة الاولى بوحدة k_1

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

 q_t : كمية المادة الممتزة عند الزمن t بوحدة (mg/g).

ويتم استخراج البيانات الحركية لعملية الامتزاز وفقاً لمعادلة المرتبة الاولى من خلال رسم الشكل (1- 9) الذي يمثل العلاقة بين (q_e-q_t) المقابل الزمن لنحصل على خط مستقيم ميله يمثل (k_1-k_1) وتقاطعه يمثل (k_1-k_1) التي تمثل معاملات المرتبة الاولى.



الشكل (1-9) حركيات الامتزاز للمرتبة الاولى

وتم اعتماد معادلة السرعة للمرتبة الثانية لدراسة حركيات امتزاز وفقاً للمعادلة الاتية بشكلها التفاضلي (⁵¹⁾:

أما الشكل الخطي لمعادلة السرعة للمرتبة الثانية فتتمثل بالشكل الاتي:

إذ أن:

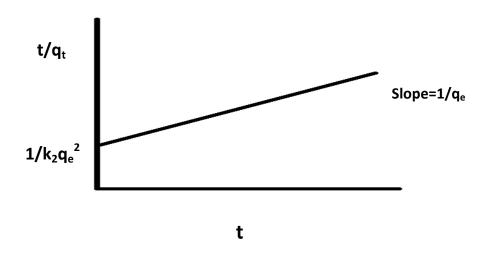
t: الزمن

 k_2 = ثابت معدل سرعة للمرتبة الثانية الكاذبة الامتزاز (min $^{-1}$.mg k_2

 q_e : كمية المادة الممتزة عند الاتزان بوحدة (q_e

(mg/g) : كمية المادة الممتزة عند الزمن t بوحدة q_t

ويتم استخراج البيانات الحركية لعملية الامتزاز وفقاً لمعادلة المرتبة الثانية من خلال رسم الشكل (1-10) الذي يمثل العلاقة يبين t/q_t مقابل الزمن لنحصل على خط مستقيم يمثل ميله ($1/q_e$) وتقاطعه يمثل ($1/k_2q_e^2$) والتي تمثل معاملات المرتبة الثانية.



شكل (1- 10) حركيات الامتزاز للمرتبة الثانية.

اعتمدت معادلة ايلوفيج (Elovich Equation) لوصف حركية امتزاز الغازات على الاجسام الصلبة ، كذلك تعتمد لوصف الكثير من النتائج والمعادلة $\omega^{(52)}$:

$$q_t = \frac{1}{\beta} ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} ln t \dots \dots (16 - 1)$$

إذ إن:

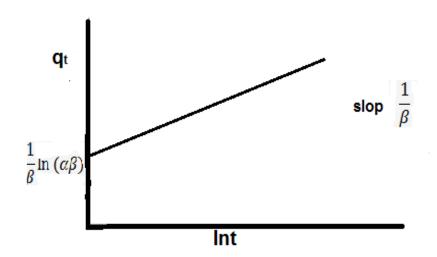
 q_t : هي كمية المادة الممتزة عند الزمن t ووحداتها هي q_t

t : الزمن (min).

 β : هو ثابت الابتزاز او ثابت ایلوفیج (g.mg⁻¹).

 α : الامتزاز الابتدائي للمادة الممتزة (α -mg.g. min).

ويمكن استخراج البيانات الحركية لمعادلة ايلوفيج من رسم الشكل (1-11) والذي يمثل العلاقة بين qt و qt بين qt و qt مستقيم ميله يمثل qt) وتقاطعه مع المحور الصادي يمثل qt . $1/\beta ln(\alpha\beta)$



الشكل (1-11) يوضح معادلة ايلوفيج.

Application of Adsorption

1-11- تطبيقات الامتزاز:

الامتزاز على المواد الصلبة له استعمالات واسعة في العديد من الميادين منها مايأتي:

1- الطب والصيدلة (Medicine and Pharmacology):

المواد السطحية النشطة المستعملة في عملية الامتزاز لها تطبيقات كثيرة في المجال الطبي منها العزل وتنقية المستحضرات الصيدلانية، والفيتامينات والانزيمات والمضادات الحيوية (53).

2-التلوث (Pollution):

استعملت أنواع مختلفة من المواد المازة لمعالجة مياه الفضلات وإزالة الملوثات العضوية واللاعضوية (⁵⁴⁾.

3-الصناعة (Industry):

منها تطبيق الامتزاز من المحلول في تنقية المواد السائلة بوساطة الفحم، وإزالة الروائح الكريهة، وتحسين طعم المياه، وكذلك فصل وتحليل الغازات، وتصنيع البترول⁽⁵⁵⁾.

4-التحليل الكروماتوغرافي (Chromatographic Analysis):

يجد الامتزاز تطبيقات واسعة في الكروموتغرافيا التي تستند الى الامتزاز التفضيلي (التجزئة) لعدد من المكونات الموجودة معاً في المحلول أو الغاز، ومن المواد المازة المستعملة هي: هلام السيليكا والالومينا والاطيان التي تعمل كطور ثابت (56).

5-معالجة التسمم (Treatment of Poisoning):

يستعمل امتزاز الغازات على المواد الصلبة في كمامات الغاز التي تحتوي على مادة مازة، أو سلسلة من المواد المازة التي تنقي الهواء للتنفس بامتزازها جميع الغازات السامة في الجو. وفي معالجة التسمم، فالفحم هو أكثر الاسطح الصلبة استخداماً بوصفه ترياق فيزيائي في علاج التسمم الحاد بالمواد السامة، وفي حالات التسمم ببعض الادوية، إذا ما تم تناولها بجرعات عالية (57).

6-التحفيز (Catalysis):

يؤدي الامتزاز دوراً مهماً في التحفيز مثل: التفاعلات المحفزة التي تتطلب الامتزاز على السطح المحفز كخطوة أولى في التفاعل (53).

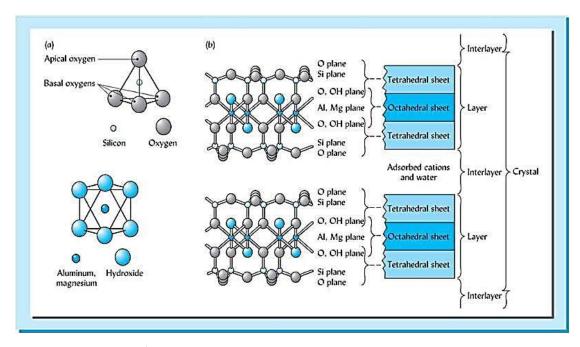
12-1 - الاطيان:

في مطلع القرن العشرين وضع العالم (Iowenstein) (58) فرضيته التي تنص على ان المادة الطينية تتكون من حبيبات جدا صغيرة بسبب وجود عدد محدد من المعادن المتبلورة, وتعد المعادن الطينية من اكثر المعادن شيوعا وقد تتكون المادة الطينية من معدن واحد وربما تحتوي على نسب متفاوتة من المعادن غير الطينية الكوارتز وغيرها والاطيان لها اهمية كبيرة في الصناعة والعديد من الاستعمالات بسبب وفرة المواد المعدنية فيها (59).

ويمكن تعريف الاطيان بانها الرواسب التي تترسب بشكل طبيعي وتتكون من واحد او اكثر من المعادن والمركبات الثانوية (60) ولقد ثبت بوساطة التحليل الكيميائي للانواع المختلفة من الاطيان بانها عبارة عن سيليكات الالمنيوم المائية وتحتوي على كميات من الحديد والمغنيسيوم وعناصر اخرى.

يعد الماء مكون رئيسي من مكونات الاطيان ويقوم بدور المزيت (Lubricant) إذ يقوم بإعطاء صفة اللدونة (61) للطين كما ان العديد من الاطيان تحتوي على مواد عضوية واملاح قابلة للنوبان في الماء لذا فان المعادن المتبلورة تعد من المكونات الاساسية للمواد الطينية وبذلك فان خواص المواد الطينية يتم تحديدها بشكل كبير من قبل مكوناتها كما ان الكثير من المواد الطينية تتشابه في تركيبها الكيميائي لكنها تختلف في التركيب البلوري ويمكن كشف الاختلاف من خلال حيود الاشعة السينية كأفضل طريقة تشخيصية (62).

وبصورة عامة يمكن اعطاء فكرة عن طبيعة وسلوك الطين في المحلول حسب نظرية وبصورة عامة يمكن اعطاء فكرة عن طبيعة وسلوك الطين تحيطان بدقائق الطين الطبقة الداخلية تحتوي على الشحنات السالبة الناتجة من ايونات ($^{-}$ OH) او ($^{-2}$ O) في شبكة الطين والايونات الموجبة توجد ضمن الطبقة الخارجية ($^{(63)}$). ان المبدأ الاساسي لانتظام العناصر في المعادلة الطينية هو الترتيب الثنائي الابعاد للسليكون – اوكسجين الرباعي السطوح والترتيب ثنائي الابعاد للحديد – المنيوم او مغنيسيوم – اوكسجين – هيدروكسيل الثماني السطوح مثل صفائح رباعية وثمانية السطوح في وضعيات مختلفة مرتبطة باواصر ايونية كما في الشكل $^{(64)}$ 0.



الشكل (1-11) يوضح المكونات الجزيئية والهيكلية للأطيان.

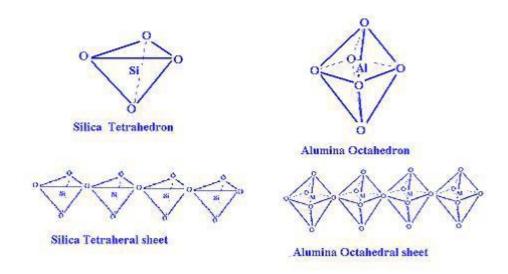
وفيما يأتى وصف للصفائح المكونة لطبقات الطين:

1- الشكل رباعي السطوح له اربعة اضلاع يحاط فيها ايون السيليكون باربعة من ذرات الاوكسجين, الشكل الثماني السطوح له ثمانية اضلاع يحاط فيها ايون الالمنيوم او المغنيسوم بستة من مجاميع الهيدروكسيل او ذرات الاوكسجين.

2 – تتشكل أعداد كبيرة من البلورات الطينية نتيجة اندماج الصفائح الرباعية والثمانية السطوح ويكون الطين لديه صفة اللدونة عندما يكون مسحوقه مبللا بشكل كاف (65) والمساحة السطحية العالية تسببها مسامية الطين مما يعطيه فعالية عالية في عملية الامتزاز (66).

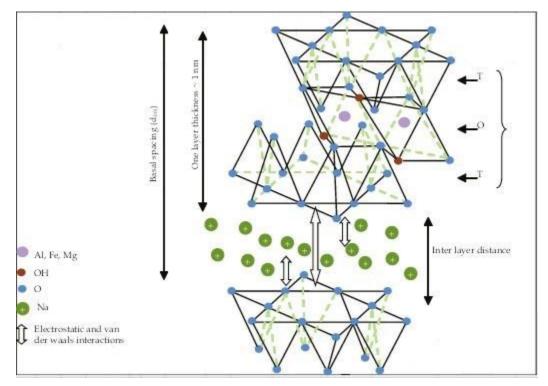
تكون الاطيان ذات تركيب طبقي حيث تبنى هذه الطبقات من صفائح رباعية السطوح تحاط فيها ذرة السيليكون بأربع ذرات من الاوكسجين وصفائح ثمانية السطوح يحاط فيها الالمنيوم او المغنيسيوم بثمانية ذرات من الاوكسجين . ان الصفائح الرباعية السطوح (T) (Tetrahedral) والثمانية السطوح (O) (Octahedral) تندمج مع بعضها من خلال تبادل ذرات الاوكسجين و

الاوكسجين غير المشترك في تركيب الهيدروكسيد وينتج عن هذا الاندماج طبقة واحدة من الطين كما موضح في الشكل (1 - 13).



شكل (1 - 13) يوضح صفائح السيليكون رباعية السطوح وصفائح الالمنيوم ثمانية السطوح.

عندما تندمج واحدة من الصفائح رباعية السطوح مع احدى الصفائح ثمانية السطوح فان الطين يعرف بـ ((1:1) مثل مجموعة (kaolin) التي تركيبها العام (1:1) فيها سمك الطبقة حوالي (1:1) مثل مجموعة (baolin) التي تركيبها العام (1:1) فيها سمك الطبقة حوالي (1:1) اما اذا كان المشبك البلوري يتكون من صفيحتين رباعيتين السطوح تتخللها صفيحة ثمانية السطوح واحدة فيكون الطين من نوع ((1:1)) كما في الشكل (1-11) والمعروف باسم phyllosilicates وهنا يكون سمك الطبقة حوالي (1:1) والمعروف بالالمنيوم في الطبقة متعادلة كهربائيا ويسمى النوع الاخير mica عندما يتم استبدال السيليكون بالالمنيوم في الطبقة الرباعية السطوح (67).



 $^{(68)}$ (2 : 1) يوضح تركيب اطيان السمكتايت من نوع $^{(68)}$

Attapulgite

: 1-12-1

هو عبارة عن سيليكات الالمنيوم – المغنيسيوم و هو يحتوي على المغنيسيوم و الحديد بنسب متفاوتة و هو من المعادن الطينية الذي صيغته الكيمائية:

 $[(OH_2)_4 (MgAl)_5 (OH)_2 Si_8 O_{20}] 4H_2 O$

ولقد اشتق اسم الاتابلكايت من منطقة Attapuligus في الولايات المتحدة الامريكية تحديدا في ولاية فلوريدا ، ينتمي معدن الاتبلكايت الى مجموعة المعادن الطينية السلسلية والتي تتضمن مجموعة صغيرة ، إذ تتكون الوحدة التركيبية للاتابلكايت من ترابطات رباعية على هيأة سلاسل مزدوجة وترتبط هذه السلاسل مع بعضها في هذا التركيب بوساطة ذرات الالمنيوم او المغنيسيوم ويجب ان تكون كل ذرة من هذه الذرات محاطة بستة من ذرات الاوكسجين (59).

الاتابلكايت له تركيب ابري تتخلله قنوات تمتد على طول التركيب البلوري وعادة تكون هذه القنوات في الوضع الطبيعي للخام تحتوي على الماء وان تجفيف هذه القنوات من الماء عند تعرض الخام للحرارة تكون هذه القنوات جاهزة لاستقبال جزيئات ماء جديدة وهذا يفسر القابلية العالية للامتصاص للاتابلكايت (69).

يعد الاتابلكايت من المعادن الطبيعية التي لها مساحة سطحية نوعية عالية وتركيب مسامي (71-70) يتكون الاتابلكايت في ظروف مختلفة ومناطق مختلفة إذ يتكون في البحيرات المالحة واحواض يكثر فيها التبخر وكذلك في الرواسب البحرية ولقد استعمل الاتابلكايت في الصناعة لاكثر من اربعين سنة قبل ان يتم التعرف على التركيب الكيمائي له بشكل واضح بسبب تركيبه الكيميائي وبعض خصائصه المشابهة للموانتمورلونيت (72).

يوجد الاتابلكايت في العراق في منطقة الصحراء الغربية في محافظة الانبار كما يوجد في النجف الاشرف ويتميز بان لونه اصفر مائل الى البرتقالي ولا يذوب في الماء والحوامض العضوية واللاعضوية وكذلك لا يذوب في محاليل القواعد الهيدروكسيلية ولقد تبين بوساطة الفحوصات ان اطيان الاتابلكايت العراقية صالحة لقصر لون شمع البرافين (73) وكذلك تستعمل لامتزاز الاصباغ والبكتريا والقلويات وتستعمل في صناعة المبيدات والاسمدة وتستعمل كذلك في مجال الصيدلة.

Modification of Clay

1-12-2 تعديل الاطيان:

تنتج عملية تعديل المواد بمواد اخرى متراكبات (Composite) تختلف عن الاصل في خواصها يعرف المتراكب بأنه مادة تتكون من اطوار متعددة ضمن مصفوفة واحدة تختلف في خواصها الفيزيائية والكيميائية لتعطي مادة مع خواص مختلفة عن تلك الخواص بالمكونات الفردية. يتكون المتراكب من طور مستمر ويسمى بطور المصفوفة وطور (او عدة اطوار) الذي يشكل طور التقوية ويسمى بالطور المشتت. يمكن تقسيم المتراكبات على ثلاث فئات اعتمادا على مصفوفة تكوين المواد، مثل؛ البوليمرية ، المعدنية أو السير اميك و المواد النانوية (74).

تندخل الاطيان بعد تعديلها (تحويرها) في تصنيع المتراكبات, فالهدف من عملية تعديل (تحوير) الاطيان هو تحسين خواصه التركيبية من خلال زيادة المساحة السطحية وحجم المسامات الذي يؤدي بالنهاية الى زيادة سعة الامتزاز أو زيادة انتقائية الطين للامتزاز, كما ان عملية التعديل للطين تجعل خواصه تختلف عن خواص الطين الطبيعي من خلال عدة عوامل تتعلق ببنية الطين التي تلعب دورا مهما في هذه العملية من هذه العوامل شحنات طبقات الطين وقابلية التبادل الايوني وسعة الامتزاز وعامل التشكل (مهما في عديدة لتعديل او تنشيط او تحوير الاطيان منها التعديل بحامض/قاعدة , التنشيط من خلال التسخين الشديد (حرارة الاحتراق) والتعديل من خلال المواد العضوية (المنظفات) والمواد النانوية وجميع هذه العمليات التي تجري على الطين تعمل على احداث تغيرات في خواص الطين من حيث المساحة السطحية النوعية على الطين تعمل على احداث تغيرات في خواص الطين من حيث المساحة السطحية النوعية (Porosity) والقوة (Acidity) والمسامية (consistency limits)، داوية التشكيل الداخلي (consistency limits)، والخصائص المحبة الماء حجم الدقائق (permeability)، نفاذية (permeability)، والخصائص المحبة الماء

Literature Survey

1 - 13 - المسح في الادبيات:

ان اهمية مشكلة التلوث دفعت الباحثون الى زيادة جهودهم لإيجاد حلول جيدة لها, فقد قام العديد من الباحثين بدراسة طرائق مختلفة لحل مشكلة التلوث ومن اهمها طريقة الامتزاز وذلك بسبب سهولة استعمالها لأنها غالبا عملية تلقائية وكذلك ان المواد التي يمكن استعمالها كسطوح مازة ممكن ان تكون مواد طبيعية غير مكلفة وصديقة للبيئة ومن اهمها الاطيان والفحم المنشط وغيرها من المواد التي لها قابلية ان تكون سطوح مازة جيدة.

لقد قام الفطيسي وجماعته بالبحث والتحري عن عملية فعالة ومجدية اقتصاديا لمعالجة المياه المياه الموثة بوساطة تقنية الامتزاز باستعمالها المعادن الطينية العمانية, والاتابلكايت (Palygorskite) هو معدن طيني موجود في سلطنة عمان وباحتياطيات ضخمة في اثنين من المواقع في الجزء الجنوبي من عمان وكانت النتائج الاولية التي توصلوا اليها حول هذا الطين تؤكد امكانيته الكبيرة لامتزاز بعض الملوثات الموجودة في الماء والاتحليل بوساطة (XRD) اشار الى النقاء العالي لبعض العينات من الطين (حوالي 70% من معدن طين المولاية التي النقاء العالي لبعض الكؤولين والمجهر الالكتروني الماسح (SEM) وكذلك صور (TEM) تدعم هذا الاستنتاج بشكل واضح وان قابلية التبادل الكتيوني للطين هي (TEM) وتقدر مساحة السطح المحدد ب $m_{\rm c}^2/m_{\rm c}$ وقد اجريت در اسات الامتزاز لتقييم امتزاز صبغتي المثيل الازرق (MB) والكرستال البنفسجي (CV) على سطح المعدن الطيني المحلي. واكدت هذه الدراسة على قدرة الاتابلكايت العماني الكبيرة على امتزاز الصبغتين المذكورتين في الماء (78).

ولقد قام (Li-Feng Chen) و جماعته بتعديل نوع جديد من طين الاتابلكايت هو أتابلكايت الكربون (ATP-C) تم تخليق المتراكب النانوي الممتز من قبل وعاء واحد للماء المعزول حراريا إذ تمت عملية الكربنة في ظل ظروف معتدلة باستعمال اثنين من المواد الرخيصة والصديقة للبيئة (أي ، طين الأتابلكايت ATP ، وهو سيليكات الألومنيوم المغنيسيوم المتوفرة في الطبيعة ، والجلوكوز ، وهي مادة من الكيمياء الخضراء يتم الحصول عليها من كتلة الحيوية). بالمقارنة مع المواد الاخرى المؤسسة على الكربون ، وهذا المتراكب النانوي الجديد الدراسة ان قدرة الامتزاز عالية لأيونات (VI) و (VI) و (VI) و وبينت الدراسة ان قدرة الامتزاز القصوى لهذه الايونات قدر ها 77.74 و 263.83 ملغ/ غرام، على التوالي. وتظهر النتائج أن هذا المركب النانوي هو مرشح واعد بشكل استثنائي كونه من الممتزات منخفضة التكلفة والمستدامة وفعالة لإزالة الأيونات السامة من الماء (79).

ولقد قام الشريفي و عبد الله باستعمال طين الاتابلكايت كمادة مازة لصبغة yello(W-6GS) terasil yello(W-6GS) terasil المنتشرة من محاليلها المائية إذ تضمن البحث تعيين زمن الاتزان ودر اسة تأثير كل من الدالة الحامضية وكذلك تأثير تركيز ونوع الحامض والقاعدة والاملاح على عملية الامتزاز ، كما تم تعيين ايزوثيرم الامتزاز إذ قاموا بدراسة ايزو ثرم S4 من تصنيف جيلس وايزو ثرم لانكماير وايزوثرم فرندلش وكان الاخير هو الاكثر ملاءمة إذ كانت قيمة معامل الارتباط R^2 هي الاقرب لل R^0 .

