



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

## امتزاز صبغة الكونغو الاحمر من محاليلها المائية على حصائر من الالياف النانوية المغزولة كهربائيا دراسة حركية وثرموديناميكية

رسالة مقدمة

من قبل

**شيماء عبد الحسين جدوع**

بكالوريوس علوم في الكيمياء / كلية التربية ابن الهيثم - جامعة بغداد ١٩٩٩

إلى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم - جامعة بغداد كجزء من متطا

نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء

باشراف

**أ.م.د. جمان احمد ناصر**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## اقرار المشرف

اشهد ان اعداد هذه الرسالة الموسومة بـ(امتزاز صبغة الكونغو الاحمر من محاليلها المائية على حصائر من الالياف النانوية المغزولة كهربائياً دراسة حركية وثرموديناميكية) قد جرى باشرافي في قسم الكيمياء كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم / جامعة بغداد ،وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير علوم في الكيمياء.



التوقيع :

الاسم : د. جمان احمد ناصر

المرتبة العلمية : استاذ مساعد

العنوان : كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم/

جامعة بغداد

التاريخ : ٢٠١٩ /٠٠/٠٠

## إقرار لجنة المناقشة

نشهد أننا أعضاء لجنة المناقشة أطلعنا على البحث الموسوم بـ ( امتياز صبغة الكونغو الاحمر من محاليلها المائية على حصار من الالياف النانوية المغزولة كهربائيا دراسة حركية و ترموديناميكية ) وقد ناقشنا الطالبة (شيماء عبد الحسين جدوع) في محتوياته وجدنا بأنها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء / الكيمياء الفيزيائية .



عضوا

التوقيع

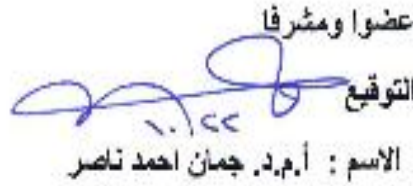
الاسم : أ.م.د. فراس حبيب عبد الرزاق



رئيس اللجنة

التوقيع

الاسم : أ.د. نقي الدين عبد الهادي



عضوا ومشرفا

التوقيع

الاسم : أ.م.د. جمان احمد ناصر



عضوا

التوقيع

الاسم : أ.م.د. عمار جاسم محمد

مصادقة عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم



التوقيع

أ.د. حسن احمد حسن

عميد كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم / جامعة بغداد

التاريخ: ٢٠١٩/٨/٢٢ م

## توصية رئاسة القسم

اشارة الى التوصية المقدمة من الاستاذ المشرف احيل هذه الرسالة على لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها.



التوقيع:

رئيس القسم : د. محمد جابر الجبوري

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم /

جامعة بغداد

التاريخ : ٢٠١٩ / ١٠ / ٢٢

# شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين الاول قبل الانشاء والاخر بعد فناء الاشياء العليم الذي لا ينسى من شكره والصلاة والسلام على خير خلق الله اجمعين محمد وعلى ال بيته الطيبين الطاهرين وصحبه المنتجبين .

تحت مقولة " من لم يشكر المخلوق لم يشكر الخالق " أتقدم بالشكر والامتنان والتقدير الى استاذتي الفاضلة الاستاذ المساعد الدكتورة جمان احمد ناصر ينبوع العلم والمعرفة لاقتراحها موضوع البحث ومتابعتها المستمرة ورفدها بالتوجيهات العلمية المتواصلة فليمدها الله بالصحة وبقائها مرافدا من مرافد العلم يستسقي منها كل طالب علم .

كما اتقدم بالشكر الجزيل والتقدير الجميل الى نروحي واولادي واخوتي واخواتي لمساندتهم ودعمهم المعنوي المستمر طيلة ايام الدراسة .

كما يسرني ان اتقدم بفائق شكري الجزيل الى عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم ورئاسة قسم الكيمياء المحترمين ووحدة المختبر الخدمي المركزي في الكلية لما قدموه من تعاون واهتمام طوال أيام البحث .

شيء

# الخلاصة

تهدف هذه الدراسة الى انتاج حصائر من الالياف النانوية للبولي اكريلو نتريل بتقنية الغزل الكهربائي . وبعدها تم تشخيص الليف النانوي المغزول بمطيافية الاشعة تحت الحمراء(FT-IR) للتأكد من تركيبه وبتقنية المجهر الالكتروني الماسح (SEM) للتأكد من اقطار الالياف النانوية الناتجة حيث وجد ان اقطارها كانت تتراوح ما بين (100 - 130) nm ) وتقنية تحليل تشتت الطاقة بالاشعة السينية (EDX) لمعرفة ماهية ونسب العناصر المكونة لليف النانوي . كما تم تشخيص الغشاء بتقنية حيود الاشعة السينية (XRD) وكذلك بواسطة تقنية التحليل الوزني الحراري والمسح الحراري التفاضلي (TGA,DSC) كما تم قياس المساحة السطحية والمسامية له بطريقة برونر-ايميت-تيلير (BET) (Brunauer–Emmett–Teller) وباريت-جوينر-هالندا (BJH) لغرض استخدامه كسطح امتزاز .

تم تحضير دقائق اوكسيد الحديد المغناطيسي النانوي بطريقة الترسيب المشترك من تفاعل كبريتات الحديدوز المائية مع كلوريد الحديدك . وتم تشخيص الراسب الناتج بواسطة تقنية كل من XRD,EDX,AFM ,SEM,AFT-IR . حيث وجد ان حجم الدقائق المحضرة تتراوح بحدود (30-50) نانوميتر.

بعد ذلك تم تعديل حصيرة الليف النانوي الاول بدقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية من خلال تشويب محلول الغزل البوليمري بنسبة ((1% (w/v)) من الدقائق لزيادة كفاءة سطح الامتزاز ،وقد تم غزل الليف النانوي الثاني بالظروف نفسها كما تم تشخيصه بالتقنيات نفسها ، حيث وجد ان اقطار الالياف النانوية اقل الان المساحة السطحية اقل .

كما تناولت هذه الدراسة امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الاسطح المذكورة سابقا وعند درجات حرارة مختلفة وهي K (298,303,308,313) . كما تم تعيين العوامل والظروف المثلى لعملية الامتزاز مثل زمن التماس ،وزن الغشاء الماز ،والتركيز الافضل لمحلول صبغة الكونغو الاحمر، والشدة الايونية، ودرجة الحرارة. حيث تبين ان الزمن الافضل لبلوغ حالة الاتزان هو(150min) للغشاء الاول وللغشاء الثاني ايضا . كما تم حساب النسب المئوية لازالة الصبغة في درجات حرارية مختلفة .

تمت دراسة حركية الامتزاز ووجد ان النظامين يتوافقان مع معادلة المرتبة الثانية الكاذبة ، وتم حساب طاقة التنشيط لنظامي الامتزاز ،حيث كانت للغشاء الاول اقل مما للغشاء الثاني . كما تم تطبيق بيانات الامتزاز على نماذج فرنديش ( Freundlich ) ولانكماير(Langmuir) ، وظهرت النتائج تطابقها مع ايزوثيرمات فرنديش للامتزاز . كما تم حساب الدوال الترمو ديناميكية حيث وجد ان المحتوى الحراري (الانتالبي) تكون قيمته سالبة لليفين النانويين ، اي بمعنى ان التفاعل باعث للحرارة ، كما

بينت القيمة الموجبة لطاقة كبس الحرة ان التفاعل يكون غير تلقائي . اما بالنسبة لقيم الانتروبي فقد كانت سالبة مما يدل على نقصان العشوائية . فضلا عن ذلك تمت دراسة عملية الابتزاز لكلا الليفين النانويين ، عند وجود محاليل لعوامل مختلفة حيث بينت نتائج الابتزاز امكانية اعادة تدوير السطح الاول في بعض المحاليل وعدم امكانية تدوير السطح الثاني وهذا يعود الى نوع نظام الامتزاز.



## قائمة المحتويات

الصفحة	الموضوع	
I	الخلاصة	
III	قائمة المحتويات	
VI	قائمة الاشكال	
IX	قائمة الجداول	
XI	قائمة الرموز والمختصرات	
الصفحة	الفصل الأول	الرقم
١	المقدمة	
٢	الامتزاز	١-١
٣	أنواع الامتزاز	٢-١
٣	الامتزاز الفيزيائي	١-٢-١
٤	الامتزاز الكيميائي	٢-٢-١
٥	العوامل المؤثرة في الامتزاز	٣-١
٥	تركيز المادة الممتزة	١-٣-١
٥	طبيعة المادة الممتزة	٢-٣-١
٦	طبيعة المادة المازة	٣-٣-١
٦	تأثير الدالة الحامضية	٤-٣-١
٦	تأثير درجة الحرارة	٥-٣-١
٦	تأثير الشدة الايونية	٦-٣-١
٧	الانتقائية	٧-٣-١
٧	زمن الاتزان	٨-٣-١
٧	تأثير المذيب	٩-٣-١
٧	المساحة السطحية للمادة المازة	١٠-٣-١
٧	ايزوثيرمات الامتزاز	٤-١
٨	ايزوثيرم لانكماير	١-٤-١
١٠	ايزوثيرم فرنديش	٢-٤-١
١١	حركية الامتزاز	٥-١
١١	انموذج المرتبة الاولى الكاذبة	١-٥-١
١٢	انموذج المرتبة الثانية الكاذبة	٢-٥-١
١٣	انموذج ويبير للانتشار الدقائق الضمني	٣-٥-١
١٣	تطبيقات الامتزاز	٦-١
١٤	الاصباغ	٧-١
١٤	الاصباغ الحامضية	١-٧-١
١٤	الاصباغ الاساسية	٢-٧-١
١٤	الاصباغ المشتتة	٣-٧-١

١٥	الاصباغ الكبريتية	٤-٧-١
١٥	الاصباغ التفاعلية	٥-٧-١
١٥	اصباغ المذيبات	٦-٧-١
١٥	الاصباغ المباشرة	٧-٧-١
١٥	صبغة الكونغو الاحمر	٨-١
١٧	عملية الغزل الكهربائي	٩-١
١٧	الاجزاء الاساسية لجهاز الغزل الكهربائي	١-٩-١
١٨	مبدا عمل عملية الغزل الكهربائي	٢-٩-١
١٩	العوامل المؤثرة في عملية الغزل الكهربائي	٣-٩-١
١٩	الالياف النانوية	١٠-١
٢٠	دقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية	١١-١
٢١	بولي اكريلو نيتريل	١٢-١
٢٣	مسح الادبيات	١٣-١
٣١	الهدف من الدراسة	١٤-١

الصفحة	الفصل الثاني	الرقم
٣٢	الاجهزة المختبرية المستعملة	١-٢
٣٤	المواد الكيميائية المستخدمة	٢-٢
٣٤	عملية الغزل الكهربائي لبولي اكريلو نيتريل (الغشاء الاول)	٣-٢
٣٥	تحضير دقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية (المغنتيت)	٤-٢
٣٦	عملية الغزل الكهربائي للغشاء الثاني (الغشاء المعدل)	٥-٢
٣٦	تحضير السطوح المازة	٦-٢
٣٧	تحضير المحلول القياسي لصبغة الكونغو الاحمر	٧-٢
٣٧	تعيين الطول الموجي الاعظم ( $\lambda_{max}$ )	٨-٢
٣٧	تعيين منحنى المعايرة	٩-٢
٣٨	تعيين وزن المادة المازة	١٠-٢
٣٩	تعيين زمن الاتزان	١١-٢
٣٩	ايزوثيرمات الامتزاز	١٢-٢
٤٠	الابتزاز	١٣-٢

الرقم	الفصل الثالث	الصفحة
١-٣	مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)	٤١
٢-٣	تحليل مجهر القوة الذرية (AFM)	٤٣
٣-٣	تحليل المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)	٤٤
١-٣-٣	تحليل المجهر المسح الإلكتروني للغشاء الأول	٤٤
٢-٣-٣	تحليل المجهر المسح الإلكتروني للدقائق $Fe_3O_4$ NPs	٤٥
٣-٣-٣	تحليل المجهر المسح الإلكتروني للغشاء المعدل	٤٦
٤-٣	تحليل تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS)	٤٧
٥-٣	تحليل حيود الأشعة السينية (XRD)	٥٠
٦-٣	التحليل الحراري الوزني (TGA)	٥٢
٧-٣	قياس المساحة السطحية والمسامية	٥٤
٨-٣	العوامل المؤثرة في الامتزاز	٦١
١-٨-٣	تأثير وزن السطح الماز	٦١
٢-٨-٣	تأثير التركيز الابتدائي	٦٢
٣-٨-٣	تأثير زمن التماس	٦٣
٤-٨-٣	تأثير درجة الحرارة	٦٤
٥-٨-٣	تأثير الشدة الأيونية	٦٥
٩-٣	دراسة حركية وميكانيكية الامتزاز	٦٥
١-٩-٣	النسبة المئوية لعملية الامتزاز	٦٦
٢-٩-٣	المرتبة الأولى الكاذبة (معادلة لاكلرلين)	٦٧
٣-٩-٣	المرتبة الثانية الكاذبة	٧١
٤-٩-٣	انموذج ويبير للانتشار الدقائق الضمني	٧٥
٥-٩-٣	حساب طاقة التنشيط	٧٨
١٠-٣	ايزوثيرمات الامتزاز	٨٠
١-١٠-٣	ايزوثيرم جيلز	٨٠
٢-١٠-٣	ايزوثيرم فرنديش	٨٣
٣-١٠-٣	ايزوثيرم لانكماير	٨٧
١١-٣	الدوال الترمو ديناميكية للامتزاز	٩١
١٢-٣	دراسة الابتزاز	٩٤
١٣-٣	الاستنتاجات	٩٧
١٤-٣	التوصيات	٩٨
	المصادر	٩٩

## قائمة الاشكال

رقم الشكل	الفصل الاول	الصفحة
١-١	عملية الامتزاز	٢
٢-١	الامتزاز الفيزيائي	٣
٣-١	الامتزاز الكيميائي	٤
٤-١	تحول الامتزاز الفيزيائي الى امتزاز كيميائي	٥
٥-١	مخططات تصنيف جيلز للأصناف الامتزاز الرئيسية والثانوية	٨
٦-١	الرسم الخطي والغير خطي لايزوثيرم لانكماير	٩
٧-١	الشكل الغير خطي والشكل الخطي لايزوثيرم فرنديش	١٠
٨-١	رسم معادلة الدرجة الاولى الكاذبة	١٢
٩-١	الرسم البياني لمعادلة المرتبة الثانية الكاذبة	١٣
١٠-١	التركيب الكيميائي لصبغة Congo Red	١٦
١١-١	اجزاء جهاز الغزل الكهربائي	١٨
١٢-١	الصيغة التركيبية ل PAN	٢٢
الشكل	الفصل الثاني	الصفحة
١-٢	شكل الغشاء الاول	٣٥
٢-٢	كيفية الحصول على الاسطح المازة	٣٦
٣-٢	طيف امتصاص صبغة الكونغو الاحمر	٣٧
٤-٢	منحني المعايرة لصبغة الكونغو الاحمر (C R)	٣٨
الشكل	الفصل الثالث	الصفحة
١-٣	طيف الاشعة تحت الحمراء للغشاء الاول لبوليمر PAN	٤١
٢-٣	طيف الاشعة تحت الحمراء لدقائق Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs	٤٢
٣-٣	طيف الاشعة تحت الحمراء للغشاء المعدل	٤٣
٤-٣	صورة AFM ثلاثية الابعاد لدقائق Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs	٤٣
٥-٣	صورة AFM ثنائية الابعاد لدقائق Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs	٤٤
٦-٣	صور SEM للغشاء الاول عند قوة تكبير 500nm(a) 200nm(b)	٤٥
٧-٣	صور SEM لدقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية عند قوة تكبير 200nm(b) 500nm(a)	٤٦
٨-٣	صور SEM للغشاء المعدل عند قوة تكبير (a) (500nm) (b) (200nm)	٤٧
٩-٣	مخطط EDS للغشاء الاول	٤٨
١٠-٣	مخطط EDS لدقائق Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs المحضرة	٤٨
١١-٣	مخطط EDS للغشاء المعدل	٤٩

٥٠	حيود الاشعة السينية للغشاء الاول	١٢-٣
٥١	قم حيود الاسعة السينية لدقائق Fe3O4NPs	١٣-٣
٥١	حيود الاشعة السينية للغشاء المعدل	١٤-٣
٥٣	التحليل الحراري الوزني للغشاء الاول	١٥-٣
٥٤	التحليل الحراري الوزني للغشاء الثاني	١٦-٣
٥٧	قياس المساحة السطحية للغشاء الاول (a) تقنية لانكماير (b) تقنية BET (c) تقنية BJH	١٧-٣
٥٨	قياس المساحة السطحية للغشاء المعدل (a) تقنية لانكماير (b) تقنية BET (c) تقنية BJH	١٨-٣
٦١	تأثير وزن الغشاء الاول	١٩-٣
٦١	تأثير وزن الغشاء المعدل	٢٠-٣
٦٢	تأثير تركيز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول	٢١-٣
٦٢	تأثير تركيز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل	٢٢-٣
٦٣	تأثير زمن التماس للغشائين المستخدمين	٢٣-٣
٦٤	تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة الكونغو الاحمر	٢٤-٣
٦٥	تأثير الشدة الايونية على امتزاز صبغة CR	٢٥-٣
٦٨	الرسم البياني لمعادلة المرتبة الاولى الكاذبة لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول عند درجات حرارية مختلفة	٢٦-٣
٦٩	الرسم البياني لمعادلة المرتبة الاولى الكاذبة لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل عند درجات حرارية مختلفة	٢٧-٣
٧٢	الرسم البياني لمعادلة المرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول	٢٨-٣
٧٣	الرسم البياني لمعادلة المرتبة الثانية لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل	٢٩-٣
٧٦	الرسم البياني لمعادلة نموذج ويبير للانتشار الجزئي لامتزاز صبغة CR على الغشاء الاول	٣٠-٣
٧٧	الرسم البياني لمعادلة نموذج ويبير للانتشار الجزئي لامتزاز صبغة CR على الغشاء المعدل	٣١-٣
٧٩	الرسم البياني لمعادلة ارينوس لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء النانوي الاول	٣٢-٣
٧٩	الرسم البياني لمعادلة ارينوس لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء النانوي المعدل	٣٣-٣
٨١	ايزوثيرمات جيلز لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول عند درجات حرارية مختلفة	٣٤-٣
٨٢	ايزوثيرمات جيلز لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل عند درجات حرارية مختلفة	٣٥-٣

٨٤	ايزوثيرمات فرنديش لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على السطح الماز الاول	٣٦-٣
٨٥	ايزوثيرمات فرنديش لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على السطح المعدل	٣٧-٣
٨٨	ايزوثيرمات لانكماير لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول وعند درجات حرارية مختلفة	٣٨-٣
٨٩	ايزوثيرمات لانكماير لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل وعند درجات حرارية مختلفة	٣٩-٣
٩٢	الرسم البياني لمعادلة فانتي هوف لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول (mem-1)	٤٠-٣
٩٢	الرسم البياني لمعادلة فانتي هوف لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل (mem-2)	٤١-٣
٩٤	تأثير العوامل المساعدة المختلفة على ابتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول (mem-1)	٤٢-٣
٩٥	تأثير العوامل المساعدة المختلفة على ابتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل (mem-2)	٤٣-٣

## قائمة الجداول

رقم الجدول	الفصل الثاني	الصفحة
١-٢	الاجهزة المستخدمة	٣٢
٢-٢	المواد الكيميائية المستخدمة	٣٤
رقم الجدول	الفصل الثالث	الصفحة
١-٣	النتائج الكمية للغشاء الاول والتي تم الحصول عليها من طيف EDS	٤٨
٢-٣	النتائج الكمية لدقائق $Fe_3O_4NPs$ والتي تم الحصول عليها من طيف EDS	٤٩
٣-٣	النتائج الكمية للغشاء المعدل والتي تم الحصول عليها من طيف EDS	٤٩
٤-٣	التغير في وزن الالياف النانوية للغشاء الاول مع درجات الحرارة	٥٣
٥-٣	التغير في وزن الالياف النانوية للغشاء المعدل مع درجات الحرارة	٥٣
٦-٣	قيم المساحة السطحية وحجم المسام للسطح الاول حسب تقنيات لانكماير (امتزاز-ابتزاز) و BET و BJH	٥٩
٧-٣	قيم المساحة السطحية وحجم المسام للسطح المعدل حسب تقنيات لانكماير (امتزاز-ابتزاز) و BET و BJH	٦٠
٨-٣	النسب المئوية لازالة صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول عند الاتزان	٦٦
٩-٣	النسب المئوية لازالة صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل عند الاتزان	٦٧
١٠-٣	معاملات المرتبة الاول الكاذبة لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول	٧٠
١١-٣	معاملات المرتبة الاول الكاذبة لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل	٧٠
١٢-٣	معاملات المرتبة الثانية الكاذبة لنظام امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول	٧٤
١٣-٣	معاملات المرتبة الثانية الكاذبة لنظام امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل	٧٤
١٤-٣	معاملات انموذج وبيير للانتشار الجزيئي لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول ضمن درجات حرارية المدروسة	٧٧
١٥-٣	معاملات انموذج وبيير للانتشار الجزيئي لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل ضمن درجات حرارية المدروسة	٧٨
١٦-٣	قيم ثوابت فرندلش و $R^2$ لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول عند درجات حرارية مختلفة	٨٦
١٧-٣	قيم ثوابت فرندلش و $R^2$ لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل عند درجات حرارية مختلفة	٨٦
١٨-٣	قيم ثوابت لانكماير وقيم $R^2$ لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول وعند درجات حرارية مختلفة	٩٠

٩٠	قيم ثوابت لانكماير وقيم $R^2$ لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل وعند درجات حرارية مختلفة	١٩-٣
٩٣	قيم الدوال الترموديناميكية لصبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول	٢٠-٣
٩٣	قيم الدوال الترموديناميكية لصبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل	٢١-٣
٩٥	تأثير المحاليل المختلفة على كمية الصبغة المبتزة ( $q_d$ ) وتركيز المادة المبتزة ( $C_d$ ) والنسبة المئوية لابتزاز صبغة الكونغو الاحمر عند الدرجة الحرارية 298k على الغشاء الاول	٢٢-٣
٩٦	تأثير المحاليل المختلفة على كمية الصبغة المبتزة ( $q_d$ ) وتركيز المادة المبتزة ( $C_d$ ) والنسبة المئوية لابتزاز صبغة الكونغو الاحمر عند الدرجة الحرارية 298k على الغشاء المعدل	٢٣-٣



## قائمة الرموز و المختصرات

الرمز	التعريف العلمي
$\Delta G$	التغير في الطاقة الحرة
$\Delta H$	التغير في الإنثالبي او حرارة الامتزاز
$\Delta S$	التغير في الانتروبي
T	درجة الحرارة المطلقة (K)
$q_e$	كمية المادة الممتزة عند الاتزان
$C_e$	تركيز المادة الممتزة عند الاتزان (mg/L)
$C_o$	التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L)
$k_L$	ثابت لانكماير
$k_{F,n}$	ثوابت فريندلش
$k_{id}$	ثابت معدل انتشار الدقائق
C	سمك الطبقة النانوية المؤثرة
CR	صبغة الكونغو الاحمر
MSD	بيانات سلامة المواد
E	القوى الكهربائية المسلطة على محلول الغزل
PAN	بولي اكريلو نتريل
DMF	ثنائي مثيل فورم اميد
FT-IR	مطيافية الاشعة تحت الحمراء
SEM	المجهر الالكتروني الماسح
BET	نموذج Brunauer–Emmett–Teller
TGA	التحليل الوزني الحراري
TEM	المجهر الإلكتروني النافذ
EDS	تحليل الطيفي المشتت للطاقة
XPS	تقنية مطيافية الاشعة السينية الإلكترونية ضوئية
SDS	لوريل سلفات الصوديوم
PPm	جزء من المليون
UV/Vis	مطياف الاشعة المرئية / فوق البنفسجية
$V_{sol}$	حجم المحلول الكلي
m	وزن المادة المازة
$q_d$	كمية المادة المبتزة
$C_d$	تركيز المادة المبتزة
AFM	تحليل مجهر القوة الذرية

تحليل حيود الاشعة السينية	XRD
الطول الموجي	$\lambda$
حجم الدقيقة	D
درجة انتقال الزجاج	Tg
درجة انصهار	Tm
تقنية باريت - جوينر - هالندا	BJH
النسبة المئوية للازالة	R%
معامل الارتباط	R <sup>2</sup>
ثابت سرعة الامتزاز	k
معامل ارينوس	A
طاقة التنشيط	E <sub>a</sub>
ثابت العام للغازات	R



# الفصل الاول \_ المقدمة

## *Introduction*

## المقدمة

## Introduction

من اهم وأكبر المشاكل الحقيقية التي تواجه العالم الحديث هو التلوث البيئي وذلك بسبب التطور الزراعي والصناعي وكذلك الزيادة في عدد نسمات سكان<sup>(١)</sup>. حيث يحدث التلوث للمياه بسبب رمي النفايات الصناعية الى المياه من غير معالجة لهذه المخلفات ومن هذه الصناعات مثل صناعة البلاستيك ومستحضرات التجميل وصناعة الورق وصناعة النسيج والجلود وكذلك صناعة السيارات والادوية وغيرها .

ان هذه الملوثات تسبب تهديد لصحة الانسان وكذلك الحياة المائية نتيجة تأثيرها السمي وطبيعتها المسرطنة<sup>(٢)</sup>. وهنا لابد من معالجة ظاهرة تلوث البيئة المائية حيث تتوفر مجموعة من التقنيات والتي تستخدم لإزالة هذه الملوثات ومنها الاكسدة الكيميائية (Chemical Oxidation) والتخثير (Coagulation) والامتزاز ( Adsorption ) والترشيح الدقيق (Filtration) الترسيب ( Sedimentation ) والكلورة (Chlorination)<sup>(٣)</sup>.

حيث اصبحت تقنية الامتزاز الاكثر انتشارا والاسهل استعمالا لإزالة الملوثات المختلفة من المياه بسبب كفاءتها العالية وكلفتها الاقتصادية المنخفضة مقارنة مع باقي الطرق الاخرى<sup>(٤)</sup>.