وقامت الجبوري بتعديل طين الأتابلكايت بإدخال الحديد للحصول عليه (Fe / attapulgite) وتمت دراسة قدرته على إزالة صبغة كاتيونية نموذجية ، الميثيلين الأزرق. تم تشخيص العينات المعدلة بتقنيات SEM و SEM ومساحة سطح امتصاص النيتروجين (BET) وتقنية FT-IR. تم دراسة العوامل المؤثرة المختلفة مثل تأثير الدالة الحامضية ، تركيز الصبغة الأولي ، كثلة الجرعة ودرجة حرارة المحلول . عند استعمال (Fe / attapulgite) في امتزاز صبغة الميثيلين الزرقاء (MB). كانت كمية الصبغة التي تم إزالتها تعتمد على تركيز الصبغة الأولي ، ودرجة الحموضة الكلية للجرعة من المحلول ودرجة حرارة المحلول . كذلك تم تحليل البيانات التجريبية باستعمال ثلاث معادلات نموذجية: ايزوثرم الامتزاز بأعلى معامل ارتباط (Pe / 0.986). تم حساب المعاملات الثرموديناميكية ، مثل الطاقة الحرة (Δ G) ، والانثروبي (Δ G) ، والانثراز المتزاز المتراز المتزاز المتزاز

وقد قام Zhifang Zhang باستعمال طين الاتابلكايت (APT) (Attapulgite) بشكل متكرر لإزالة الأصباغ من المحلول المائي بسبب هيكلها النانوي أحادي الأبعاد الفريد ومنخفضة التكلفة ، والمتوفر ومزايا صديقة للبيئة. في هذا العمل تم تعديل (APT) تحت حرارة مائية وبظروف معتدلة باستعمال حمض الكلورو أسيتيك (CA) الذي يحتوي على المجموعة الفعالة (COOH) لتحسين خصائص الامتزاز. تم التحقيق من تأثير التعديل الحراري المائي للهيكل البلوري و الخصائص الفيزيائية والكيميائية لطين APT بوساطة التحليل الطيفي (FT-IR) وعلى وتحلل حيود الأشعة السينية (XRD) وتحليل المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) وعلى

خصائص الامتزاز لطين APT المعدلة. وقد تبين في هذه الدراسة أن إعادة ترتيب الهيكل البلوري وتفعيل سطح APT مع مجموعات \ COOH يسبب زيادة مفاجئة لقابلية الامتزاز للبلوري وتفعيل سطح APT مع مجموعات \ (MB),(Methylene Blue) يسبب زيادة مفاجئة لقابلية الامتزاز فقط APT الخام ل Blu هي فقط 59.52 % ، في حين أن APT المعدلة يمكن أن تزيل تقريبا MB في 200 ملغ /لتر من محلول MBمع نسبة إزالة 99.8 % . الحركية الامتزاز تلائم نموذج المرتبة الثانية الكاذبة، ويمكن وصف ايزوثيرم الامتزاز بانه ينطبق مع ايزوثيرم لانكماير Langmuir بشكل جيد جدا. تأثر الاصرة الهيدروجينية و الجذب الالكتروستاتيكي هي القوى الرئيسية التي تؤدي الى عملية الامتزاز (83).

وقام Zonggao Hu وجماعته بتعديل طين الأتابلكايت الخام بوساطة حمض الهيدروكلوريك لتحسين قدرته على امتزاز الصبغة الميثيلين الأزرق (MB) من المحاليل المائية على طين الأتابلكايت المعدل خصائص الامتزاز تم تقييمها. إذ زادت قابلية الامتزاز مع انخفاض الجرعة المازة وزيادة التركيز الأولي للصبغة ودرجة الحرارة. تتوافق بيانات التوازن جيدًا مع نموذج ايزوثرم لانكماير Langmuir. واوضحت الدراسة ان الحد الأقصى لسعة الامتزاز هو 217.4 و 721.7 (mg/g) عند درجتي حرارة 318K و 318K على التوالي. تظهر التجارب الحركية أن الامتزاز يتبع النموذج الحركي من الدرجة الثانية الكاذبة بشكل جيدً. وبالنظر لارتفاع قدرة الامتزاز وانخفاض التكلفة ، ويمكن استعمال الطين المعدلة attapulgite كونها فعالة واقتصادية كمادة مازة لإزالة الصبغة (84).

ولقد قام (Minhong Xu) وجماعته بتعديل سطح الاتابلكايت (ATP) بواسطة

XRD ولقد اوضحت فحوصات cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) وبعد التعديل ان التعديل تم بنجاح وبدون تغيير الهيكل البلوري للاتبلكايت FT-IR

ونوقشت العوامل المؤثرة في الامتزاز مثل الدالة الحامضية ودرجة الحرارة وكانت الكمية المثلى المستعملة من (ATP) المعدل هي 10% من وزن (ATP) وذلك بناء على جودة ال(ATP) وكان تأثيره لامتزاز صبغة المثيل البرتقالي جيدا عندما كانت قيمة الدالة الحامضية بين ((ATP)) ودرجة الحرارة في حدود ((ATP)) درجة مئوية وكان ترتيب الصبغات قابلية امتزازها على السطح كالاتي المثيل البرتقالي> المثيلين الازرق > الاميدو الاسود >المثيل الازرق > احمر الكونغو> رود امين (ATP)

و قام Xiaoyu Chen و جماعته بدراسة تعديل سطح الاتابلكايت بوساطة حبيبات السيليلوز النانوية إذ أدت اضافتها الى الاتابلكايت الى تكوين متراكبات نانوية في تركيب الاتابلكايت الذي يعد تركيبه لا يتكون من الياف مثل السيليلوز الذي ظهر واضحا في فحص (FT-IR ,XRD ,SEM,TG) وهذا ادى الى زيادة قابلية الامتزاز للاتابلكايت بسب وجود حبيبات السيليلوز النانوية ومن خلال دراسة تاثير الدالة الحامضية اكدت الدراسة ان اعلى نسبة امتزاز تحدث عند pH=8 و اوضحت كذلك من خلال دراسة ايزوثرمات الامتزاز ان العملية تتبع نموذج لانكماير (Langmuir) و حركية الامتزاز تتبع معادلة المرتبة الاولى الكاذبة pH=8

وقام Weisheng Zheng وجماعته بدراسة قابلية امتزاز حبيبات الاتابلكايت العضوية المعدلة بالبولي دوبامين (Polydopamine-modified granule organo-attapulgite) تم تحضيرها بسهولة عن طريق نهج الغمس بالطلاء. تم تشخيص العينات عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ، و مطيافية الإلكترون الضوئي بالأشعة السينية (XPS) ومطيافية (FT-IR). تم حساب المساحة السطحية وحجم المسام من طريقة الميثيلين بوساطة ايزوثرم امتزاز - ابتزاز لل N2. تم فحص منهجي لسلوك الامتزاز لصبغة الميثيلين الأزرق (MB) على ال PDA-GOAT. وكشفت البيانات التجريبية أن عملية الامتزاز تنطبق

على معادلة المرتبة الثانية الكاذبة وكذلك كان النموذج الافضل تطابق مع عملية الامتزاز هو PDA-GOAT والدراسة الثرموديناميكية أوضحت أن امتزاز MB على Langmuir نموذج كان بمثابة عملية ماصة للحرارة الأهم من ذلك ، يمكن اعادة تكوين PDA-GOAT بوساطة محلول NaBH4 المائي. النتائج التي تم الحصول عليها تثبت أن PDA-GOAT يمكن أن يكون الممتز القابل لإعادة الاستعمال بتفوق لإزالة MB من النفايات السائلة (87).

لقد قام (Guangyan Tian) وجماعته بدراسة المعادن الطينية المنشطة في صناعة تكرير زيوت الطعام وازالة اللون من النفط الخام بوساطة الامتزاز إذ تم تعديل طين الاتابلكايت

Attapulgite وذلك بإدخال الكاربون على تركيبه (Crbon/ Attapulgite) ولقد وجد ان المادة المنشطة اكثر كفاءة لإزالة لون زيت النخيل بوساطة النشأ Starch) ولقد وجد ان المادة المنشطة اكثر كفاءة لإزالة لون زيت النخيل ولون النفط الخام من الاتابلكايت المنشط بواسطة الحامض إذ ينتج اكثر من مليون طن سنويا من النفايات الصلبة الملونة في صناعة تكرير النفط الخام إذ تم استعمالها للكشف عن امكانية اعادة تدوير ها بشكل فعال عن طريق ازالة لونها , ولقد تم تحضير المادة المزيلة لتلوث مياه الصرف الصحي ولقد وجدوا ان المادة المنشطة المزيلة للتلوث والتي حضرت من النفايات الملونة امتزت الصحي ولقد والتنافي عصل تركيزها الهارية الماكيت الاخضر والمثيل البنفسجي من مياه الصرف الصحي والتي يصل تركيزها الى (200 mg/L).

ولقد قام Melina Kotti وجماعته بدراسة الامتزاز السطحي الكاتيوني لكلوريد سيتيل ايثيل الأمونيوم (CTMA) من المحاليل المائية على الأتابلكايت. الطين المعدنية الأتابلكايت التي لديها العديد من التطبيقات ، لاسيما في الزراعة والصناعة. لم يتم دراسة خصائص الامتزاز لها في التطبيقات البيئية على نطاق واسع مقارنة مع المعادن الطينية الأخرى . في العمل الحالي تم العثور على قدرة الامتزاز مادة (CTMA) على (attapulgite) التي كانت عالية وكان في الغالب بسبب آلية التبادل الأيوني. علاوة على ذلك ، فإن البيانات التجريبية اكدت ان عملية الامتزاز تتبع بشكل جيد لايزوثرم لانكماير (Langmuir isotherm) (89).

Aim of study:

14-1 - الهدف من الدراسة:

نظراً لخطورة وسمية المخلفات الصناعية والتي تطرح بكميات كبيرة لاسيما الاصباغ ومنها صبغة المثيل الاخضر ولمنع تسربها إلى الأنهار والبحيرات، تم استعمال احدى الاطيان العراقية (الاتابلكايت) بشكلها الطبيعي مع تعديلها لتنتج سطوحاً مازة للأصباغ، لما تمتاز به هذه الأطيان من كونها مواد طبيعية وآمنة صحياً ولا تحمل عبئاً جديداً على البيئة المثقلة بالملوثات وفي الوقت نفسه تكون زهيدة الثمن بسيطة التجهيز لذلك فان الهدف من هذه الدراسة هو:

- 1- تعديل اول لطين الاتابلكايت (Atta) من خلال عمليات الترسيب الضمني لكل من عنصري الحديد والالمنيوم (بشكل هيدروكسيدات) لتكون سطحا مازا معدلا يمثل بالرمز (Atta-m).
- 2- تعديل ثاني لطين الاتابلكايت المعدل من خلال تنشيطه حراريا مع حامض الاسكوربيك لتكون سطحا مازا معدلا يمثل بالرمز (Atta-c).
- 3- تشخيص سطوح الاتابلكايت قبل وبعد التعديل بعدة تقنيات تتضمن (EDX,SEM,XRD,FT-IR)
- 4- تعيين سعة الامتزاز لصبغة المثيل الاخضر التي تمثل بالرمز (MG) على سطوح الاتابلكايت قبل وبعد التعديل والمقارنة فيما بينها.
- 5- اجراء الدراسات الحركية لامتزاز صبغة المثيل الاخضر (MG) على سطوح الاتابلكايت قبل وبعد التعديل وتعيين طاقات التنشيط لها.
- 6- اجراء دراسات التوازن وحساب الدوال الثرموديناميكية لامتزاز صبغة المثيل الاخضر (MG) على سطوح الاتابلكايت قبل وبعد التعديل.
- 7- دراسة تأثير حجم ووزن السطوح المازة في هذه الدراسة على امتزاز صبغة المثيل الاخضر (MG).

الفصل الثاني الجزء العملي Experimental Part

Instruments

1-1- الأجهزة المستعملة:

لقد تم خلال هذه الدراسة استعمال الأجهزة الاتية:

- 1- مطياف الاشعة المرئية / فوق البنفسجية Double beam, Shimadzu. 1800, Japan) نوع (UV-Visible Spectrophotometer)
 - 2- مطياف الاشعة تحت الحمراء Spectroscopy (Shimadzu. Iraffinity-1(8400s), Japan) وع (FT-IR)
 - 3- ميزان حساس Electric Balance نوع (,Sartorius Lab. BL210S). (Germany , ± 0.0001g).
 - 4- جهاز Hotplate stirrer من نوع (Daihan Labtech Co., LTD)
 - 5- فرن مختبري نوع (Daihan Labtech Oven LDO- 060E)
 - 6- جهاز طرد مرکزي نوع (, Centrifuge, 6000rpm, Hettich, Germany) و جهاز طرد مرکزي نوع (, EBA-20) .
 - 7- جهاز الامواج فوق الصوتية من نوع (POWER SONIC 0405S) Sonicater(China)
- 8- حمام مائي هزاز مسيطر على درجة حرارته (Shaking Water Bath) . (Labtech. South Korea)
 - 9- جهاز حيود الاشعة السينية (X-ray Diffraction-6000 shimadzu, Japan) / المختبر الخدمي كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم.
- 10- المجهر الالكتروني الماسح (SEM) (Scanning electron microscopy) / (SEM) (Inspect S50, FE, Czech Republic) جامعة النهرين- كلية العلوم قسم الفيزياء.
 - 11- مطياف تشتت الطاقة بالأشعة السينية (Energy-dispersive X-ray) نوع (XFlash 6110,Bruker,Germeny) نوع (EDX) (spectroscopy جامعة النهرين- كلية العلوم قسم الفيزياء.
 - 12- جهاز قياس الاس الهيدروجيني (pH) نوع (pH) نوع (i -Trans, BP 3001, Singapore).
 - 13- جهاز قياس التوصيلية المولارية (TRANS, Singapore) المولارية. (Instruments).

Chemical Compounds

2-2- المواد الكيميائية المستخدمة:

استعملت في هذه الدراسة المواد الكيميائية الموضحة في الجدول (2-1).

الجدول (2-1) جدول يبين المواد الكيميائية ونقاوتها وكتلتها المولية ومصادر تجهيزها.

مصدر	نقاوتها	كتأتها	صيغتها الجزيئية	اسم المادة	ت
التجهيز	%	المولية			
		(g/mol)			
Merck	30	35	NH₄OH	هيدروكسيد الامونيوم	1
Aldrich	98	162.2	FeCl₃	كلوريد الحديد الثلاثي	2
Merck	97	666.2	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	كبريتات الالمنيوم	3
				المائية	
Merck	99.9	106	Na ₂ CO ₃	كاربونات الصوديوم	4
BDH	99	458.5	$C_{26}H_{33}N_3CI_2$	صبغة المثيل	5
				الاخضر	
Aldrich	99.5	176.12	C ₆ H ₈ O ₆	حامض الاسكوربيك	6

Preparation OF Adsorbent Surfaces

2-3- تحضير السطوح المازة:

Attapulgite

2-3-1 الاتابلكايت:

يوجد الاتابلكايت في العراق في الصحراء الغربية ويوجد في منطقة بحر النجف ايضا ويتميز بلونه الاصفر المائل للبرتقالي وقد يوجد احيانا بلون رمادي مائل للأخضر (68), تم الحصول على طين الاتابلكايت من الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين وفي ادناه بعض المعلومات المتعلقة بالتحليل الكيميائي لمكونات طين الاتابلكايت بوساطة تحليل (XRF) والمبينة في الجدول (2-2).

جدول (2-2) التحليل الكيميائي لنسب مكونات طين الاتابلكايت.

Wt%
49.0
12.6
6.2
6.2
6.0
1.5
11.6
93.1

2-3-2 تهيئة مسحوق الطين (السطح الاول) Preparation of (Atta) **Clay Powder (First Surface)**

تم تكسير خام الاتابلكايت الى كتل صغيرة بوساطة مطرقة حديدية ومن ثم تم طحنه الى مسحوق ناعم لضمان جودة عملية الغسل بعدها تم غسل مسحوق الطين بكمية كافية من الماء المقطر سبع مرات مع التحريك اثناء الغسل وفصل الطين بوساطة التركيد لإزالة المواد الغريبة والمواد القابلة للذوبان في الماء ثم جفف في فرن عند درجة حرارية C (80) لمدة 27 ساعة إذ تم ادخال كميات معينة من النموذج الى الفرن تباعا. تم طحن الطين المجفف بطاحونه كهربائية لغرض الحصول على دقائق ناعمة بعد ذلك نخل المسحوق المطحون باستعمال مناخل مناسبة (Sieves) للحصول على الحجم المطلوب وقد اختير الحجم (150 µm) في جميع التجارب المتعلقة بهذه الدراسة أما الحجوم µm (250,212) فقد استعملت لغرض دراسة تأثير حجم دقائق السطح الماز (Particles Size) على عملية الامتزاز. وتم تشخيص سطح الاتابلكايت الخام والمعدل بعد التهيئة كما في الشكل (2-1) باعتماد تقنيات (SEM,EDX,XRD,FT-IR) .

3-3-2 تعديل طين الاتابلكايت بمركبات الحديد والالمنيوم (السطح الثاني) (Atta-m)

Modification of clay Attapulgite with iron and aluminum compounds (second surface)(Atta-m)

يتضمن التعديل الاول اضافتين:

 1- الاضافة الاولى لتعديل سطح التابلكايت بهيدر وكسيدات الحديد وذلك من خلال اضافة (g) من طين الاتابلكايت الى محلول هيدروكسيد الامونيوم حجمه (50 ml) من طين الاتابلكايت الى محلول هيدروكسيد وتركيزه (1M)

بعد ذلك اضافة محلول كلوريد الحديد الثلاثي حجمه (300 ml) و تركيزه (M 0.05 M) مع التحريك المستمر بوساطة جهاز (Hotplate Stirrer) ولمدة ساعتين ثم وضع المزيج في جهاز التشتيت بالموجات فوق الصوتية (Ultra sonic Cleaner) لمدة ساعة على مرحلتين كل مرحلة نصف ساعة بعدها سكب الراشح وغسل المزيج بالماء المقطر ثلاث غسلات إذ سكب الراشح بعد التركيد للغسلتين الاولى والثانية وبعد الغسلة الثالثة اجريت عملية الفصل بوساطة الترشيح بعد ذلك وضع النموذج غير الراشح في فرن كهربائي لمدة ثلاث ساعات اذ رفعت درجة الحرارة بشكل تدريجي وصولا الى °C الى ان تم التأكد من جفاف النموذج , بعد التجفيف طحن النموذج ونخل بمنخل ذو حجم دقائقي (150 µm) وبذلك تمت الاضافة الاولى بإدخال الحديد ويمكن تلخيص الاضافة الاولى من خلال المعادلة (2-1) الاتية:

FeCl₃ + 3NH₄OH+Atta
$$\rightarrow$$
 Fe(OH)₃ - Atta \downarrow + 3NH₄CI.....(1-2) \downarrow Atta - Fe

2- الاضافة الثانية لإدخال الالمنبوم تم تحضير مزيج من محلولين الاول (300ml) من (0.01~M) بتركيز $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ بتركيز بالمائية $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ مع ($0.2\,M$) من محلول کربونات الصوديوم (Na_2CO_3) بترکيز ($0.2\,M$) مع

اضيف المزيج المحضر الى النموذج الذي تم غسله وتجفيفه ونخله بعد الاضافة الاولى (ادخال الحديد) واجريت الاضافة الثانية (ادخال الالمنيوم) تدريجيا ومع التحريك المستمر ووضع المزيج بعد الاضافة الثانية في جهاز التشتيت بالموجات فوق الصوتية وبعد ذلك غسل المزيج ثلاث غسلات بالماء المقطر واجريت عملية الترشيح للتخلص من الراشح وتجفيف الطين الذي ادخل عليه الحديد و الالمنيوم ثم تم طحنه ونخله بمنخل ذو حجم دقائقي (150 µm) ويمكن التعبير عن الاضافة الثانية (ادخال الالمنيوم) من خلال المعادلة (2-2)الاتية:

المعادلة (2-2) تحضير السطح الثاني- الاضافة الثانية $Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 + Atta-Fe + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 - Atta-Fe \downarrow + 3Na_2SO_4 + 3CO_2...(2-2)$

(Atta - Fe - Al) = Atta-m

وتم تشخيص السطح المعدل (Atta-m) كما في الشكل (2-1) بعد التهيئة باعتماد تقنيات . (SEM ,EDX ,XRD,FT-IR)

4-3-2 تعديل وتنشيط طين الاتابلكايت المعدل بحامض الاسكوربيك السطح الثالث(Atta-c):

Modification and activation of modified Attapulgite clay With ascorbic acid (third surface)(Atta-c):

تم تحضير ($250 \mathrm{ml}$) من حامض الاسكوربيك ($C_6 H_8 O_6$) بتركيز ($0.1 \mathrm{~M}$) بعدها يضاف (10 g) من السطح الثاني (Atta-m) الى محلول الحامض المحضر بالتدريج مع التحريك المستمر والتسخين الهين بواسطة جهاز (Hotplate Stirrer) ولمدة ساعتين ثم وضع المزيج في جهاز التشتيت بالموجات فوق الصوتية لمدة ساعة بعدها تم سكب الراشح وغسل المحلول ثلاث غسلات بالماء المقطر واجريت عملية الترشيح بعد الغسلة الثالثة ووضع النموذج في الفرن الكهربائي و تم رفع درجة حرارة الفرن تدريجيا الى °C ولمدة ساعتان ونصف وبعد ان جف النموذج تم طحنه ونخله بمنخل حجم ذو حجم دقائقي (150µm) وبهذا تمت عملية تهيئة السطح الثالث المعدل والمنشط (Atta-c) كما في الشكل (SEM ,EDX , XRD , FT-IR) وتم تشخيصه بعد التهيئة باعتماد تقنيات (SEM ,EDX , XRD , FT-IR) ويمكن وصف التعديل بوساطة المعادلة (2-3) الاتية :

المعادلة (2-3) تحضير السطح الثالث- التعديل الاخير $C_6H_8O_6$ + Atta-m + heat \rightarrow { Atta-m - [$C_6H_8O_6$]_D = Atta-c} + CO_2 $+H_2O....(3-2)$



الشكل (2-1) صورة فوتوغرافية لسطوح الاتابلكايت قبل وبعد عملية التعديل.

2-4- دراسة عملية الامتزاز على سطوح الاتابلكايت:

Study of Adsorption Process on Attapulgite Surfaces:

2-4-1- تحضير المحلول القياسي لصبغة المثيل الاخضر (MG):

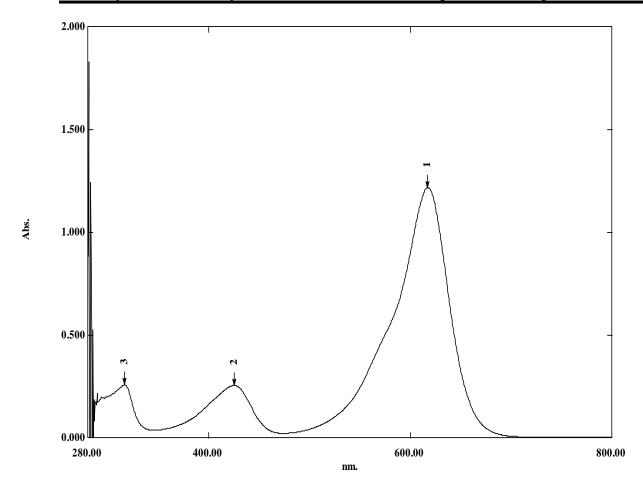
Preparation of standard stock solution:

تم تحضير محلول صبغة (MG) بتركيز (100 mg/L) وذلك بإذابة (0.1g) من مسحوق الصبغة في لترمن الماء المقطر مع الرج المستمر لضمان الاذابة التامة للصبغة ومن ثم اخذت حجوم مناسبة من المحلول القياسي لتخفيفها الى سلسلة من التراكيز هي . (mg/L) (14,12,10,8,6,4,2)

2-4-2 تعين الطول الموجى الاعظم

Determination of Maximum Absorption (λ_{max}):

تم تعيين الطول الموجى الاعظم (λ_{\max}) لامتصاص صبغة (MG) بوساطة جهاز مطيافية (U.V / Vis Spectrophotometer) ضمن المدى (U.V / Vis Spectrophotometer خلية من الكوارتز سمكها (1cm) ووجد ان قيمة (λ_{max}) للصبغة هي (618nm) كما موضح في الشكل (2-2).

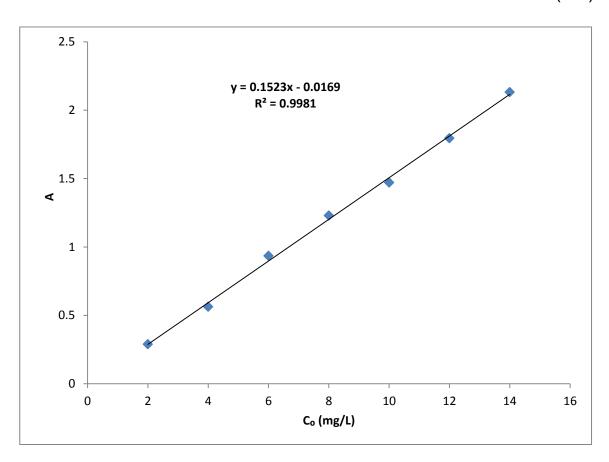


 (λ_{max}) الشكل (2-2) طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لصبغة (MG).

2-4-2 تعيين منحنى المعايرة:

Determination of Calibration Curves:

تم تعين منحني المعايرة لصبغة (MG) إذ حضرت سلسلة من المحاليل بالتراكيز الاتية تم تعين منحني المعايرة لصبغة (MG) وبتثبيت (λ_{max}) لصبغة (MG) سجلت قيم الامتصاصية (Absorbance) لمحاليل صبغة (MG)، وبرسم قيم الامتصاص مقابل قيم التراكيز حسب قانون لامبرت - بير تم الحصول على منحني المعايرة لصبغة (MG) كما موضح في الشكل (3-2).



الشكل (2-3) منحني المعايرة لمحلول صبغة (MG).

2-4-4 تعيين زمن الاتزان لعملية الامتزاز:

Determination of Equilibrium Time for Adsorption Process:

تم تحديد زمن الاتزان لعملية امتزاز صبغة (MG) على السطوح المازة الثلاث (Atta-m, Atta-c) وذلك بتثبيت الظروف المتضمنة (وزن السطح الماز، حجم المحلول ، تركيز المادة الممتزة ، درجة الحرارة) وبتغير عامل الزمن فقط في هذه التجربة ،وبأخذ (7) دوارق سعة كل دورق (50ml) بعدها أضيف (0.01g) من السطح الاول (Atta)المادة المازة واضيف اليها (10 ml) من صبغة (MG) المادة الممتزة بتركيز (Shaker) وبعدها وضعت الدوارق في حمام مائي هزاز (Shaker) بسرعة (120 rpm) و بفترات زمنية مختلفة هي 120,90,60,45, 30, 20,10)min ، وتم فصل الرائق عن الصلب بوساطة جهاز الطرد المركزي (Centrifuge) ولمدة خمسة دقائق وبسرعة (6000 rpm) وتم قياس الامتصاصية للرائق بوساطة جهاز مطيافية الاشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-vis) عند (λ_{max}) لصبغة (MG) ، ومنها تم حساب التركيز عند الاتزان C بوحدة (mg\L) من خلال منحنى المعايرة. وتم حساب كمية صبغة (MG) الممتزة qt عند الزمن (t) بوحدة (mg/g) وفق العلاقة (2-4) الاتية:

$$q_t = V_{sol} (C_o - C_t) / m -----(4-2)$$

عند الزمن (t) عند المادة الممتزة (mg\g) عند الزمن q_t

المحلول الكلى للمادة الممتزة (L). حجم المحلول الكلى المادة الممتزة (L).

 $C_{a} = \text{Hir}(L)$ التركيز الابتدائي للمحلول (mg\L).

 $(mg\ L)$ (t) غند الزمن (t) عند المحلول عند الزمن (The limit L).

 $\mathbf{m} = \mathbf{e}(\mathbf{j})$ المادة المازة (q).

وتمت اعادة التجربة بالنسبة للسطحين الاخرين من الطين المعدل (Atta-m , Atta-c) وبينت التجارب ان زمن اتزان الامتزاز هو (60min) عند درجة حرارة (298K) بالنسبة لسطح (Atta-m, Atta-c) ، اما بالنسبة لكلا سطحى الطين المعدل (Atta-m, Atta-c)عند درجة الحرارة نفسها فان زمن الاتزان هو (45min).

2-4-2 التجارب الحركية لعملية الامتزاز:

Experiments of Kinetic for adsorption process:

اجريت تجارب الدراسة الحركية لعملية امتزاز صبغة (MG) على سطوح الاتابلكايت الثلاث قيد الدراسة (Atta ,Atta-m ,Atta-c) من خلال تكرار الخطوات العملية في الفقرة السابقة ولكن عند الدرجات الحرارية K (308,303,293) بالإضافة الى درجة 298 K المرتبة الاولى الكاذبة (C_t , q_t) لتطبيقها على النماذج الحركية للمرتبة الاولى الكاذبة والمرتبة الثانية الكاذبة ومعادلة ايلوفيج.

Adsorption Isotherm

2-5- ايزوثرمات الامتزاز:

تمت دراسة ايزوثرمات الامتزاز لصبغة (MG) على سطوح الطين الثلاثة (Atta ,Atta-m ,Atta-c) وكما موضح فيما يأتى :

2-5-1- تأثير تركيز المادة الممتزة: Effect of Adsorbate Concentration

وضع (0.01g) من السطح الاول (Atta) في سبعة دوارق دائرية نظيفة بعدها أضيف (10ml) من صبغة (MG) الى كل دورق ولكن بتراكيز مختلفة لكل دورق والتراكيز هي (mg\ L) وضعت هذه الدوارق في حمام مائي هزاز) وضعت هذه الدوارق في حمام مائي هزاز (Shaker) وبدرجات حرارية مختلفة K (308,303,298,293) ولمدة (60 min) الذي هو زمن الاتزان بالنسبة للسطح الاول. ثم فصل الرائق عن الصلب بوساطة جهاز الطرد المركزي (Centrifuge) ولمدة خمس دقائق و بسرعة (Centrifuge) بعدها قيست الامتصاصية للمحلول الرائق بوساطة جهاز مطيافية الاشعة فوق البنفسجية – المرئية

ومنها تم حساب (MG) عند الطول الموجى الاعظم للامتصاص (χ_{max}) لصبغة التركيز عند الاتزان C_e بوحدة (mg\ L) من خلال منحنى المعايرة و حسبت كمية المادة الممتزة عند الاتزان qe بوحدة (mg/g) وحسب العلاقة (4-2) .

تمت اعادة الخطوات العملية نفسها بالنسبة للسطح الثاني والثالث (Atta-m, Atta-c) ولكن عند زمن الاتزان لكلا السطحين والذي يساوي (45 min) وبعد انتهاء زمن الاتزان تم فصل الرائق عن الصلب بوساطة جهاز الطرد المركزي (Centrifuge) لمدة خمسة دقائق و بسرعة (6000 rpm) بعدها قيست الامتصاصية للمحلول الرائق بوساطة جهاز مطيافية الاشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-vis) عند الطول الموجى الاعظم للامتصاص (λ_{max} لصبغة (MG) ومنها تم حساب التركيز عند الاتزان C_e بوحدة (MG) باستعمال منحنى المعايرة

وتم حساب كمية صبغة (MG) الممتزة عند الاتزان qe بوحدة (mg/g) وحسب العلاقة (2-4) وكما تم ذكره سابقا

2-5-2 تأثير حجم الدقائق للمادة المازة في عملية الامتزاز:

Effect of Particles Size in Adsorption:

لغرض دراسة تأثير حجم دقائق المادة المازة (Particles Size) للسطوح الثلاث (Atta, Atta-m, Atta-c) على امتزاز صبغة (MG) في هذه الدراسة تم استعمال ثلاث عينات بوزن ثابت هو (0.01g) وحجم دقائق مختلف هي µm (250,212,150) من السطح الاول بدرجة حرارة (298 K) وبزمن الاتزان للسطح الاول (60min) حيث وضعت الاوزان المتساوية والتي لها حجم جزيئات مختلف في ثلاثة دوارق دائرية نظيفة واضيف لها (10 ml) من صبغة (MG) بتركيز (50 mg/L) و وضعت في حمام مائي هزاز مسيطر على درجة حرارته (Shaker) وبعد انتهاء زمن الاتزان فصل الرائق عن الصلب بوساطة

جهاز الطرد المركزي (Centrifuge) لمدة خمسة دقائق و بسرعة (6000 rpm) بعدها قيست الامتصاصية للمحلول الرائق بوساطة جهاز مطيافية الاشعة فوق البنفسجية - المرئية صببغة (MG) عند الطول الموجى الاعظم للامتصاص (λ_{max}) لصبغة (MG) ومنها حسب التركيز عند الاتزان C_e بوحدة $(mg \mid L)$ باستعمال منحنى المعايرة و حسبت كمية صبغة الممتزة عند الاتزان q_e بوحدة (mg/g) وحسب العلاقة (2-4) بعد ذلك اجريت (MG) الخطوات العملية السابقة بالنسبة للسطح الثاني والثالث (Atta-m, Atta-c) تحت الظروف نفسها لكن بزمن الاتزان للسطحين وهو (45 min).

Effect of the Adsorbent Weight 2-5-3- تأثير وزن المادة المازة:

لدراسة تأثير وزن المادة المازة في عملية الامتزاز استعملت اوزان مختلفة من السطوح الثلاث (Atta , Atta-m , Atta-c) إذ استعملت الاوزان الاتية g (0.01 , 0.02 , 0.01) بدرجة حرارة (298 K) وبزمن الاتزان المعين لكل من السطوح وبحجم دقائق (150 µm) وتركيز (50 mg/L) لصبغة (MG) و بسلسلة الخطوات العملية نفسها التي تم اجراؤها في الفقرات السابقة من تأثير التركيز وتأثير حجم الدقائق الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Chapter Three

Results And Discussion

1-3 - تشخيص سطح الاتابلكايت بعد عملية التعديل

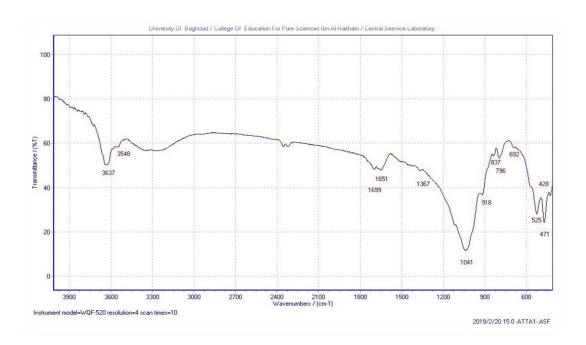
Characterization of Attapulgite surface after modification process

تم تشخيص سطح الاتابلكايت قبل وبعد التعديل أي للسطوح الثلاثة (FT-IR) باستعمال جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) باستعمال جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) وجهاز حيود الاشعة السينية (X- ray Diffraction) (XRD) و جهاز المجهر الالكتروني الماسح (Electron scanning microscopy),(SEM) وجهاز تحليل تشتت الطاقة بالأشعة السينية (Energy Dispersive X-ray Analysis) (EDX).

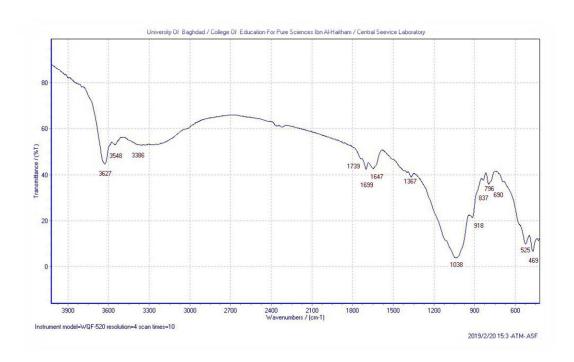
3-1-1 تحاليل طيف الأشعة تحت الحمراء - تحوير فورييه:

Fourier transform- infrared spectroscopy Analysis (FT-IR)

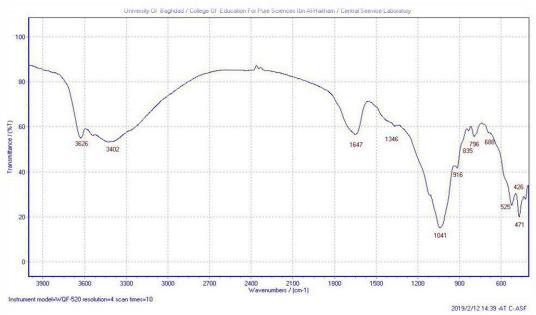
اجري مسح طيفي لعينات الاتابلكايت قبل وبعد التعديل (Atta-M, Atta-C) من خلال تقنية (FT-IR) ضمن المدى (FT-IR) وحصلنا على الاشكال (FT-IR) في و (3-3) ومن هذه الاشكال حددت القمم المميزة لسطح الاتابلكايت ونظيراتها بعد التعديل في السطوح الاخرى وادراجها في الجدول (3-1).



الشكل (1-3) طيف (FT-IR) لسطح الاتابلكايت (Atta).



الشكل (2-3) طيف (FT-IR) لسطح الاتابلكايت بعد التعديل الاول (Atta-m).



الشكل (3-3) طيف (FTIR) لسطح الاتابلكايت بعد التعديل الثاني (Atta-c).

الجدول (3-1) يوضح التأثر بعملية التعديل للقمم المميزة لكل من سطح الاتابلكايت (Atta) والاتابلكايت المعدل (Atta-c) والاتابلكايت المعدل (Atta-c) .

Assignment groups and Vibration Type	Atta	Atta-m	Atta-c
Si-O-Si bending	471	469	471
Si-O-Al stretching	525	525	525
Si-O quartz	796	796	795
OH deformation, linked to Al ⁺³ ,Mg ⁺²	837	837	837
Si-OH bending	918	918	918
Si-O stretching	1041	1038	1041
H-O-H bending of water	1651	1647	1649
H-O-H stretching, Absorbed water	3541	3548	
OH stretching Crystalline hydroxyl	3627	3627	3541

يلاحظ من الشكل (3-1) والجدول (3-1) عدد من القمم المميزة لتركيب طين الاتابلكايت (Atta) متمثلة بقمة عريضة وضعيفة ممتدة (1-3700-2800cm) والتي هي مجموعة قمم مدمجة ابرزها عند 1-3641 cm والتي تعود الى الاهتزاز الامتطاطي لمجاميع الهيدروكسيل التركيبية لبنية الاتابلكايت والتي تتجمع مع عنصر الالمنيوم بتناسقات ثماني السطوح ثنائية AI(OH)3 فضلا عن قمم تعود الى الاهتزاز الامتطاطى لمجموعة الهيدروكسيل في جزيئات الماء الممتصة والموجودة ضمن تركيب الطين او مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة ضمن التجمعات التي تتضمن Fe,Mg)-OH) و Al,Mg) و قمة متوسطة تعود الى الاهتزاز الانحنائي لجزيئات الماء الممتصة عند 1650cm-1 وقمة حادة عند 1041 cm-1 تعود الي الاهتزاز الامتطاطى لمجموعة (Si-O) التي تعد من المجاميع التركيبية المكونة لتركيب الطين ويوجد الى جانبها قمة تعود الى الاهتزاز الانحنائي لمجموعة السلينول (Si-OH) عند 1-918cm والتي لها علاقة مع السيليكا الغير البلورية المتواجد في تركيب الطين ايضا تتواجد مجموعة من القمم المتوسطة الشدة التي تعكس المجاميع التركيبة الأخرى لتركيب الاتابلكايت ، من الجدول (1-3) والاشكال (2-3) و (3-3) لكل من السطحين (Atta-c) و (Atta-c) يلاحظ حدوث تغير متباين في مواقع عدد من القمم المميزة للقيمة نفسها لكلا السطحين هذا من جهة ومن جهة ثانية تغير ملحوظ في شدة اغلب القمم وشكلها والذي يكون اكثر وضوحا في سطح (Atta-c) فضلا عن عدم اختفاء او ظهور قمم جديدة بالمحصلة هذا يدل على ان عملية ترسيب هيدر وكسيدات كلا من الالمنيوم والحديد بتواجد الاتابلكايت ادت الى حدوث تغيرات او ارتباطات فيزيائية للسطح متمثلة بالضغط على بنية الطين دون تشويهه لتنتج السطح (Atta-m) وهذا الحال ينطبق مع عملية تغلل جزيئات حامض الاسكوربيك بين جزيئات الاتابلكايت والى صاحبتها عملية تنشيط حراري والتي ادت لتكوين السطح (Atta-c) (91)(90).

2-1-3 - تحاليل طيف حيود الاشعة السينية

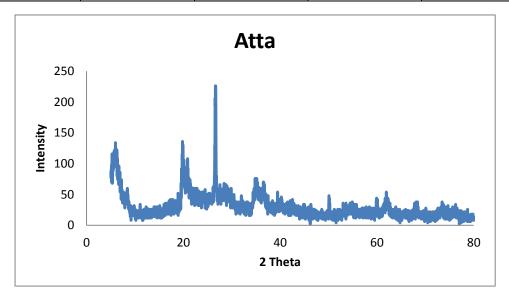
X-Ray diffraction spectroscopy analysis (XRD):

اجرى مسح طيفي لعينات الاتابلكايت قبل وبعد التعديل (Atta, Atta-M, Atta-C) من

خلال تقنية (XRD) ضمن المدى (°80-5 : 20) وحصلنا على الاشكال (3-4) و (5-5) و خلال تقنية (XRD) ضمن المدى (°6-5) و من هذه الاشكال تم استخراج زوايا الحيود والشدة والمسافة بين المستويات البلورية وقيم عرض الحزمة عند منتصف الارتفاع FWHM (FWHM) Full Width at Half Maximum) لسطح الاتابلكايت ونظيراتها بعد التعديل في السطوح الاخرى وادراجها في الجداول (3-2) و (3-3) و (4-3).

الجدول (2-3) يوضح قيم زوايا الحيود والشدة والمسافة بين المستويات البلورية وقيم (4tta).

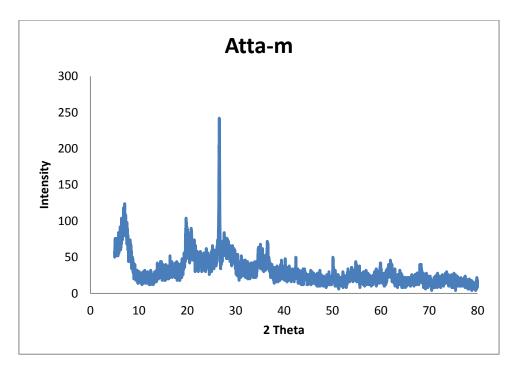
No. peak	2 theta (2θ)	Intensity	d-spacing	FWHM
1	5.96	134	13.463	0.304
2	19.82	136	4.535	0.080
3	19.74	104	4.471	0.373
4	26.62	226	3.347	0.229
5	34.84	76	2.589	0.160
6	34.96	70	2.574	0.173
7	50.08	48	1.819	0.146
8	61.94	54	1.497	0.240



الشكل (3-4) طيف حيود الاشعة السينية لسطح الاتابلكايت (Atta).

الجدول (3-3) يوضح قيم زوايا الحيود والشدة والمسافة بين المستويات البلورية وقيم (Atta-m).