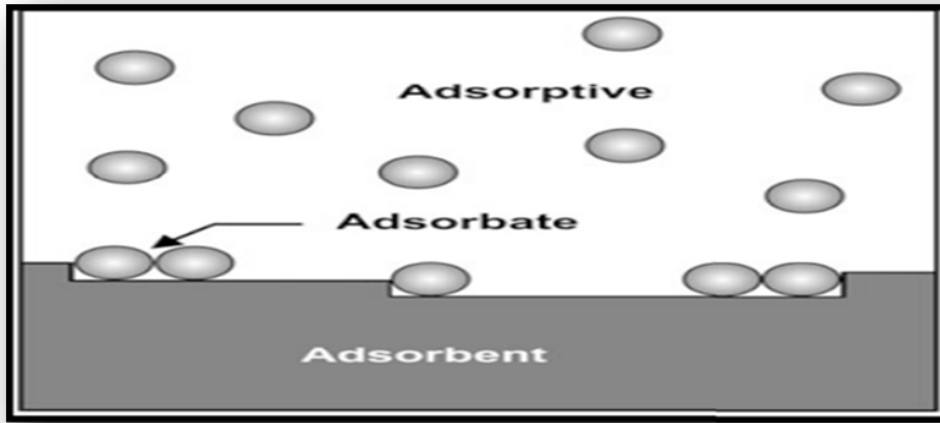
كما ان الامتزاز يعتمد على استخدام انواع مختلفة من الاسطح المازة مثل السليكا- جل والطين والكربون المنشط وغيرها كما تعد اغشية الالياف النانوية احدى انواع الاسطح المازة ذات الفعالية العالية في ازالة الملوثات من المياه ويعزى ذلك الى الصفات الفيزيائية الجيدة التي تتصف بها هذه الاغشية مما ادى الى تركيز الكثير من الدراسات في السنين الاخيرة لهذا النوع من الاسطح الممتزة<sup>(٥)</sup>.

تحضير الاغشية النانوية للبوليمر من محلوله او منصهره بتقنية الغزل الكهربائي وهي تقنية سهلة وتكلفتها منخفضة. كما ان صفات الالياف النانوية المتكونة تعتمد على الظروف المستخدمة في عملية الغزل الكهربائي كما ان اقطار الالياف الناتجة تتراوح ما بين (١٠٠-١٠٠٠) nm<sup>(٦)</sup>.

١-١ الامتزاز

Adsorption

يمكن تعريف عملية الامتزاز (الادمصاص) على انها ظاهرة يحدث فيها التصاق ذرات او جزيئات او ايونات مادة معينة قد تكون غازية او سائلة تسمى بالمادة الممتزة (Adsorbate) على سطح مادة صلبة تسمى بالمادة المازة (Adsorbent) كما في الشكل (١-١) ومن الامثلة على الامتزاز هو امتزاز غاز الهيدروجين على اسطح بعض الفلزات مثل الحديد والنيكل<sup>(٧)</sup>.



الشكل (١-١) عملية الامتزاز

تتكون عملية الامتزاز تتكون من طبقة رقيقة من المادة الممتزة على السطح الماز وعند ذلك يسمى امتزاز احادي الجزيئة (Unimolecular Adsorption) او يتألف من اكثر من جزيئة من المادة الممتزة على السطح الماز وعندئذ يسمى بالامتزاز متعدد الجزيئات (Multimolecular Adsorption)<sup>(٨)</sup>.

ان عملية الامتزاز دائما تكون مصحوبة بنقصان في الطاقة الحرة (Free Energy) ( $\Delta G$ ) للسطح الماز كما يكون مصحوب بنقصان في الانتروبي (Entropy) ( $\Delta S$ ) وذلك بسبب ان جزيئات المادة الممتزة والتي يحدث عندها الامتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها مع السطح الماز وبذلك سوف تفقد قسم من حريرتها وحركتها مقارنة مع الحالة التي كانت عليها قبل عملية الامتزاز . ان نقصان في الطاقة الحرة وكذلك في الانتروبي في ان واحد فان هذا سوف يؤدي الى نقصان في المحتوى الحراري (Heat Content) ( $\Delta H$ ) وذلك حسب العلاقة الرياضية الترموديناميكية التي تجمع ما بين هذه الدوال في درجة حرارة معينة<sup>(٩)</sup> وهي:

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

## Type of Adsorption

## ١-٢-١ أنواع الامتزاز

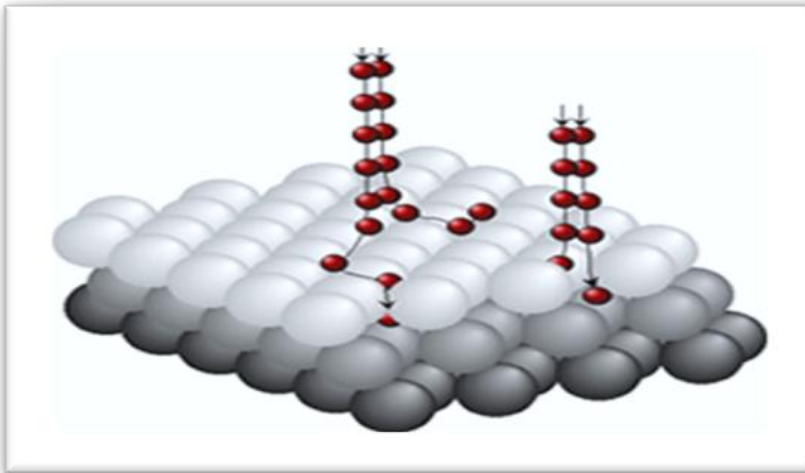
تبين الابحاث العديدة ان الامتزاز ينقسم الى نوعين احدهما امتزاز فيزيائي ( Physical Adsorption) والآخر امتزاز كيميائي (Chemical Adsorption) اعتمادا على نوع وطبيعة القوى التي تنشأ ما بين جزيئات او ذرات او ايونات المادة الممتزة مع سطح المادة المازة وكذلك على كمية الحرارة المصاحبة لعملية الامتزاز <sup>(١٠)</sup>. وفيما يلي شرح بسيط لهذين النوعين :

### Physical Adsorption

### ١-٢-١ الامتزاز الفيزيائي

ويدعى ايضا امتزاز فاندر فالز (Vander Waals Adsorption)<sup>(١١)</sup> . وهو يتكون نتيجة تكون قوى تجاذب طبيعية ما بين السطح الماز وجزيئات او ذرات المادة الممتزة على نفس السطح <sup>(١٢)</sup>.

وهو يحدث على السطوح التي تمتاز بانها سطوح خاملة اي ان ذراتها مشبعة الكترونيا وايضا ان الامتزاز لا يمتاز بأية خصوصية (انتقائية) (non Specific) <sup>(١٣)</sup> وذلك بسبب ان الذرات والجزيئات الممتزة لا ترتبط ارتباط كيميائي وانما تشغل حيز معين من السطح يعتمد على حجم المادة الممتزة. كما ان حرارة الامتزاز الفيزيائي تكون اقل من ( 40 kJ/mol ) وبهذا لا يحتاج الامتزاز الى طاقة تنشيط لحدوث هذا الامتزاز كما انه يكون امتزاز غير موقعي ( non Localized) . وفي هذا النوع من الامتزاز يكون اما احادي الطبقة او متعدد الطبقات كما يكون هذا النوع من الامتزاز انعكاسي ويحدث في درجة حرارة اقل من درجة حرارة غليان المادة الممتزة <sup>(١٤)</sup>. ومن الامثلة على الامتزاز الفيزيائي هو امتزاز غاز النيتروجين ، وغاز ثاني اوكسيد الكربون على سطح الفحم النباتي <sup>(١٥)</sup> .



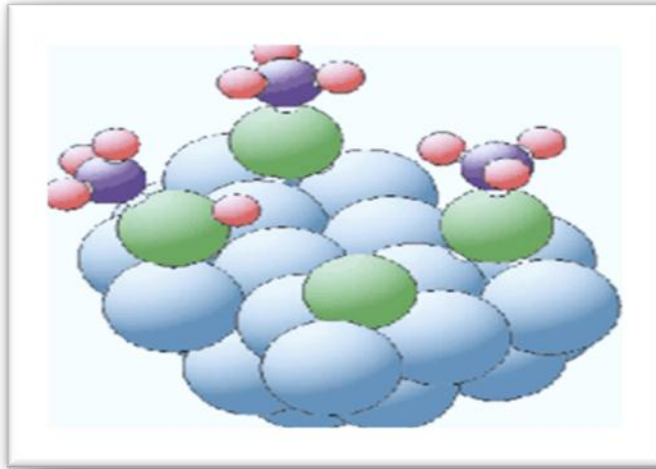
الشكل (٢-١) الامتزاز الفيزيائي

## Chemical Adsorption

### ١-٢-٢ الامتزاز الكيميائي

وهو يحدث عندما تميل السطوح المازة الى تكوين اواصر كيميائية مع ذرات او جزيئات المادة الممتزة على نفس السطح<sup>(١٦)</sup> وذلك لعدم تشبع ذراته الكترونيًا على الرغم من وجود اواصر مع الذرات المجاورة .

كما يتميز هذا النوع بالخصوصية (انتقائية ) اي انه يحدث على سطح معين وعند ظروف محددة ولا يمكن ان يحدث على سطح اخر وفي نفس الظروف كما انه لا يمكن ان يحدث عند نفس السطح عند تغير الظروف الملائمة له<sup>(١٧)</sup> وكما ان حرارة الامتزاز له لهذا النوع تكون اكبر من ( 80 kJ/mol) والتي تعد الخطوة الاولى للتفاعل الكيميائي لذلك فهو يتطلب طاقة تنشيط لحدوثه كما ان طاقة التنشيط تكون ثابتة عندما يكون السطح متجانس ( Homogeneous ) ومتغيرة عندما يكون السطح غير متجانس (Heterogeneous)<sup>(١٨)</sup> كما ان الامتزاز الكيميائي يتكون من طبقة واحدة فقط من المادة الممتزة . كما ان هذا النوع من الامتزاز يكون غير انعكاسي ويحدث هذا النوع عند درجات حرارة اعلى من درجة غليان المادة الممتزة<sup>(١٩)</sup> . ومن الامثلة عليه امتزاز الاوكسجين على سطح الفحم الحيواني<sup>(٢٠)</sup> .

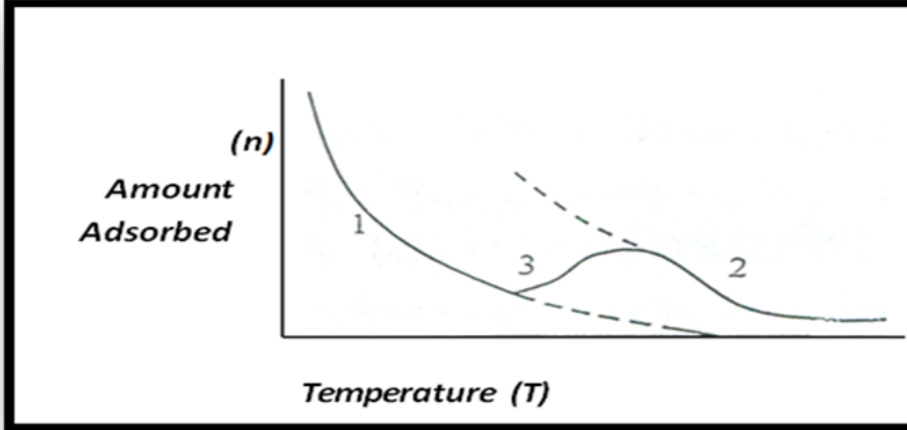


الشكل (١-٣) الامتزاز الكيميائي

وفي بعض الاحيان يمكن ان يحدث كلاهما (اي الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي ) حيث ان الامتزاز الفيزيائي يحدث اولا ثم يحدث بعده الامتزاز الكيميائي وذلك لان الامتزاز الفيزيائي يحصل عند درجات حرارة واطنة في حين ان الامتزاز الكيميائي يتطلب درجات حرارة عالية مثل امتزاز الهيدروجين على النيكل كما ان الامتزاز الفيزيائي يمكن ان يتحول الى امتزاز كيميائي عندما تكون الدقائق الممتزة تمتلك طاقة تنشيط كافية لحدوث التحول ويسمى هذا النوع بالامتزاز



المنشط (Activated Adsorption) <sup>(٢١)</sup> والشكل (٤-١) يوضح كيفية التحول حيث ان المنحني رقم (١) يمثل تناقص الامتزاز الفيزيائي مع زيادة درجة الحرارة اما المنحني رقم (٢) فهو يمثل الامتزاز الكيميائي في حين ان المنحني رقم (٣) يمثل منطقة الانتقال من الامتزاز الفيزيائي الى الامتزاز الكيميائي <sup>(٢٢)</sup>.



الشكل (٤-١) تحول الامتزاز الفيزيائي الى امتزاز كيميائي

### ٣-١ العوامل المؤثرة في الامتزاز The Factors Effect on Adsorption

#### Concentration of Adsorbate

#### ١-٣-١ تركيز المادة الممتزة

ان ارتفاع تركيز المادة الممتزة يؤدي الى زيادة في سعة الامتزاز بسبب زيادة معدل الانتشار وانتقال الكتلة على السطح <sup>(٢٣)</sup>.

#### Nature of Adsorbate

#### ١-٣-٢ طبيعة المادة الممتزة

يعتمد مدى الامتزاز على صفات المادة الممتزة وذلك من حيث خصائصها الفيزيائية والكيميائية اي من حيث شكلها وحجمها و قطبيتها ووزنها الجزيئي وكذلك وجود المجاميع الفعالة . ان كل هذه العوامل تؤدي دورا مهما في تحديد كفاءة الامتزاز كما ان الاختلاف في صفات المادة الممتزة وخاصة في الانظمة ذات المكونات المتعددة تؤدي الى حدوث امتزاز احد المكونات دون الاخر وهذا يسمى امتزاز انتقائي (Selective adsorption) <sup>(٢٤)</sup>.



### Nature of Adsorbent

### ١-٣-٣ طبيعة المادة المازة

تؤثر خصائص المادة المازة على عملية الامتزاز حيث تؤثر المساحة السطحية للمادة المازة وكذلك حجم مساماتها وعددها على كفاءة الامتزاز اذ ان الامتزاز يزداد كلما نقص حجم الجسيمات كما يزداد مع زيادة حجم المسامات والتي تسمح للملوثات بالهجرة الى نقطة الامتزاز مما يؤدي الى زيادة المواقع الفعالة للسطح. كما ان الامتزاز يتأثر بوجود المجاميع القطبية على سطح المادة المازة حيث يساعده على الارتباط مع مكونات تكون اكثر قطبية في المحلول (٢٥).

### Effect of pH

### ١-٣-٤ تأثير الدالة الحامضية :

ان قيمة الدالة الحامضية (pH) للمحلول تؤثر على كفاءة عملية الامتزاز حيث يكون لها تأثير على كل من المادة المازة والمادة الممتزة وذلك من خلال التنافس الذي يكون بين ايونات (H<sup>+</sup>) و(OH<sup>-</sup>) والمادة الممتزة او المذيب في التداخل على سطح المادة المازة وهذا بدوره يؤدي الى اما زيادة او نقصان في سعة الامتزاز (٢٦).

### Effect of Temperature

### ١-٣-٥ تأثير درجة الحرارة

ان الذي يحدد تأثير درجة الحرارة في عملية الامتزاز هو كل من طبيعة المادة الممتزة والمادة المازة وكذلك نوع الامتزاز . وفي اغلب الاحيان تكون عملية الامتزاز باعثة للحرارة (Exothermic) بينما تكون عملية الامتصاص ماصة للحرارة (Endothermic) حيث ان الامتصاص يحصل من خلال عملية الامتزاز والتي تكون على الاغلب مصحوبة بانبعثات طاقة (٢٧). ان نقصان درجة الحرارة يؤدي الى زيادة في سعة الامتزاز حسب قاعدة لي شاتليه (-Le Chateliers) اي ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى تقليل عملية الامتزاز وذلك بسبب حدوث عملية الابتزاز (Desorption) ويعزى ذلك الى انه عند زيادة درجة الحرارة سوف تعمل على زيادة الطاقة الحركية للجزيئات الممتزة على السطح الماز وبذلك سوف يؤدي الى انفصالها عن السطح الماز وعودتها الى المحلول (٢٨).

ولكن وجد في بعض انواع الامتزاز ان سعة الامتزاز تزداد مع زيادة درجة الحرارة وفي هذه الحالة تكون عملية الامتزاز ماصة للحرارة (Endothermic) (٢٩).

### Effect of Ionic Strength

### ١-٣-٦ تأثير الشدة الايونية

ان الشدة الايونية للالكتروليت المضاف تؤثر على عملية الامتزاز وذلك من خلال تأثيرها على ذوبانية المادة الممتزة وايضا على الخصائص الفيزيائية للسطح الماز حيث ان الامتزاز يزداد اذا كان الالكتروليت المضاف ذو ذوبانية اعلى من ذوبانية المادة الممتزة في المذيب (٣٠). اما في حالة اذا كانت المادة الممتزة ايونية فان زيادة الشدة الايونية للالكتروليت المضاف تعمل على زيادة ذوبان المادة الممتزة مما يؤدي الى نقصان في سعة الامتزاز . ويحدث في بعض

حالات الامتزاز منافسة على الامتزاز على السطح الماز بين المادة الممتزة والاملاح الايونية المضافة فاذا كان امتزاز الاملاح الايونية اسرع من امتزاز المادة الممتزة فان هذا يؤدي الى تقليل من سعة الامتزاز<sup>(٣١)</sup>.

### Selectivity

#### ٧-٣-١ الانتقائية

ان الانتقائية هي عبارة عن نسبة سعة امتزاز احد المكونات الى اخر عند تركيز معين للمحلول حيث ان هذه النسبة تكون ثابتة عندما يكون احد المكونات تركيزه منخفض ويقترب من الصفر وتكون الانتقائية عالية عندما تكون قابلية امتزاز المادة ذات التركيز العالي ضعيفة نسبيا<sup>(٣٢)</sup>.

### Effect of contact time

#### ٨-٣-١ زمن الاتزان

ويعرف زمن الاتزان على انه الزمن الذي يحدث فيه توازن ما بين المادة المازة والمادة الممتزة اي انه الفترة الزمنية التي لا يحدث بعدها نقصان في تركيز المحلول وقد يتطلب هذا الزمن ساعات او ايام او حتى اسابيع<sup>(٣٣)</sup>.

### Solvent Effect

#### ٩-٣-١ تأثير المذيب

ان للمذيب تأثير كبير في عملية الامتزاز فاذا كانت المادة الممتزة ذوبانها قليل في المذيب كلما كان امتزازها اكثر على السطح الماز كما يوجد ايضا تنافس بين جزئيات المذيب والمذاب في عملية الامتزاز حيث يعتمد التنافس على نوع التدخلات التي تحدث ما بين المذاب والمذيب والسطح الماز فاذا كانت القطبية متشابهة تكون التأثيرات كبيرة<sup>(٣٤)</sup>.

### Surface Area of Adsorbent

#### ١٠-٣-١ المساحة السطحية للمادة

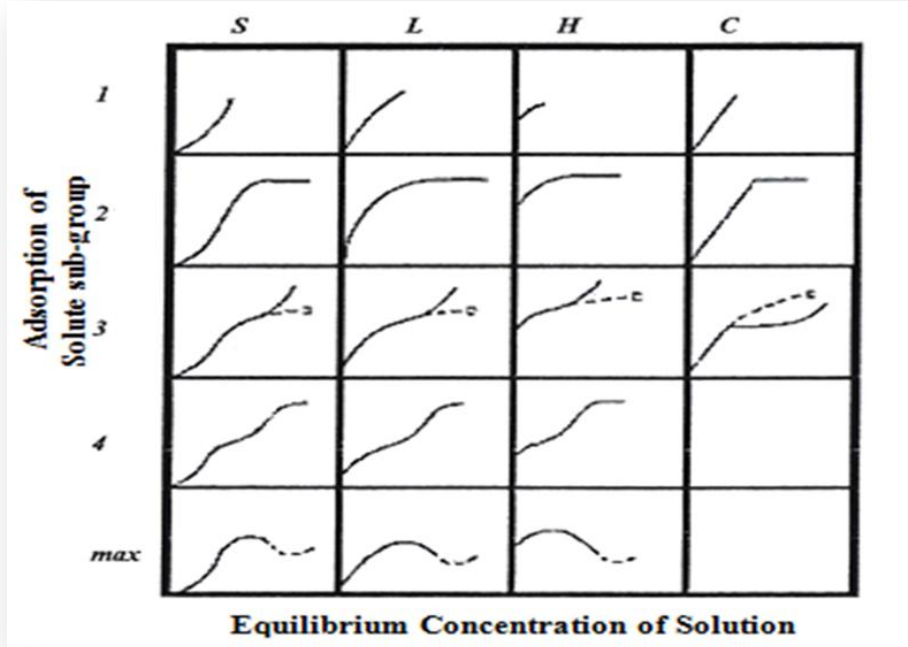
وهي من العوامل المهمة في الامتزاز حيث يزداد الامتزاز مع زيادة المساحة السطحية للمادة المازة حيث ان زيادة المساحة السطحية تعمل على زيادة عدد المواقع الفعالة على سطح المادة المازة وبالتالي زيادة سعة الامتزاز<sup>(٣٥)</sup>.

### Adsorption Isotherms

#### ٤-١ ايزوثيرمات الامتزاز

يمثل منحنى الامتزاز الناتج من العلاقة ما بين كمية المادة الممتزة على السطح الماز وتركيز الاتزان (في حالة المحلول) او ضغط الاتزان (في حالة الغاز) عند درجة حرارية ثابتة<sup>(٣٦)</sup>.

حيث قام العالم جيلز وزملاءه بتصنيف ايزوثيرمات الامتزاز الى اربعة اصناف رئيسية وهي (S.L.H.C) اعتمادا على المقاطع الابتدائية . كما يوجد اربعة اصناف ثانوية ضمن التصنيفات الرئيسية وهي (Max.1,2,3,4) معتمد على الزيادة في تركيز المذاب كما في الشكل (٥-١)



الشكل (٥-١) مخططات تصنيف جيلز للأصناف الامتزاز الرئيسية والثانوية

ان الصنف (S) يبين ان جزيئات المادة الممتزة تكون باتجاه عمودي او مائل على السطح الماز . كما ان المذيب يكون امتزازه على نحو كبير . اما الصنف (L) تكون فيه جزيئات المادة الممتزة بشكل افقي على السطح الماز ويكون فيه الامتزاز احادي الطبقة كما ان هذا النمط خاص بنوع لانكماير . الصنف (H) وهو موجود في المحاليل المخففة كما يوجد في امتزاز البوليمرات او المركبات ذات اوزان جزيئية عالية جدا كما في البروتينات . الصنف الاخير هو (C) يوضح هذا الصنف حدوث امتزاز كيميائي حيث يوجد فيه حاجز ثابت (Constant Partition) يقع بين جهتين الجهة الاولى تمثل السطح الماز والمحلول والجهة الاخرى تمثل المادة الممتزة<sup>(٣٧)</sup> .  
وفيما يلي انواع من الايزوثيرمات :

### Langmuir isotherm

### ١-٤-١ ايزوثيرم لانكماير

قام العالم Langmuir بوضع هذه المعادلة بالاعتماد على فرضيات نظرية . حيث وضع هذه المعادلة لتفسير امتزاز الغازات على السطوح المازة الصلبة ،حيث افترض العالم لانكماير ان المادة الممتزة والمتمثلة بالغازات تكون طبقة واحدة اي يكون امتزازها احادي الجزيئية

اذ انه صور امتزاز الغازات يتكون من عمليتين متعاكستين حيث ان الاولى هي تكثف الغاز على السطح الماز اما الثانية فهي تبخر الجزيئات الممتزة من السطح الماز الى الحالة الغازية<sup>(٣٨)</sup> .  
 يبين العالم لانكماير (Langmuir) انه في عملية الامتزاز ان موقع الامتزاز لا يمكنه استيعاب اكثر من جزيئة واحدة اي ان الجزيئة يتم امتزازها فقط التي يكون اصطدامها على موقع فارغ على السطح الماز<sup>(٣٩)</sup> اي انه استبعد ان يحدث تداخلات في طبقة الامتزاز على السطح الماز . والصيغة الاتية تمثل معادلة لانكماير للشكل الغير الخطي (اي تعبر عن الامتزاز في المحاليل)<sup>(٤٠)</sup>:

$$q_e = (q_{max} k_L C_e) / (1 + k_L C_e) \dots\dots\dots(2-1)$$

اما الشكل الخطي للمعادلة فهو :

$$(C_e/q_e) = 1/(q_{max} k_L) + (C_e/q_{max}) \dots\dots\dots(3-1)$$

حيث ان:

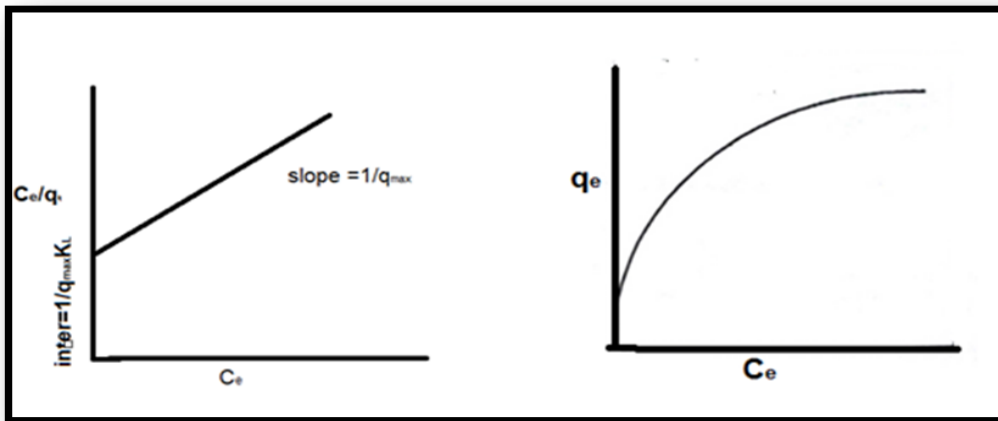
$q_e$  : هي كمية المادة الممتزة عند الاتزان وحدتها (mg/g) .

$C_e$  : هي تمثل تركيز المادة الممتزة عند الاتزان وحدتها (mg/L) .

$k_L$  : وهو يمثل ثابت لانكماير .

$q_{max}$  : وهو اعظم كمية للمادة الممتزة وحدتها (mg/g) .

ويمكن الحصول على  $q_{max}$  وكذلك على  $k_L$  من خلال الرسم البياني ما بين قيم  $C_e/q_e$  مقابل قيم  $C_e$  حيث نحصل من معادلة الخط المستقيم على ميل وتقاطع حيث يمثل الميل  $(1/q_{max})$  اما التقاطع يمثل  $1/(k_L q_{max})$  . ويبين الشكل الاتي (٦-١) العلاقة الخطية والغير خطية لانكماير متمثلة بالرسم البياني:



الشكل (٦-١) الرسم الخطي والغير خطي لايزوثيرم لانكماير

**Freundlich isotherm**

**٢-٤-١ ايزوثيرم فرندليش**

يستخدم لوصف الامتزاز في الانظمة الغير متجانسة اي على الاسطح الصلبة الغير متجانسة. كما ان ايزوثيرم فرندليش يصف الامتزاز متعدد الطبقات بالاضافة الى الامتزاز الاحادي الطبقة ويمكن ان نعبر عن هذا النوع من الايزوثيرم بالعلاقة الرياضية التالية (٤):

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \dots\dots\dots (4-1)$$

حيث ان :

$q_e$  : كمية المادة الممتزة وحدتها ( mg/g )

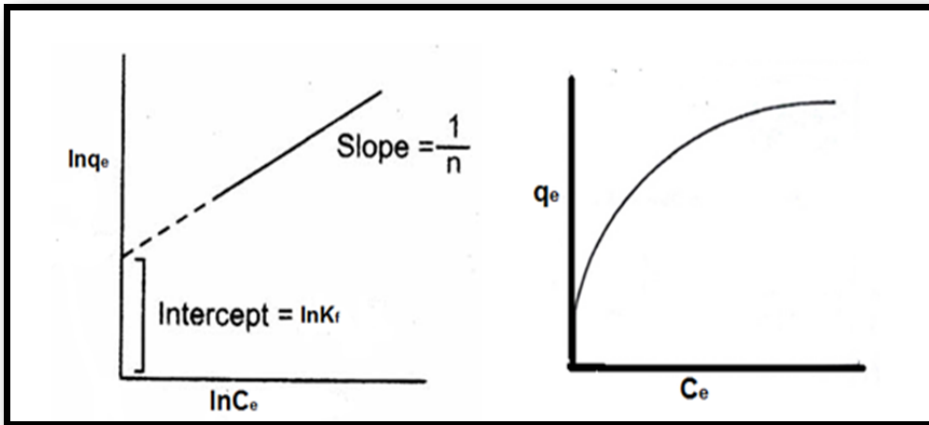
$C_e$  : تركيز المادة الممتزة عند الاتزان وحدتها ( mg/L )

$k_F, n$ : ثوابت فرندليش ، وتعتمد قيمة هذه الثوابت على درجة الحرارة وكذلك على كل من المادة المازة والممتزة .

ويمكن ان نأخذ  $\ln$  لطرفي المعادلة لايجاد قيم ثوابت فرندليش فتصبح كالآتي :

$$\ln q_e = \ln k_F + \ln C_e^{1/n} \dots\dots\dots (5-1)$$

ومن الرسم البياني بين  $\ln q_e$  مقابل  $\ln C_e$  نحصل على خط مستقيم والذي يكون قيمة ميله  $1/n$  والتي تمثل شدة الامتزاز وايضا نحصل على قيمة تقاطعه وهي  $k_F$  والتي تمثل سعة الامتزاز كما مبين في الشكل (٧-١):



الشكل (٧-١) الشكل الغير خطي والشكل الخطي لايزوثيرم فرندليش

## Kinetic of Adsorption

## ١-٥ حركية الامتزاز

ان دراسة حركية الامتزاز تعمل على تقدير كفاءة الامتزاز كما تعمل على تحديد معدل الامتزاز . كما تعمل على توفير معلومات عن نوع النموذج الذي يخضع له عملية الامتزاز حيث يوجد نماذج عدة تعمل على وصف حركية الامتزاز<sup>(٤٢)</sup> . وفيما يلي بعض منها:

### ١-٥-١ نموذج ذات المرتبة الاولى الكاذبة (معادلة لاكركرين)

#### Pseudo First Order Model

قام العالم لاكركرين عام ١٨٩٨ بوضع معادلته التي تخص حركية الامتزاز ذات النوع المرتبة الاولى الكاذبة وذلك من خلال دراسته امتزاز بعض المواد الممتزة (الملوثات) على سطح الفحم حيث ان المعادلة تعتمد على سعة امتزاز المادة الممتزة (المادة الصلبة) على الاسطح المازة في الانظمة المتكونة من سائل – صلب وتعد هذه المعادلة من اوسع واشهر المعادلات التي تستخدم لدراسة حركية الامتزاز حيث يمكن من خلالها التوصل الى ثابت معدل سرعة الامتزاز<sup>(٤٣)</sup> .

$$(dq_t/q_t) = k_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots (6-1)$$

وينتج عن تكامل المعادلة :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots\dots\dots(7-1)$$

حيث ان :

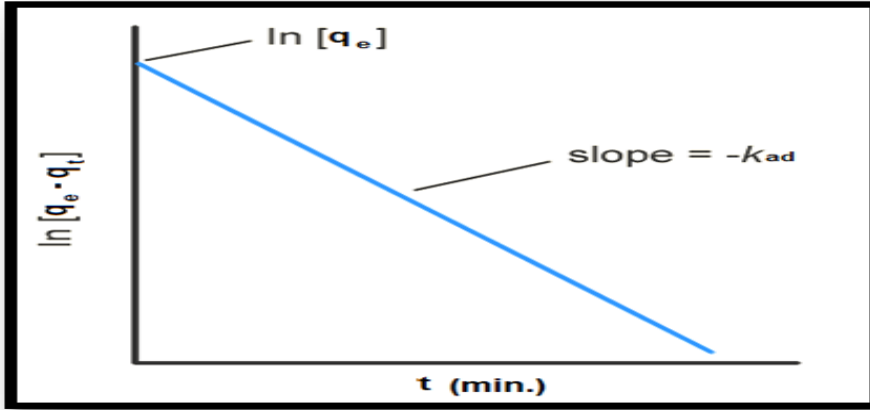
$q_e$  : هي كمية المادة الممتزة عند الاتزان وحدتها (mg/g) .

$q_t$  : هي كمية المادة الممتزة عند زمن معين (t) وحدتها (mg/g) .

$k_1$  : يمثل ثابت سرعة الامتزاز (سرعة المرتبة الاولى الكاذبة) وحدتها (min-1) .

$t$  : وهو الزمن الذي يحدث فيه الاتزان min .

اما عند الرسم بين  $\ln(q_e - q_t)$  مقابل الزمن  $t$  يمكن ان نحصل على الميل والذي يمثل  $k_1$  وعلى القطع والذي يمثل كمية الامتزاز  $q_e$  من معادلة الخط المستقيم كما مبين في الشكل الاتي:



الشكل (٨-١) رسم معادلة الدرجة الاولى الكاذبة

### ٢-٥-١ نموذج المرتبة الثانية الكاذبة Pseudo second Order Equation

تم اقتراح معادلة تجريبية لدراسة حركية المرتبة الثانية الكاذبة والتي تم التعبير عنها بالعلاقة الرياضية التالية<sup>(٤٤)</sup> :

$$(dq_t/dt) = k_2 (q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots(8-1)$$

وينتج عن تكامل المعادلة (8-1)

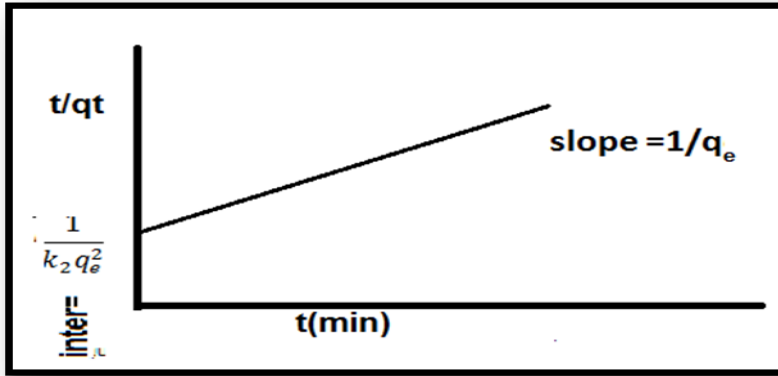
$$(t/q_t) = 1/(k_2 q_e^2) + (t/q_t) \dots\dots\dots(9-1)$$

حيث ان :

- $q_e$  : كمية المادة الممتزة عند الاتزان وحدتها (mg/g) .
- $q_t$  : كمية المادة الممتزة عند الزمن ( t ) وحدتها ( mg/g) .
- $k_2$  : هو ثابت معدل سرعة امتزاز المرتبة الثانية الكاذبة ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ) .
- t : هو زمن الاتزان (min) .

وعند الرسم البياني لقيم t/q<sub>t</sub> مقابل t نحصل على قيم كل من ثابت الامتزاز q<sub>e</sub> من قيم التقاطع والميل كما موضح بالشكل الاتي :





الشكل (٩-١) الرسم البياني لمعادلة المرتبة الثانية الكاذبة

### ٣-٥-١ نموذج ويبر للانتشار الدقائق الضمني model Intraparticle diffusion

يتم تطبيق النتائج التجريبية على معادلة ويبر للانتشار الجزيئي وذلك من اجل معرفة ميكانيكية وكذلك تحديد الخطوة المحددة للسرعة والتي لها تأثير على حركية الامتزاز<sup>(٤٥)</sup> حسب العلاقة الرياضية الاتية :

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \dots \dots \dots (10-1)$$

اذ ان :

$q_t$  : تمثل كمية المادة الممتزة عند الزمن  $t$  ووحدتها (mg/g) .

$k_{id}$  : هو ثابت معدل انتشار الدقائق ووحدته  $(mg/g \cdot min^{1/2})$  .

$t^{1/2}$  : هو الجذر التربيعي للزمن ووحدته  $(min^{1/2})$  .

$C$  : تمثل سمك الطبقة النانوية المؤثرة .

وعند الرسم البياني لقيم  $q_t$  مقابل قيم  $t^{1/2}$  فأننا نحصل على معادلة الخط المستقيم والذي يمثل ميل وقطع المعادلة كل من  $K_{id}$  و  $C$  على التوالي .

### ٦-١ تطبيقات الامتزاز Application of Adsorption

ان للامتزاز على المواد الصلبة استعمالات كثيرة في مجالات واسعة ومنها :

- ١- الطب والصيدالية<sup>(٤٦)</sup> .
- ٢- التلوث<sup>(٤٧)</sup> .
- ٣- الصناعة<sup>(٤٨)</sup> .

٤- التحليل الكروماتوغرافي (٤٩).

٥- معالجة التسمم (٥٠).

٦- التحفيز (٥١).

## Dyes

## ١-٧ الاصباغ

هي عبارة عن مادة كيميائية لها القدرة على امتصاص الضوء وعكسه بأطوال موجية انتقائية ضمن المجال المرئي . ان الاصباغ تحتاج في الاغلب الى وسط سائل لكي تتمكن من ان تنتقل الى المادة الملونة (٥٢).

ان الصيغة التركيبية للأصباغ تكون معقدة بالمقارنة مع اغلب المركبات العضوية المعروفة حيث تحتوي هذه الصيغة على صفات عامة حيث ان معظمها تحتوي على عدد من الحلقات العطرية تكون متصلة بنظام مترافق اي تكون فيه الروابط الاحادية والثنائية الموجودة بين ذرات الكربون والذرات الاخرى تكون متناوبة مثل (-C=C-C=C-) حيث يسمى هذا الجزء من الصيغة حامل اللون (كروموفور chromophores) ومن اهمها هي النترو، والنتروز، الاوزو، الكاربونيل،.....الخ.

كما تتكون الاصباغ من جزء ثاني وهو مساعد اللون (الاووكسوكروم auxochromes) حيث يعمل على دعم الكروموفور اي يعمل على زيادة عمق اللون كما يعمل على تثبيت الاصباغ مع الالياف المستخدمة عن طريق تفاعل كيميائي معها ومن اهم الاوكسوكروم زمر الامينو، الهيدروكسيل، الكربوكسيل، السلفون،.....الخ (٥٣) . ويمكن تصنيف الاصباغ بشكل عام الى (٥٤،٥٥) :

## Acid dyes

## ١-٧-١ الاصباغ الحامضية

وهي تحتوي على مجموعة حامضية كان تكون مجموعة السلفونيك او الكربوكسيل او اي فينول وتكون هذه الاصباغ سهلة الذوبان في الماء كما تستخدم هذه الاصباغ مع الالياف ذات المجاميع القاعدية مثل النايلون والصوف، الورق، الجلود، مستحضرات التجميل وغيرها.

## Basic dyes

## ١-٧-٢ الاصباغ الاساسية

وهي تعطي كاتيونات ملونة في المحلول ولهذا السبب يتم وصفها بالاصباغ الكيتونية . ويستخدم هذا النوع من الاصباغ في الورق، النايلون المحسن، البوليستر، الادوية وغيرها .

## Disperse dyes

## ١-٧-٣ الاصباغ المشتتة

وهي عبارة عن صبغات قليلة الذوبان في الماء وهي تستخدم في صباغة الالياف الصناعية وبالأخص خلاص السليلوز .

**Sulfur dyes****١-٧-٤ الاصباغ الكبريتية**

وتكون هذه الانواع من الاصباغ غير قابلة للذوبان في الماء حيث يتم اختزالها بمادة كبريتيد الصوديوم حيث يتم تحويلها الى الحالة الذائبة. وتعتبر هذه الاصباغ مهمة من الناحية الاقتصادية بسبب رخص ثمنها كما تمتاز بثباتها في الغسل ويستخدم هذا النوع في صباغة القطن والحرير.

**Reactive dyes****١-٧-٥ الاصباغ التفاعلية**

وهي تصنف من اكثر الاصباغ دائمية وذات الوان براقه وذلك بسبب انها تكون اصرة تساهمية مع الالياف الطبيعية حيث يستخدم هذا النوع للقطن والصوف والنايلون .

**Solvent dyes****١-٧-٦ اصباغ المذيبات**

وتكون هذه الاصباغ على العموم غير قطبية او تكون قطبيتها قليلة وبالتالي تكون غير قابلة للذوبان في الماء ويستخدم هذا النوع للبلاستيك والبنزين ومواد التشحيم والزيوت وغيرها .

**Direct dyes****١-٧-٧ الاصباغ المباشرة**

وهي عبارة عن اصباغ انيونية وتكون لها القابلية على الذوبان في الماء وتستخدم في صباغة القطن والحرير والورق والجلود وغيرها. واحدى انواع هذه الاصباغ هي صبغة الكونغو الحمراء .

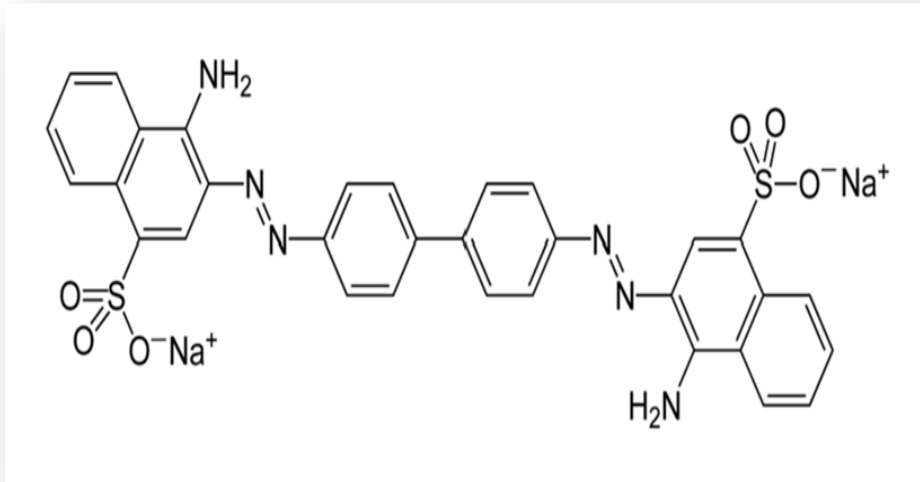
**dye Congo Red****١-٨ صبغة الكونغو الاحمر**

وهي احدى انواع الاصباغ المباشرة حيث انها تستخدم في صباغة القطن والسليولوز مباشرة دون الحاجة الى استخدام مرسخت الالوان (٥٦). تم اكتشاف هذه الصبغة في عام ١٨٨٣ م من قبل بول بوتيجل ( Paul Bottiger ) وهي توجد على شكل مسحوق ذو لون بني محمر كما انها من املاح الصوديوم وصيغتها الكيميائية هي (  $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$  ) ووزنها الجزيئي ( 696.66 g/mol ) ولها اسماء اخرى مثل -[1,1'-sodium salt of 3,3'-(1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis-(azo) (4-aminonaphthalene-1-sulfonic acid), di sodium salt, Atlantic Congo red, Arul Congo red, Azo card red Congo وغيرها من الاسماء (٥٧) .

ان لصبغة الكونغو القابلية على الذوبان في الماء بصورة جيدة كما ان ذوبانها يكون افضل في المذيبات العضوية مثل الايثانول. بينما يكون ذوبانها في الاسيتون بصعوبة ولكنها لا تذوب في

الايثر<sup>(٥٨)</sup> . كما ان صبغة الكونغو الاحمر هي من اصباغ ثنائية الازو (bis azo) والتي تحضر من ديازة ال benzidine مع جزيئين من ١-نفتيل امين ٤- حامض السلفونيك<sup>(٥٩)</sup> .  
 يتم استخدام هذه الصبغة كمؤشر لدرجة الحموضة حيث يتغير لونها الى اللون الازرق الداكن في المحاليل الحامضية الغير عضوية اي عندما تكون قيمة الدالة الحامضية تتراوح ما بين(3-5.2)بينما يكون لونها احمر في المحاليل القلوية والمتعادلة حيث يختلف اللون الاحمر قليلا عن اللون الاحمر الاصلي<sup>(٦٠)</sup> .

تعد صبغة الكونغو الاحمر من الصبغات السامة حيث ان الحلقات العطرية تكون مسرطنة كما ان الامينات سامة مما تسبب تأثيرات ضارة ومباشرة على البيئة والبشر . ووفقا لبيانات سلامة المواد (MSDS) تسبب هذه الصبغة اورام الكبد والثدي واثار جنينية ضارة في حيوانات المختبر<sup>(٦١)</sup> .  
 كما ان لهذه الصبغة استخدامات طبية حيث تستخدم في علم الانسجة والكيمياء الحيوية<sup>(٦٢)</sup> .



الشكل(١-١٠) التركيب الكيميائي لصبغة Congo Red

**Electro spinning process****٩-١ عملية الغزل الكهربائي**

تقنية الغزل الكهربائي هي احدى التقنيات التي تستخدم لانتاج الالياف النانوية . على الرغم من ان هذه التقنية تم اكتشافها في ثلاثينات قرن العشرين لكن لم يتم استخدامها في الصناعة الا في السنوات الاخيرة .

تقوم هذه التقنية بإذابة البوليمر ثم يتم سحبه على شكل الياف وذلك من خلال تسليط جهد كهربائي عالي بين قطب موجب وهو يمثل محلول البوليمر وقطب سالب وهو يمثل صفيحة من الحديد او الالمنيوم حيث تكتمل الدائرة الكهربائية بخروج الياف البوليمر <sup>(٦٣)</sup> . تصل اقطار هذه الالياف ما بين (10-100) نانو ميتر وبذلك يؤدي الى تحسين الخصائص الميكانيكية والفيزيائية لهذه الالياف نتيجة زيادة المساحة السطحية كما تنسم بالمسامية العالية <sup>(٦٤)</sup> .

كما يمكن ان نغزل الكثير من البوليمرات الطبيعية وكذلك يمكن ان يدمج مواد اخرى ضمن البوليمر وذلك حسب نوع التطبيق المراد لهذه الالياف <sup>(٦٥)</sup> . ان لهذه التقنية تطبيقات متنوعة وواسعة جدا مثل صناعة الفلاتر والضمامات والهندسة الحيوية وفي الطب الاحيائي (البوليمرات التي تستخدم كناقل للأدوية ) كما تستخدم في الاجهزة الكترونية وفي اقطاب الخلايا الشمسية وخلايا الوقود وكذلك في صناعة الاقمشة الخاصة بالبدلات الواقية <sup>(٦٦,٦٧)</sup> .

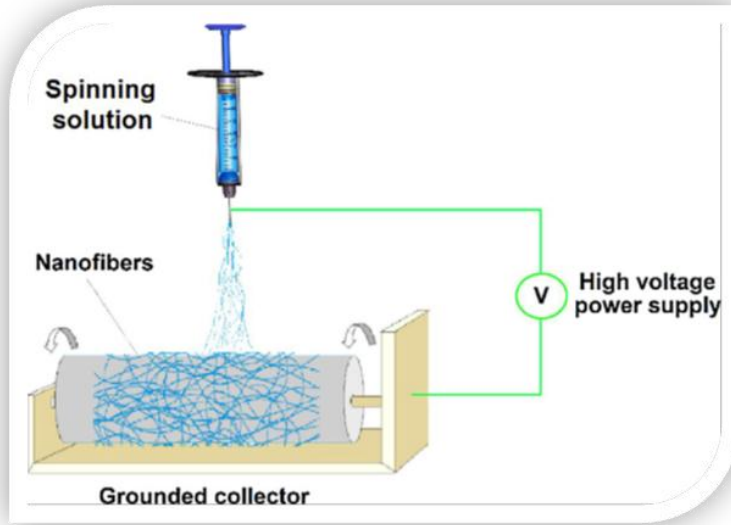
### ١-٩-١ الاجزاء الاساسية لجهاز الغزل الكهربائي The basic components of the Electrospinning machine

يتألف النظام المختبري القياسي لجهاز الغزل الكهربائي من :

١ . الفوهة Nozzle.

٢ . الجامع Collector .

٣ . مجهز الفولطية العالية High voltage power supply والذي يكون بحدود من (5- 50) كيلو فولط كما مبين في الشكل (١-١١) . اضافة الى ذلك يوجد مضخة حقن syringe pump والتي تعمل على جعل معدل جريان سائل البوليمر ثابت خلال عملية الغزل <sup>(٦٨,٦٩)</sup> .



الشكل (١-١) اجزاء جهاز الغزل الكهربائي

## Electro spinning Process

## ٢-٩-١ مبدأ عمل عملية الغزل الكهربائي

### Principle

تتشرك عملية الغزل الكهربائي مع التريز الكهربائي (electro spraying) في الصفات الى حد كبير ، اذ ان الفولطية العالية تعمل على شحن محلول البوليمر المستخدم حيث تجعله خاضع الى نوعين من القوى الاولى هي قوى الخاصية الشعرية الناتجة من خصائص المحلول والقوى الاخرى هي القوى الكهربائية المحتثة الناتجة من المجال الكهربائي المطبق . حيث تعمل القوى الاولى على تقليل الشد السطحي بواسطة تجزئة القطرة المنبعثة لسائل البوليمر من فوهة الابرة (nozzle) الى اجزاء اصغر في حين القوى الكهربائية (E) ينتج عنها تنافر ايونات الشحنات المتساوية نتيجة قوى كولوم (Coulomb repulsive force) . ان كل من القوى الكهربائية والقوى الشعرية تكون في حالة توازن اي تكون متساوية فتلغي احدهما الاخرى وعليه تكون قطرة السائل البوليمري مشدودة ، وعندما يزداد المجال الكهربائي يعمل على زيادة القوى الكهربائية وبالتالي تتغلب على القوى الشعرية حيث تتجاوز الحد الحرج (critical limit) مما يؤدي الى انبثاق السائل البوليمري من الفوهة . حيث تعرف نقطة الانبثاق بمخروط تايلور (Taylor cone) . فاذا كان الارتباط الجزيئي للسائل المستخدم عاليا لا يحدث انقطاع في انبثاقه اما في حالة لم يكن كافيا يحدث عندئذ التريز الكهربائي<sup>(٧٠)</sup> .

وعندما يجف السائل البوليمري المشحون اثناء مسيره تحدث استطالة له نتيجة عملية السحب السريع وهي الناتجة من التنافر الالكتروستاتيكي وهنا تبدأ انحناءات صغيرة في الليف الناتج ليستقر

في النهاية على القطب الجامع (Collector). ونتيجة عدم استقرار تلك الانحناءات تعمل على استئطالة وترفع الاليف المتكونة مما يؤدي الى تكوين اليف ذات اقطار بمقياس النانومتر<sup>(٧١)</sup>.

### ١-٩-٣ العوامل المؤثرة في عملية الغزل الكهربائي

#### Factors influencing on the electro spinning process

هنالك عدة عوامل تؤثر على عملية الغزل الكهربائي والتي يمكن ان نحددها بالنقاط التالية:

- ١- خواص محلول البوليمر: والتي تمثل الوزن الجزيئي وطريقة بناء البوليمر (تفرعي، خطي... الخ) وكذلك للزوج و تركيز محلول البوليمر المستخدم بالإضافة الى خاصية الشد السطحي والتوصيلية<sup>(٧٢)</sup>.
- ٢- اعدادات عملية الغزل والتي تمثل مقدار الفولتية المطبقة وكذلك مقدار المسافة بين الفوهة والجامع (المسافة بين القطبين) وابعاد الفوهة وكذلك معدل تدفق محلول البوليمر<sup>(٧٣)</sup>.
- ٣- الظروف المحيطة بعملية الغزل من درجة الحرارة وكذلك الضغط والرطوبة<sup>(٧٤)</sup>.

#### Nano fibers

#### ١-١٠ الاليف النانوية

وهي احد انواع الاليف الذي يكون حجم اليف الناتج عن الغزل الكهربائي بمقياس النانو حيث تتراوح ما بين (١٠٠-١٠٠٠) نانومتر<sup>(٧٥)</sup>. على الرغم من وجود العديد من التقنيات التي تستعمل في انتاج الاليف النانوية مثل التجميع الذاتي (self-assembly) وعملية السحب (drawing) وتوليف القالب الحراري (template synthesis) وفصل الطور المحث حراريا (thermal-induced phase separation) تبقى تقنية الغزل الكهربائي افضل التقنيات المستخدمة لإنتاج الاليف وذلك لأسباب عديدة منها طريقة الانتاج المباشرة (مرحلة واحدة) ونتاجها كمية كبيرة من الاليف النانوية من مختلف البوليمرات كما ان لهذه الطريقة القدرة على انتاج اليف رقيقة جدا يمكن السيطرة على ابعادها<sup>(٧٦)</sup>.