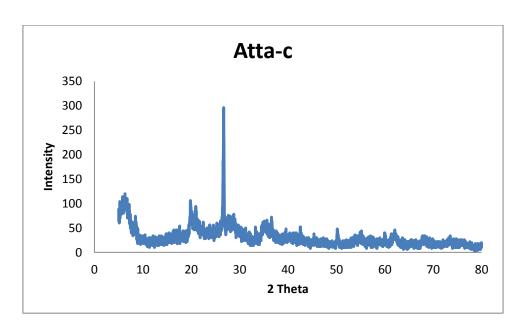
No. peak	2 theta (2θ)	Intensity	d-spacing	FWHM
1	6.82	118	12.814	0.370
2	19.76	104	4.599	0.060
3	19.92	92	4.466	0.347
4	26.62	242	3.342	0.199
5	34.68	62	2.580	0.270
6	35.56	62	2.559	0.260
7	50.08	46	1.818	0.155
8	61.6	40	1.502	0.220



الشكل (3-5) طيف حيود الاشعة السينية لسطح الاتابلكايت بعد التعديل (Atta-m).

الجدول (3- 4) يوضح قيم زوايا الحيود والشدة والمسافة بين المستويات البلورية وقيم الجدول (5- 4) لسطح الاتابلكايت بعد التعديل (FWHM).

No. peak	2 theta (2θ)	Intensity	d-spacing	FWHM
1	6.39	110	13.812	0.413
2	19.82	106	4.520	0.160
3	19.92	88	4.457	0.270
4	26.68	292	3.334	0.223
5	34.8	62	2.575	0.133
6	35.56	62	2.555	0.347
7	50.1	36	1.816	0.183
8	62.04	42	1.494	0.207



الشكل (3-6) طيف حيود الاشعة السينية لسطح الاتابلكايت بعد التعديل (Atta-c).

يلاحظ من الاشكال (3-4) و (5-3) و (1-3) و (1-4) ان القمم المميزة تمتاز بحدتها و شدتها العالية مع تغير نسبي في شكل القمم لطين الاتابلكايت قبل وبعد التعديل مما يؤكد التأثير النسبي الطفيف في بلورية السطوح جميعها هذا من جهة ومن جهة ثانية نلاحظ حدوث تغيرات (زيادة ونقصان) في قيم زوايا الحيود (20) والشدة والمسافة بين المستويات البلورية (d-spacing) لجميع القمم المميزة لطين الاتابلكايت و هذا يعود الى التعديل بهيدروكسيدات الحديد والالمنيوم بنسب معينة كمرحلة تعديل وادراج اولية لتنتج السطح (Atta-m) ومن ثم التعديل والتنشيط الحراري البسيط بحامض الاسكوربيك لطين الاتابلكايت المعدل (Atta-m) كمرحلة تعديل ثانوية لتنتج السطح (1-4 والكاربون) وتأثيراتها الالكترونية في سطح ادخال وارتباط هذه العناصر (مثل الالمنيوم والحديد والكاربون) وتأثيراتها الالكترونية في سطح وداخل فجوات ومسامات وبين المستويات البلورية لطين الاتابلكايت مما يسبب ضغطا عليه دون ان تعمل على تشويه او تحطيم هيكله البلوري وهذا ما تؤكده جميع الاطياف للأشعة السينية للسطوح جميعها من خلال عدم ظهور او اختفاء قمم جديدة بعد عمليات التعديل والتنشيط.

بالاعتماد على البيانات المستحصلة من اطياف الاشعة السينية لطين الاتابلكايت قبل وبعد التعديل تم حساب معدل الحجم الحبيبي لجميع السطوح وفق معادلة ديباي شيرر (92):

$$D=(k\times\lambda)/(\beta_{xry}\times\cos(\theta)).....(1-3)$$

إذ أن :-

D: حجم الحبيبة النانوية.

k : عامل الشكل و هو ثابت عديم الوحدة ويعتمد على شكل البلورة و غالبا ما يكون بحدود = 0.9

(FWHM) عرض القمة عند متوسط الارتفاع (β_{xry}

θ: زاوية براغ (زاوية سقوط الاشعة السينية)

(nm :الطول الموجي λ

والتي تم ادراجها في الجدول (5-3) حيث يلاحظ من الجدول ان معدل الحجم الحبيبي قبل التعديل اكبر من بعد التعديل مما يدل على ان عملية ادراج عناصر الحديد والالمنيوم والكاربون بالإضافة الى استعمال الموجات فوق الصوتية ساعدت على تفريق تجمعات دقائق الاتابلكايت بعد التعديل بدرجة اكبر مما ساعد على تشتيت وصغر حجم الدقائق وبالتالي مساحة سطحية اكبر وهذا التأثير نشاهده بدرجة اكبر في السطح الثالث (Atta-c). (93)

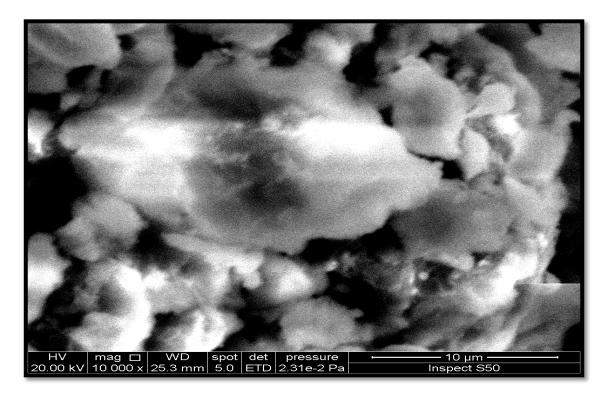
الجدول (3-5) يوضح حجم الدقائق قبل وبعد التعديل لسطوح الاتابلكايت (Atta) والاتابلكايت المعدل (Atta-c) . (Atta-c) والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) .

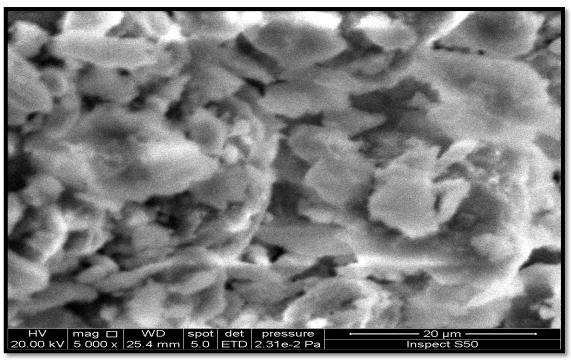
surface	Atta	Atta-m	Atta-c
Particle size /nm	47.7	47.5	39.3

3-1-3 تحاليل المجهر الالكتروني الماسح:

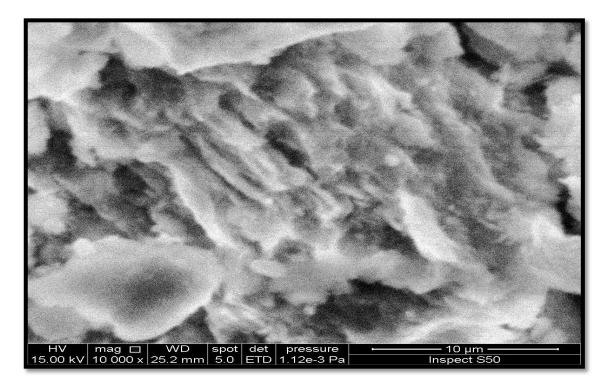
Scanning electron microscopy Analysis (SEM):

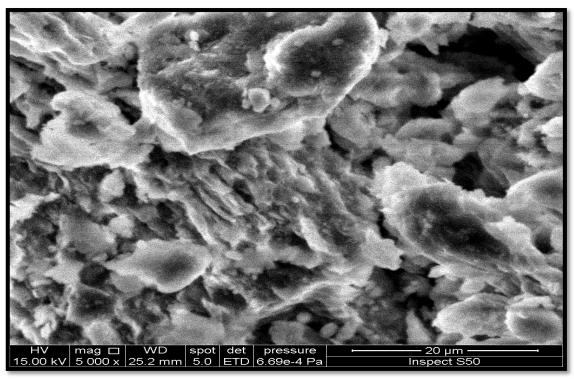
تم اخذ صور ثنائية الابعاد من خلال تقنية المجهر الالكتروني الماسح (SEM) لعينات الاتابلكايت قبل وبعد التعديل(Atta , Atta-m , Atta-c) بقوة تكبيرية (\$5000) و حصلنا على الاشكال (3-3) و (8-3) و (9-9).



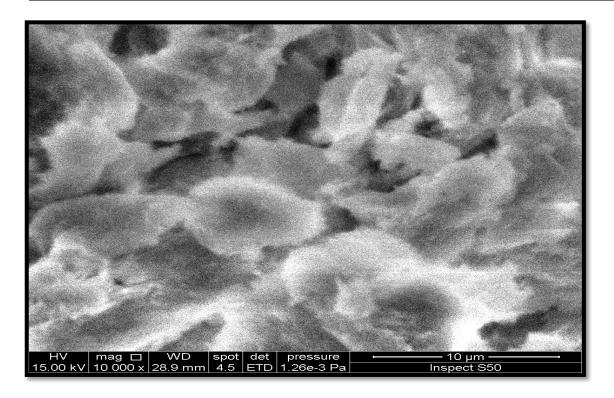


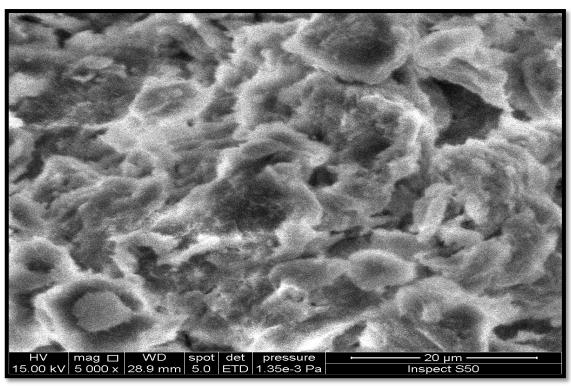
الشكل (3-7) صورة SEM لسطح الاتابلكايت (Atta) عند قوة تكبيرية 5000x و 10000x.





الشكل (8-8) صورة SEM لسطح الاتابلكايت بعد التعديل (Atta-m) عند قوة تكبيرية 5000x و0000





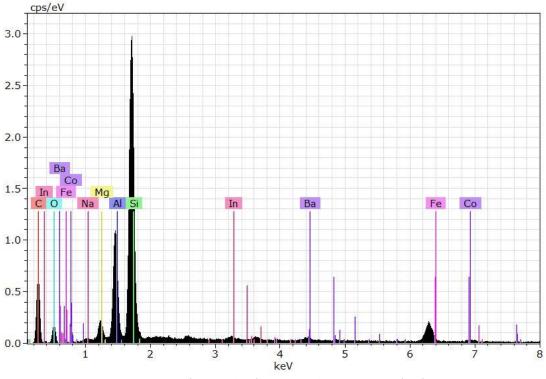
SEM عند قوة تكبيرية SEM الشكل (9-3) صورة SEM سطح الاتابلكايت بعد التعديل (3-1000x في 0.000

يلاحظ من الشكل (3-7) والذي يتضمن صورتين لطين الاتابلكايت قبل التعديل بقوتين تكبيريتين الاولى (20μm) الاولى لرؤية التكتلات والتجمعات والثانية لرؤية تجانس السطوح (10μm) اذ يلاحظ تجمع جزيئات الاتابلكايت بتشكيلات كبيرة ذات سطوح حادة وخشنة مما يعطيها صورة غير متجانسة لأغلب مناطق السطح بينما نلاحظ من خلال الشكل (3-8) ان عملية اضافة هيدروكسيدات الحديد والالمنيوم عملت على تشتيت تجمعات جزيئات الاتابلكايت الى تجمعات اصغر ذات نهايات اقل حدة من قبل التعديل مما اعطت صورة اكثر تجانسا ،هذا التأثير يزداد من خلال الشكل (3-9) الذي يتضمن ادراج وتنشيط حامض الاسكوربيك مع الاتابلكايت المعدل هذه الخطوة عملت على زيادة التشتيت لجزيئات الاتابلكايت مكونة تجمعات صغيرة ذات نهايات ناعمة مما تعطي سطحا اكثر نعومة خاليا من النتوءات اي اكثر تجانسا وهذه النتائج تتوافق تماما مع بيانات حيود الاشعة السينية بالمحصلة هذه المزايا تعطي تباينا في سعة الامتزاز لكل السطوح المدروسة (94).

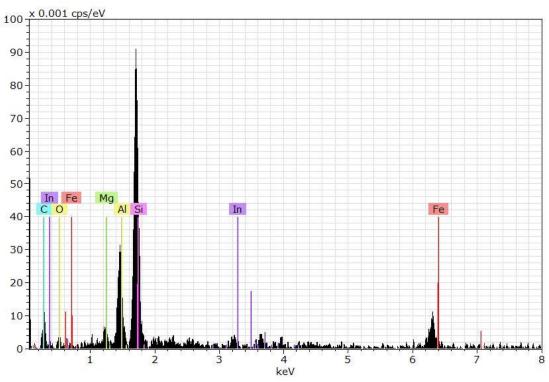
3-1-4 - تحاليل مطيافية قوى التشتت للأشعة السينية:

Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy Analysis (EDX)

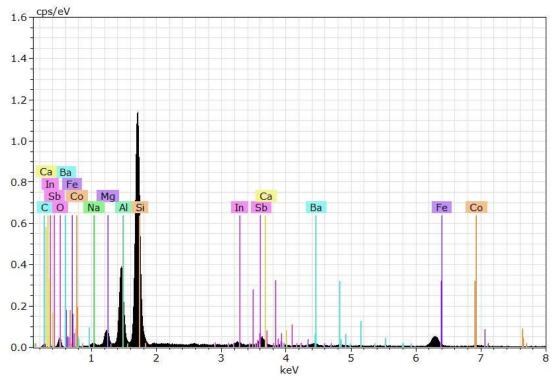
تم اجراء مسح طيفي لعينات الاتابلكايت قبل وبعد التعديل (Atta ,Atta-m ,Atta-c) من خلال تقنية (EDX) وحصلنا على الاشكال (3-10)و (3-11)و (3-12) ومن هذه الاشكال تم استخراج النسب للعناصر الموجودة في تركيب السطوح قيد الدراسة وادراجها في الجدول (3-6).



الشكل (3-10) طيف EDX لسطح الاتابلكايت (Atta).



الشكل (3-11) طيف EDX لسطح الاتابلكايت بعد التعديل (Atta-m).



الشكل (3-12) طيف EDX لسطح الاتابلكايت بعد التعديل (Atta-c).

الجدول (3-6) النسب الوزنية للعناصر المكونة لسطح الاتابلكايت قبل وبعد التعديل.

Clamanta	,	Weight Percentage						
Elements	Atta	Atta-m	Atta-c					
Silicon	27.509	29.880	41.090					
Aluminium	13.353	14.586	18.243					
Iron	4.283	4.713	4.851					
Magnesium	3.286	1.076	5.200					
Barium	1.344	-	3.230					
Cobalt	1.382	-	1.521					
Indium	1.178	1.132	2.438					
Sodium	0.666	-	1.550					
Oxygen	46.998	48.613	7.593					
Carbon	-	-	6.850					
Antimony	-	-	5.810					
Calcium	-	-	1.624					
Total	100	100	100					

يلاحظ من الاشكال (3-10) و(3-11) و(3-12) والجدول (3-7) ان تحليل نسب العناصر في طين الاتابلكايت قبل التعديل تظهر ان اعلى المكونات هو الاوكسجين وبدرجة ثانية تاتى عناصر السيليكون والالمنيوم والحديد فضلا عن عناصر اخرى بنسب اقل إذ تكون هذه العناصر او المجاميع التي تكونها مسؤولة عن ابراز وتمييز بعض الخصائص للطين ومنها قابلية الامتزاز (95) لكن مع عملية التعديل الاولية لطين الاتابلكايت من خلال ادراج جزيئات هيدر وكسيدات الحديد و الالمنيوم المحضرة انيا يلاحظ تغيير او زيادة في نسب كلِّ من الحديد والالمنيوم والاوكسجين فضلا عن اختفاء بعض العناصر مثل الباريوم والكوبالت والصوديوم التي لم تمتلك الحد الادني من الطاقة لكي يتحسسها طيف EDX مما سيعمل على تغيير في خصائص الطين بعد التعديل بشكل (Atta-m) كما ونلاحظ بعد عملية التعديل الثانية للطين المعدل من خلال عملية ادراج جزيئات حامض الاسكوربيك وتنشيطها حراريا لتنتج السطح (Atta-c) حدوث زيادة اخرى في نسب كلا من السيليكون والالمنيوم مع ظهور لعنصر الكاربون وانخفاض ملحوظ في نسبة الاوكسجين نتيجة لتحرر جزيئات ثنائي اوكسيد الكاربون وهروبها من السطح بالإضافة الى ظهور عدد من العناصر بنسبة قابلة للتحسس مثل الكالسيوم والصوديوم والانتيمون والكوبالت والباريوم هذه التغيرات ستؤثر في مجمل خواص السطح الناتج. 2-3-دراسة القابلية الامتزازية للسطوح (Atta, Atta-m, Atta-c):

Study of adsorption ability for surfaces (Atta, Atta-m, Atta-c)

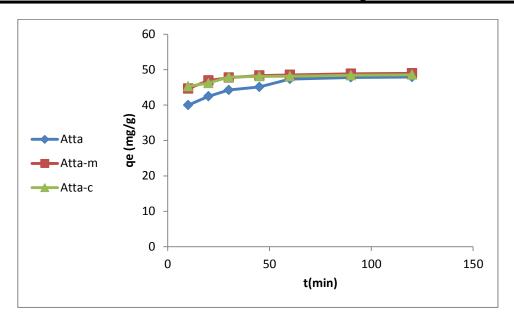
Equilibrium time:

2-3-1- زمن الاتزان:

تم تحديد زمن الاتزان لامتزاز صبغة (MG) من خلال دراسة عملية الامتزاز بدرجة حرارة (298 K) وفي فترات زمنية مختلفة وتركيز ثابت من الصبغة إذ كانت الفترات الزمنية هي min (10, 20, 30, 45, 60, 90, 120) وتركيز الصبغة هو (50 mg/L). ولقد استعمل وزن ثابت من المواد المازة (0.01g) وبحجم دقائق (150µm) ونتائج الدراسة مبينة في الجدول (3-7)، وتم رسم كمية الامتزاز معبرا عنه (qt) مقابل الزمن (t) للتماس بين السطوح المازة (Atta , Atta-m , Atta-c) ومحلول الصبغة كما في الشكل (3-13) اذ يلاحظ أن الزمن اللازم للوصول إلى حالة الاتزان باستعمال سطح الاتابلكايت (Atta) هو (60 min) اما بالنسبة للسطح المعدل (Atta-m) والسطح المعدل المنشط (Atta-c) فوجد ان زمن الاتزان هو (45 min). أن الشكل العام لهذه المنحنيات يتمثل بزيادة تدريجية في الامتزاز بعدها يحصل الاتزان نتيجة لانتقال جميع جزيئات المادة الممتزة من محلولها المائي الى سطح المادة المازة. (97-96) وقد اعتمدت هذه القيم كأزمان اتزان لأنظمة الامتزاز في عموم التجارب خلال هذه الدر اسة.

الجدول (3-3) تغير كمية المادة الممتزة (q_t) من صبغة (MG) مع الزمن على سطوح الاتابلكايت (Atta) والاتابلكايت المعدل (Atta-m) والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) عند درجة حرارة (298)k.

+/ min\	Atta	Atta-m	Atta-c
t(min)	q _e (mg/g)	q _e (mg/g)	q _e (mg/g)
10	39.974	44.630	45.273
20	42.450	46.921	46.186
30	44.242	47.742	47.900
45	45.096	48.326	48.110
60	47.335	48.523	48.136
90	47.795	48.832	48.405
120	47.893	48.957	48.556



الشكل (3- 13) منحنيات زمن الاتزان لصبغة MG على سطوح الاتابلكايت (Atta-c) والاتابلكايت المعدل (Atta-c).

2-2-2 تحديد النسبة المئوية للامتزاز:

Determination of Adsorption Percentage

تم حساب النسبة المئوية (A%) لامتزاز صبغة (MG)من محلولها المائي على السطوح قيد الدراسة وعند درجات حرارية مختلفة من خلال المعادلة الاتية:

ى هو التركيز الابتدائي للصبغة بوحدات (mg/L).

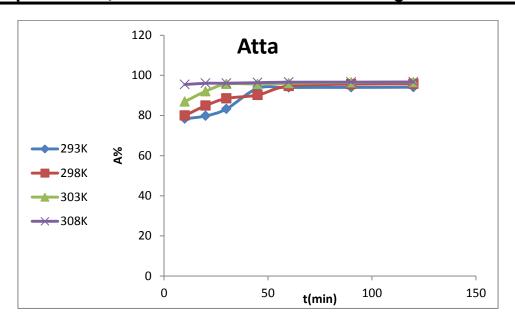
. (mg/L) بوحدات (t) هو تركيز الصبغة عند الزمن C_t

A% هي النسية المئوية للامتزاز.

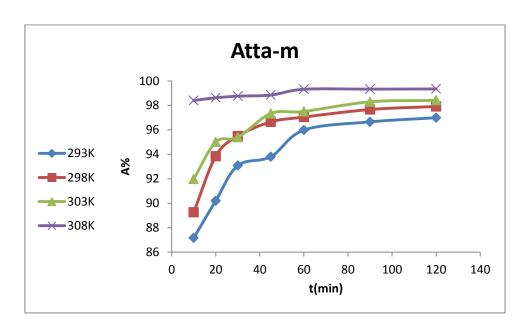
وتم ادراج النتائج في الجدول (3-8) ورسمت النسبة المئوية للامتزاز ((A%)) مقابل زمن التماس (t) بين محلول الصبغة والسطوح المازة ((A+b)) عند درجات الحرارة ((A+b)) عند درجات الحرارة ((A+b)) ((A+b)) ((A+b)) ((A+b)) ا((A+b)) ((A+b)) عند درجات الحرارة ((A+b)) عند درجات ((A+b)) عند درجات

الجدول (3-8) قيم التركيز (C_t) والنسبة المئوية للامتزاز (A%) من صبغة (MG) مع الزمن على سطح الاتابلكايت (Atta-m) والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c).

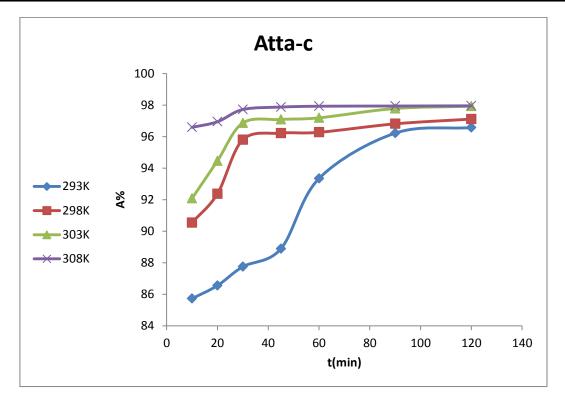
	+	293	K	298	K	303	K	308	K
Surface	t (min)	C _t (mg/L)	A% Ct (mg/L) A% Ct (mg/L) A% Ct (mg/L) A 78.37 10.026 79.95 6.533 86.93 2.284 95 79.76 7.550 84.9 3.978 92.04 1.976 96 83.23 5.758 88.48 2.179 95.64 1.956 96 93.49 4.904 90.19 2.153 95.69 1.818 96 93.95 2.665 94.67 1.982 96.04 1.699 96 93.99 2.206 95.59 1.772 96.46 1.687 96 94.09 2.107 95.79 1.707 96.59 1.641 96 87.16 5.370 89.26 4.011 91.98 0.800 98 93.08 2.258 95.48 2.304 95.39 0.623 98 93.8 1.674 96.65 1.332 97.34 0.577 98 95.98 1.477 97.66 0.853<	A%					
	10	10.814	78.37	10.026	79.95	6.533	86.93	2.284	95.43
	20	10.118	79.76	7.550	84.9	3.978	92.04	1.976	96.05
Atta Atta- m	30	8.384	83.23	5.758	88.48	2.179	95.64	1.956	96.09
Atta	45	3.256	93.49	4.904	90.19	2.153	95.69	1.818	96.36
	60	3.026	93.95	2.665	94.67	1.982	96.04	1.699	96.6
	90	3.007	93.99	2.206	95.59	1.772	96.46	1.687	96.63
	120 2.99 10 6.43	2.954	94.09	2.107	95.79	1.707	96.59	1.641	96.72
	10	6.421	87.16	5.370	89.26	4.011	91.98	0.800	98.4
	20	4.898	90.2	3.079	93.84	2.494	95.01	0.689	98.62
	30	3.460	93.08	2.258	95.48	2.304	95.39	0.623	98.75
Atta- m	45	3.099	93.8	1.674	96.65	1.332	97.34	0.577	98.85
Atta	60	2.009	95.98	1.477	97.05	1.247	97.51	0.341	99.32
	90	1.674	96.65	1.168	97.66	0.853	98.29	0.334	99.33
	(min) (mg/L) A% (mg/L) A% (mg/L) 10 10.814 78.37 10.026 79.95 6.533 20 10.118 79.76 7.550 84.9 3.978 30 8.384 83.23 5.758 88.48 2.179 45 3.256 93.49 4.904 90.19 2.153 60 3.026 93.95 2.665 94.67 1.982 90 3.007 93.99 2.206 95.59 1.772 120 2.954 94.09 2.107 95.79 1.707 10 6.421 87.16 5.370 89.26 4.011 20 4.898 90.2 3.079 93.84 2.494 30 3.460 93.08 2.258 95.48 2.304 4-m 45 3.099 93.8 1.674 96.65 1.332 60 2.009 95.98 1.477 97.05 1.247 <td< td=""><td>98.41</td><td>0.328</td><td>99.34</td></td<>	98.41	0.328	99.34					
	10	7.137	85.73	4.727	90.55	3.959	92.08	1.707	96.59
	20	6.723	86.55	3.814	92.37	2.770	94.46	1.529	96.94
	30	6.125	87.75	2.101	95.8	1.569	96.86	1.142	97.72
Atta-c	45	6.027	87.95	1.890	96.22	1.457	97.09	1.063	97.87
	60	3.328	93.34	1.864	96.27	1.405	97.19	1.037	97.93
	90	1.890	96.22	1.595	96.81	1.109	97.78	1.030	97.94
	120	1.713	96.57	1.444	97.11	1.037	97.93	1.024	97.95



الشكل (3-14) يوضح تغير النسبة المئوية لامتزاز صبغة MG على سطح الاتابلكايت (Atta) عند درجات حرارية مختلفة.



الشكل (3-15) يوضح تغير النسبة المئوية لامتزاز صبغة MG على سطح الاتابلكايت المعدل عند درجات حرارية مختلفة.



الشكل (3- 16) يوضح تغير النسبة المئوية لامتزاز صبغة MG على سطح الاتابلكايت المعدل الشكل (3- 16) يوضح تغير النسبة المئوية لامتزاز صبغة المؤلفة.

Kinetics Study

3-2-3-الدراسة الحركية:

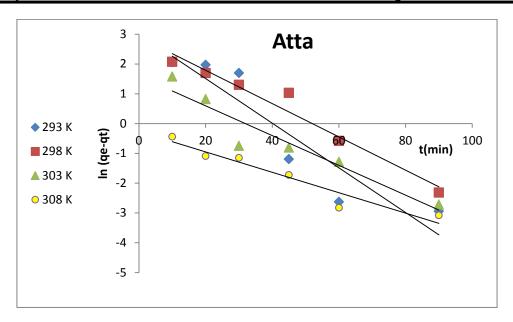
هناك العديد من النماذج الحركية التي تكون مفيدة في اختيار الظروف الأمثل لعملية الامتزاز ومن هذه النماذج الحركية هي حركية المرتبة الأولى الكاذبة الكركرين (Lagergreen) وحركية المرتبة الثانية الكاذبة ومعادلة ايلوفيج التي تم تطبيقها على النتائج العملية لعملية امتزاز صبغة (MG) على السطوح الاتابلكايت (Atta) والاتابلكايت المعدل (Atta-m) والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) قيد الدراسة:

a -3-2-3 معادلة المرتبة الاولى الكاذبة (لاكركرين):

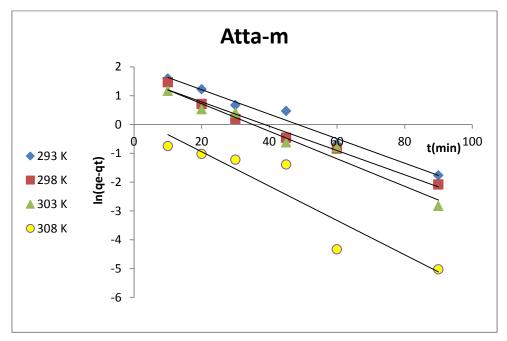
Pseudo First Order Equation (Lagergreen)

تم تطبيق النموذج الحركي للمرتبة الأولى الكاذبة على عملية امتزاز صبغة (MG) بتركيز (50mg/L) على السطوح قيد الدراسة باستعمال (0.01g) من المادة المازة بحجم جزيئات سا 150 μm) عند درجات حرارية مختلفة Κ (308,303,298,293) من خلال المعادلة (1-13) التي تم ذكر ها في الفصل الاول.

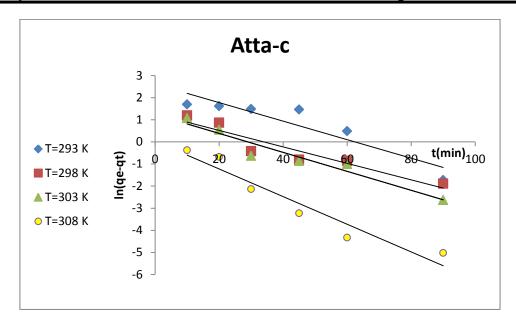
ومن التمثيل البياني لمعادلة المرتبة الاولى الكاذبة تم الحصول على الأشكال (3-17) و (3-18) و (3-19) ومن ميل وتقاطع هذه الأشكال تم الحصول على كل من ثابت السرعة للامتزاز (k₁) وكمية المادة الممتزة (q_e) عند التوازن كما مبين في بالجدول (9-3).



الشكل (3-17) حركية الامتزاز للمرتبة الاولى لصبغه (MG)على سطح الاتابلكايت (Atta) عند درجات حرارية مختلفة.



الشكل (3-18) حركية الامتزاز للمرتبة الاولى لصبغه (MG)على سطح الاتابلكايت المعدل (Atta-m)عند درجات حرارية مختلفة.



الشكل (3-19) حركية الامتزاز للمرتبة الاولى لصبغه (MG)على سطح الاتابلكايت المعدل الشكل (4-19) عند درجات حرارية مختلفة.

الجدول (9-3) يوضح قيم الثوابت الحركية للمرتبة الاولى لامتزاز صبغة (MG)على السطوح قيد الدراسة عند درجات حرارية مختلفة.

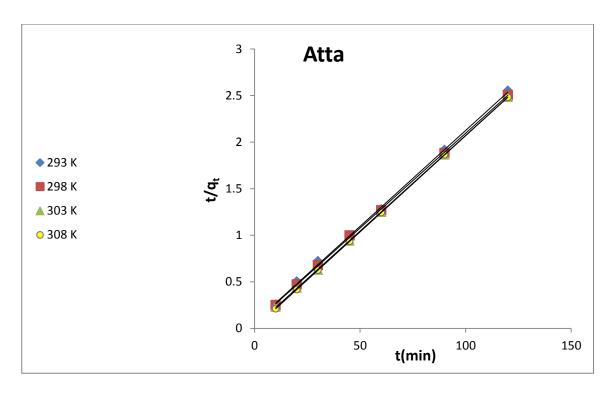
Surface	Atta			Atta-m			Atta-c		
T(K)	K ₁ min ⁻¹	R ²	q _e mg/g	K ₁ min ⁻¹	R ²	q _e mg/g	K ₁ min ⁻¹	R ²	q _e mg/g
293	0.07496	0.866	20.308	0.042541	0.981	7.8351	0.042	0.8523	13.683
298	0.0558	0.960	18.229	0.042142	0.981	5.0676	0.0373	0.8903	3.53131
303	0.04995	0.910	4.9245	0.047776	0.972	5.3434	0.0429	0.9314	3.44938
308	0.03423	0.926	0.7659	0.059596	0.865	1.2762	0.0626	0.9269	1.0269

b-3-2-3 معادلة المرتبة الثانية الكاذبة:

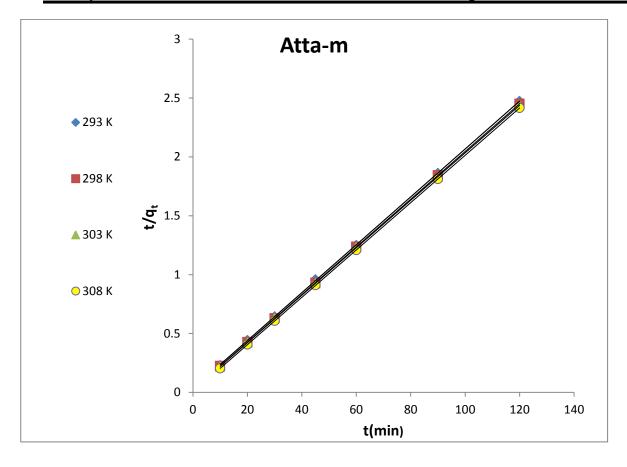
Pseudo second Order Equation

تم تطبيق النموذج الحركي للمرتبة الثانية الكاذبة على عملية امتزاز صبغة المثيل الأخضر بتركيز (50 mg/L) على السطوح قيد الدراسة باستعمال (0.01g) من المادة المازة بحجم جزيئي (150 µm) عند درجات حرارية مختلفة K (308,303,298,293) من خلال المعادلة (1-15) التي تم ذكرها في الفصل الأول.

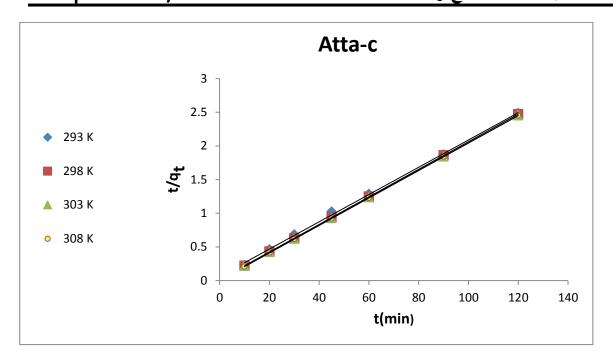
ومن التمثيل البياني لمعادلة المرتبة الثانية الكاذبة تم الحصول على الأشكال (3-20) و(3-21) و (22-3) ومن تقاطع وميل هذه الاشكال تم الحصول على كل من ثابت السرعة للامتزاز للمرتبة الثانية (k₂) وكمية المادة الممتزة (q_e) عند التوازن و أدراج هذه الثوابت في الجدول (3-10).



الشكل (3-20) حركية الامتزاز للمرتبة الثانية لصبغه (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta) عند در جات حر اربة مختلفة



الشكل (21-3) حركية الامتزاز للمرتبة الثانية لصبغه (MG)على سطح الاتابلكايت المعدل (Atta-m)عند درجات حرارية مختلفة.



الشكل (22-3) حركية الامتزاز للمرتبة الثانية لصبغه (MG)على سطح الاتابلكايت المعدل الشكل (22-3) حركية الامتزاز للمرتبة الثانية لصبغه (Atta-c) عند درجات حرارية مختلفة.

الجدول (3-10) يوضح قيم الثوابت الحركية للمرتبة الثانية لامتزاز صبغة (MG)على السطوح قيد الدراسة عند درجات حرارية مختلفة.

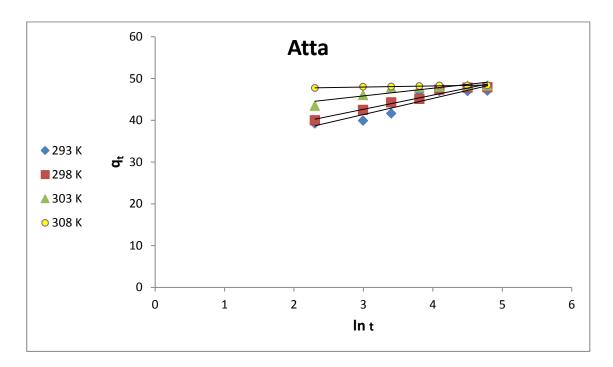
Surface	Atta			A	Atta-m			Atta-c		
T(K)	k ₂ min ⁻¹ .mg ⁻¹ .L	R ²	q _e mg/g	k ₂ min ⁻¹ .mg ⁻¹ .L	R ²	q _e mg/g	k ₂ min ⁻¹ .mg ⁻¹ .L	R ²	q _e mg/g	
293	0.00638	0.999	48.583	0.012302	0.999	49.158	0.006285	0.9989	49.420	
298	0.00681	0.999	49.171	0.019419	0.999	49.389	0.023704	0.9999	48.897	
303	0.02132	0.999	48.735	0.021692	0.999	49.593	0.028918	0.9999	49.254	
308	0.10991	1	48.426	0.11122	0.999	49.750	0.133299	0.9999	49.053	

Elovich Equation

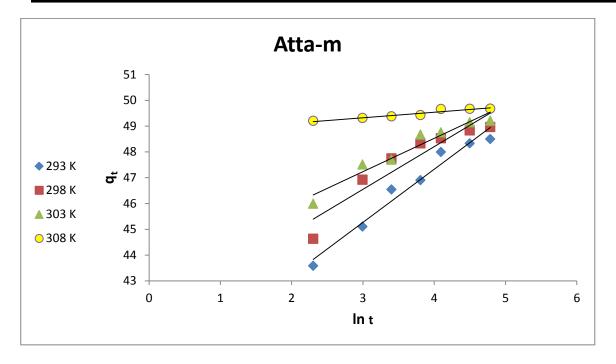
c -3-2-3 معادلة ايلوفيج:

تم تطبيق النموذج الحركي لمعادلة ايلوفيج على عملية امتزاز صبغة (MG) بتركيز (50mg/L) على السطوح قيد الدراسة باستعمال (0.01g) من المادة المازة بحجم دقائقي (سا 150 μm) عند درجات حرارية مختلفة κ غند درجات حرارية مختلفة عند درجات عند (1-16) التي تم ذكر ها في الفصل الأول.

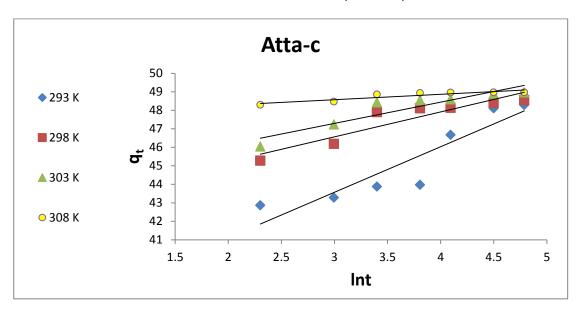
ومن التمثيل البياني لمعادلة ايلوفيج بوساطة رسم qt مقابل Int تم الحصول على الأشكال (3-23) و (3-24) و من التقاطع والميل لهذه الاشكال تم الحصول على الثوابت الحركية لمعادلة ايلوفيج والتي تم ادراجها في الجدول (3-10).



الشكل (23-3) حركية الامتزاز - لمعادلة ايلوفيج - لصبغة (MG)على سطح الاتابلكايت (Atta) عند در جات حرارية مختلفة.



الشكل (24-3) حركية الامتزاز - لمعادلة ايلوفيج - لصبغة (MG)على سطح الاتابلكايت المعدل (Atta-m)عند درجات حرارية مختلفة.



الشكل (3-25) حركية الامتزاز - معادلة ايلوفيج - لصبغة (MG) على سطح الاتابلكايت المعدل الشكل (45-3) حركية الامتزاز - معادلة ايلوفيج عند درجات حرارية مختلفة.

الجدول (3-11) يوضح قيم الثوابت الحركية لمعادلة ايلوفيج لامتزاز صبغة (MG)على السطوح قيد الدراسة عند درجات حرارية مختلفة.

		Atta			Atta-m		Atta-c		
Т(К)	β g.mg ⁻¹	α mg.g ⁻¹ min ⁻¹	R ²	β g.mg ⁻¹	α mg.g ⁻¹ min ⁻¹	R ²	β g.mg ⁻¹	α mg.g ⁻¹ min ⁻¹	R ²
293	0.259	8485.599	0.843	0.486	3.64×10 ⁸	0.964	0.406	5916901.58	0.845
298	0.295	48054.32	0.965	0.604	1.366×10 ¹¹	0.887	0.741	6.623×10 ¹³	0.862
303	0.548	7.31×10 ⁹	0.795	0.0203	118.7729	0.941	0.870	4.215×10 ¹⁶	0.865
308	3.945	1.875×10 ⁸⁰	0.945	0.0201	132.3668	0.915	3.408	1.124×10 ⁷⁰	0.828

يلاحظ من الجداول (3-9)و (3-10)و (1-11) ان قيم معامل الارتباط ((0.999) ((0.999) ((0.999) ((0.999) ((0.999) ((0.999) ((0.999) ((0.999))) وللاتابلكايت المعدل المنسط ((0.999) ((0.999)) وللاتابلكايت المعدل المنسطة معادلة المرتبة الثانية الكاذبة هي الاعلى من بين القيم المحسوبة بوساطة معادلة اللولى ومعادلة ايلوفيج لكل السطوح قيد الدراسة كما ان القيم النظرية لكميات الامتزاز بينما الامتزاز المحسوبة وفق المرتبة الثانية تكون متطابقة مع القيم العملية لكميات الامتزاز بينما عدم تطابقها لكلا من المرتبة الاولى ومعادلة ايلوفج بالمحصلة نستنتج ان النموذج الحركي للمرتبة الأولى ومعادلة ايلوفيج على عملية المرتبة المثيل الاخضر لجميع درجات الحرارة وجميع السطوح قيد الدراسة ((0.99)).

3-3- تعيين طاقة التنشيط: Determination of Activation Energy

يمكن حساب مقدار طاقة التنشيط لعملية الامتزاز لصبغة (MG) على سطوح الاتابلكايت (Atta-c) والاتابلكايت المعدل (Atta-c) والاتابلكايت المعدل (Arrhenius Equation) والاتابلكايت المعدل المنشط (99).

In $k = \ln A - E_a / RT$(3-3)

إذ ان :

k: ثابت السرعة الامتزاز (للمرتبة الثانية الكاذبة) بوحدات (min $^{-1}$.mg $^{-1}$.L).

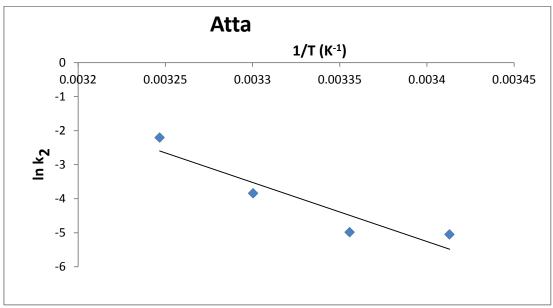
A: معامل ارينوس.

اتمثل طاقة التنشيط بوحدات ($^{-1}$ J.mol).

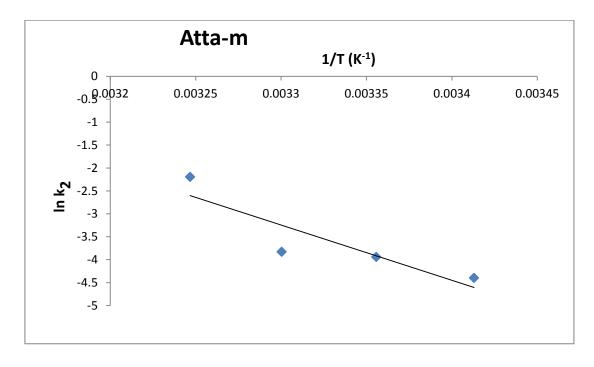
R: الثابت العام للغاز ات بوحدات ($^{-1}$.mol).

T: درجة الحرارة المطلقة (K).