ان الاليف النانوية الناتجة من الغزل الكهربائي تمتلك صفتين رئيسيتين هما نسبة المساحة السطحية الى الحجم تكون كبيرة جدا بالمقارنة مع الاليف الاعتيادية المقابلة لها وكذلك الحجم المسامي العالي والكثافة المنخفضة المثالية تجعلها مفيدة للاستعمال في تطبيقات متنوعة وواسعة<sup>(٧٧)</sup>. ومن اهم هذه التطبيقات هي :

- ١- في تصفية المياه<sup>(٧٨)</sup>.
- ٢- تنقية الهواء<sup>(٧٩)</sup>.
- ٣- توصيل الدواء الى المكان المطلوب<sup>(٨٠)</sup>.
- ٤- ضمادات الجروح<sup>(٨١)</sup>.

- ٥- في علم الحاسوب<sup>(٨٢)</sup> .
- ٦- تستخدم كمحفزات<sup>(٨٣)</sup> .
- ٧- في صناعة الانسجة المقاومة للحرارة العالية<sup>(٨٤)</sup> .
- ٨- تستخدم في صناعة اقطاب سائدة لخلية الوقود<sup>(٨٥)</sup> .
- ٩- تستخدم في الخلايا الكهرو ضوئية<sup>(٨٦)</sup> .
- ١٠- تستخدم كأسمدة كيميائية في الزراعة<sup>(٨٧)</sup> . وغيرها من التطبيقات .

## ١-١ دقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية Magnetite nanoparticles

التركيب الكيميائي له هو  $Fe_3O_4$  وهو احد انواع اكاسيد الحديد الاكثر شيوعا والتي تتمثل بالمغنتيت ( $Fe_3O_4$ ) (Magnetite) و ( $\gamma-Fe_3O_4$ ) (maghemite) و hematite و ( $\alpha-Fe_3O_4$ ) geotite .

حيث انه يجذب الى المغناطيس بسرعة ولهذا السبب يسمى اوكسيد الحديد المغناطيسي<sup>(٨٨)</sup> . حيث ان دقائقه النانوية تتميز بخصائص عديدة تتمثل بالمغناطيسية العالية جدا وكذلك ايضا تمتاز بسميتها الواطئة كما ان نسبة المساحة السطحية الى الحجم تكون عالية كما انه يكون ذو لون اسود ولامع وتكون كثافته عالية كما انه لا يذوب بسرعة في الاحماض المركزة<sup>(٨٩)</sup> .

ان المغنتيت يختلف عن باقي اكاسيد الحديد الاخرى حيث يحتوي على الحديد ثنائي التكافؤ وثلاثي التكافؤ ( $Fe^{+2}Fe^{+3}_2 O_4$ ) .

ان الخصائص الفيزيائية والكيميائية الممتازة للدقائق النانوية المغناطيسية (المغنتيت) جعلتها ذات اهمية كبيرة في العديد من التطبيقات حيث تستخدم في التطبيقات الطبية الحيوية مثل التصوير بالرنين المغناطيسي<sup>(٩٠)</sup> وكذلك توصيل الادوية<sup>(٩١)</sup> . كما تستخدم في التطبيقات الصناعية حيث يتم استخدامها في مجال تخزين المعلومات<sup>(٩٢)</sup> وكذلك في الاستشعار المغناطيسي<sup>(٩٣)</sup> كما تستخدم في معالجة البيئة (تنقية المياه)<sup>(٩٤)</sup> كما تستخدم في الحفز<sup>(٩٥)</sup> .

هنالك عدة طرق لتحضير الدقائق النانوية ومنها طرق كيميائية وطرق ميكانيكية وفيزيائية ويمكن ايجازها بالتالي :

- ١- طريقة ترسيب الابخرة الكيميائية<sup>(٩٦)</sup> .
- ٢- طريقة تحضير في وسط سائل<sup>(٩٧)</sup> .
- ٣- طريقة الصول-جل<sup>(٩٨)</sup> .
- ٤- طريقة ترسيب الابخرة الفيزيائية<sup>(٩٩)</sup> .
- ٥- طريقة التذرية بالليزر<sup>(١٠٠)</sup> .
- ٦- طريقة التحضير باستخدام الامواج فوق الصوتية<sup>(١٠١)</sup> .



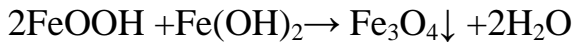
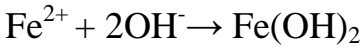
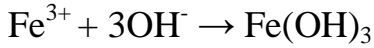
٧- طريقة الطحن (١٠٢) .

٨- طريقة التركيب الميكانيكية (التكوين) (١٠٣) .

٩- طريقة الطباعة الحجرية النانوية (١٠٤) .

١٠- طريقة الترسيب المشترك (١٠٥) .

حيث تعد طريقة الترسيب المشترك هي الاكثر استخداما وذلك لكونها طريقة سهلة وبسيطة يتم فيها استعمال املاح الحديد الثنائية والثلاثية التكافؤ في وسط قاعدي كما في الخطوات التالية (١٠٦) :



هنالك مجموعة من العوامل التي تؤثر على حجم الدقائق النانوية المتكونة منها النسب المولارية للأملاح التي تستخدم في الترسيب المشترك (الحديد الثنائي التكافؤ والحديد الثلاثي التكافؤ) حيث يتم الحصول على ابعاد موحدة ومغناطيسية عالية عندما تكون النسبة مساوية الى  $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}=0.5)$  (١٠٧) كما ان نوع الاملاح المستعملة في التحضير ايضا له تأثير سواء كانت كلوريدات او سلفات او نترات.

كما ان لدرجة الحرارة المستخدمة تأثير كبير حيث يتم الحصول على دقائق ذات ابعاد قليلة كلما كانت درجة الحرارة عالية (١٠٨) . كما ان طريقة الاضافة لها تأثير ايضا حيث وجد ان اضافة القاعدة الى المحلول (محلول الترسيب المشترك) فانه سوف يؤدي الى نقص في قياس ابعاد البلورات الناتجة (١٠٩) .

كما ان استخدام غاز خامل ان امكن حيث يعمل على منع اكسدة الايونات للأملاح المستخدمة (١١٠) . كما ان قيمة الأس الهيدروجيني وكذلك الشدة الايونية لها تأثير ايضا (١١١) .

## Poly acrylonitrile

## ١-١٢ بولي اكريلونتريل (PAN)

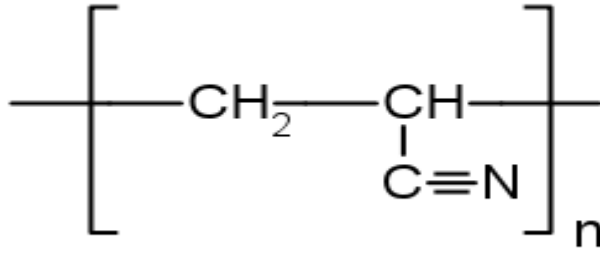
وهو عبارة عن بوليمر طبيعي شبه بلوري ابيض اللون . مصنع حيث تم تصنيعه عام ١٩٣٠ في المانيا (١١٢) . وهو مركب عضوي صيغته الخطية  $(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})_n$  على الرغم من انه لدن بالحرارة غير انه لا يذوب في الظروف العادية فهو يذوب فوق ٣٠٠ درجة مئوية اذا كانت معدل التسخين هو ٥٠ درجة في الدقيقة او اكثر اي ان درجة انصهاره هي ٣٢٢ درجة مئوية (١١٣) .

كما انه لا يذوب في الماء وانما يذوب في بعض المذيبات القطبية مثل مثيل ثنائي ميثل الفورماميد (dimethylformamide) والاثيلين (ethylene) والبروبلين (propylene) وكلوريد الزنك

(zinc chloride) وحمض النتريك (nitric acid) وثايو سيانات الصوديوم ( sodium) (114).

ال P AN هو بوليمر مشترك يتم انتاجه باستخدام خليط يتكون من مونومرات مع الاكريلو نيتريل كموثر اساسي حيث ان معظم الطرق التجارية لتخليق ال P AN هي باستخدام بلمرة الجذور الحرة (free radical polymerization) للاكريلو نيتريل (115) كما يتم استخدام البلمرة الايونية (الانيونية) في حالة استخدامه في صناعة النسيج (116).

ان P AN هو بوليمر متعدد الاستخدامات حيث يستخدم لإنتاج مجموعة كبيرة ومتنوعة من المنتجات منها اغشية الترشيح الفائقة والالياف المجوفة للتناضح العكسي كما يستخدم لإنتاج الياف المنسوجات كما يستخدم في إنتاج الياف الكربون المذهلة التي تستخدم في العديد من التطبيقات المهمة كما انه يستخدم كوحدة تكرار في تحضير العديد من البوليمرات الحيوية (117).



الشكل (١٢-١) الصيغة التركيبية لبوليمر PAN

## Literature survey

## ١-١٣ مسح الادبيات

قام Aliabadi<sup>(١١٨)</sup> وآخرون بتحضير غشاء من الالياف النانوية لمتراكب اوكسيد البولي انيلين (PEO)/ الكيتوزان بتقنية الغزل الكهربائي لإزالة ايونات النيكل (Ni) والكاديوم (Cd) والرصاص (Pb) والنحاس (Cu) من المحلول المائي . وتم تشخيص الالياف الناتجة بتقنية المسح المجهر الالكتروني (SEM) وتقنية الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) وتقنية برونر- ايميت- تيلر (BET) حيث اظهرت النتائج ان قطر الالياف النانوية الناتجة (98nm) والمساحة السطحية ( $312.2\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ). كما تم دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز المتمثلة بوزن السطح الماز وزمن التماس ودرجة الحرارة والتركيز الابتدائي . كما وجد ان للغشاء انتقائية في امتزاز الايونات المذكورة حسب الترتيب التالي

$\text{Pb(II)} < \text{Cd(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Ni(II)}$  . كما تم تطبيق بيانات الامتزاز على النماذج الزائفة من الدرجة الاولى والثانية كما طبقت على نماذج لانكماير وفرندلش لوصف بيانات توازن الامتزاز للأيونات المستخدمة . كما تم استخراج الدوال الترموديناميكية الحرارية وهي ( $\Delta G$  و  $\Delta H$  و  $\Delta S$ ) حيث بينت ان امتزاز ايونات المعادن على الغشاء النانو PEO/Chitosan قابل للتنفيذ ويكون تلقائي وماص للحرارة كما انه يمكن اعادة استخدام الغشاء لإزالة ايونات المعادن المختلفة لأكثر من خمس دورات .

قام Javadian<sup>(١١٩)</sup> بتحضير من بولي انيلين / بولي بربول (poly aniline/poly pyrrole) الياف نانوية كو بوليمر والتي تم استخدامها لإزالة ايونات الكوبلت (Co(II) من المحلول المائي . وتم تشخيص الالياف المحضرة بوساطة تقنيات كل من تقنية المسح المجهر الالكتروني (SEM) وتقنية الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) وتقنية برونر- ايميت- تيلر (BET) وتقنية المجهر الالكتروني النافذ (TEM) وتقنية التحليل الوزني الحراري (TGA) . كما تم دراسة عوامل الامتزاز المثلى حيث اظهرت ان كفاءة الازالة هي % 99.69 لمحلول يتكون من 100mg/L من ايونات Co(II) . كما وجد ان درجة الحرارة لها تأثير ايجابي على كفاءة الامتزاز مما يعني ان التفاعل ماص للحرارة .

قام Jadhav<sup>(١٢٠)</sup> وآخرون بتحضير الياف البولي اكريل نتريل النانوية المعدلة بأنايبب الكربون النانوية المؤكسدة بالحامض القوي . وتمت دراسة خصائص ومورفولوجيا هذه الالياف المعدة بتقنية الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) و تقنية المسح المجهر الالكتروني (SEM) وتقنية التحليل الوزني الحراري (TGA) وتقنية المجهر الالكتروني النافذ (TEM) وظاهرة التشتت التي اظهرت ان اكسدة انابيب الكربون النانوية تمتلك نصائح مفتوحة مع مختلف المجموعات العضوية ويمكن استخدامها بفعالية في ظاهرة الامتزاز . تم اختبار الياف النانو المحضرة لامتزاز البيرين

(pyrene) من المحلول المائي وظهرت النتائج ان % 2 بالوزن من انابيب الكربون المؤكسدة المركبة مع بوليمر بولي اكريل نتريل في 30 دقيقة من زمن التماس في درجة حرارة الغرفة حققت نسبة امتزاز مقدارها %96 من البيرين . وتمت دراسة قدرة الامتزاز تحت ظروف تجريبية مختلفة مثل درجة الحرارة وزمن التماس ومقدار تحميل CNT . كما تمت دراسة تأثير الزمن وتحديد النماذج الحركية اضافة الى دراسة تجديد واعادة تصنيع الياق النانو المركبة .

قام Lan<sup>(١٢١)</sup> واخرون بتحضير الياق النانو لثلاثي خلات السليلوز ( cellulose triacetate ) (CTA) المعدل بدقائق الهيدروكسي اباتيت النانوية (hydroxyapatite (HAp)) لامتزاز الالبومين في المصل البقري . تم فحص التركيب الكيميائي والمورفولوجيا للألياف النانوية بالمجهر الالكتروني الماسح (SEM) ومطياف الاشعة السينية الضوئية (XPS) ومطياف الطاقة المشتتة (EDS) ومطياف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) . وبعد تطبيق الياق النانوية المعدلة لامتزاز البومين المصل البقري (BSA) وجد ان سعة الامتزاز كانت 179.04 mg/g والتي كانت اعلى من الياق النانوية غير المعدلة 18.39mg/g من تطبيق ايزوثيرم فرنديش على بيانات الامتزاز . وبالتالي فان الياق النانوية المعدلة لديها تطبيقات محتملة في مجال تنقية البروتين .

قاموا Meenakshi وKarthik<sup>(١٢٢)</sup> بتحضير الياق النانوية من الكنايت الصوديوم – بولي اثيلين (SAP)) sodium alginate-poly aniline للإزالة ايونات الكروم (Cr(VI)) من المحلول المائي . وتم تشخيص الياق المحضرة باستخدام عدة تقنيات منها ( FTIR,SEM,EDX,XRD ) . كما تم دراسة العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز مثل الاس الهيدروجيني وكمية المادة الممتزة و الانيونات المشتركة وزمن التماس والتركيز الابتدائي . تم تطبيق البيانات التجريبية للامتزاز حيث وجد انها تنطبق بشكل جيد على ايزوثيرم فرنديش اكثر من ايزوثيرم لانكماير كما بينت ثوابت فرنديش ان عملية الامتزاز تكون ماصة للحرارة كما تم حساب قيمة سعة الامتزاز القصوى كانت 73.34mg/g عند درجة حرارة 303k كما اظهرت النتائج التجريبية ان عملية الامتزاز ينطبق عليها النموذج الحركي للمرتبة الثانية الكاذبة . كما اظهرت الاغشية المستخدمة امكانية استخدامها لأكثر من ثلاث دورات .

قام Yang<sup>(١٢٣)</sup> واخرون باستخدام النشا الطبيعي المعالج بسلسلة من العمليات الكيميائية والميكانيكية كمادة للزرنين (As(III)) وكانت ابعاد الياق النانوية للنشا التي حددتها تشتت الاشعة السينية صغيرة الزاوية (SAXS) حوالي 6nm في السمل 24nm في العرض وبضع مئات من النانومتر في الطول . وتم تفعيل سطح الليف النانوي بالكبريت لأنشاء مواقع امتزاز لإزالة ايونات الزرنين (As(III)) . تم تشخيص الياق النانوية بمطيافية الاشعة تحت الحمراء (FTIR) والتحليل الطيفي المشتت للطاقة (EDS) ومجهر المسح الالكتروني (SEM) . تم تقييم

داء امتزاز الزرنينخ بالألياف النانوية للنشا المعدل بالثايول تحت درجة حموضة مختلفة وفي تراكيز من الايونات المعدنية مختلفة . حيث كان الحد الاقصى لسعة الامتزاز 149mg/g عند الاس الهيدروجيني (pH = 7.0) وباستخدام نموذج لانكماير .

قام Mohamed<sup>(١٢٤)</sup> واخرون بتحضير مترابك جديد من الياف النانو لبولي اكريل نتريل /انابيب الكربون النانوية بتقنية الغزل الكهربائي ثم تم تعديلها بدقائق اوكسيد التيتانيوم النانوية لإزالة الزرنينخ من المحلول المائي . وتم تشخيص الياف النانو (PAN-CNT/TiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>) بتقنية XRD, FTIR, SEM, TEM كما تم دراسة تأثير العوامل وكانت قدرة الامتزاز القصوى عند الاس الهيدروجيني (pH= 2) ل As(III) و As(V) هي 251mg/g و 249mg/g على التوالي . وهو اعلى بكثير من معظم الممتزازات المدروسة سابقا كما بلغ الزمن اللازم لحدوث الاتزان 60 دقيقة مع زيادة تركيز المحلول من 10mg/L الى 100mg/L . كما تطابقت البيانات التجريبية على النموذج الحركي الاول والثاني غير الخطي الزائف بنما انطبقت بيانات الايزوثيرم بشكل خطي على نموذج لانكماير و فرندلش كما اظهرت نتائج الاستيعاب ان كفاءة الامتزاز يمكن ان تبقى حتى % 70 بعد الاستخدام خمس مرات .

قام Chauque<sup>(١٢٥)</sup> وجماعته بإزالة مجموعة من الصبغات الايونية في مياه الصرف الصحي بواسطة الياف بولي اكريل نيتريل (PAN) المعدل بالأثيلين داي امين تتر استيك اسد (EDTA) (ethylene di amine tetra acetic acid) والاثلين داي امين (ethylene di amine) (EDA) والمستخدم كعامل تشابك (cross linker) . تم تشخيص تلك الالياف النانوية بتقنية الاشعة تحت الحمراء (FTIR) و مطياف الاشعة السينية الضوئية (XPS) والمسح المجهر الالكتروني (SEM) وتقنية برونر- ايميت- تيلر (BET) . حيث لوحظ ان بنية الالياف النانوية المعدلة لم تتغير جوهريا ضمن الالياف النانوية النقية وانما عملت العوامل المخيلية على زيادة سمك تلك الالياف عما كانت عليه . بعد ذلك اجريت دراسات توازن الامتزاز لنماذج لانكماير وفرندلش ويمكن . اظهرت الالياف النانوية المعدلة امتزاز افعالا لصبغتي المثل البرتقالي (MO) والاحمر المنشط (RR) في المحاليل المائية لهما حيث بلغت سعة الامتزاز القصوى عند 25<sup>0</sup>C 99.15mg/g و 110.0mg/g على التوالي . و اظهرت الالياف النانوية المعدلة كفاءة في ازالة جزيئات الصبغة المستهدفة من مياه الصرف الصحي .

قام Qureshi<sup>(١٢٦)</sup> واخرون بتحضير الياف نانوية من البوليمر نايلون -6 لامتزاز الصبغة الانيونية مثل الازرق الحامضية 117 (AB117) بصورة سريعة وانتقائية في زمن قدره 25 دقيقة فقط من التماس . وضمن بيانات الامتزاز ان النظام ينطبق على المرتبة الثانية الكاذبة حركيا

وعلى انموذج فرند لش ايزوثرميا وهذه المرة الاولى التي يتم استخدام الياف نايلون-6 النقية لإزالة الصبغة .

قام El-aziz<sup>(١٢٧)</sup> وآخرون بتحضير غشاء من الاليف النانوية لبولي فنيل الكحول بتقنية الغزل الكهربائي وقد تم تعديل هذا الغشاء بواسطة هيدروكسي اباتايث (HA) (hydroxyapatite) حيث نجد ان الغشاء المعدل بواسطة السيراميك (HA) له خصائص جيدة متمثلة بالمساحة السطحية الكبيرة وكذلك بالمسامية الجيدة كما تم تشخيص الاغشية باستخدام عدة تقنيات وهي ( FTIR, SEM, XRD EDX). تم استخدام هذا الغشاء لإزالة ايونات الزنك ( $Zn^{2+}$ ) من المحلول المائي كما تم دراسة معاملات الامتزاز المتمثلة بزمن التماس والتركيز الابتدائي لأيونات الزنك وكذلك وزن المادة الممتزة. طبقت بيانات الامتزاز للنظامين المستخدمين على ايزوثيرم لانكماير و فرندلش وتيمكن وقد وجد ان الاغشية النانوية PVA و PVA/HA ينطبق عليها ايزوثيرم لانكماير و فرندلش على التوالي .

قام Qin<sup>(١٢٨)</sup> وجماعته بتحضير الياف نانوية من الكيتوسان (p-CSMs) ذات اقطار (40-60 nm) حيث تم استخدام مذيب مختلط من حامض الخليك /الايثانول /الماء لتحضير محلول الكيتوزان مقارنة مع مذيب حامض الاسيتيك /الماء التقليدي. وتمت دراسة تأثير كل من تركيب المذيب ودرجة الحرارة والوقت والتخثر على مورفولوجيا p-CSMs وكانت الظروف المثلى لانتاج p-CSMs هي 2% من الكيتوسان/ 2% حامض الخليك في الماء / الايثانول (70/30) عند درجة حرارة  $20^{\circ}C$  ولمدة 12 ساعة متبوعا بالتخثر في 1%  $Na_2CO_3$  في الماء / الايثانول (50/50). كان p-CSMs مادة مازة فعالة لأيونات النحاس ( $Cu^{+2}$ ) وبلغت سعة امتزاز 2.57mmol/g حسب نموذج لانكماير . كما حافظت تلك الاليف على كفاءة الامتزاز بنسبة 90% حتى بعد ست دورات.

قام Bansal<sup>(١٢٩)</sup> وآخرون ان وجود ايونات الزئبق في الماء حتى لو كانت كميات صغيرة يشكل خطرا على البيئة وبالتالي كان لابد من تطوير مواد مبتكرة وصديقة للبيئة لإزالتها من مياه الصرف الصحي . حيث قاموا باسترة الياف النانو السليلوزية (CNFs) المستخرجة من قصب السكر باستخدام L-cysteine للحصول ثايولاند امين (thioland amine) كمجموعة فعالة في المادة الخضراء (Cys-CNFs) المستخدمة لإزالة ايونات الزئبق ( $Hg^{2+}$ ) وشخصت Cys-CNFs بشكل جيد بعدة تقنيات SEM, TEM, FTIR, EDS, XRD وتم تقييمها لإزالة ايونات الزئبق من مياه الصرف المحاكاة . حيث لوحظ ان هذا الغشاء يمتاز ايونات الزئبق عند تركيز منخفض جدا يصل الى 1.0mg/L وبلغت قدرة الامتزاز القصوى 116.822mg/g وقد كشف

التحليل الحركي والثرموديناميكي للبيانات ان حركية الامتزاز لأيونات الزئبق تتبع المرتبة الثانية الزائفة ونموذج لانكماير.

قام Patel<sup>(١٣٠)</sup> بتوليف مصفوفة الياف نانوية لبولي اكريل نايتريل (PAN) بطريقة الغزل الكهربائي وتم تعديل سطح المصفوفة كيميائياً باستخدام امينات مختلفة : امين واميد واثيلين ثنائي الامين (PAN-NH<sub>2</sub>, PAN-CONH<sub>2</sub> and PAN-EDA) لإزالة صبغة الكونغو الاحمر الانيونية من الوسط المائي . وتم تشخيص جميع المصفوفات المخضرة بتقنية المسح المجهر الالكتروني (SEM) واكد تحليل ATR-FTIR وجود مجاميع الامين والاميد على مصفوفات الياف النانو التي تم الحصول عليها . وقد تم استخدام المصفوفات كمواد نانوية ممتزة لإزالة صبغة الكونغو الاحمر السمية الانيونية من الاوساط المائية . وقد لوحظ ان من بين مصفوفات الياف النانوية الثلاثة ان مصفوفة الياف النانو PAN-EDA تمتلك اعلى كثافة لمجموعات الامين كما تبين ان نفس المصفوفة هي الاكثر كفاءة في ازالة التلوث لصبغة الكونغو الاحمر الانيونية كما اوصوا باستخدام ذلك الغشاء لمعالجة مياه الصرف الصحي .

قام Almasian<sup>(١٣١)</sup> واخرون بتحضير غشاء من الياف النانوية لمتراكب بولي اكريل نتريل (PAN) / بولي انلين (PANI) – نايلون . كما تم تعديل سطح الغشاء بداي اثيلين تترامين (diethylenetriamine (DETA)) لامتزاز ايونات الرصاص (Pb<sup>+2</sup>) وايونات الكاديوم (Cd<sup>+2</sup>) من المحاليل المائية . ونتيجة لعملية التعديل زادت صفة hydrophilic (محببة للماء) للغشاء مما ادى الى تحسين المانعة ونفاذية اعلى . تم اختيار المانعة عن طريق ترشيح الالبومين المصلي (BSA) وظهرت النتائج كفاءة ابتزاز بنسبة 89.11% ل(BAS) ونسبة استرجاع الجريان 91.85% بسبب الطبيعة المائية للألياف النانوية علاوة على ذلك اظهر الغشاء المعدل قدرة امتزاز قدرها 960mg/m , 911.72mg/g لأيونات الرصاص ولأيونات الكاديوم على التوالي بسبب دمج كميات كبيرة من النتروجين (32.40%) مما تم تأكيده بوساطة تحليل العناصر على سطح الياف النانوية . للتحقق بشكل افضل في ازالة الامتزاز تم اختبار النماذج الايزوثيرمية وظهرت نتائج ابتزاز ايونات المعادن الثقيلة 96.77% و 95.11% لأيونات الرصاص وايونات الكاديوم على التوالي لمدة 12 ساعة دون اي تغير في تدفق المياه . وقد اظهر الغشاء المعدل خاصية تجديد جيدة كانت النسبة المئوية للابتزاز 87.57% و 86% لأيونات الرصاص وايونات الكاديوم على التوالي حتى بعد عشر دورات .

قام Li<sup>(١٣٢)</sup> واخرون بدراسة خصائص امتزاز ايون الكاديوم (Cd(II)) وايون الرصاص (Pb(II)) بوساطة الياف النانوية للكيوسان المتشابك والمغزول كهربائياً . وتتميز الياف النانوية المفحوصة بتقنية المجهر الالكتروني الماسح (SEM) في ظل ظروف تجريبية مثالية

بمتوسط قطر بحدود 110nm . ثم اجريت تجارب تأثير عوامل الامتزاز المختلفة كما تم تطبيق نموذج لانكماير لوصف بيانات الامتزاز وكانت سعة الامتزاز القصوى هي 567mg/g و 341mg/g لأيونات الرصاص وايونات الكاديوم على التوالي .