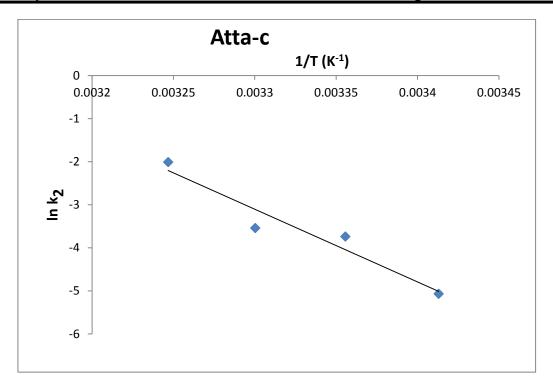
وعند رسم ($\ln k$) مقابل (1/T) لكل من السطوح قيد الدراسة نحصل على الاشكال (1/T) وعند رسم (1/T) ومن ميل الخط المستقيم الناتج من الرسم يمكن حساب Ea حيث كانت تساوي (1/T) بالنسبة لسطح الاتابلكايت (1/T) بالنسبة لسطح الاتابلكايت المعدل (1/T) بالنسبة الاتابلكايت المعدل (1/T) بالنسبة الاتابلكايت المعدل (1/T) فتساوي (1/T) فتساوي (1/T) فتساوي (1/T)



الشكل (3-26) التمثيل البياني لعلاقة ارينوس لحساب طاقة التنشيط لعملية امتزاز صبغة (MG)على سطح الاتابلكايت (Atta).



الشكل (3-27) التمثيل البياني لعلاقة ارينوس لحساب طاقة التنشيط لعملية امتزاز صبغة (MG)على سطح الاتابلكايت المعدل (Atta-m).



الشكل (3-28) التمثيل البياني لعلاقة ارينوس لحساب طاقة التنشيط لعملية امتزاز صبغة (MG)على سطح الاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c).

ان مقدار طاقة التنشيط يوفر لنا معلومات عن نوع الامتزاز (فيزيائي ام كيميائي) ($^{(100)}$. وبما ان مقدار طاقة التنشيط للسطوح قيد الدراسة اكبر من ($^{(101)}$ 80 Kj.mol) فان الامتزاز كيميائي وهذا يدل على قوة التداخل بين السطوح المازة والصبغة $^{(101)}$.

3-4- تأثير تغير التراكيز ودرجات الحرارة في عملية الامتزاز:

Effect of Concentration and Temperature Change on Adsorption

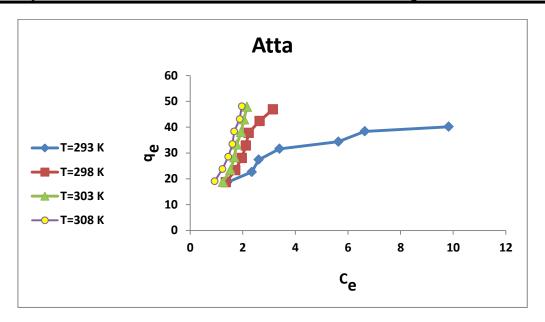
تمت دراسة تأثير تغير التركيز خلال الجزء العملي للبحث وكذلك درجة الحرارة في عملية امتزاز صبغة (MG) على السطوح قيد لدراسة إذ استعملت تراكيز مختلفة من المحلول المائي للصبغة هي Mg/L على السطوح قيد لدراسة إذ استعملت تراكيز مختلفة من المحلول المائي للصبغة هي 308,303,298,293) في مدى من درجات الحرارة هي المصبغة هي (Atta وزمن اتزان (min) للسطح (Atta) ورمن اتزان (Atta) للسطحين (Atta-c) وبحجم دقائق للسطوح (150 μm) .

3-4-1- دراسة توازن الامتزاز: Study of Adsorption Equilibrium

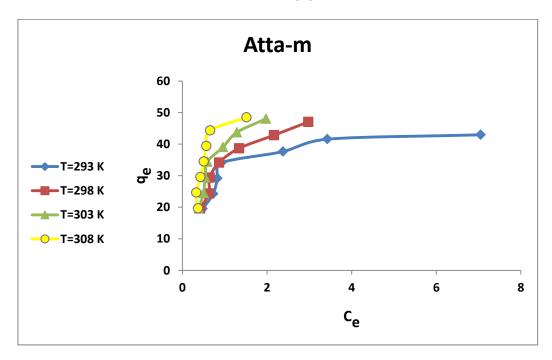
عند (MG) عند المادة الممتزة عند الاتزان ($q_{\rm e}$) العملية مقابل قيم تراكيز صبغة الاتزان (C_e) والمدرجة في الجدول (C_e 12) ومن خلال الاشكال الناتجة (30-3) و (31-3) تم الحصول على الايزوثرمات الخاصة بأنظمة امتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت المعدل (Atta-m) والاتابلكايت المعدل المنشط . (Atta-c)

الجدول (2-3) قيم C_e و Q_e لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta) والاتابلكايت المعدل (Atta-m) والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) بدرجات حرارية مختلفة.

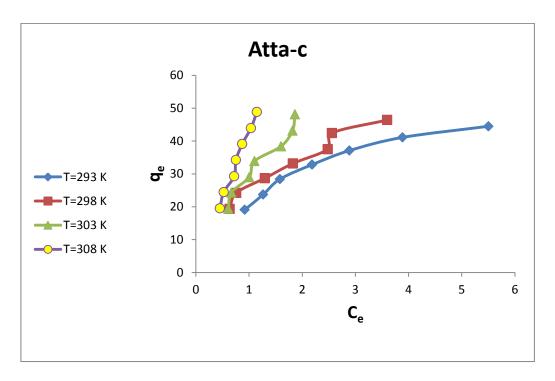
T(K)		293		298		303		308	
surface	C _o	Ce	$q_{\rm e}$	Ce	$q_{\rm e}$	C _e	$q_{\rm e}$	Ce	$q_{\rm e}$
	mg/L	mg/L	mg/g	mg/L	mg/g	mg/L	mg/g	mg/L	mg/g
	20	1.404	18.596	1.359	18.642	1.247	18.753	0.932	19.068
	25	2.343	22.657	1.713	23.287	1.536	23.464	1.227	23.773
	30	2.606	27.394	1.963	28.037	1.680	28.320	1.450	28.550
Atta	35	3.394	31.606	2.120	32.88	1.766	33.234	1.608	33.392
	40	5.633	34.367	2.225	37.775	1.936	38.064	1.674	38.326
	45	6.638	38.362	2.639	42.361	2.048	42.952	1.884	43.116
	50	9.829	40.171	3.145	46.856	2.160	47.841	1.963	48.037
	20	0.479	19.521	0.42	19.58	0.387	19.613	0.367	19.633
	25	0.728	24.272	0.623	24.377	0.498	24.502	0.328	24.672
	30	0.827	29.173	0.643	29.357	0.538	29.462	0.426	29.574
Atta-m	35	0.919	34.081	0.866	34.134	0.590	34.41	0.505	34.495
	40	2.376	37.624	1.339	38.661	0.958	39.042	0.564	39.436
	45	3.427	41.573	2.166	42.834	1.286	43.714	0.656	44.344
	50	7.051	42.949	2.974	47.026	1.976	48.024	1.516	48.484
	20	0.919	19.081	0.636	19.364	0.61	19.39	0.452	19.548
	25	1.267	23.733	0.761	24.239	0.669	24.331	0.525	24.475
	30	1.582	28.418	1.299	28.701	1.004	28.996	0.722	29.278
Atta-c	35	2.186	32.814	1.825	33.175	1.102	33.898	0.754	34.246
	40	2.888	37.112	2.481	37.519	1.601	38.399	0.873	39.127
	45	3.886	41.114	2.56	42.44	1.818	43.182	1.037	43.963
	50	5.502	44.498	3.598	46.402	1.864	48.136	1.148	48.852



الشكل (3-29) ايزوثيرمات الامتزاز لصبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta) بدرجات حرارية مختلفة.



الشكل (30-3) ايزوثيرمات الامتزاز لصبغة (MG) على سطح الاتابلكايت المعدل (Atta-m) بدرجات حرارية مختلفة.



الشكل (31-3) ايزوثيرمات الامتزاز لصبغة (MG) على سطح الاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) بدرجات حرارية مختلفة.

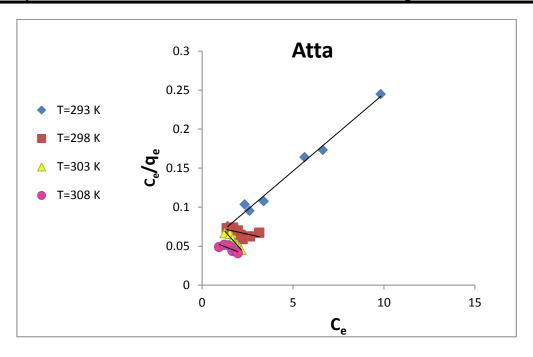
يلاحظ من الجدول (3-12) ومن خلال الاشكال (3-29) و (30-3) و (31-3) ان في جميع الايزوثيرمات تزداد كمية المادة الممتزة هذا عند زيادة تركيز الاتزان ومن جهة اخرى تزداد كمية المادة الممتزة مع زيادة درجة الحرارة وهذا يعني ان العملية ماصة للحرارة ولجميع الانظمة المذكورة يمكن ان يرجع الى ان زيادة درجة الحرارة يؤدي الى تمدد السطح ومن ثم زيادة المساحة السطحية وهذا يعني زيادة عدد المواقع الفعالة (102).

وكذلك يلاحظ من الاشكال (3-29) و (3-30) و(3-31) ان الشكل العام لايزوثيرم امتزاز صبغة (MG) على الاتابلكايت (Atta-m) والاتابلكايت المعدل (MG) على الاتابلكايت (Atta-c) والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) يشير الى انها من نوع (3) وفق تصنيف (Giles). ان الايزوثيرم من الصنف (S) يستند الى اساسيات فريندلش للامتزاز وهذا النوع من الايزوثيرمات يتحقق في حالة السطوح غير المتجانسة، اذ يتم الامتزاز بقوى مختلفة على الاجزاء المختلفة من السطح كذلك تقل طاقة الامتزاز بزيادة الجزء المغطى من السطح.

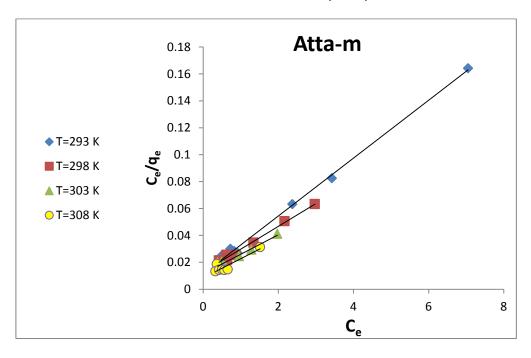
Langmuir Isotherm

a-1-4-3 ايزوثيرم لانكماير:

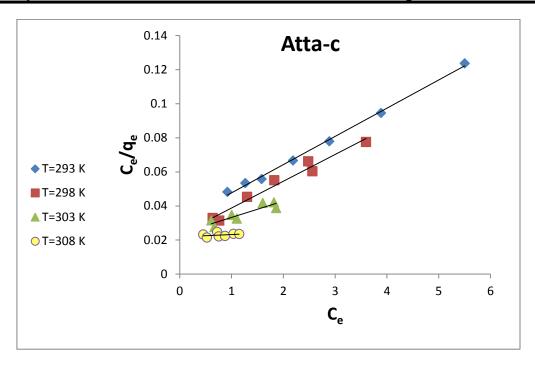
تم استعمال الشكل الخطي لمعادلة لانكماير (1-3) والتي تم ذكرها في الفصل الاول إذ طبقت على البيانات التجريبية لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta) والاتابلكايت المعدل (Atta-c) عند درجات حرارية مختلفة المعدل (308,303,298,293) وقد حسبت ثوابت لانكماير من الميل والتقاطع للخط المستقيم الناتج من رسم (C_e/q_e) مقابل (C_e/q_e) كما في الاشكال (C_e/q_e) و (C_e/q_e) و ادرجت البيانات في الجدول (C_e/q_e).



الشكل (32-3) يمثل ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل (33-33) يمثل ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta-m) عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل (34-3) يمثل ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta-c) عند درجات حرارة مختلفة.

الجدول (R^2 قيم ثوابت لانكماير التجريبية وقيم R^2 لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta-c) والاتابلكايت المعدل (Atta-c) والاتابلكايت المعدل (Atta-c) عند درجات حرارة مختلفة

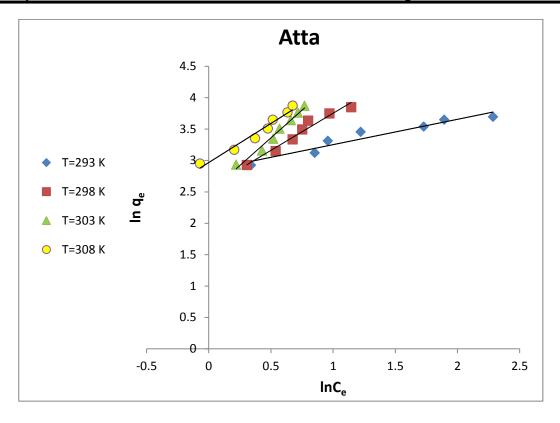
	Atta			Atta-m			Atta-c		
T(K)	R ²	q _{max} (mg/g)	k _L (L/mg)	R ²	q _{max} (mg/g)	k _L (L/mg)	R ²	q _{max} (mg/g)	k _L (L/mg)
293	0.989	50.461	1064.11	0.997	46.518	4081.4	0.997	60.436	1939.3
298	0.310	-192.92	-2465.1	0.989	58.866	4614.89	0.968	63.652	2754.44
303	0.929	-38.537	-380.4	0.951	68.906	6021.09	0.829	104.516	4415.46
308	0.620	-113.1	-1873.5	0.830	70.540	8291.67	0.111	695.035	31857.7

يلاحظ من النتائج المذكورة في الجدول (3-13) صغر قيم معامل الارتباط ${\rm R}^2 \geq 0.111$) معادلة لانكماير لكل السطوح وعند مختلف الدرجات الحرارية نستنتج عدم انطباق معادلة لانكماير على عملية امتزاز صبغة (MG)على كل السطوح قيد الدراسة $^{(104)}$.

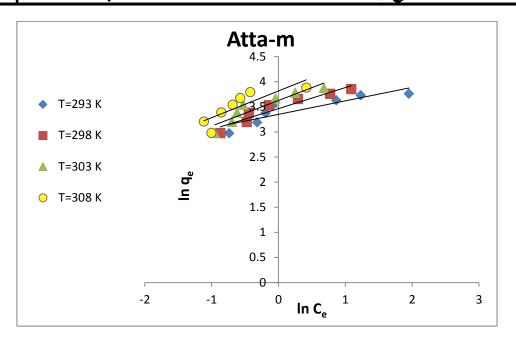
Freundlich Isotherm

b-1-4-3 - ایزوثیرم فریندلش:

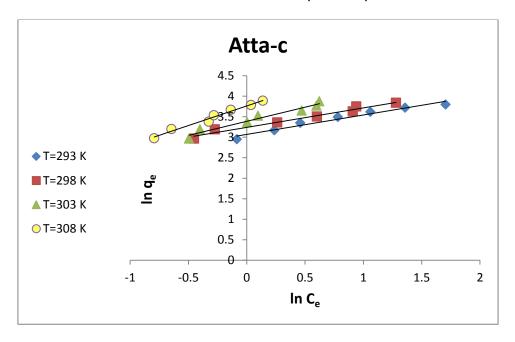
تم تطبيق الشكل الخطي لمعادلة فريندلش (1-5) والتي مر ذكرها في الفصل الاول على البيانات التجريبية لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta) والاتابلكايت المعدل (MG) على سطح الاتابلكايت المعدل (Atta-m) والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) عند درجات حرارة مختلفة و من ميل وتقاطع الخط المستقيم الناتج من رسم ($\ln q_e$) مقابل ($\ln q_e$) كما في الأشكال (3-35) و(3-36) و(37-37) وتم حساب ثوابت فريندلش ($\ln q_e$) الذي يعد مقياسا لسعة الامتزاز و($\ln q_e$) الذي يعد مقياسا لشدة الامتزاز وتم أدراج قيم هذه الثوابت في الجدول ($\ln q_e$).



الشكل (3-35) ايزوثيرمات فرينداش لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta) عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل (36-3) ايزوثيرمات فريندلش لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta-m) عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل (37-3) ايزوثيرمات فريندلش لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت والشكل (Atta-c) عند درجات حرارة مختلفة.

الجدول (14-3) قيم ثوابت فريندلش التجريبية وقيم R^2 لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta-c) والاتابلكايت المعدل (Atta-c) والاتابلكايت المعدل (Atta-c) عند درجات حرارة مختلفة

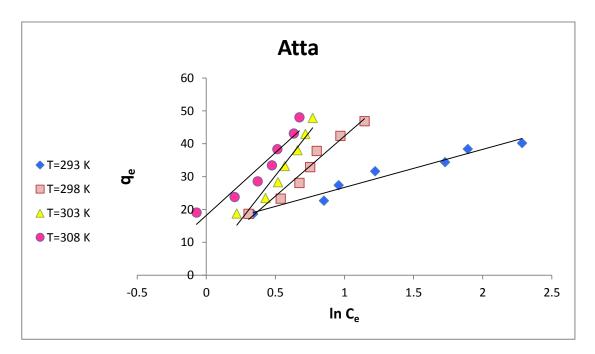
	Atta			Atta-m			Atta-c		
T(K)	R ²	k_{f}	n	R ²	k_{f}	n	R ²	k _f	n
293	0.928	17.280	2.482	0.802	28.492	3.724	0.962	21.493	2.117
298	0.961	13.08	0.847	0.903	31.934	2.385	0.972	25.504	2.110
303	0.978	11.926	0.567	0.863	37.56	1.961	0.957	29.61	1.452
308	0.967	19.419	0.802	0.696	45.401	1.881	0.981	43.045	1.048

يلاحظ من الجدول (3-14) ان قيم ($_{\rm kf}$) تزداد مع زيادة درجة الحرارة بالنسبة للسطحين (Atta-c Atta-m) وهذا يدل على زيادة سعة الامتزاز أي زيادة كمية المادة الممتزة إذ تكون العملية ماصة للحرارة بينما تقل قيمة ($_{\rm kf}$) بزيادة درجة الحرارة بالنسبة لطين الاتابلكايت غير المعدل (Atta) ($_{\rm color}$), ومن جهة اخرى الزيادة في قيم ($_{\rm color}$) بالنسبة للسطحين المعدلين ($_{\rm color}$) على زيادة شدة الامتزاز بزيادة درجة الحرارة ($_{\rm color}$) اما بالنسبة الى قيم معامل الارتباط ($_{\rm color}$) فان زيادتها تدل على ان عملية الامتزاز اكثر ملائمة لايزوثيرم فرندليش مما هو عليه في نموذج ايزوثيرم لانكماير ($_{\rm color}$).

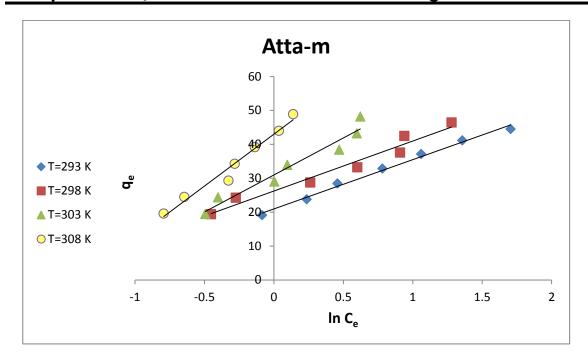
Tempkin Isotherm:

3- 4- 1- c -1 ایزوثیرم تیمکن:

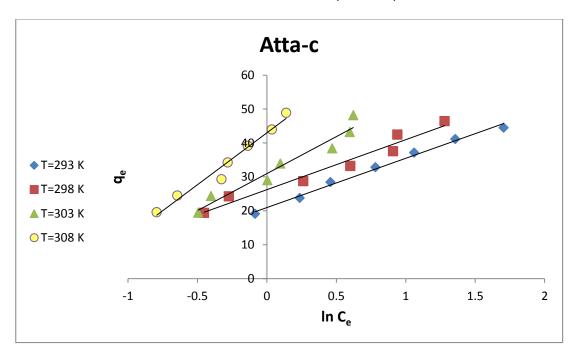
تم خلال هذه الدراسة ايضا تطبيق الشكل الخطي لمعادلة ايزوثيرم تمكن (1-8) على البيانات التجريبية الامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta) والاتابلكايت المعدل (Atta-m) والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) عند درجات حرارة مختلفة حيث تم رسم الخط الخط (ا (q_e)) مقابل ((InC_e)) مقابل ((InC_e)) كما في الاشكال ((InC_e)) ومن ميل وتقاطع الخط المستقيم الناتج تم حساب ثوابت تمكن التي أدرجت في الجدول (3-15).



الشكل (3-38) ايزوثيرمات تمكن لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت در جات حرارة مختلفة



الشكل (3-3) ايزوثيرمات تمكن لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت المعدل (Atta-m) عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل (40-3) ايزوثيرمات تمكن لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت المعدل الشكل (40-3) عند درجات حرارة مختلفة.

الجدول (15-3) قيم ثوابت تمكن التجريبية وقيم R^2 لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta-c) والاتابلكايت المعدل (Atta-c) والاتابلكايت المعدل (Atta-c) عدد درجات حرارة مختلفة.

	Atta		Atta-m			Atta-c			
T(K)	R ²	k _T	b _⊤	R ²	k _T	b _⊤	R ²	k _T	b⊤
293	0.956	3.696	11.566	0.865	33.242	8.412	0.992	4.235	14.519
298	0.964	1.173	36.478	0.956	11.556	13.595	0.962	5.950	14.719
303	0.937	1.063	53.935	0.930	9.858	16.917	0.950	4.134	21.82
308	0.910	1.610	38.165	0.783	12.159	18.156	0.972	4.079	30.576

من خلال تتبع قيم ثابت تمكن b_T في الجدول (3-15) يمكن رؤية زيادة ملحوظة فيها بزيادة درجة الحرارة ولكل الأنظمة وهذا يدل على زيادة سعة الامتزاز والطبيعة الماصة للحرارة لعملية الامتزاز اما بالنسبة لقيم معامل الارتباط ($R^2 \geq 0.783$) فيلاحظ انها اكبر مما هي عليه بالنسبة لنموذج فرندليش ($R^2 \geq 0.696$) , بالمحصلة يكون نموذج ايزوثيرم تمكن الاكثر ملائمة للأنظمة قيد الدراسة وبشكل اقل منه نموذج فرندليش $L^{(106)}$.

2-3- حساب الدوال الثرموديناميكية: Calculation thermodynamic functions

تعطي الدراسة الثرموديناميكية وصفا لأنظمة الامتزاز في درجات حرارية مختلفة حيث يعطي التغير في المحتوى الحراري (ΔH°) وصفا لعملية الامتزاز اذا كانت ماصة او باعثة للحرارة اما طاقة كبس الحرة (ΔG°) تصف تلقائية الامتزاز او عدم تلقائيته كذلك يقدم التغير في الانتروبي (ΔS°) وصفا لزيادة اونقصان العشوائية لانتظام الجزيئات بعد حدوث عملية الامتزاز وتم حساب هذه الدوال من المعادلات الاتية والتي تم ذكرها في الفصل الاول:

1- لحساب ΔG° تم استخدام المعادلة :

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln k_{eq}....(10-1)$$

اذ ان:

 ΔG° : التغير في الطاقة الحرة (J . mol -1) .

T = درجة الحرارة المطلقة (K).

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

keq : ثابت الاتزان الثرموديناميكي لعملية الامتزاز ويمكن حسابه عند كل درجة حرارية من المعادلة الاتية التي تم ذكر ها مسبقا :

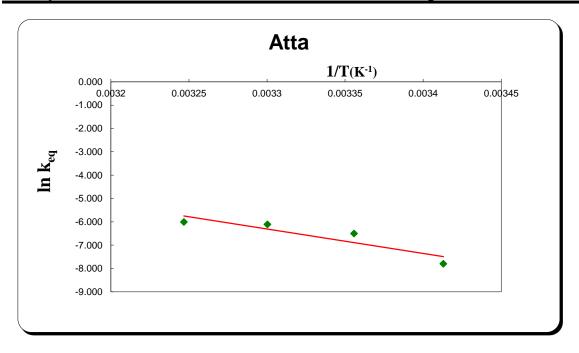
إذ أن:

- . (mg/g) كمية المادة الممتزة بوحدات (q_e)
- . (mg/L) تركيز المحلول عند الاتزان بوحدات (C_e)
 - (V) حجم المحلول الممتز بوحدات (V).
 - (m) وزن المادة المازة بوحدات (g).
- 2- تم حساب ΔS° تطبیق معادلة کیبس (Gibbs Equation) والتي مر ذکر ها سابقا:

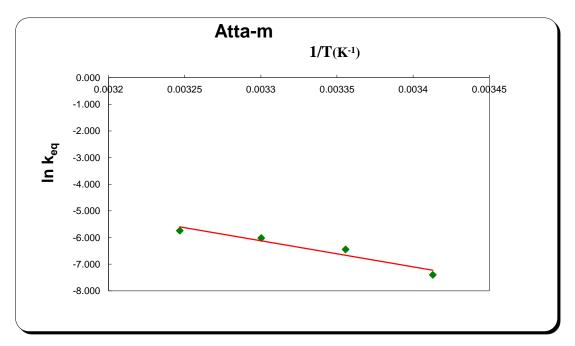
$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$
(1-1)

3- تم حساب $^{\circ} \Delta H^{\circ}$ باستخدام معادلة فانت هوف والتي مر ذكها سابقا:

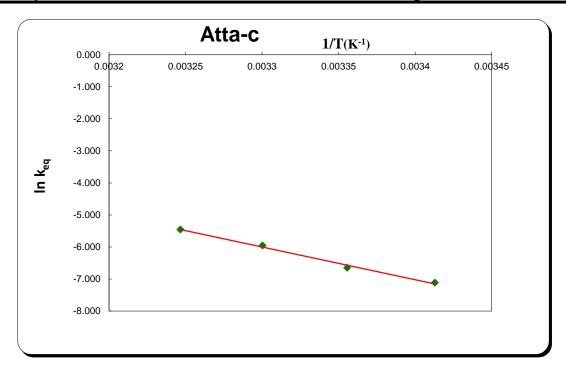
ومن خلال رسم قيم ($\ln k_{eq}$) مقابل (1/T) مقابل ($\ln k_{eq}$) مقابل رسم قيم وتقاطعها يمثل الثابت كما في الاشكال (3-41) و (3-42) و (3-43) وتم ادراج الدوال $\frac{-\Delta H^{\circ}}{D}$ الثرموديناميكية في الجدول (3-16).



الشكل (3-41) التمثيل البياني لمعادلة فانت هوف لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت الشكل (41-3) عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل (42-3) التمثيل البياني لمعادلة فانت هوف لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت الشكل (Atta-m) عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل (3-43) التمثيل البياني لمعادلة فانت هوف لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت الشكل (43-3) المعدل المنشط (Atta-c) عند درجات حرارة مختلفة.

الجدول (3-16) قيم الدوال الثرموديناميكية لامتزاز لامتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta-c) والاتابلكايت المعدل (Atta-c) والاتابلكايت المعدل (مختلفة.

	Atta					
T(K)	Δ H $^{\circ}$	∆G°	Δ S $^{\circ}$			
	(kJ/mole)	(kJ/mole)	(J.mol ⁻¹ . K ⁻¹)			
293		-20.257	366.425			
298	07.400	-23.807	372.192			
303	87.106	-25.206	370.665			
308		-25.877	366.828			
		Atta-m				
T(K)	ΔH°	∆G°	ΔS°			
	(kJ/mole)	(kJ/mole)	(J.mol ⁻¹ . K ⁻¹)			
293		-21.229	350.362			
298	04 407	-23.955	353.631			
303	81.427	-25.440	352.696			
308		-26.562	350.614			
	Atta-c					
T(K)	Δ H $^{\circ}$	Δ G $^{\circ}$	Δ S $^{\circ}$			
	(kJ/mole)	(kJ/mole)	(J.mol ⁻¹ . K ⁻¹)			
293	_	-21.920	365.29			
298	85.110	-23.450	364.296			
303	00.110	-25.592	365.355			
308		-27.293	364.945			

يلاحظ ان قيم (ΔG°) تكون سالبة لعمليات امتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta-c) والاتابلكايت المعدل (Atta-m) والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) هذا يدل على ان عملية الامتزاز تلقائية وسهلة الحدوث لجميع الانظمة المذكورة وتزداد قيمتها السالبة بالنسبة لسطحي الاتابلكايت المعدل (Atta-c) وهذا يدل على لسطحي الاتابلكايت المعدل (Atta-c) وهذا يدل على زيادة كمية الصبغة الممتزة على هذين السطحين اي زيادة سهولة حدوث عملية الامتزاز مما هو عليه بالنسبة لسطح الاتابلكايت (ΔG°).

كذلك يلاحظ ان قيم التغير في المحتوى الحراري او الانثالبي (° ΔΗ) لعملية امتزاز صبغة (MG) على سطح الاتابلكايت (Atta) والاتابلكايت المعدل (MG) على سطح الاتابلكايت المعدل (Atta-m) والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) كانت موجبة مما يدل على ان طبيعة الامتزاز على كل السطوح هي ماصة للحرارة وهذا يتفق مع سلوك عملية الامتزاز المتمثل بالزيادة مع زيادة درجة الحرارة الذي يعكس الى احتمالية وجود عملية امتصاص عالية ترافق عملية الامتزاز، إذ تنتشر الجزيئات الممتزة داخل مسار الطور الصلب وتزداد سرعة انتشار ها بزيادة درجة الحرارة نتيجة لزيادة نفوذ الدقائق الممتزة داخل فجوات السطح الماز بزيادة درجة الحرارة وهذه النتيجة متوافقة مع نتائج الدراسة ($^{(40)}$) هذا من جهة ومن جهة ثانية يلاحظ ان قيمة ($^{(40)}$) لعملية امتزاز صبغة الامتزاز من النوع الكيميائي.

اما قيم التغير في الانتروبي (Atta المعدل (MG) على سطح الاتابلكايت المعدل (Atta-c) فبينت النتائج (Atta-c) والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) فبينت النتائج بانها قيمة موجبة مما يدل على إن جزيئات الصبغة الممتزة تكون اقل انتظاماً (زيادة العشوائية) على السطح عند حصول الامتزاز و الامتصاص معاً وهذا يعني انه كلما زاد تركيز الجزيئات على السطح ازدادت عشوائية الجزيئات الموجودة على السطح ازدادت عشوائية الجزيئات الموجودة على السطح المسلح المسلح الدادة على السطح الدادة الدادة على السطح الدادة ال

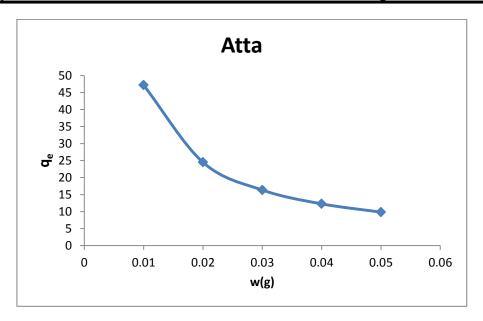
Effect of Adorbent Weight

3-6 - تأثير وزن المادة المازة:

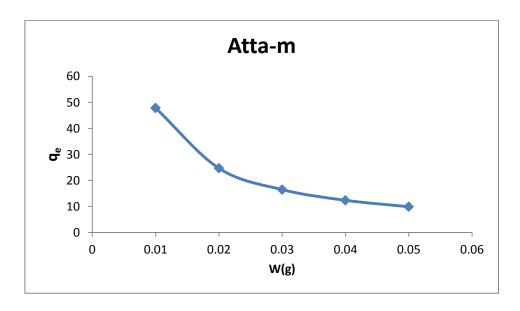
تمت دراسة تأثير تغير وزن المادة المازة على عملية الامتزاز باستعمال تركيز ثابت من صبغة (MG) وأوزان مختلفة من السطوح المازة { الاتابلكايت (Atta) والاتابلكايت المعدل (Atta-m) والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) } وعند درجة حرارة (298K) وحجم دقائق المادة المازة (150μm) والجدول (17-3) والاشكال(45-45) و(45-45) و(46-3) توضح تأثير وزن المادة المازة في كمية الامتزاز .

الجدول (3-17) قيم كمية الامتزاز لصبغة (MG) في أوزان مختلفة لكل من السطوح المازة الاتابلكايت (Atta-c) والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) في درجة حرارة k (298).

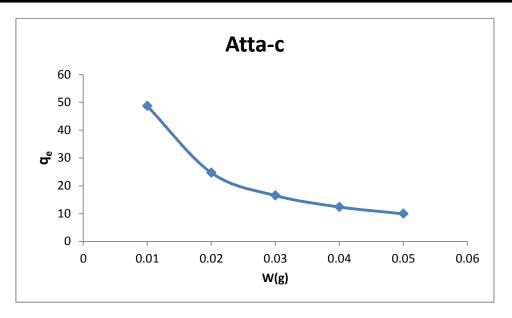
Surface	m(g)	C_{o} (mg/L)	q _e (mg/g)
	0.01		47.184
	0.02		24.488
Atta	0.03	50	16.339
	004		12.277
	0.05		9.843
	0.01		47.847
	0.02		24.682
Atta-m	0.03	50	16.459
	004		12.354
	0.05		9.886
	0.01		48.701
	0.02		24.715
Atta-c	0.03	50	16.512
	004		12.395
	0.05		9.9424



الشكل (3-44) تأثير تغير وزن السطح الماز الاتابلكايت (Atta) في امتزاز صبغة (MG) عند درجة حرارة (298K).



الشكل (3-45) تأثير تغير وزن السطح الماز الاتابلكايت المعدل (Atta-m) في امتزاز صبغة (MG) عند درجة حرارة (298 K).



الشكل (3-46) تأثير تغير وزن السطح الماز الاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) في امتزاز صبغة (MG) عند درجة حرارة (298K).

لوحظ من الجدول (3-17) والاشكال (3-44) و (3-45) و (3-46) إن أعلى كمية ممتزة من صبغة (MG) تكون عند وزن (0.01g) لجميع الانظمة قيد الدراسة التي تصل قيمة محددة تمثل كمية المادة المازة في مرحلة الإشباع من كمية المادة الممتزة (MG) وكما إن كمية المادة الممتزة تقل مع زيادة وزن السطح الماز لجميع الأنظمة قيد الدراسة وذلك لعدم تجمع الجزيئات الممتزة على المواقع الفعالة التي تتوفر مع زيادة وزن السطح الماز هذا من جانب , ومن جانب أخر يمكن عد كمية المادة الممتزة الاعلى و التي تكون عند الوزن (0.01g) هي عبارة عن حالة توزان لكمية المادة الممتزة بين السطح الماز والمحلول وان نقصان كمية الممتز على السطح الماز مع زيادة وزن السطح الماز قد يعود الى حدوث انحراف عن التوازن بين كمية المادة الممتزة على سطح الماز والمحلول مما يدفع إلى خسارة السطح الماز لكمية من المادة الممتزة إلى المحلول وهذا يزداد مع زيادة وزن السطح الماز ومن ثم زيادة الانحراف عن التوازن (111).

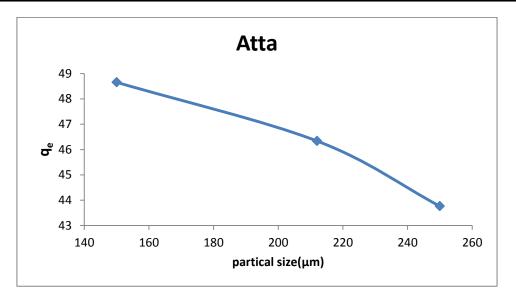
Effect of particle size

3-7- تأثير حجم دقائق المادة المازة:

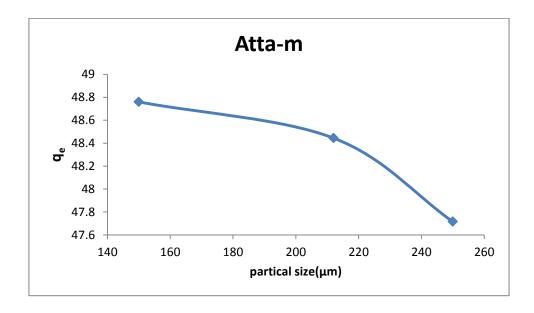
تم اجراء دراسة لمعرفة تأثير تغير حجم دقائق المادة المازة في امتزاز صبغة (MG) وذلك باستخدام ثلاث عينات من السطوح المازة الاتابلكايت (Atta) والاتابلكايت المعدل (Atta-c) والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) كل عينة بحجم دقائق (Atta-m) والاتابلكايت المعدل المنشط (298 K) و بوزن متساوي لكل العينات μ m (0.01g) وتركيز ثابت لمحلول الصبغة (50mg/L) وادرجت النتائج التجريبية في الجدول (8-3) والاشكال (3-45) و (3-45) و (4-3) و (4-3) و (4-3)

الجدول (3-18) قيم الأمتزاز صبغة (MG) باختلاف حجم دقائق المادة المازة الاتابلكايت المعدل (Atta-c) عند درجة (Atta-c) والاتابلكايت المعدل (Atta-c) عند درجة (298K).

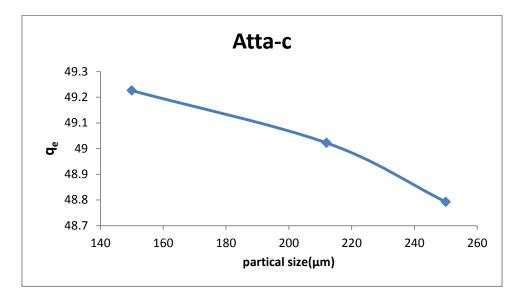
Surface	Particle size (µm)	C _。 (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
	150		1.345	48.655
Atta	212	50	3.663	46.337
	250		6.237	43.763
	150		1.240	48.760
Atta-m	212	50	1.556	48.445
	250		2.284	47.716
	150		0.774	49.226
Atta-c	212	50	0.978	49.022
	250		1.208	48.793



الشكل (3-47) تأثير تغير حجم دقائق المادة المازة الاتابلكايت (Atta) في امتزاز صبغة (MG) عند درجة حرارة (298 K).



الشكل (48-3) تأثير تغير حجم دقائق المادة المازة الاتابلكايت المعدل (Atta-m) في امتزاز صبغة (MG) عند درجة حرارة (298 K).



الشكل (49-3) تأثير تغير حجم دقائق المادة المازة الاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) في الشكل (49-3). امتزاز صبغة (MG) عند درجة حرارة (298 K).

يلاحظ من الجدول (3-18) والاشكال (3-47) و (48-3) و (49-3) نقصان كمية صبغة يلاحظ من الجدول (8-18) والممتزة مع زيادة حجم دقائق المادة المازة ولجميع الانظمة قيد الدراسة وهذا قد يعود الى نقصان المساحة السطحية ، كما نلاحظ ان تأثير حجم دقائق المادة المازة الاتابلكايت (Atta) على عملية امتزاز صبغة (MG) يكون اكبر مما هو عليه في سطح الاتابلكايت المعدل (Atta-m) وذلك والاخير بدوره اكبر مما هو عليه في حالة سطح والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c) وذلك بسبب تأثير عملية التعديل بواسطة هيدروكسيدات الحديد والالمنيوم والتنشيط بوساطة الكاربون (112)

- 1- لاحظنا من خلال النتائج الحركية انطباق النموذج الحركي للمرتبة الثانية الكاذبة على عملية امتزاز صبغة (MG) على سطوح الاتابلكايت (Atta-m) والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c).
- 2- نستنتج من خلال قيم طاقة التنشيط ان نوع الامتزاز لصبغة (MG) يكون كيميائياً لكل من سطوح الاتابلكايت المعدل (Atta-m) والاتابلكايت المعدل المنشط (Atta-c).
- 3- لقد وجد ان امتزاز صبغة (MG)على جميع السطوح قيد الدراسة اكثر ملائمة لنموذج ايزوثيرم تمكن حيث تاخذ التسلسل التالي لكل الايزوثيرمات المدروسة

تمكن>فرنليش > لانكماير

- 4- ان امتزاز صبغة (MG)على جميع السطوح قيد الدراسة تصنف من نوع S بحسب تصنيف جيلز.
- 5- نستنتج من دراسة تأثير درجة الحرارة في امتزاز صبغة (MG)على كل السطوح قيد الدراسة إذ وجد ان كمية الصبغة الممتزة تزداد مع زيادة درجة الحرارة مما يدل على ان عملية امتزاز صبغة (MG)هي من النوع الماص للحرارة (Endothermic).
- 6- الاشارة السالبة لقيم طاقة كبس الحرة (Δ G) لعملية امتزاز صبغة (MG) على جميع السطوح قيد الدراسة تدل الى كون الامتزاز يحدث تلقائيا وزيادتها بعد عملية التعديل والتنشيط تدل على زيادة تلقائية عملية الامتزاز مع زيادة درجة الحرارة . وان قيمة (Δ H) موجبة على السطوح مما يدل على ان عملية الامتزاز ماصة للحرارة ،اما قيم (Δ S)على السطوح وجد انها موجبة فأنها تشير الى عدم انتظام جزيئات الصبغة الممتزة على السطوح قيد الدراسة.

- 7- إن زيادة وزن المادة المازة بالنسبة إلى جميع السطوح قيد الدراسة تقلل من كمية المادة الممتزة من صبغة المثيل الاخضر.
- 8- إن زيادة حجم دقائق المادة المازة بالنسبة الي جميع السطوح قيد الدراسة يقلل من السعة الوزنية لامتزاز صبغة المثيل الاخضر .

3-9- التوصيات والمقترحات: **Recommendations and suggestions**

بعد اتمام هذه الدراسة و لغرض استمرار العملية البحثية العلمية نوصى الباحثين بجملة من التوصيات والمقترحات:

- 1- اجراء الدراسة عند قيم حامضية وشدة ايونية متعددة.
- 2- التعديل بحامض الاسكوربيك وتنشيط السطح المعدل بالألمنيوم والحديد كلا على حدة والمقارنة بينهما من حيث القابلية الامتزازية.
- 3- اجراء التعديلات باستعمال مركبات الحديد والالمنيوم مغايرة لهذه الدراسة والمقارنة بينهما من حيث التغيرات الناتجة والقابلية الامتزازية.
- 4- تنشيط وتعديل طين الاتابلكايت بحامض الاسكوربيك اولا ومن ثم اجراء التعديلات بمركبات الالمنيوم والحديد ثانيا والمقارنة مع الدراسة الحالية من حيث التغيرات الناتجة و القابلية الامتز ازية.
- استعمال الطين المعدل في هذه الدر اسة في تطبيقات الكيمياء الضوئية والعوامل المساعدة
- 6- استعمال الطين المعدل في هذه الدراسة لامتزاز ملوثات اخرى مثل الفينولات ومعوضاتها او العناصر الثقيلة .
- 7- تنشيط الطين ومن ثم تعديله بعناصر اخرى مثل المغنيسيوم او السيليكون لينتج سطوحا مازة لملوثات مثل الصبغات او العناصر الثقيلة.

1- Zubair H. and Jhung S.H., Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs):Plausible mechanisms for selective adsorptions: Journal of Hazardous Materials, 283: 329–339. (2015).

- 2- Connel D. W., Basic concept of environmental chemistry, Lewis Publisher, New York., 339(1997).
- 3- Turk A., Turk J. and Witters K., Ecology Pollution environmental, W. B. Sunders company, London, 217(1972).