قام Yarandpour<sup>(١٣٣)</sup> وآخرون بتحضير الياف نانوية من مزيج يتكون من البولي اثيلين وديكسترين – بولي انيلين بطريقة الغزل الكهربائي . وتم اجراء دراسة امتزازها لأيونات المعادن الثقيلة المتمثلة بأيونات الرصاص وايونات النحاس . حيث اظهرت النتائج ان مترابك PAA والديكسترين يكون متشابك بشكل كامل من خلال فعل الاسترة بطريقة المعالجة الحرارية . كما اظهرت الاليف النانوية قدرة امتصاص عالية بلغت 1111.11mg/g و 833.33mg/g لكل من ايونات الرصاص والنحاس على التوالي والتي تم الحصول عليها من ايزوثيرم لانكماير . كما تم استنتاج ان الانتشار داخل المسام يتحكم في عملية الامتزاز وان العملية تتضمن ثلاث خطوات ومع ذلك فان الامتزاز يتبع النموذج الحركي من الدرجة الثانية الكاذبة . كما وجد ان الاليف النانوية قابلة للاستخدام حتى بعد عشرة دورات امتزاز . كما لعبت درجة الحموضة دورا هاما في عملية الامتزاز حيث كانت قيمة الاس الهيدروجيني الامثل هو 7.5 واي انخفاض او زيادة في قيم الاس الهيدروجيني تتسبب في تقليل كفاءة الامتزاز .

قام Zhang<sup>(١٣٤)</sup> وآخرون بتحضير الياف نانوية مركبة جديدة من خلال ترسيب جزيئات بولي بيروكس (poly pyrrole( PPY)) على الاليف النانوية لبولي فينيلدين فلوريد (PVDF) و poly(vinylidene fluoride) وبمساعدة بولي دوبامين ((poly dopamine (PDA)) . وقد اظهرت نتائج التحليل الشكلية ان الاليف النانوية PVDF/PDA كانت مغلقة بشكل متجانس من قبل جزيئات PPY . كما كانت قدرات امتزاز الاليف النانوية المركبة لصبغتي المثلين الازرق (MB) وصبغة الكونغو الاحمر (CR) ممتازة حيث كانت سعة الامتزاز القصوى هي 370.4mg/g و 384.6mg/g لكل من صبغة المثلين الازرق وصبغة الكونغو الاحمر على التوالي . كما تم تطبيق نموذج الامتزاز المرتبة الثانية الكاذبة ونموذج لانكماير بشكل جيد على هذا النظام واظهرت النتائج الاخرى ان سعة الامتزاز تعتمد بشكل كبير على قيمة الاس الهيدروجيني للمحلول . كما تم قياس قدرة ازالة ايون Cr(VI) وهي 126.7mg/g ومن نتائج الامتزاز الممتازة تجاه الاصباغ الانيونية والكاتيونية وكذلك اتجاه ايونات المعادن الثقيلة جعلت امكانية استخدام الاليف النانوية المحضرة في معالجة مياه الصرف الصحي بشكل كبير .

قام Jiang<sup>(١٣٥)</sup> بتحضير حصائر الكيتوسان المركبة المصنوعة من الاليف النانوية (CS/PAAS) والتي تحتوي على 4.0% من البولي اكريليك حامض الصوديوم وقد تم اعداد الاليف النانوية عن طريق الغزل الكهربائي ،ومن ثم تصليبها بدرجة حرارة مرتفعة لتحسين



مقاومة المذيب والقوة الميكانيكية . وقد تم فحص حصائر الالياف النانوية (CS/PAAS) بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (SEM) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) وكذلك اختبار قوة الشد . وقد اظهرت الحصائر النانوية المعدة امتزاز افضل بكثير من الكيتوسان النقي في ازالة ايون الكروم (Cr(VI)) . ويظهر التحليل الطيفي لفناء العمر (PALS) ان ايون (Cr(VI)) يمكن ان يتخلل بحرية في الليف النانوي وترتبط مع جزيئات سلسلة الكيتوزان الداخلية . وتعتمد سعة الامتزاز لهذه الحصائر النانوية (CS/PAAS) على محتويات الكيتوزان كما تم تحسين سعة الامتزاز تجاه ايون (Cr(VI)) الى 78.92mg/g بعد التعديل بالرابط المخلي للأغشية النانوية المركبة CS/PAAS .

قام Min<sup>(136)</sup> وجماعته بتحضير الياف نانوية جديدة من الكيتوسان المشوب بالحديد (Fe/CTS) (ENM) والتي ثبت انها فعالة لإزالة الزرنيخ (As(III)) من الماء عند درجة حامضية محايدة . وتم استكشاف الخصائص الفيزيوكيميائية و الامتزازية بواسطة تقنية X-ray, SEM, EDS, XPS . كما اجريت تجارب امتزاز لتقييم اداء امتزاز (As(III)) على السطح الماز Fe/CTS مع عوامل عملية مختلفة مثل زمن التماس ودرجة الحموضة والقوة الايونية والفعالية الحيوية والتركيز الابتدائي والجرعة الممتزة . اشارت النتائج التجريبية الى ان الى ان اقصى سعة امتزاز تصل الى 36.1mg/g خصوصا عندما كانت الجرعة الممتزة اعلى من 0.3mg/L حيث انخفض تركيز (As(III)) من 100 µg/L الى اقل من 10 µg/L مما يشير الى ان (Fe/CTS) (ENM) يمكن ان يزيل As(III) من الماء ويشكل فعال عند نطاق واسع من الاس الهيدروجيني (3.3-7.5) . وقد اوضحت الدراسة الحركية ان توازن الامتزاز قد تحقق في غضون ساعتين وقد اقترح تحليل XPS ان مجموعات C- N, C- O -C, C- OH, Fe- O على سطح الممتزات تلعب ادوارا مهيمنة في امتزاز (As(III)) . وفي اختبار التجديد اثبت انه لم يلاحظ اي خسارة ملموسة في سعة الامتزاز والتي اكدت ان Fe/CTS ENM حافظت على تدوير مرغوب يغني عن اللجوء الى عمليات التوليف المعقدة والباهظة الثمن والسامة وهي مؤهلة لتكون فعالة وذات تكلفة منخفضة عند استخدامها كمتزازات .

قام Silvestri<sup>(137)</sup> واخرون بإنتاج الياف نانوية من مزيج الصمغ العربي (GA) والبولي فينل الكحول (PVA) مع اوكسيد الكرفين (GO) . وقد اظهرت تحليل اقطار SEM اختلافات جوهريّة على سطح الياف النانو قبل وبعد اضافة اوكسيد الكرفين حيث بينت ان الالياف النانوية المعدلة بأوكسيد الكرفين اصغر بشكل ملحوظ في اقطارها قبل التعديل حيث كانت اقل من 100nm . وتم امتزاز الميثيلين الازرق على الغشاء النانو المحضر حيث كانت النتائج اعلى بنحو 50% في حالة

وجود اوكسيد الكرفين مما يفتح الاحتمال لاستخدام تلك الالياف (GO/GA/PVA) في العديد من التطبيقات.

قام Karim<sup>(138)</sup> وآخرون بتحضير غشاء من الالياف النانوية لمتراكب بولي فنيل الكحول / الكيتوسان بتقنية الغزل الكهربائي من اجل امتزاز ايونات الرصاص (Pb(II)) وايونات الكاديوم (Cd(II)) في المحلول الحامضي . تم تشخيص الالياف النانوية PVA/Chi بالعديد من التقنيات كما تم دراسة تأثير العوامل التجريبية مثل التركيز الابتدائي للأيونات وزمن التماس والجرعة الممتازة وقيمة الاس الهيدروجيني للمحلول . تم تطبيق بيانات الامتزاز لغشاء PVA/Chi حيث وجد انه ينطبق عليه النموذج الحركي الثاني الزائف حركيا وعلى نموذج لانكماير ايزوثيرميا . كما كانت قيمة سعة الامتزاز القصوى 266.12mg/g و 148.79mg/g لأيونات الرصاص (Pb(II)) وايونات الكاديوم (Cd(II)) على التوالي . كما تبين ان الغشاء المحضر ذو انتقائية عالية لامتزاز ايونات الرصاص والكاديوم من مياه الصرف الصحي .

قام Meng<sup>(139)</sup> وآخرون بتحضير متراكب جديد من الياف النانوية للجيلاتين / بولي فنيل الكحول والتي تم تعديلها بواسطة بيرى تانين (bayberry tannin)(GPNB-BT) بتقنية الغزل الكهربائي من اجل ازالة اليورانيوم من مياه البحر المحاكاة . كما تم تشخيص الغشاء بوساطة عدة تقنيات وهي تقنية المجهر الالكتروني الماسح (SEM) وتقنية الاشعة تحت الحمراء (FTIR) و تحليل الطيفي للأشعة السينية (XPS) ومطياف الاشعة المشتتة (EDS) حيث وجد ان قطر الالياف تتراوح ما بين 200-400nm كما كانت قيمة سعة الامتزاز القصوى لليورانيوم هي 170mg/g عند الاس الهيدروجيني pH = 5.5 وزمن اتران قدره 24 ساعة .

## الهدف من الدراسة

١. تحضير محلول السائل البوليمري من بولي اكريلو نتريل المذاب في المذيب DMF ومن ثم غزله على شكل الياف نانوية بتقنية الغزل الكهربائي من اجل استخدامها كسطح ملز لإزالة صبغة الكونغو الاحمر من المحلول المائي. وتشخيص الغشاء بعدة تقنيات منها FT-IR, SEM, EDX, TG, XRD, BET.
٢. تخضير دقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية وتشخيصها بعدة تقنيات وهي FT-IR, SEM, EDX, AFM, XRD.
٣. تعديل الالياف النانوية المحضرة من خلال تشويب السائل البوليمري بدقائق اوكسيد الحديد النانوية المحضرة من اجل تحسين كفاءة عملية الامتزاز لجزئيات صبغة الكونغو الاحمر وتشخيص الغشاء المعدل بعدة تقنيات FT-IR, SEM, EDX, TG, XRD, BET.
٤. تطبيق بيانات امتزاز صبغة الكونغو الاحمر من محلولها المائي على السطحين المازين المحضرين عند درجات حرارة مختلفة على لنموذج ويبر للانتشار الدقائقى وكذلك على انموذج المرتبة الاولى الكاذبة وانموذج المرتبة الثانية الكاذبة.
٥. تطبيق نتائج الامتزاز التجريبية لنظام المدروس على ايزوثيرمات كا من فرنديش و لانكماير.
٦. ايجاد قيم كل من طاقة التنشيط والدوال الترموديناميكية.
٧. دراسة عملية ابتزاز صبغة الكونغو الاحمر من الاغشية النانوية المستخدمة في الدراسة وذلك من خلال استخدام عوامل مساعدة مختلفة.

الفصل الثاني\_ الجزء العملي

*Experimental  
part*

## الجزء العملي

## Instruments

## ١-٢ الاجهزة المستعملة

يبين الجدول التالي الاجهزة المستخدمة في هذه الدراسة :

جدول (٢-١) يبين الاجهزة المستخدمة

المنشأ	مكان العمل فيه	نوع الجهاز وموديله	الجهاز
ياباني	المختبر الخدمي المركزي/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم	Shimadzu S8400	مطياف الاشعة المرئية/ فوق البنفسجية UV/VIS spectrophotometer
فرنسي	جمهورية ايران الاسلامية/ جامعة مشهد	TESCAN S8000	المجهر الالكتروني الماسح Scanning electron microscope (SEM)
ياباني	المختبر الخدمي المركزي/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم.	Shimadzu XRD-6000	X-Ray diffraction spectrophotometer
المانى	المختبر الخدمي المركزي/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم	Phywe AA - 3000	Atomic force microscope
تركي	المختبر الخدمي المركزي/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم	NE300 Invoke nose LTD	جهاز الغزل الكهربائي Electro spinning Instrument
كوري	المختبر الخدمي المركزي/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم	HYSC SWB-25	حمام مائي هزاز مسيطر على درجة حرارته Shaking Water Bath
كوري	المختبر الخدمي المركزي/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم	Wised Lab WUC-A06H	حمام مائي مولد للموجات فوق الصوتية Ultra sonic Water Bath
انكليزي	المختبر الخدمي المركزي/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم	Cole-Parmer WZ-33859-03	فرن حرق كهربائي Furnace Oven
تايلندي	المختبر الخدمي المركزي/ كلية التربية للعلوم	LabTech LMS-1003	لوح تسخين كهربائي هزاز Hotplate stirrer

	الصرفة/ ابن الهيثم		
كوري	المختبر الخدمي المركزي/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم	Wisest iv HS-30D	محرك ميكانيكي Mechanical stirrer
الماني	المختبر الخدمي المركزي/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم	Sartorius CPA - 22	ميزان الكتروني حاساس Electronic balance
ياباني	المختبر الخدمي في قسم الكيمياء/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم	Shimadzu 8400s	مطيافية الاشعة تحت الحمراء
رومانيا	قسم الكيمياء/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم	Trans موديل BP3001	جهاز قياس الدالة الحامضية
فرنسي	جمهورية ايران الاسلامية/ جامعة مشهد	AIS-2300	جهاز قياس المساحة السطحية
			اداة قطع معدنية Mechanical cutter ذات قطر 20mm
الماني	المختبر الخدمي المركزي/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم	STA TT-1000	جهاز التحليل الوزني الحراري TGA Thermo gravimetric Analyzer

## Chemicals

## ٢-٢ المواد الكيميائية

استخدمت العديد من المواد الكيميائية في هذه الدراسة والتي تم توضيحها في الجدول الآتي :

الجدول (٢-٢) يبين المواد الكيميائية المستخدمة

ت	المادة الكيميائية	الصيغة الجزيئية	الكتلة الجزيئية	النقاوة %	الشركة المجهزة
١	بولي اكريلو نتريل	( C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N) <sub>n</sub>	////	99	Sigma-Aldrich
٢	صبغة الكونغو الاحمر	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	696,66	99	Sigma-Aldrich
٣	ثنائي مثيل فورما امايد	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	73,10	99	Sigma-Aldrich
٤	حامض الهيدروكلوريك	HCL	36,5	99	BDH
٥	هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	40	98	BDH
٦	كبريتات الحديد (II) المائية	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	278.05	98	BDH
٧	كلوريد الحديدك	FeCl <sub>3</sub>	162.2	97	SINOPH ARM
٨	كلوريد الصوديوم	NaCl	58,46	98	Fluke
٩	كربونات الصوديوم	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	106	98	Sigma-Aldrich
١٠	كلوريد البوتاسيوم	KCl	74,59	98	Sigma-Aldrich

## ٣-٢ عملية الغزل الكهربائي لبولي اكريلو نتريل (الغشاء الاول )

تم تحضير سائل البوليمر لغرض غزل الغشاء الاول والذي يتكون من بولي اكريلو نتريل المذاب في مذيب ثنائي مثيل فورما امايد (DMF) بنسبة (7% ,w/v) وذلك من خلال اذابة (3.5 gm) من البوليمر المستخدم في 50ml من المذيب DMF ثم نسخن المحلول مع التحريك المستمر الى ان يذوب البوليمر تماما ونستمر بالتسخين الى ان نحصل على محلول متجانس بعدها يتم نقله الى دورق حجمي ذو سعة 50ml ثم نكمل الحجم بالمذيب الى العلامة لتعويض ما تبخر من المذيب .

بعد ذلك يتم نقل محلول البوليمر سرنجة بلاستيكية (plastic syringe) والتي تكون سعتها 20ml حيث تكون هذه السرنجة متصلة بنوزل يحتوي على فتحة ذات قطر (0.9mm) وهو يمثل القطب الموجب في جهاز الغزل.

بعدها يضخ سائل البوليمر بسرعة (0.01ml/min) الى اسطوانة دوارة والتي تكون بسرعة (50rpm) حيث تكون ملفوفة بطبقة من الالمنيوم وهي تمثل القطب السالب لجهاز الغزل الكهربائي. كما يتم ضبط الفولطية على (30kv) كما ان المسافة بين القطبين هي (19cm).

يتم بعد الانتهاء من الغزل وضع الاليف النانوية الناتجة من عملية الغزل الكهربائي في فرن كهربائي مخلخل الضغط عند درجة حرارة (60°C) لكي يتم التخلص من بقايا المذيب للحصول على الغشاء الاول كما في الشكل (١-٢).



الشكل (١-٢) شكل الغشاء الاول

#### ٢-٤ تحضير دقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية (المغنتيت)

تم تحضير دقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية باستخدام طريقة الترسيب وذلك عن طريق تحضير كبريتات الحديد وز المائية (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) بتركيز (0.02M) وبحجم (500ml) في بيكر زجاجي كبير. يتم تسخين المحلول المحضر الى ان تصل درجة حرارته 80°C. ثم يتم اضافة (400ml) من محلول كلوريد الحديد ذو التركيز (0.08M) قطرة قطرة مع الحفاظ على درجة حرارته (80°C) مع التحريك المستمر. بعد الانتهاء من اضافة كلوريد الحديد يتم اضافة (20ml) من هيدروكسيد الامونيوم دفعة واحدة مع التحريك المستمر ثم تمت اضافة كمية



قليلة جدا من لوريل سلفات صوديوم ( SDS ) الى المحلول الناتج وتركه لمدة ساعتين مع الحفاظ على نفس درجة الحرارة مع التحريك المستمر .

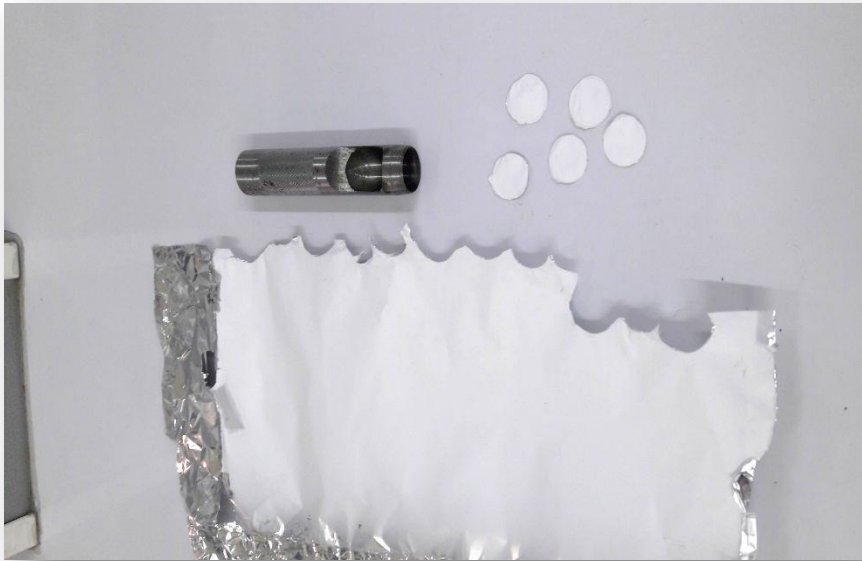
و يتم تبريد المزيج لمدة ساعتين ونصف مع التحريك المستمر ثم يتم جمع الراسب الناتج ويغسل بالماء المقطر لعدة مرات الى ان يتم خروج جميع بقايا القاعدة . بعد ذلك تمت المعالجة الحرارية(كلسنة) للراسب المتكون بالفرن بدرجة حرارة ( 500<sup>0</sup>C ) لمدة ثلاثة ساعات وبذلك نحصل على دقائق المغنتيت النانوية .

## ٥-٢ عملية الغزل الكهربائي للغشاء الثاني (الغشاء المعدل)

تم تشويب الالياف النانوية وذلك من خلال اضافة دقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية بقدار (w/v)(1%) الى سائل البوليمر المحضر بالطريقة الاولى نفسها حيث تمت مجانسة المحلول بواسطة محرك ميكانيكي والذي يكون بسرعة (60rpm) . بعد ذلك تم غزل المحلول الناتج بنفس ظروف الغزل المستخدمة في غزل الغشاء الاول . لقد تم استخدام هذه النسبة (1%(w/v)) من الدقائق النانوية المحضرة لأنها الفضلى حيث تم اعتمادها بعد عدة تجارب حيث لوحظ في حالة ارتفاع النسبة جعلت من الغشاء غير صالح ميكانيكا في عملية الامتزاز ( اي يتفتت الغشاء) .

## ٦-٢ تحضير السطوح المازة

تم تقطيع الليف النانوي المحضر باستعمال اداة قطع ميكانيكية والتي يكون قطرها (20mm) كما مبين بالشكل (٢-٢) لكي يتم استخدامها كسطوح مازة في دراسة الامتزاز .



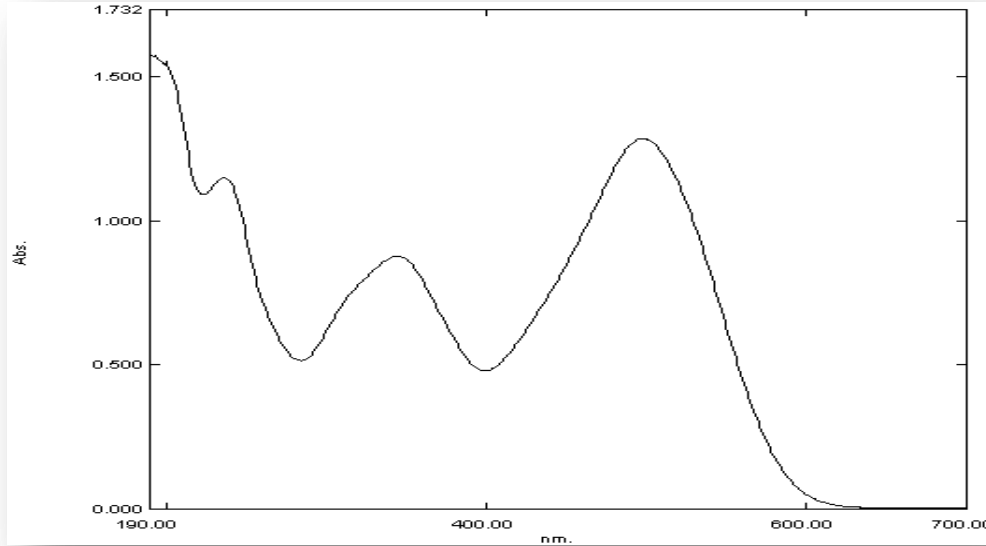
الشكل ( ٢-٢ ) كيفية الحصول على الاسطح المازة

## ٧-٢ تحضير المحلول القياسي لصبغة الكونغو الاحمر

تم في هذه الدراسة تحضير محلول قياسي لصبغة الكونغو الاحمر كمادة ممتزة وذلك بتركيز (500mg/L) من خلال اذابة (0.25gm) من الصبغة المستخدمة في (500ml) من الماء المقطر حيث منه تم تحضير سلسلة من المحاليل بتركيز مختلفة للصبغة .

٨-٢ تعيين الطول الموجي الاعظم ( $\lambda_{max}$ )

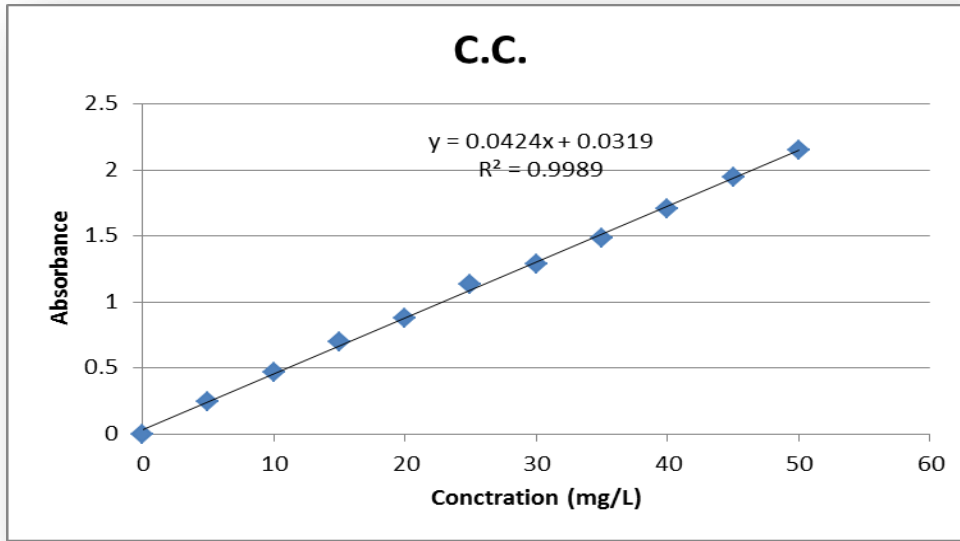
تم تعيين الطول الموجي الذي يكون عنده الامتصاص اعلى ما يكون لصبغة الكونغو الاحمر من خلال تحضير محلول ذو تركيز معلوم للصبغة ثم يسجل طيف الامتصاص لها باستخدام جهاز مطياف الاشعة المرئية /فوق البنفسجية (UV/Vis) ضمن المدى (700-190nm) حيث كانت قيمة الامتصاص الاعظم للصبغة عند (500nm) كما مبين في الشكل (٣-٢) .



الشكل (٣-٢) طيف امتصاص صبغة الكونغو الاحمر

## ٩-٢ تعيين منحنى المعايرة Determination of calibration curves

لغرض تعيين منحنى المعايرة لصبغة الكونغو الاحمر تم تحضير سلسلة من المحاليل بتركيز مختلفة لصبغة الكونغو الاحمر (C R) وهي (5,10,15,20,25,30, 35,40,45,50 mg/L) ثم تم قياس الامتصاصية لها عند الطول الموجي الاعظم للصبغة المستخدمة في الدراسة ثم بعدها تم رسم البياني ما بين قيم الامتصاصية مقابل التركيز بالاعتماد على قانون لا ميرت بير وذلك من اجل الحصول على منحنى المعايرة للصبغة كما مبين بالشكل (٤-٢) .



الشكل (٢-٤) منحنى المعايرة لصبغة الكونغو الاحمر (C R)

## ١٠-٢ تعيين وزن المادة المازة Determiration of the Adsorbent weight

من اجل تعيين وزن الغشاء المناسب في عملية الامتزاز تم اخذ اوزان مختلفة من الغشاءين المغزولين وهي (0.0010,0.0015,0.0030,0.0045,0.0060,0.0075 gm) حيث تم وضع هذه الاوزان في دوارق زجاجية سعة (50ml) وتم اضافة لكل دورق (10ml) من المحلول المائي لصبغة الكونغو الاحمر (CR) ذات التركيز (25mg/L) ووضعت الدوارق الستة في حمام مائي هزاز عند درجة حرارة (25°C) ولمدة ساعتين بعدها تم قياس الامتصاصية لها باستعمال جهاز (UV/Vis) عند الطول الموجي الاعظم لصبغة الكونغو الاحمر ثم تم حساب كمية الصبغة الممتزة وذلك وفق المعادلة الاتية (١٤٠):

$$q_e = (V_{sol} (C_o - C_e))/m \quad \dots\dots(1-2)$$

حيث ان

$q_e$ : كمية الصبغة الممتزة وحدتها (mg/g).

$V_{sol}$ : حجم المحلول الكلي وحدته (L).

$C_o$ : التركيز الابتدائي للصبغة وحدته (mg/L).

$C_e$ : التركيز عند الاتزان وحدته (mg/L).

$m$ : وزن المادة المازة وحدته ( gm ).

## ١١-٢ تعيين زمن الاتزان Determination of Equilibrium time

من اجل تعيين زمن الاتزان لحصيرة الليف النانوي (الغشاء الاول) تم تهيئة محلول مائي من صبغة الكونغو الاحمر ذات تركيز (25mg/L) حيث تم وضع قطعة دائرية من الليف ذات قطر (20mm) ووزن (0.006gm) في اثني عشر دورق ذات سعة (50ml) وتم اضافة حجم (10ml) من المحلول المائي للصبغة المحضرة لهذه الدوارق .

بعد ذلك تم نقل جميع الدوارق في حمام مائي هزاز (Shaker Water Bath) عند درجة حرارية (25°C) حيث بقيت الدوارق في الحمام المائي لفترات زمنية مختلفة وهي (15,30,45,60,75,90,105,120,135,150,165,180 min) وفي كل مرة يتم قياس كمية الصبغة المتبقية في الاوقات المذكورة بعد فصل الغشاء المستخدم وذلك من خلال استخدام مطياف الاشعة المرئية - فوق البنفسجية ومن تطبيق البيانات الناتجة على المعادلة رقم (1-2) اظهرت النتائج ان افضل وقت للوصول الى حالة الاتزان هو (150min) .

كرر نفس العمل بالنسبة للسطح الماز الثاني (الغشاء الثاني المعدل) لكن بتركيز صبغة الكونغو الاحمر (30mg/L) ووزن مقداره (0.003gm) وجد ان زمن الاتزان لهذا السطح هو (50min) ايضا .

## ١٢-٢ ايزوثيرمات الامتزاز Adsorption Isotherms

تم تحضير سلسلة من المحاليل المائية لصبغة الكونغو الاحمر وبتراكيز (5,10,15,20,25,30 mg/L) وتم وضع (10ml) من كل تركيز في دورق زجاجي ذو سعة (50ml) وتم اضافة وزن مقداره (0.006gm) من الغشاء الاول الى كل دورق ووضعت الدوارق الستة في حمام مائي هزاز عند درجات حرارية (25,30,35,40°C) ولمدة زمن الاتزان والمتمثلة ب(150min) بعدها تم فصل الغشاء وقيست الامتصاصية للمحلول بجهاز (UV/Vis) عند الطول الموجي الاعظم للصبغة المستخدمة ثم بعدها تم حساب كمية الصبغة الممتزة بوحدة (mg/g) حسب العلاقة الرياضية رقم (1-2) .

تم تكرار نفس الخطوات السابقة بالنسبة للغشاء الثاني ولكن باستخدام وزن مقداره (0.003gm) من الليف النانوي المعدل (الغشاء الثاني) .

**Desorption****٢-١٣ الابتزاز**

تم دراسة الابتزاز وذلك من خلال تحضير محاليل مختلفة وبتراكيز (0.01M) لكل من هيدروكسيد الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك وكلوريد الصوديوم و كربونات الصوديوم وتم الدراسة على الغشاء الاول مع صبغة الكونغو الاحمر وذلك بوضع (10ml) من الصبغة ذات التركيز (25mg/L) في دورق ذات سعة (50ml) وتم اضافة وزن مقداره (0.006gm) من الغشاء الاول الى الدورق ثم وضع الدورق في حمام مائي هزاز عند درجة حرارة (25°C) لمدة ساعتين ونصف .

ثم تم قياس الامتصاصية للمحلول في جهاز (UV/Vis) وعند الطول الموجي الاعظم للصبغة الكونغو الاحمر ثم تم حساب كمية الصبغة الممتزة حسب المعادلة المرقمة (2-1) ثم بعد ذلك تم سحب المتبقي من الصبغة الموجودة داخل الدورق واضيف له (10ml) من الماء المقطر وتم ارجاعه الى الحمام المائي الهزاز وبنفس الدرجة الحرارية ولمدة ساعتين ونصف بعدها تم فصل الغشاء عن المحلول وتم قياس الامتصاصية له بنفس الجهاز .

ثم بعد ذلك تم حساب كمية المادة المبتزة من خلال المعادلة الاتية (٤١) :

$$q_d = (C_d * V_{sol}) / m \quad \dots\dots(2-2)$$

$q_d$ : كمية المادة المبتزة .

$C_d$  : تركيز المادة المبتزة عند الاتزان .

$V_{sol}$  : هو حجم المحلول (L).

$m$  : وزن المادة.

تم تكرار نفس الخطوات العمل الانفة الذكر ولكن باستخدام محاليل لمواد مختلفة وهي كل من حامض الهيدروكلوريك و هيدروكسيد الصوديوم و كاربونات الصوديوم بديلا عن الماء المقطر .

اما بالنسبة لليف النانوي المعدل (الغشاء الثاني) فقد تم تكرار نفس الخطوات السابقة ولكن باستخدام صبغة تركيزها (30mg/L) ووزن السطح الماز الثاني بمقدار (0.003gm).

## الفصل الثالث \_ النتائج والمناقشة

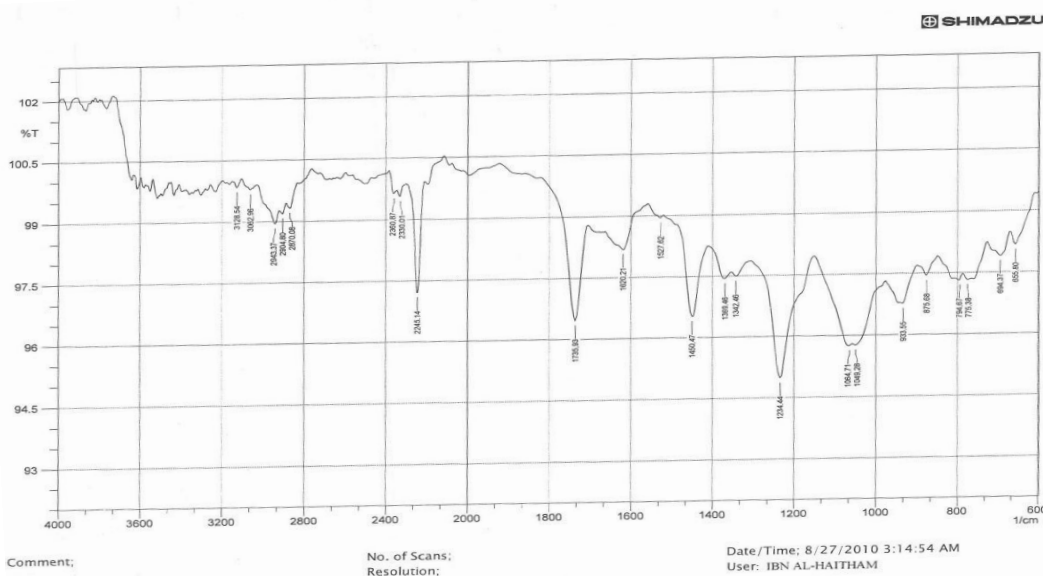
# *Results & Discussion*

### ١-٣ مطيافية الأشعة تحت الحمراء FT-IR Spectrophotometry

تم تسجيل أطيف الأشعة تحت الحمراء لكل من الياف البولي اكريل نايتريل النانوية النقية ودقائق اوكسيد الحديد النانوية المحضرة والياف البولي اكريلو نيتريل المعدلة عند مدى الترددات  $(600-4000)cm^{-1}$  .

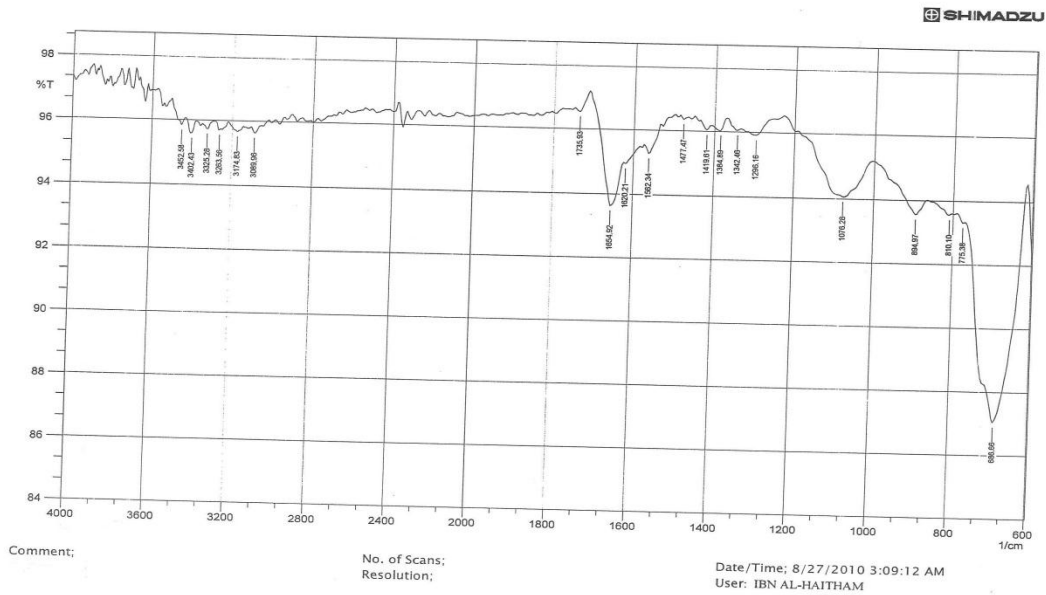
يلاحظ من طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لألياف البولي اكريلو نيتريل (PAN) المغزولة كهربائياً، يبين شكل (١-٣)، وجود العديد من القمم العائدة الى مجاميع  $CH_2$  و  $C=N$  و  $C=O$  و  $C-H$  و  $C-O$ . اذ تعزى ذروات الامتصاص عند المدى  $2940 cm^{-1} - 2870 cm^{-1}$  الى اهتزاز المط لمجموعة  $C-H$  في  $CH_2$  و  $CH_3$  على التوالي<sup>(١٤٢)</sup>. بينما لوحظت ذروة امتصاص مميزة عند المدى  $2260 - 2240 cm^{-1}$  والتي تعود الى مجموعة النتريل  $C\equiv N$  الموجودة في سلاسل البولي اكريلو نيتريل . ويعزى ظهور قمة امتصاص عند  $1735 cm^{-1}$  وقمة امتصاص عند  $1234 cm^{-1}$  الى مجموعة  $C=O$  ومجموعة  $C-O$  الناتجة عن أكسدة البولي اكريلونتريل في الهواء وبقايا المذيب المستخدم في عملية الغزل. وتعزى الامتصاصات عند  $1620$  و  $1527 cm^{-1}$  الى رنين الاصرة  $C=O$  . و يتعلق ظهور قمة عند  $1450 cm^{-1}$  باهتزاز المط لمجموعة  $C-H$ <sup>(١٤٣)</sup>.

تم تعيين ذروات امتصاص عند  $1342 cm^{-1}$  و  $1369 cm^{-1}$  عائدة الى اهتزازات المجموعة  $C-H$  الأليفاتية من أوضاع مختلفة في  $CH$  و  $CH_2$  على التوالي<sup>(١٤٤)</sup>.



الشكل (١-٣) طيف الأشعة تحت الحمراء للغشاء الاول لبوليمر PAN.

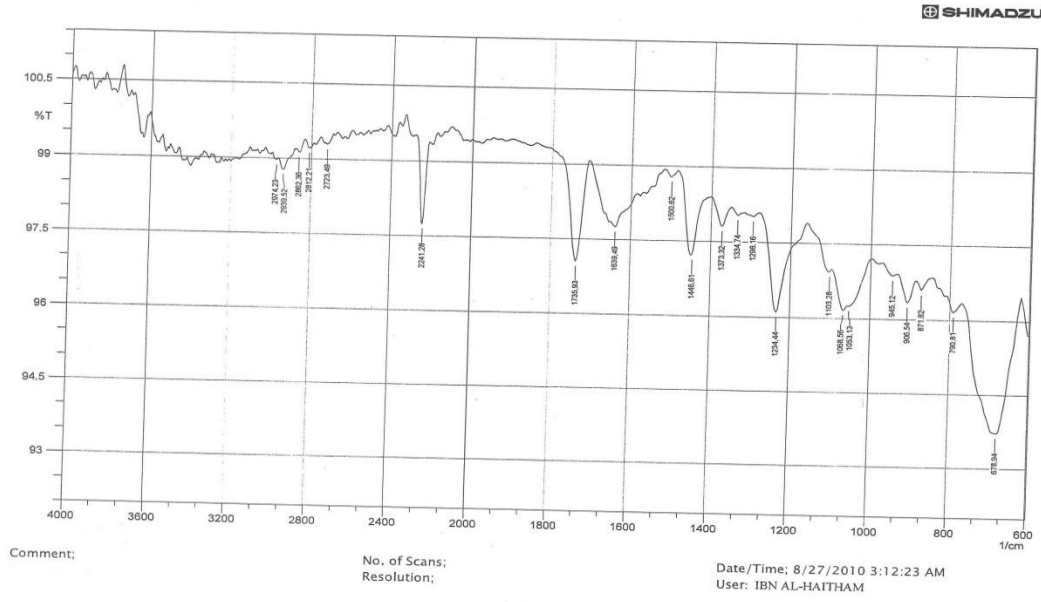
يؤكد تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء ( FTIR ) لدقائق  $Fe_3O_4$  NPs المحضرة ، الشكل (٣-٢)، تكوين الاصرة Fe-O التي ظهرت عند تردد  $686\text{ cm}^{-1}$  و  $894\text{ cm}^{-1}$  (١٤٦-١٤٥). فضلا عن ذلك ، وحزمة عند  $1654\text{ cm}^{-1}$  الى اهتزاز مجموعة C=O والمزاحة الى ترددات اوطأ والعائدة الى امتزاز جزيئات ثاني اوكسيد الكربون من الجو على سطح الدقائق النانوية المحضرة.



الشكل (٣-٢) طيف الاشعة تحت الحمراء لدقائق  $Fe_3O_4$  NPs.

اما بالنسبة لألياف البولي اكريل نايتريل المعدلة بدقائق اوكسيد الحديد النانوية، فقد لوحظ انزياح مواقع اغلب حزم الامتصاص الى الترددات الاوطأ، بسبب التفاعل بين جزيئات البولي اكريلونتريل والدقائق النانوية، كما تكون هذه القمم اقل شدة مقارنة مع الالياف غير المعدلة ، وهذا ما نجده في الشكل (٣-٣).



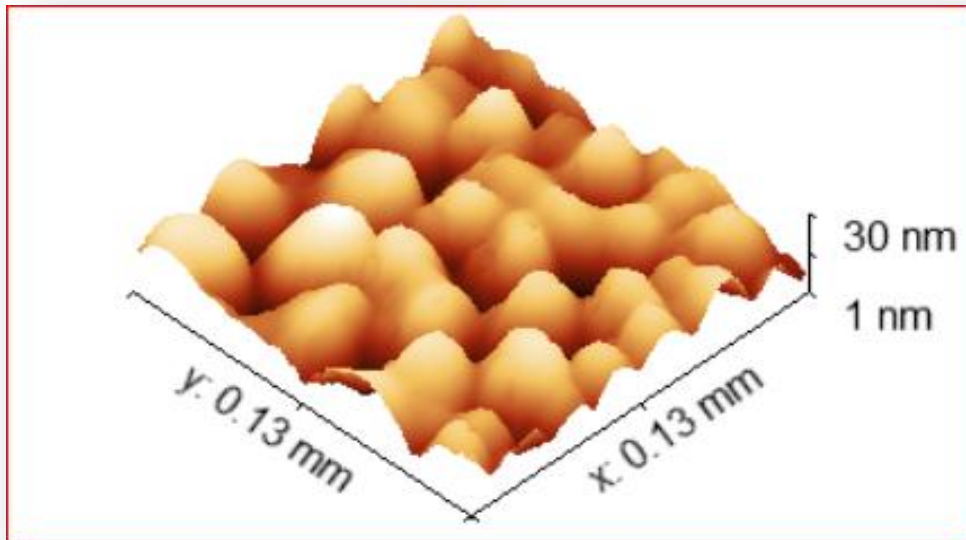


الشكل (٣-٣) طيف الاشعة تحت الحمراء للغشاء المعدل.

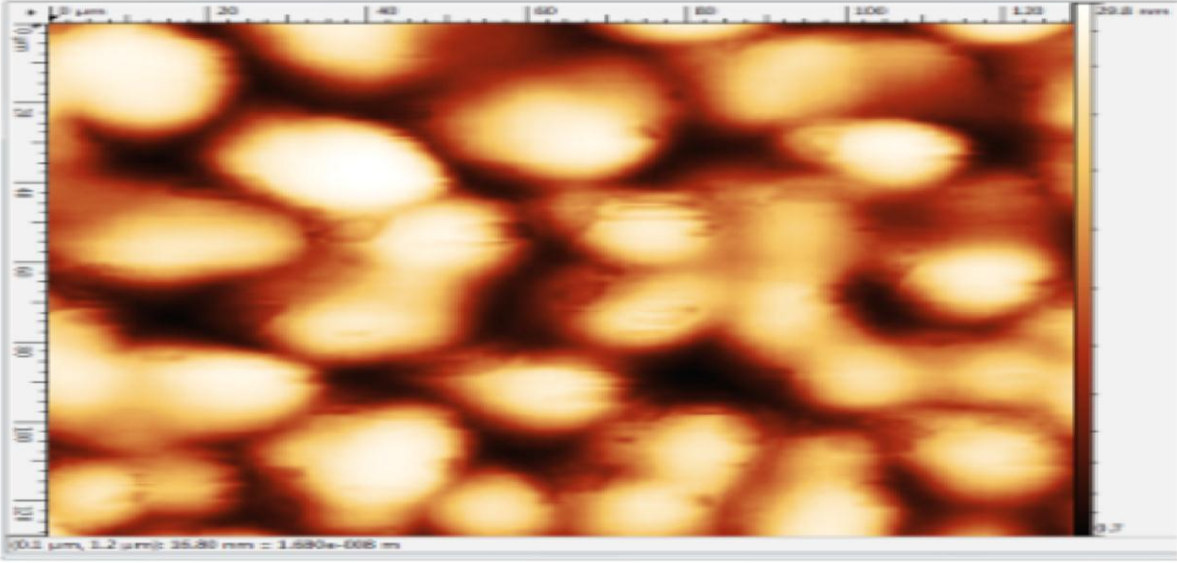
٢-٣ تحليل مجهر القوة الذرية (AFM)

### Atomic Force Microscope Analysis

يبين الشكلان (٣-٤)(٣-٥) صور مجهر القوة الذرية لدقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية المحضرة حيث ان الصور ذات ابعاد ثنائية وثلاثية تبين ان حجم هذه الدقائق المحضرة والمفحوصة هو 29.8 nm وان اعلى سمك لها هو 30 nm.



الشكل (٣-٤) يبين صورة AFM لدقائق  $Fe_3O_4$  NPs ثلاثية الابعاد.



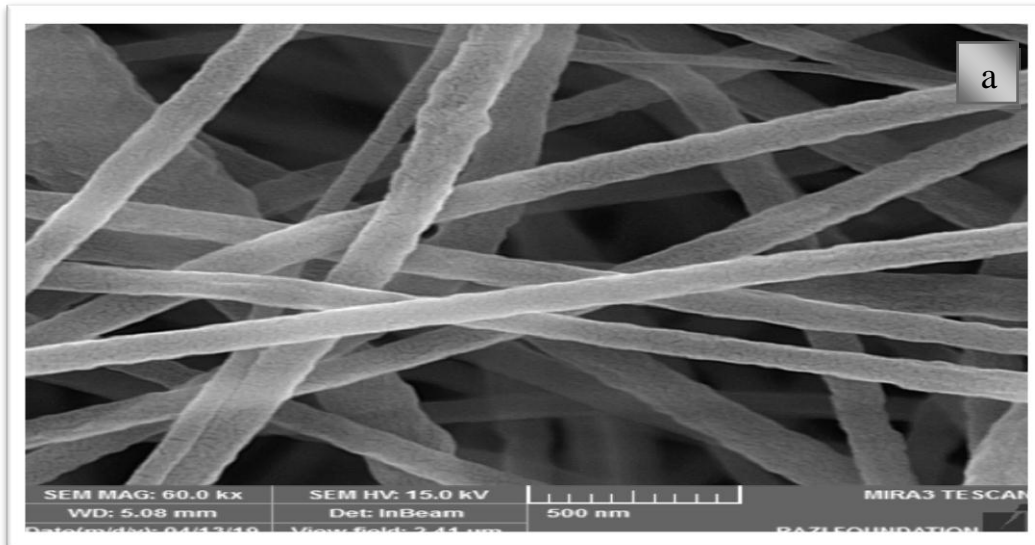
الشكل ( ٥-٣ ) صورة AFM لدقائق  $Fe_3O_4$  NPs ثنائية الابعاد.

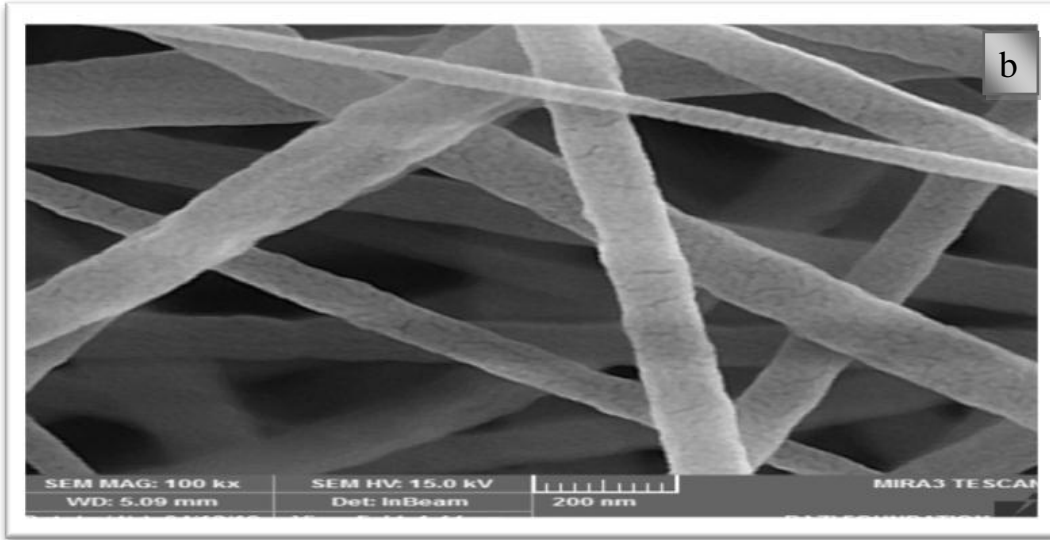
### ٣-٣ تحليل مجهر المسح الالكتروني Scanning Electron Microscope Analysis SEM

#### ١-٣-٣ تحليل مجهر المسح الالكتروني للغشاء الاول

نلاحظ من صور المجهر الالكتروني المساح شكل وابعاد الالياف النانوية المغزولة

لبوليمر اكريلو نتريل (PAN) في الشكل (٦-٣) والتي كانت بقوة تكبير (a) (500nm) و (b) (200nm) ان الالياف النانوية تكون بشكل عام على شكل شبكة ملساء، كما في الشكل (٦-٣) (a) اذ تتراوح اقطار الالياف النانوية المغزول بين (100-130) nm .

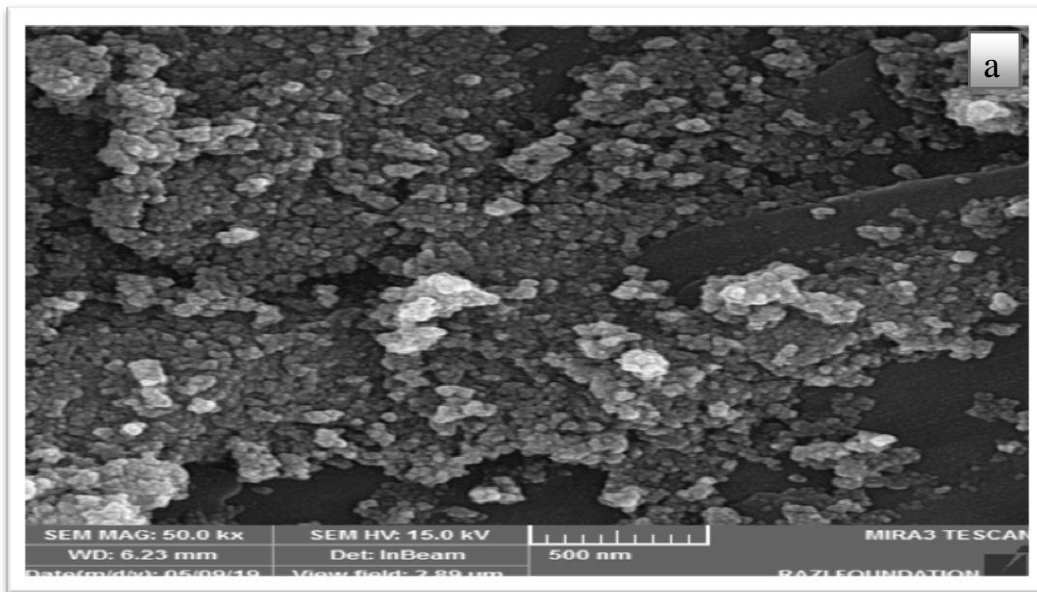


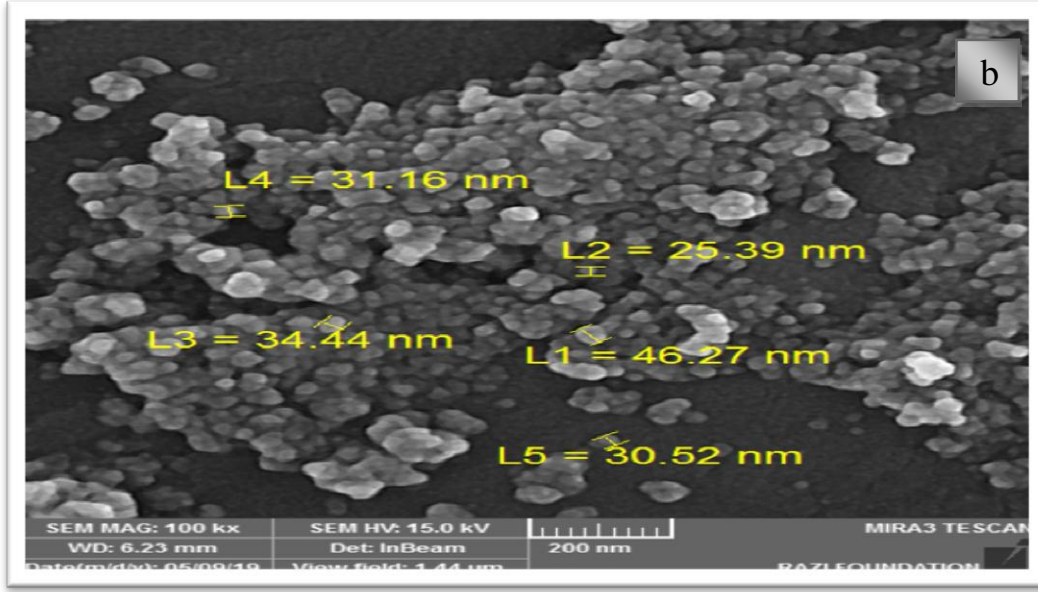


الشكل (٦-٣) صور SEM للغشاء الاول عند قوة تكبير (a) 500nm (b) 200nm.