- 5- Bretherick L., Hand book of Reactive chemical Hazard, 2^{ed} Ad., Willy and Sons, New York ,(1979).
- 6- Albanis T.A, Hela D.G., Sakellarides T.M. and Danis T.G., Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques, Journal Global Nest Int J,3(2): 237-244,(2000).
- 7-Fares Wan, Abdul Rahim and Esmail, Adsorption on Bauxite Mineral Using Batch Equilibrium Test, American Journal of Applied Sciences, 6 (10): 1826-1830, (2009).
- 8- Georgiadis I.K., Papadopoulos A., Filippidis A., Godelitsas A., Tsirambides A. and Vogiatzis D., removal of malachite green dye from aqueous solutions by diasporic greek raw Bauxite, Bulletin of the Geological Society of Greece, 2:927-933, (2013).
- 9-Krishnadas,Indu Sasidharan M., Ashok and Ayoob, Investigation onto feasibility of an adsorbent for chromium abatement with its extended application for real mine drainage water, Journal of Environmental Science and Health, Part A, 48(1):67-78, (2013).
- 10-Roberto A., Vincenzo C., Amedeo L. and Raffael M., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. ,ElSevier Catalysis Today, 53: 51–59, (1999).

11-O'Melia C. R., Coagulation and sedimentation in lakes, reservoirs and water treatment plants. Water science and technology, 37(2): 129-135, (1998).

- 12- Chekli L., Eripret C., Park S. H., Tabatabai S. A. A., Vronska O., Tamburic B. and Shon H. K., Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride (PTC) compared with titanium tetrachloride (TiCl 4) and ferric chloride (FeCl 3) in algal turbid water. Separation and Purification Technology, 175: 99-106, (2017).
- 13- Ramstorp, MContamination Control in Practice: Filtration and Sterilisation, John Wiley and Sons, (2008).
- 14- Al-khalisy S., Al-Haidary Abdul Muhsen A. and Al-Dujaili H., Aqueous Phase Adsorption of Cephalexin on to Bentonite and Activated Carbon, Separation Science and Technology, 45(9): 1286-1294, (2010).
- 15- Skoog D. and West D. M., Fundamentals of Analytical Chemistry, 2nd ed., Holt, Rinehart and Winstone, Inc., 168, (1969).
 - 16-عبد الله ،م .م. كيمياء الحفز والسطوح, جامعة الاز هر ,كلية العلوم, 119 , (2004) .
- 17- Saleh J. M., Surface Chemistry, 1st ed., Baghdad University press,1-383, (1980).
- 18- Sharma K. K. and Sharma L. K., A text book of Physical chemistry $8^{\,th}$ ed. , Vani Educational Book, India, pp. 550-557 ,(1986) .
- 19- Atkins P. W., Physical Chemistry , $6^{\rm th}$ ed. , Oxford University Press, Oxford, 857-864, (2001).
- 20- Scharm A. and Ricca F., Adsorption Desorption Phenomena, Academic Press, Inc, New York, 57, (1972).
- 21- Diran Basmadjian, The Little Adsorption Book, London University, London, 366-372, (1996).
- 22-Osick J. and Cooper I. L., Adsorption. John wiley and Sons, New yourk, 120,(1982).

23 – Barrow G. M., Physical Chemistry,5th ed., MeGraw-Hill, New York, 418-424,(1988).

- 24. Barrow G. M., Physical Chemistry, 3th ed., Mcgraw-Hill, Japan, 738-747, (1973).
- 25- Szabo Z. G. and Kallo D., Contact Catalysis, Elsevier Scientific publishing Comp., Cobnhagen, 1: 134, (1976).
- 26- Osick J. and Copper I. L. L., Adsorption, Wiley, New York, (1982).
- 27-Adamson A. W., Physical Chemistry of surface , 4thed, John Wiley and Sons, New York., (1982).
- 28- Kapoor K. L., A Text Book of Physical Chemistry, Macmillam india limited india ,1: 449-452,(1999).
- 29- Tarkih H. I., Liquid- solid Adsorption studies: an Experimental study and mathematical Modulation of Multi stage adsorption, Victoria University of Manchester, UK,(1973).
- 30- Roberts M.W. and Mckee C. S., Chemistry of the Metal- Gas Interface, Clarendon press, oxford, 33,(1978).
- 31-Ravi V.P., Jasra R.V. and Bhat T.S.G., Adsorption of Phenol, Cresol Isomers and Benzyl Alcohol from Aqueous Solution on Activated Carbon at 278, 298 and 323 K, J. Chem. Technol. Biotechnol., 71: 173–179, (1998).
- 32- Stumm W. and Morgan J.J, Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters, John Wiley and Sons, New York, 780, (1981).
- 33-Weiser H.B., A Text Book of Colloid Chemistry, 2nd ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 89-92, (1956).

34- Antropov L.I., Theoretical electro chemistry, Mirpublishen, 2nd ed., Moscow, (1975).

- 35- Kuriacose J. C. and Rajaram J., Chemistry in Engineering and Technology, TATA Me Graw-Hill Publishing Co. LTD New Delhi, 1:573-580, (1984).
- 36- Wright E. H. M. and Powell A.V., Physical Chemistry in Condensed Phase, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1, 68-1908,(1972).
- 37- Giles C.H. and Smith D., A general treatment and classification of the Solute adsorption isotherm, Journal of Colloid and Interface science, 47, 3: 755-765, (1974).
- 38- Giles C.H., Mac Ewans T.H., Nakhwa S.N. and Smith D., Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, J. Chem. Soc., 786: 3973-3993, (1960).
- 39- Giles C.H. Anthony P.D.S. and Lan A.E., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation, Journal of Colloid and Interface science, 47(3): 677-778,(1974).
- 40- Vindo V.P. and Anirudhan T.S., Sorption Of Tannic Acid On Zirconium pillared clay, J. Chem. Technol. Biotechnol., 77:92-101, (2001).
- 41- Alberty R. A., Physical Chemistry, 7th ed., John wiley and Sons, New york,16053-16059,(1987).
- 42-Langmuir I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical society, 40(9):1361-1403. (1918).
- 43- Freundlich H., Colloid and capillary chemistry, Metheun, 1885-1964,(1926).

44- Tempkin M. I. and Pyzhev V., Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, Acta Phys. Chem. USSR ,12: 327-356,(1940).

- 45- Mall I. D., Srivastava V. C., Agarwal N. K. and Mishra I. M., removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, Chemosphere, 61(4): 492-501, (2005).
- 46- Barrow G.M., Physical Chemistry. 3rd ed., McGraw- Hill Co., New York, 459, (1973).
- 47-Norde W. and Lyklema J., Thermodynamics of protein adsorption ,J. Colloid Interface Sci., 71: 350–366,(1979).
- 48-Gaikwad R. W., Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry, 3 (4): 702-709, (2004).
- 49- Robert L., and Pecsok, Modren Methods of Chemical Analysis, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York, P:54-55, (1976).
- 50-Ho Y. S. and McKay G., A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. Process safety and environmental protection, 76(4): 332-340, (1998).
- 51-Yuh-Shan H., Review of second-order models for adsorption Systems, Journal of Hazardous Materials, 136: 681–689, (2006).
- 52- Parimalam R., Raj V., Sivakumar P., Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of reactive orange 16 on activated carbon derived from Ananas comosus (L.) carbon, Arpn Journal of engineering and applied sciences, 6 (11),15-26, 2011

53- Lim S. C., Behaviour of backfill materials for electrical grounding systems under high voltage conditions, Journal of Engineering Science and Technology, 10 (6): 811 – 826, (2015).

- 54- Lee J. K., Park G., Ryu .S. K. and Kim J. H., Effect of two step surface modification of activated carbon on the adsorption characteristics of metal ions in waste water II, dynamic adsorption, Carbon Science, 4, (1): 14–20,(2003).
- 55- Gupta N., Kushwaha A. K.and Chattopadhyaya M. C., Application of potato (Solanum tuberosum) plant wastes for the removal of blue and methylene green dye from aqueous solution, Arabian Journal of Chemistry ,2(4): 309-312, (2011).
- 56- harma K. K. and Sharma L. K., A Textbook of Physical Chemistry, 8th ed., Vani Educational Books, India,551-553,(1986).
- 57- Chipofya V.H. and Mc Connachie, Characterization of activated carbon produced from agricultural waste materials for taste and odour removal in drinking water supplies, 1st Warfsa/Water Net Symposium: Sustainable use of Water Resources, Maputo, 1–2., 1–4,(2000).
- 58- Banat K. M., Principle of Clay Mineralogy, Baghdad University Press, Baghdad, (1980).

59- Grim R., The History of the development of clay mineralogy, Clays and Clay Minerals, 36(2), (1988).

60- زنكنة, فائزة حازم حسن, دراسة حول استخدام أطيان (الاتابلكايت و الفلنت) وليف النخيل كمواد مازة لايون الرصاص من محلوله المائي رسالة ماجستير, كلية التربية ابن الهيثم جامعة بغداد. (2009).

- 61-Murray H.H., Occurrences Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite and Common Clays, Applied Clay Mineralogy, Elsevier, Amsterdam, (2007).
- 62- Ismadji S., Soetaredjo F. E. and Ayucitra A., Natural Clay Minerals an Environmental Cleaning Agents, Clay Materials for Environmental Remediation, 5-6, (2015).
- 63- Laidler K. J. and Meiser J. H., Physical Chemistry, 2nd ed., Houghton Mifflin Company, Boston, 854-857, (1995).
- 64- Manahan S. E., Fundamentals of Environmental Chemistry, Third Edition, 674, (2013).
- 65- Andrade F. A., Al-Qureshi H. A. and Hotza D., Measuring the plasticity of clays: A review, Applied Clay Science, 51: 1, (2011).
- 66- Musso T. B., Parolo M. E., Pettinari G. and Francisca F. M., Cu(II) and Zn(II) adsorption capacity of three different clay liner materials , J. Environ. Manage, 146:50–58, (2014).
- 67- Mittal V., Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review, Materials, 2:992-1057, (2009).

68- فرات يحيى شريف, تحضير وتشخيص أنواع جديدة من الأطيان الهجينة بطريقة ادخال أيونات المعادن باستخدام أطيان السمكتايت العراقية, رسالة ماجستير مقدمة إلى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم- جامعة بغداد, 3- 5- 5, (2015).

- 69- Asghari I. and Esmaeilzadeh F., Manipulation of key parameters in RESS process for Attapulgite particles utilizing in drilling mud and Eng.,112 investigation on its rheological characteristics, J. Petrol. Sci., 59–69, (2013).
- 70- Baltar C.A.M., da Luz A.B., Baltar L.M., de Oliveira C.H. and Bezerra F.J., Influence of morphology and surface charge on the suitability of palygorskite as drilling fluid, Appl. Clay Sci,42:597–600, (2009).
- 71-Shi W.X., Duan Y.S., Yi X.S., Wang S., Sun N. and Ma C., Biological removal of nitrogen by a membrane bioreactor-attapulgite clay system in treating polluted water Desalination, 317:41–7, (2013).
- 72- Xinguo X., Jiling Z., Ruiyu J. and Qi, X., Application of Modified Attapulgite Clay as the Adsorbent in Gasoline Desulfurization, Catalyst Research, 16(3): 63-68, (2014).

73- البصام, واخرون, صلاحية اطيان الاتابلكايت العراقية في قصر شمع البارافين, تقرير مشترك بين المسح الجيولوجي والتعدين, مصفى الدورة 1993.

74- Michael R. and Wolfram Scho., Handbook of Theoretical and Computational Nano, American Scientific Publishers , 8, (2006).

75- Hall A. R., An L., Liu J., Vicci L., Falvo M. R., Superfine R. and Washburn S., Experimental Measurement of Single-Wall Carbon Nanotube Torsional Properties, Physics Review Letters, 96.1334-1336, (2006).

- 76- Soto M., BoyerT.A., Biradar S., Ge L., Vajtai R., Elias-Zuniga A., Ajayan P.M. and Barrera E.V., Effect of interwall interaction on the electronic structure of double Wall carbonnanotubes, Nanotechnology, 26(16): 165201, (2015).
 - 77- محمد شريف الاسكندر اني، مجلة عالم المعرفة تكنولوجيا النانو من اجل غدا افضل العدد (2010), 374,
- 78- Al-Futaisi A., Al-Jamrah A. and Al-Rawas A., Evaluation of The Potential of Using an Omani Attapulgite as a Sorbent in Treatment of Contaminated Water Department of Civil and Architecture Engineering , Sultan Qaboos University , Ninth International Water Technology Conference (Sharm El-Sheikh, Egypt), (2015).
- 79- Li-Feng Ch., Hai-Wei L., Yang Lu, Chun-Hua C. and Shu-Hong
 Yu, Synthesis of an Attapulgite Clay @Carbon Nanocomposite
 Adsorbentby a Hydrothermal Carbonization Process and Their
 Application in the Removal of Toxic Meta Ions from Water, American
 Chemical Society, 9 (20): 17290-17305, (2011).

80- Al-Sharify A.N., Rahma H. A., Study the Adsorption of Yellow (W6GS) dye from Aqueous Solutions by using Attapulgite Clay, Iraqi National Journal of Chemistry, , 45:1-10, (2012).

- 81- Sadiq .J. B. , Zahraa. H. A. and Suaad. T. S. , Adsorption Study
 For Removal Of Rhodamine 6G From Aqueous Solutions By Using
 Iraqi Attapulgite And Flint Clays , Journal of Babylon University/Pure
 and Applied Sciences, 21 (5) , (2013) .
- 82- Aseel Aljeboree ,Adsorption of methylene blue dye by using modified Fe/Attapulgite clay , Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, University of Babylon,(2015) .
- 83- Zhifang Z., Wenbo W. and Aiqin W., Highly effective removal of Methylene Blue using functionalized attapulgite via hydrothermal process, Journal of Environmental Sciences (China), 33: 106-115, (2015).
- 84- Zonggao H., Fengjuan Sh., Guangxue L., Bing Z. and Hongsong Z., Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption Onto Modified Attapulgite Clay, American Scientific Publishers, 4: 316–323,(2015).

85- Minhong X., Jvxiang W., Jing Li and Yunfeng Wu, Removal of Dyes from Aqueous Solution by Adsorption onto CTAB Modified Attapulgite, International Conference on Chemical, Material and Food Engineering, (2015).

- 86- Xiaoyu Ch., Xiaoxu S., and Yihe S., Attapulgite Nanofiber-Cellulose Nanocomposit with Core-Shell Structure for Dye Adsorption, School of Material Engineering, Jinling Institute of Technology, Nanjing 211169, China, (2016).
- 87- Weisheng Z. ,Hailing W., Zhaolian Z. and Peng W., Adsorption performance of polydopamine-modified attapulgite granular adsorbent for methylene blue ,Water Science and Technology ,77(1) , (2017).
- 88- Guangyan T., Wenbo W., Yong F. Z., Li Zong, Yuru K. and Aiqin W., Carbon/Attapulgite Composites as Recycled Palm Oil-Decoloring and Dye Adsorbents, (2018).
- 89- Melina K., Androniki P., Pinelopi P. and Afroditi X., Removal of Cationic Surfactants from Water by Adsorption on Attapulgite, Computational Water, Energy, and Environmenta Engineering, 7: 111-118, (2018).
- 90- Blanco C., Gonzalez F., Pesquera C. and Benito I., Differences between one aluminic palygorskite and another magnesic by infrared spectroscopy, Spectrosc. Lett. 06: 659–673, (1989).
- 91- Mendelovici E., Infrared study of attapulgite and HCl treated attapulgite, Clays Clay Miner, 21:115–119, (1973).
- 92- Langford J.I. and Wilson .A.J.C. ,Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size, J. Appl. Cryst. 11:102-113,(1978).

93- Monshi A., Foroughi M. R.and Monshi M.R., Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD, World Journal of Nano Science and Engineering, 2(3),:154-160, (2012).

- 94- D. Y. Jiang et al., Fabrication of a New Type Modified Attapulgite and its Best Adsorption Conditions of Cu²⁺ Ion, Advanced Materials Research, 549: 234-237, (2012).
- 95 Esraa A. J., Ahmed N.A. and Hamdhiah H. J., Preparation Nanocomposite Cuo-Attapulgite, Used as Catalyst in Photo Degradation of Methyl Orange, World Journal of Environmental Biosciences, 7(1): 104-109,(2014).
- 96- Babarinde N.A.A., Babalola J.O. and Adegboye K.A., Kinetic ,isotherm and thermodynamic studies of the biosorption of cadmium(II) by snail(lymnaea rufescens) shell, J. Appl. Sci. Res., 4(11): 1420-1427, (2008).
- 97- Onundi Y. B., Mamun A. A., Alkhatib M. F., and Ahmed Y. M., Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbon, Int. J. Environ. Sci. Tech., 7(4): 751-758,(2010).
- 98- Kalavalthy M. H., Karthikeyan, T., Rajgopal S. and Miranda L. R., Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H_3PO_4 -activated rubber wood sawdust, Journal of Colloid and Interface Science, 292(2): 354-362,(2005).

99-Yosof A.M. and Malek N.A., Removal of Cr (VI) and As (V) from aqueous solution by HDTMA- modified zeolite Y, J Hazard Mater, 162(2-3): 1019-1024,(2009).

- 100-Ahmed N. S.E., The use of sodium edate in the dyeing of cotton with reactive dyes, Dyes and Pigments, 65: 221-225, (2005).
- 101- Elmoubarki, R., Mahjoubi, F. Z., a, Tounsadi, H. Moustadraf, M., Abdennouri, A., Zouhri, A., El Albani, N., Barka Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics equilibrium and thermodynamics, Water Resources and Industry Elsevier, 9:16-29, (2015).
- 102- Ravi V. P., Jasra R. V. and Bhat T. S.G., Adsorption of phenol, cresol isomers and benzyl alcohol from aqueous solution on activated carbon at 278, 298 and 323 K, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 71(2): 173-179, (1998).
- 103-Welder. G., Chmisorption, An experimental approach, Butterworth and Co. publishers. London., 8. 196-200, (1976).
- 104-Basma, Clay-polymer Nanocomposites as Adsorbent for Some Organic Pollutants ,M.Sc. Thesis -University of Baghdad , (2011).
- 105-Shamsizadeh A., Ghaedi M., Ansari A., Azizian S., and purkait M.K., Tin Oxide nanoparticle loaded on activated carbon as new adsorbent for efficient removal of malachite green-oxalate: Non linear kinetics and isotherm study, Journal of Molecular Liquids, 195: 212-218, (2014).
- 106- Al- Kazragi M.Abd Ul-Rasool, Preparation and physical treatment of new bauxite surfactants composite material for the adsorption of some organic compounds PhD .University of Baghdad/Collage ibn Alhaetham ,pp165 ,(2017) .

107-Xiaoming P., Huang D., Odoom-Wubah T., Fu D., Huang J. and Qin Q., Adsorption of anionic and cationic dyes on ferromagnetic ordered mesoporous carbon from aqueous solution: Equilibrium, thermodynamic and kinetics, Journal of Colloid and Interface Science, 430: 272-282, (2014).

- 108- Nwabanne T. Joseph ,Okpe E .Ch., Igbokwe K. Ph., Asadu C. Ch. and Onu . Ch. Elijah , isotherm and kinetic modeling of adsorption of dyes tuffs onti kolanutIS (Cola acuminata) shell activated carbon shell Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 51 (2):188 201,(2016).
- 109-Melichova Z. L., Hromada A. and Luptakova, Rev. Roum.Chim, 59(3-4):165-171,(2014).
- 110- Amrhar O., Nassali H. and Elyoubi M. S., Adsorption of a cationic dye, Methylene Blue, ontoMoroccan Illitic Clay, J. Mater. Environ. Sci., 6(11) 3054-3065,(2015).
- 111- Entezair M. H. and Bastami T.R., J. of Hazardous Materials, Mashhad, Iran, 959-964, (2006).
- 112- Gao, Wahi Y.R., Kan T.A., Falkner C.J. and Tomson L.V.M.B., Texas America., 9585-9593, (2004).

Abstract

In order to study how to increase the adsorption efficiency of the Iraqi Attapulgite clay, two modifications were made to its surface. The first was the introduction of iron and aluminum, the second by thermodynamic activation and the introduction of carbon is represented by ascorbic acid. The changes in the surfaces were studied and compared with Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-Ray diffraction spectroscopy(XRD) , Energy **Dispersive X-Ray** Spectroscopy Analysis (EDX) and the scanning electron microscopy (SEM). The susceptibility of the three surfaces to the adsorption of the methyl green dye (MG) was studied from its water solution as a model for a water pollutant. A number of variables affecting on the absorption ability, Such as adsorption time, increasing temperature, changing the concentration of the absorbent material, changing the weight of the absorbed material, and increasing the size of the absorbed. The kinetic study of the adsorption process found that the equilibrium time of MG adsorption on the surface of the Attapulgite clay (Atta) is 60 minutes, the modified Attapulgite (Atta-m) and active modified Attapulgite (Atta-c) is 45-minute and found that the adsorption capacity increased by increasing the temperature of all systems (Endothermic process). The kinetic study showed that the kinetic model of the Pseudo second Order Equation the most applicable to the three systems, Was also calculated The activation energy of the three systems was greater than (80 kJ / mol), indicating a preference for chemical adsorption. In addition, the experimental results were applied to a number of adsorption isotherms such as (Langmuir, Freundlich, Tempkin), And the thermodynamic functions of the three systems were calculated. The standard free energy ($\triangle G$ °) was a negative value. This indicates the spontaneous occurrence of the adsorption process. The standard enthalpy (ΔH °) was positive. Indicates that the Endothermic systems are also The standard entropy (ΔS °) is indicative of the increased randomization of these systems .

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

Characterization of Biophysical Modification for Iraqi Attapulgite Clay and Study its Adsorption Efficiency

A thesis

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

By

Hussein Jawad Hassan

B.Sc. in Chemistry College of Education for Pure Science / ibn Al-Haitham University of Baghdad

Supervised By

Assist. Prof. Dr. Ahmed Mohammed Abbas

2019 A.D. 1441 A.H