### ٢-٣-٣ تحليل لمجهر المسح الالكتروني للدقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية

تم تحليل دقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية المحضرة بواسطة مجهر المسح الالكتروني كما في الشكل (٧-٣) والذي بقوة تكبير (a) 500nm و (b) 200nm ، اذ نلاحظ وجود تجاذب عالي بين الدقائق المحضرة حيث تتخذ الدقائق الشكل المكعب كما تتراوح اقطارها ما بين (50-30nm) .

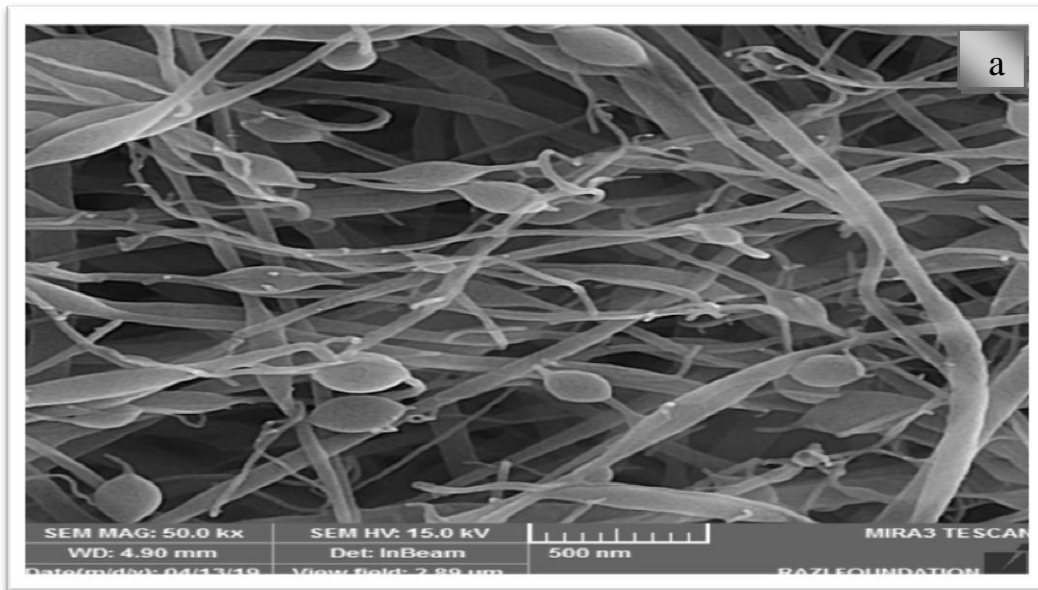


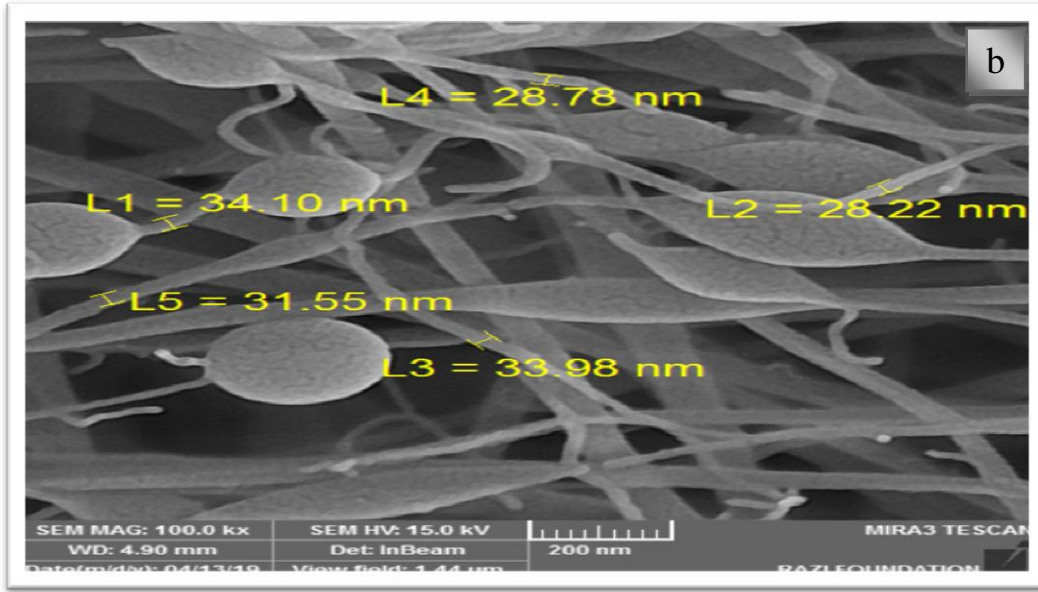


الشكل (٧-٣) صور SEM لدقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية عند قوة تكبير (500nm)(a) (200nm)(b).

### ٣-٣-١ تحليل مجهر المسح الالكتروني للغشاء المعدل

يلاحظ من مورفولوجيا السطح وجود انتفاخات بالألياف النانوية على شكل حبيبات، وهذا يعزى الى زيادة لزوجة محلول الغزل البوليمري نتيجة اضافة دقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية . كما يلاحظ توزيع  $Fe_3O_4$ NPs بنسبة قليلة، وهذا يعزى الى نسبة التشويب القليلة . كما في الشكل (٨-٣) عند قوة تكبير (a) (500nm) (b) (200nm) .

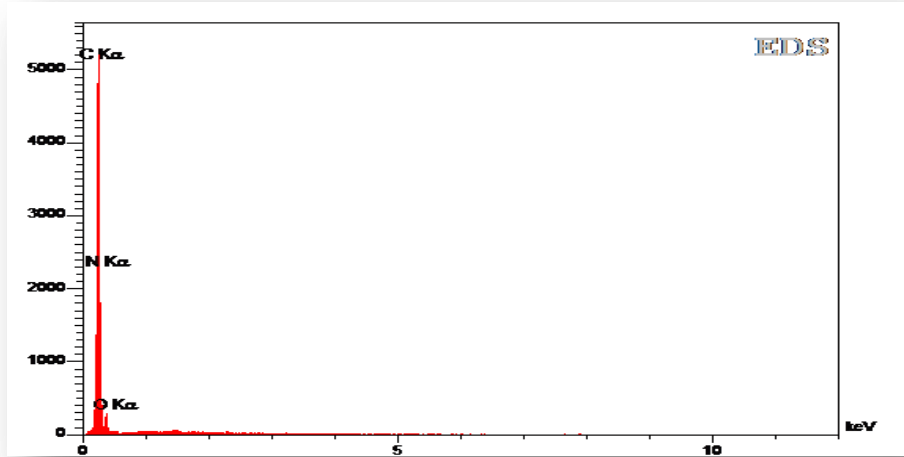




الشكل (٨-٣) صور SEM للغشاء المعدل عند قوة تكبير (٢٠٠nm)(b) (500nm)(a).

### ٤-٣ تحليل تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS)

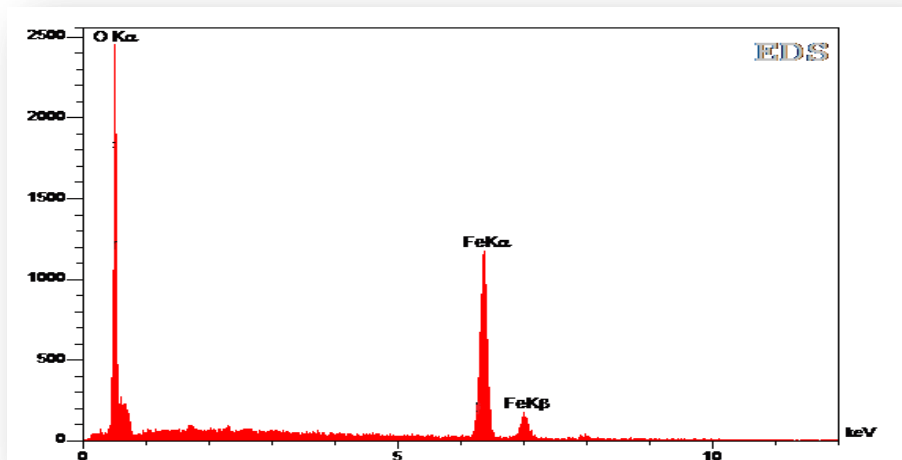
تبين الاشكال (٩-٣) و(١٠-٣) و(١١-٣) طيف تشتت الاشعة السينية (EDX) لكل من الغشاء الاول ودقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية والغشاء المعدل على التوالي . حيث نلاحظ من الشكل (٩-٣) وجود عنصري الكربون والنتروجين وهما العنصران الاساسيان المكونان للغشاء الاول المغزول من محلول البوليمري لبولي اكريلو نتريل كما يوجد عنصر الاوكسجين والذي اتي من اكسدة البوليمر ومن بقايا المذيب حيث تم ادراج العناصر مع نسبها الوزنية في الجدول (٣ - ١) . و نلاحظ من الشكل (١٠-٣) وجود عنصري الحديد والاكسجين مما يؤكد نقاوة  $Fe_3O_4$ NPs المحضرة كما مبينة في الجدول (٢-٣) . اما الشكل (١١-٣) نلاحظ وجود عنصري الحديد والاكسجين بالإضافة الى عناصر الغشاء الاول مما يدل على تشويب الغشاء الاول بدقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية ، وهذا تم ادراجه في الجدول (٣-٣) .



الشكل (٩-٣) طيف EDS للغشاء الاول.

الجدول (١-٣) النتائج الكمية للغشاء الاول والتي تم الحصول عليها من طيف EDS

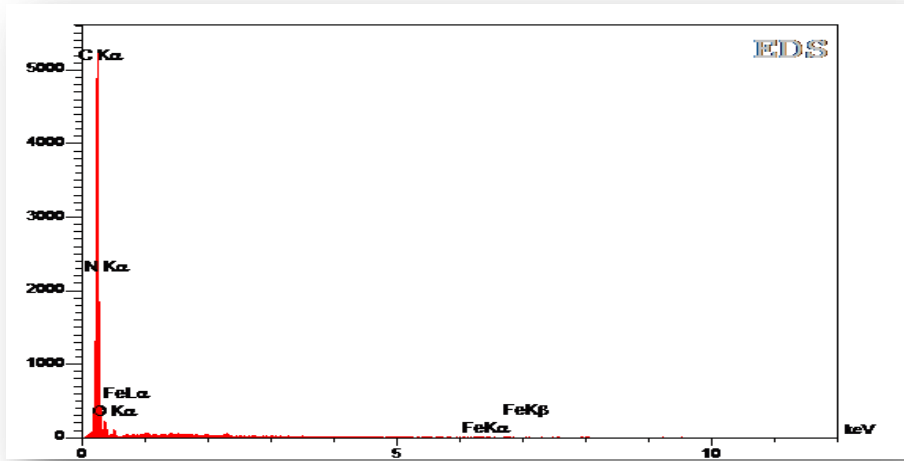
Elt	Int	K	Kr	W%	A%	ZAF	Pk/Bg
C	421.7	0.8776	0.4248	54.97	59.27	1.5152	235.66
N	34.3	0.1000	0.0484	36.78	34.04	0.1316	160.55
O	21.9	0.0224	0.0108	8.25	6.69	0.1312	3072
		1.0000	0.4840	100.00	100.00		



الشكل (١٠-٣) طيف EDS لدقائق  $Fe_3O_4$  NPs المحضرة

الجدول (٢-٣) النتائج الكمية لدقائق  $Fe_3O_4NPs$  والتي تم الحصول عليها من طيف EDS.

Elt	Int	K	Kr	W%	A%	ZAF	Pk/Bg
O	316.9	0.3087	0.2645	34.96	65.06	2.3300	47.12
Fe	424.2	0.6913	0.5922	65.04	34.94	2.0528	49.25
		1.0000	0.8567	100.00	100.00		



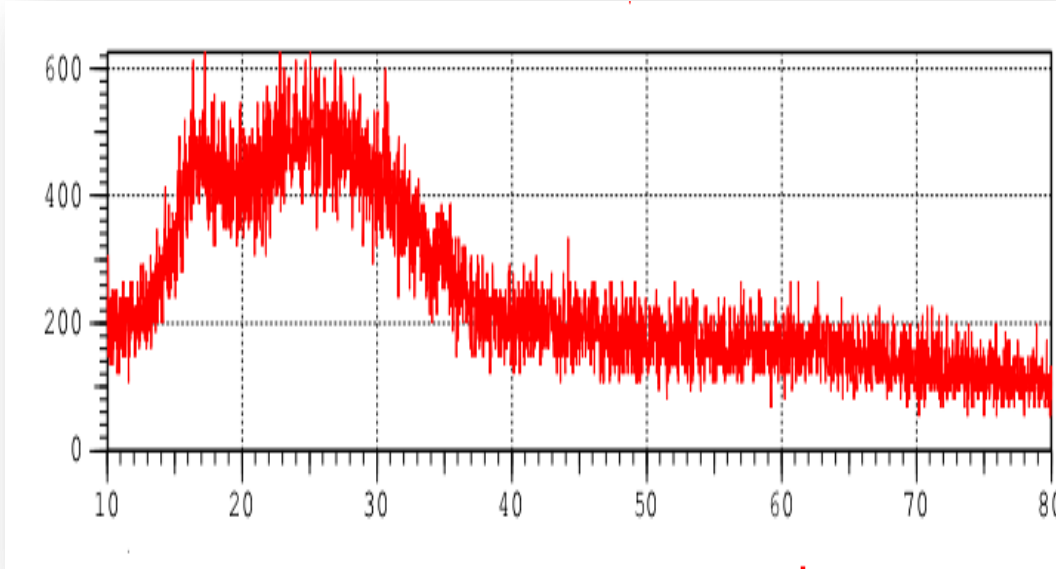
الشكل (١١-٣) طيف EDS للغشاء المعدل.

الجدول (٣-٣) النتائج الكمية للغشاء المعدل والتي تم الحصول عليها من طيف EDS.

Elt	Int	K	Kr	W%	A%	ZAF	Pk/Bg
C	431.5	0.8963	0.4536	58.65	62.52	1.5264	357.51
N	29.6	0.0874	0.0442	35.77	33.06	0.1236	136.35
O	13.3	0.0138	0.0070	5.41	4.38	0.1286	22.11
Fe	1.5	0.0025	0.0013	0.17	0.04	0.7434	2.56
		1.0000	0.5061	100.00	100.00		

### ٥-٣ تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) X-Ray Diffraction Analysis

يبين الشكل (١٢-٣) نمط حيود الأشعة السينية للألياف النانوية للبولي اكريلو نتريل (الغشاء الاول) المغزولة كهربائيا حيث يدل على البنية غير البلورية للألياف المحضرة.



الشكل (١٢-٣) حيود الأشعة السينية للغشاء الاول.

تم الحصول على نمط حيود الأشعة السينية XRD لدقائق اوكسيد الحديد النانوية  $Fe_3O_4$  المحضرة ، كما موضح في الشكل (١٣-٣)، وكانت قمم الحيود المقابلة ل  $2\theta$  هي 30.2796 , 35.6456 , 43.3467 , 53.6271 , 57.3153 , 62.8834 , 74.6700 حيث تدلل تلك القمم على الشكل  $\gamma$ -  $Fe_3O_4$  والتركيب المكعبي للبلورات cubic structure (١٤٥).

فيما يأتي صيغة Scherer المستخدمة في حساب حجم الدقائق البلورية (١٤٧) :

$$D = (0.89 \lambda) / (\beta \cos\theta) \dots\dots\dots( 1-3 )$$

اذ ان :

D : يمثل حجم الدقيقة ب (nm).

$\lambda$ : يمثل الطول الموجي للأشعة السينية المستخدم ب (nm).

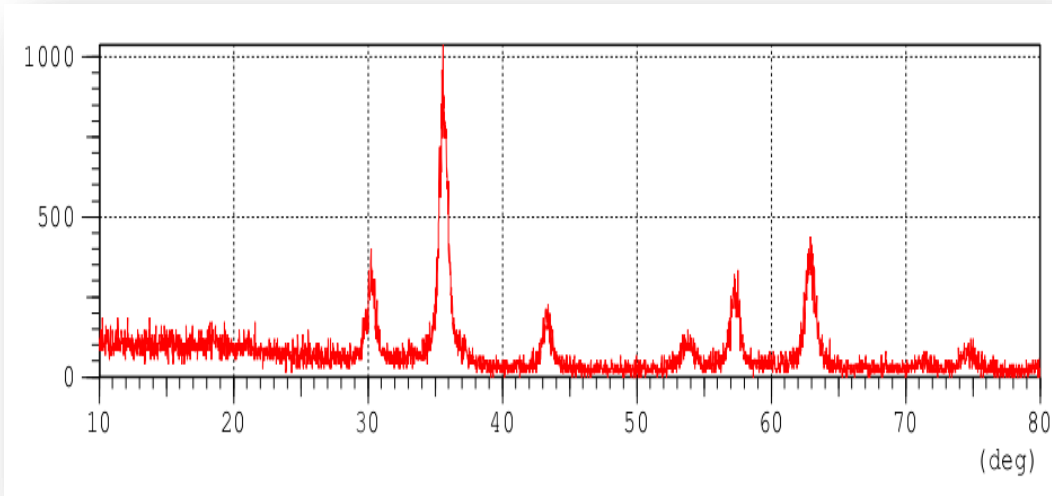
$\beta$ : هو الخط الذي يتسع بنصف الشدة القصوى (FWHM) .

$\theta$  : هي زاوية براغ.

ان متوسط حجم الدقائق المحسوب في صيغة ديبي- شيرر هو 30 nm.

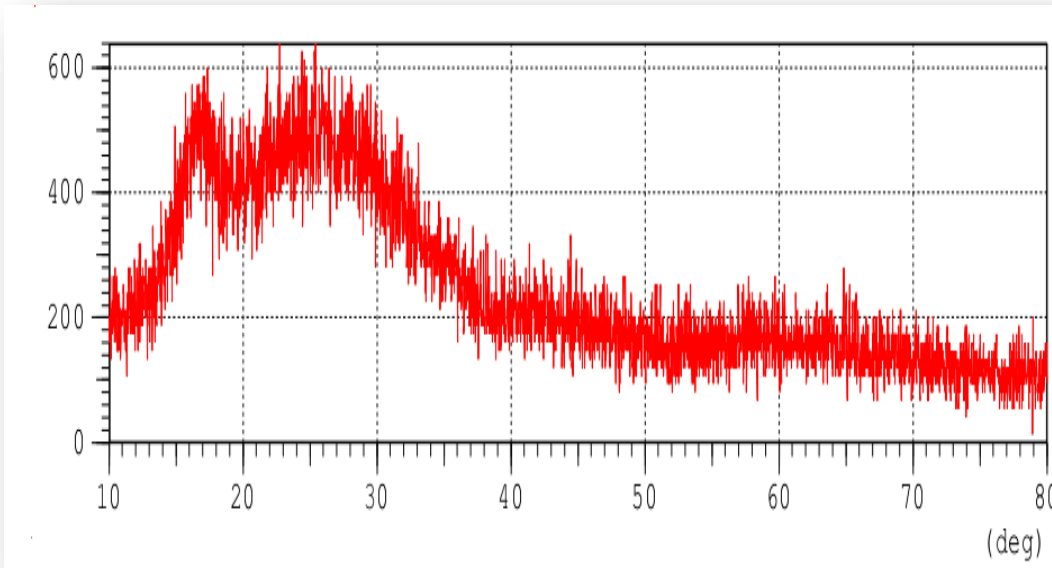






الشكل (٣-١٣) قم حيود الاشعة السينية لدقائق  $Fe_3O_4$  NPs.

كما يبين الشكل (٣-١٤) احتفاظ الغشاء النانوي ل PAN بالصفة الغير بلورية حيث لم تظهر انماط الحيود لدقائق  $Fe_3O_4$  NPs بشكل واضح وهذا يعزى الى نسبة التشويب القليلة (1%) مع ظهور ملمح بسيط للحزمة عند  $2\theta = 45$ .



الشكل (٣-١٤) حيود الاشعة السينية للغشاء المعدل.

### ٦-٣ التحليل الحراري الوزني (TGA) Thermal Gravimetric Analysis

تم اجراء التحليل الحراري الوزني TGA للألياف البولي اكريلو نتريل المغزولة والمعدلة بدقائق اوكسيد الحديد النانوية ، وذلك بتسخينها حتى درجة حرارة  $600^{\circ}\text{C}$  وبمعدل  $10^{\circ}\text{C}$  في الدقيقة في جو من الاركون .

يوضح الشكل (٣-١٥) ان الياف PAN النانوية تفقد 10.7% من وزنها عند التسخين الى درجة  $280.8^{\circ}\text{C}$  ، بينما تكون النسبة المئوية للفقدان 32.5% عندما تصل درجة التسخين الى  $350.5^{\circ}\text{C}$  ، ويستمر الفقدان في الوزن حتى يبلغ 28.6% عند درجة  $482^{\circ}\text{C}$ ، وتبلغ نسبة الفقدان الاخيرة 14.6% عند الدرجة  $594^{\circ}\text{C}$  . ان نسبة الفقدان في الوزن للألياف البولي اكريلو نتريل النانوية اقل مما هي عليه في البوليمر الاعتيادي ، مما يدل على زيادة الاستقرار الحراري في حالة الالياف النانوية . وهذا يعزى الى نسبة المساحة السطحية العالية للألياف النانوية .

يوضح الشكل (٣-١٦) ان الالياف النانوية المعدلة PNA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs قد ازداد استقرارها مقارنة بما كانت عليه قبل التعديل حيث بقيت مستقرة بعد التسخين حتى درجة  $334.4^{\circ}\text{C}$  وبلغت نسبة الفقدان عندها 25.9% وعندما وصلت درجة الحرارة الى  $385.2^{\circ}\text{C}$  بلغت نسبة فقدان الوزن 21.8% ، اما مقدار الفقدان في درجة  $417.4^{\circ}\text{C}$  فقد كان 8.4% حتى تصل اخيرا الى 22.8% عند درجة  $594.9^{\circ}\text{C}$  .

ان نسبة الخسارة بالوزن للألياف النانوية الاصلية التي بلغت نحو 86% والتي اكبر مما هو الحال للألياف المعدلة والتي بلغت نحو 78.9% . ويعزى ذلك الى تشويب الغشاء الاول بدقائق Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs وزيادة المساحة السطحية ، حيث تعمل دقائق النانو و الزيادة بالمساحة السطحية على توفير الاستقرار الحراري للغشاء المعدل .

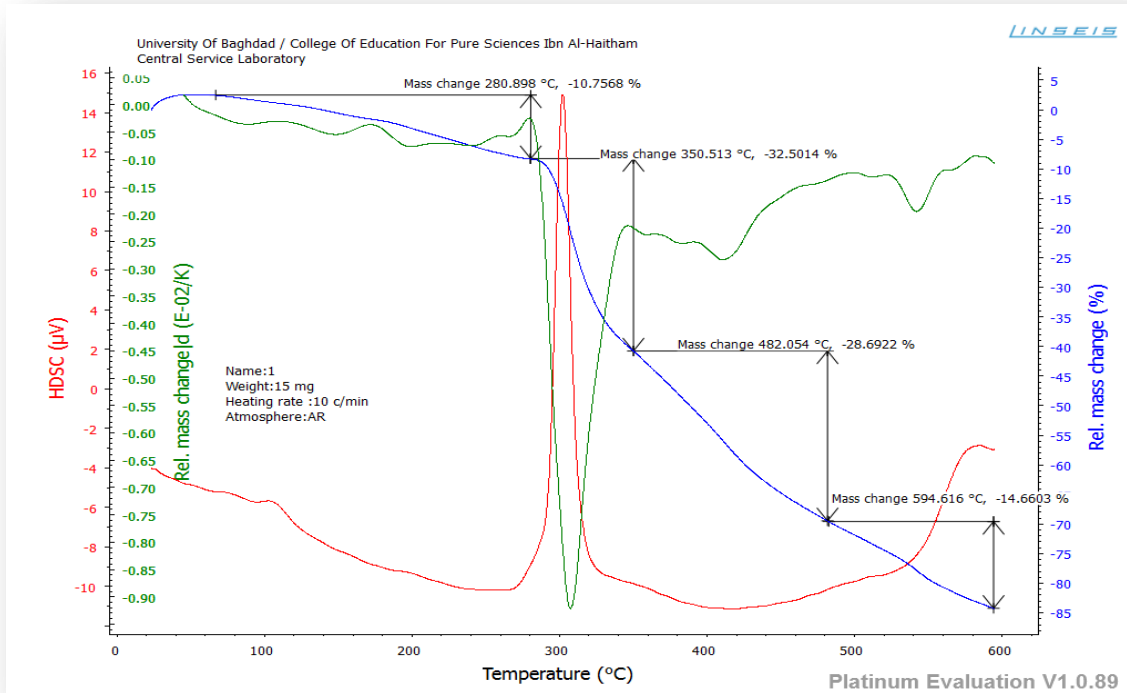
نلاحظ من منحنى DSC ان الالياف النانوية ل PAN تمتلك درجة انتقال زجاج (Tg) عند درجة حرارية  $300^{\circ}\text{C}$  وهي قمة واضحة جدا ، كما نلاحظ انه لا يوجد لديها درجة انصهار (Tm) ، مما يدل على التركيب غير البلوري لألياف الغشاء الاول . بينما نلاحظ في منحنى DSC للألياف النانوية المعدلة انها تمتلك درجة انتقال زجاج (Tg) عند درجة حرارية  $291.4^{\circ}\text{C}$  ، كما انها تمتلك درجة انصهار (Tm) واضحة عند درجة حرارة  $366.1^{\circ}\text{C}$  مما يؤكد على وجود دقائق ال Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs والتي لها تركيب بلوري بالإضافة الى وجود التركيب غير البلوري للبوليمر، كما نلاحظ ان درجة انتقال زجاج للغشاء الاول تكون اعلى من درجة انتقال زجاج للغشاء المعدل وهذا يعود الى تشويب الغشاء الاول بدقائق Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs . و يدل اتجاه القمة ل DSC الى الاعلى على ان التغير يكون مصحوبا بانطلاق طاقة اي يكون باعثاً للحرارة في كلا الغشائين<sup>(١١٩)</sup> .

الجدول (٥-٣) التغير في وزن الالياف النانوية للغشاء الاول مع درجات الحرارة.

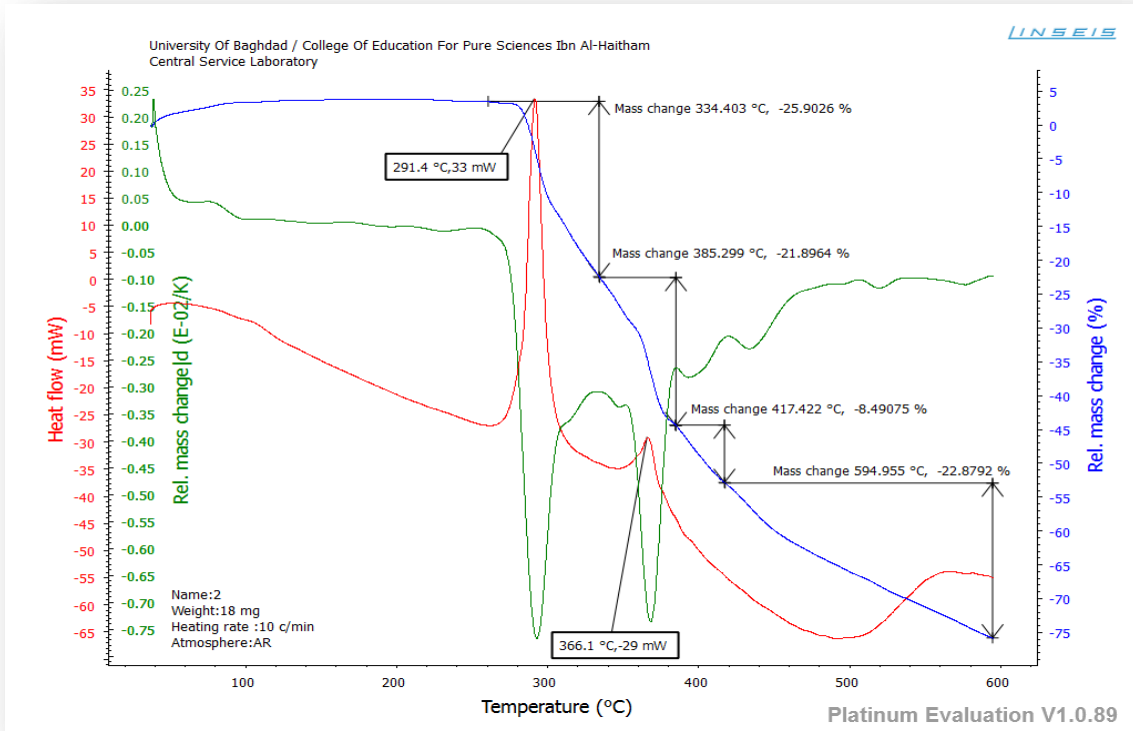
Step	$T_f/^\circ\text{C}$	Mass change %
1	280.898	10.7568
2	350.513	32.5014
3	482.054	28.6922
4	594.616	14.6603

الجدول (٥-٣) التغير في وزن الالياف النانوية للغشاء المعدل مع درجات الحرارة.

Step	$T_f/^\circ\text{C}$	Mass change%
1	334.403	25.9026
2	385.299	21.8964
3	417.422	8.49075
4	594.955	22.8792



الشكل (١٥-٣) التحليل الحراري الوزني للغشاء الاول.



الشكل (٣-١٦) التحليل الحراري الوزني للغشاء الثاني .

### Surface Area and Porosity

### ٧-٣ المساحة السطحية والمسامية

تعد المساحة السطحية والمسامية للسطح الماز من العوامل المؤثرة بشكل كبير في عملية الامتزاز . لذا استخدمت تقنية لانكماير وبرونر-ايميت-تيلر BET وباريت-جوينر-هالندا BJH في دراستنا هذه لتحديد المساحة السطحية وحجم المسام ، لكل من الياف البولي اكريلونتريل PAN المغزولة كهربائياً والمعدلة بدقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية PAN-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs .

يبين الشكل (٣-١٧) (a) ايزوثيرم الامتزاز – الابتزاز لغاز النتروجين على سطح ليف البولي اكريلونتريل النانوي لتحديد المساحة السطحية للألياف النانوية عندما تغطي بطبقة واحدة من غاز النتروجين . حيث يلاحظ زيادة امتزاز جزيئات الغاز بزيادة الضغط المسلط وصولاً الى القيمة 0.5536 ، يبدأ نقصان تدريجي في كمية الغاز الممتزة حتى الوصول الى ضغط 0.993 حيث تزداد كمية الغاز الممتزة بدرجة كبيرة . ومن ناحية اخرى يلاحظ من منحنى الابتزاز ان كمية الغاز الممتزة تقل بشكل تدريجي بنقصان الضغط المسلط ، كما موضح بالجدول (٣-٦) .

يبين الشكل (٣-١٧) (b) مخطط برونر-ايميت-تيلر للامتزاز الفيزيائي لغاز النتروجين على سطح الياف PNA النانوية ، لتحديد المساحة السطحية للألياف النانوية عندما يكون الامتزاز متعدد

الطبقات . حيث يلاحظ نقصان امتزاز جزيئات غاز النتروجين مع زيادة ضغط الغاز ، الامر الذي قد يعزى الى عدم امتلاك جزيئات الغاز الطاقة الكافية للارتباط بسطح الليف النانوي او عدم كفاية الضغط اللازم لحدوث الامتزاز او عدم التجانس المورفولوجي لسطح الليف النانوي . ويستمر هذا السلوك وصولا الى الضغط  $P/P^0=0.2269$  حيث تبدأ زيادة بسيطة بكمية امتزاز غاز النتروجين وتساوي 0.3549 تتبعها زيادة بمقدار اكبر وتبلغ 0.5398 عند الضغط 0.354 . وبالاتتماد على بيانات الامتزاز هذه نلاحظ ان الياف PAN النانوية تمتلك مساحة سطحية كبيرة تقدر ب  $5.0524 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ، وان حجم المسام الكلي يساوي  $0.002255 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  ومعدل قطر المسام بحدود 1.7853 nm ، كما موضح في الجدول (٦-٣) . وهذا يدل على ان الليف النانوي المدروس من الصنف المكروي (micro powras) ( اقل من 2nm) <sup>(١٤٨)</sup>

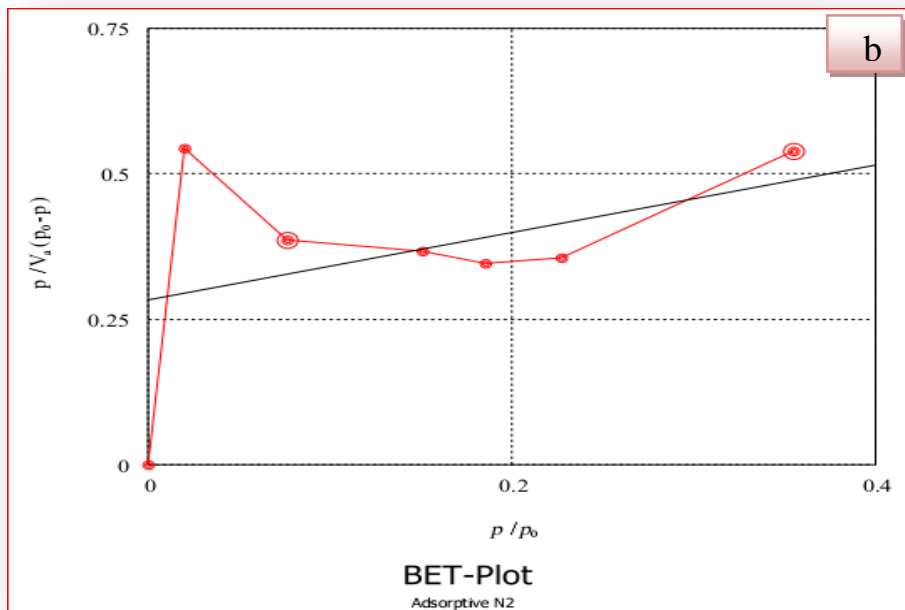
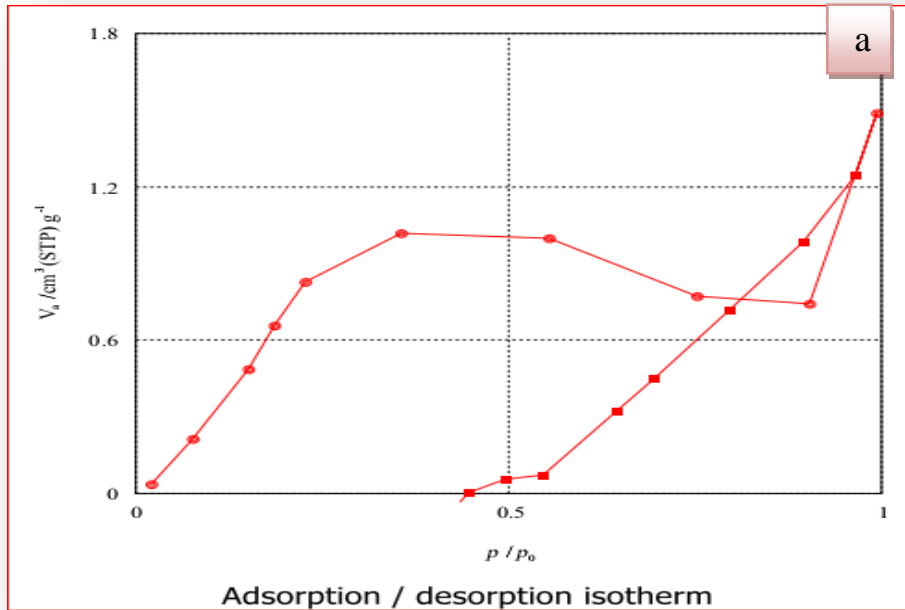
يبين الشكل (٣-١٧)(c) مخطط باريت- جوينر-هالندا (BJH) ، والذي يوضح التوزيع الحسابي لحجم المسام لسطح الليف النانوي . حيث يلاحظ بزيادة قيمة  $dvp/drp$  يقل حجم المسام ويبلغ معدل حجمها 1.21 nm . ومساحة الليف السطحية  $2.5347 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  كما في الجدول (٦-٣) . يبين الشكل (٣-١٨)(a) ايزوثيرم لانكماير امتزاز - ابتزاز لغاز النتروجين على سطح الليف النانوي المعدل PAN-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs ، حيث يلاحظ زيادة امتزاز جزيئات الغاز بزيادة الضغط المسلط عند جميع الضغوط ، كما يلاحظ من شكل ايزوثيرم الامتزاز انه يتبع النوع II والذي يشير الى امتزاز متعدد الطبقات . كذلك يلاحظ نقصان كمية الغاز المبتزة بنقصان الضغط المسلط عند جميع الضغوط المدروسة ، كما موضح في الجدول (٣-٧) .

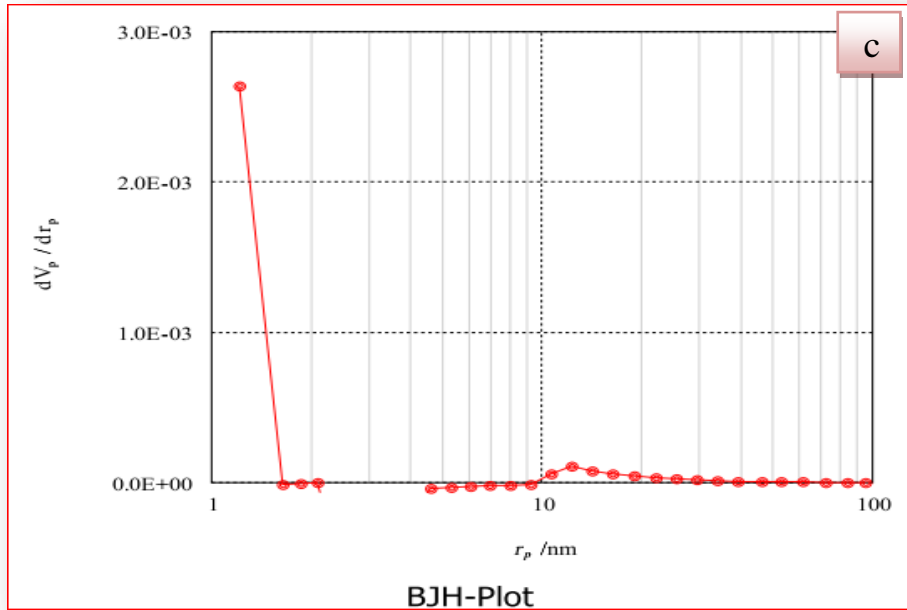
يلاحظ من الشكل (٣-١٨)(b) والذي يوضح مخطط BET لامتزاز غاز النتروجين على سطح الليف المعدل ، حيث يلاحظ جزيئات غاز النتروجين تزداد عندما يزداد الضغط المسلط وصولا الى قيمتها الاعلى وهي 0.1229 عند ضغط  $(P/P^0)$  0.355 . وهذا يعني امتلاك الليف النانوي المعدل PAN-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs القابلية على امتزاز جزيئات غاز النتروجين عند جميع الضغوط المدروسة .

على الرغم من كون الكمية العظمى للامتزاز في الليف النانوي المعدل اقل من الليف النانوي الاصلي ، الا ان المساحة السطحية لليف المعدل اعلى مقارنة مع الليف الاول ، حيث كانت قيمتها  $13.573 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  . ومن جهة اخرى ان كبر المساحة السطحية لليف المعدل لم يؤد الى صغر حجم المسام والتي كانت قيمتها  $0.019063 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  وبمعدل قطر 5.618 nm ، والسبب قد يعزى الى وجود دقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية بين طبقات الليف النانوي والتي عملت على زيادة لزوجة محلول الغزل وادت بالتالي الى ظهور الحبوب في الليف النانوي .

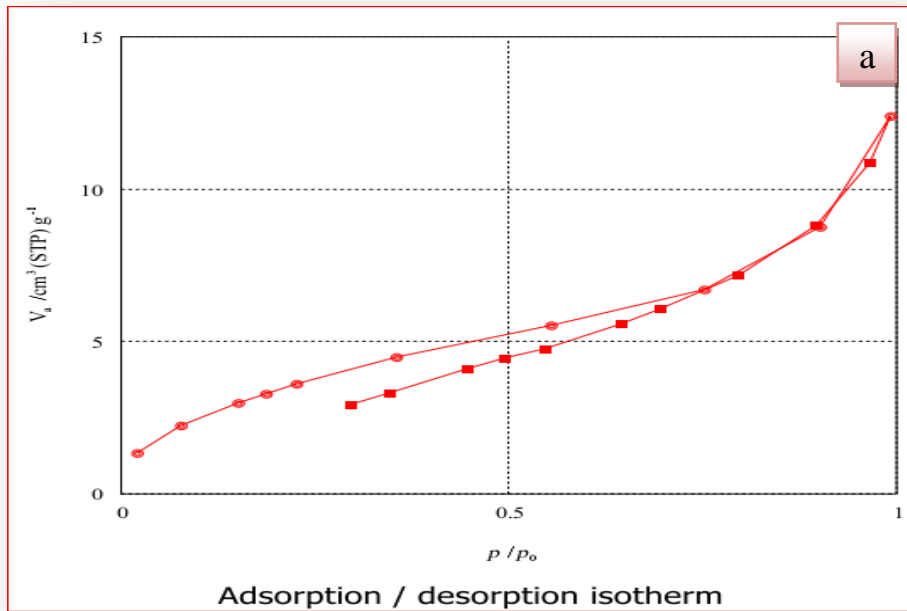
يبين الشكل (٣-١٨) (c) مخطط BJH لامتزاز غاز النتروجين على السطح الليفي النانوي المعدل PAN-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs حيث يبلغ معدل حجم المسام 1.21nm ، ومساحة الليف السطحية 12.217m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> .

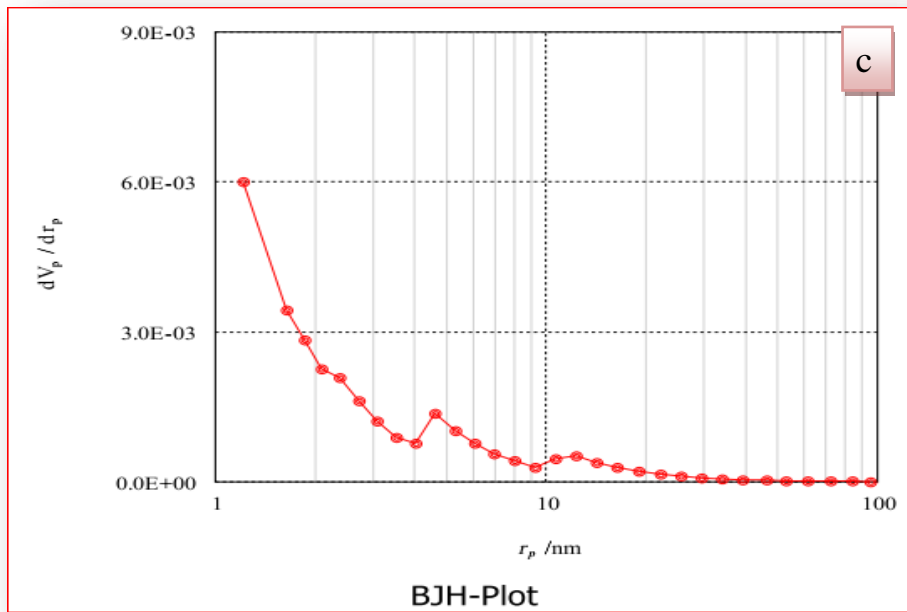
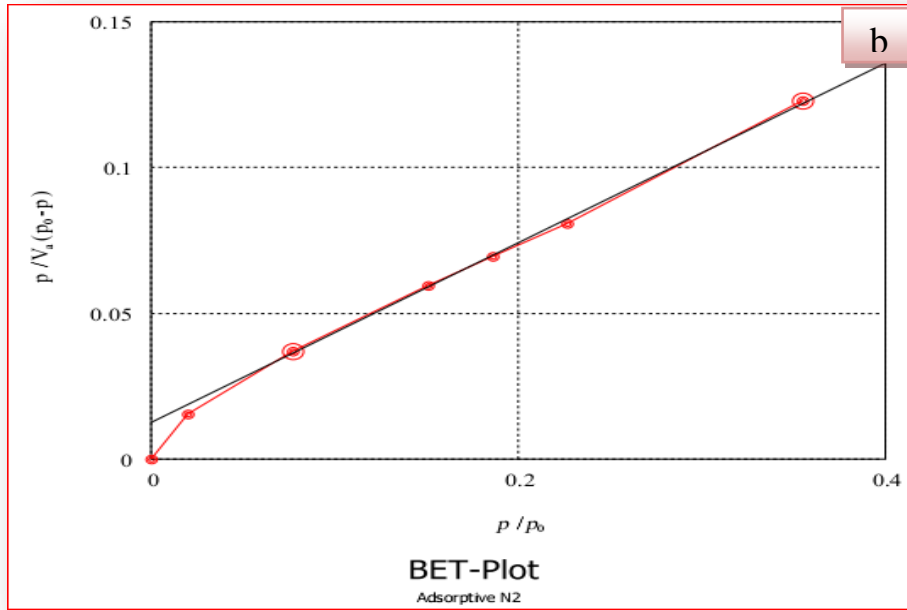
بشكل عام يعزى عدم توافق التفسيرات بين مخطط BET و BJH لسطي الليفين المدروسين الى عدم ملائمة أنموذج BJH للسطوح المكرومسامية micro pares .





الشكل (٣-١٧) قياس المساحة السطحية للغشاء الاول (a) تقنية لانكماير (b) تقنية BET (c) تقنية BJH.





الشكل (٣-١٨) قياس المساحة السطحية للغشاء المعدل (a) تقنية لانكماير (b) تقنية BET (c) تقنية BJH.



الجدول ( ٦-٣ ) قيم المساحة السطحية وحجم المسام للسطح الاول حسب تقنيات لانكماير (امتزاز-ابتزاز) و BET و BJH.

Adsorption / desorption isotherm			
Sample weight	0.0079 (g)	Saturated vapor pressure	86.716 (kpa)
Standard volume	9.821 (cm <sup>3</sup> )	Adsorption cross section area	0.162(nm <sup>2</sup> )
Dead volume	15.652 (cm <sup>3</sup> )	File name of wall adsorption	
Equilibrium time	0 (sec)	Wall adsorption correction value 1	
Adsorptive	N2	Wall adsorption correction value 2	
Apparatus temperature	0 (C)	Number of adsorption data	10
Adsorption temperature	77.360 (K)	Number of desorption data	10
BET -Plot			
$V_m$	1.1608	[cm <sup>3</sup> (STP) g <sup>-1</sup> ]	
$a_{s,BET}$	5.0524	[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	
$C$	3.0371		
Total pore volume( $p/p_0=0.990$ )	0.0022551	[cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	
Mean pore diameter	1.7853	[nm]	
BJH -Plot			
Plot data	Adsorption branch		
$V_p$	0.0022622	[cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	
$r_{p,peak}(Area)$	1.21	[nm]	
$a_p$	2.5347	[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	

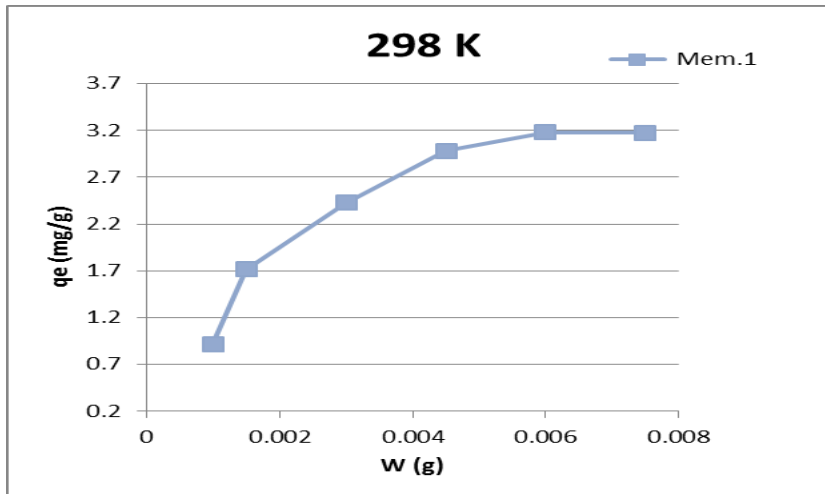
الجدول (٧-٣) قيم المساحة السطحية وحجم المسام للسطح المعدل حسب تقنيات لانكماير (امتزاز-ابتزاز) و BET و BJJ.

Adsorption / desorption isotherm			
Sample weight	0.0089 (g)	Saturated vapor pressure	86.728 (kPa)
Standard volume	9.821 (cm <sup>3</sup> )	Adsorption cross section area	0.162 (nm <sup>2</sup> )
Dead volume	15.277 (cm <sup>3</sup> )	File name of walladsorption	
Equilibrium time	0 (sec)	Wall adsorption correction value 1	
Adsorptive	N2	Wall adsorption correction value 2	
Apparatus temperature	0 (C)	Number of adsorption data	10
Adsorption temperature	77.360 (K)	Number of desorption data	10
BET-Plot			
$V_m$	3.1185	[cm <sup>3</sup> (STP) g <sup>-1</sup> ]	
$a_{s,BET}$	13.573	[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	
$C$	25.431		
Total pore volume( $p/p_0=0.990$ )	0.019063	[cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	
Mean pore diameter	5.618	[nm]	
BJH -Plot			
Plot data	Adsorption branch		
$V_p$	0.018504	[cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	
$r_{p,peak}(Area)$	1.21	[nm]	
$a_p$	12.217	[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	

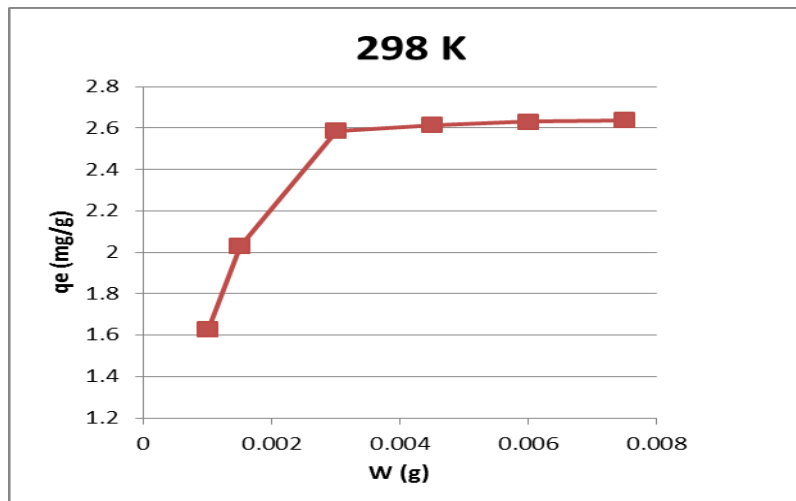
### ٨-٣ العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز The Effect Factors on Adsorption Process

#### ١-٨-٣ تأثير وزن الغشاء الماز

تمت دراسة تأثير وزن حصيرة الليف النانوي في ازالة صبغة الكونغو الاحمر عند درجة حرارة (25<sup>0</sup>C) وبأخذ تركيز ابتدائي للصبغة مقداره (25mg/L) وتم الحصول على الشكلين (٣-١٩) (٣-٢٠) حيث تبين من الرسم ان كمية امتزاز صبغة الكونغو الاحمر تزداد مع زيادة الوزن للغشاء الماز ويعزى ذلك الى زيادة في المساحة السطحية للامتزاز مما يؤدي الى زيادة مواقع الامتزاز<sup>(٢٥)</sup> حيث بلغ اعلى وزن للسطح الماز الاول (الغشاء الاول) هو (0.006g) اما السطح الماز الثاني (الغشاء المعدل) بلغ (0.003g) وبعدها اصبح الوزن غير مؤثر اي وصلت الى مرحلة الاشباع .



الشكل (٣-١٩) تأثير وزن الغشاء الاول.

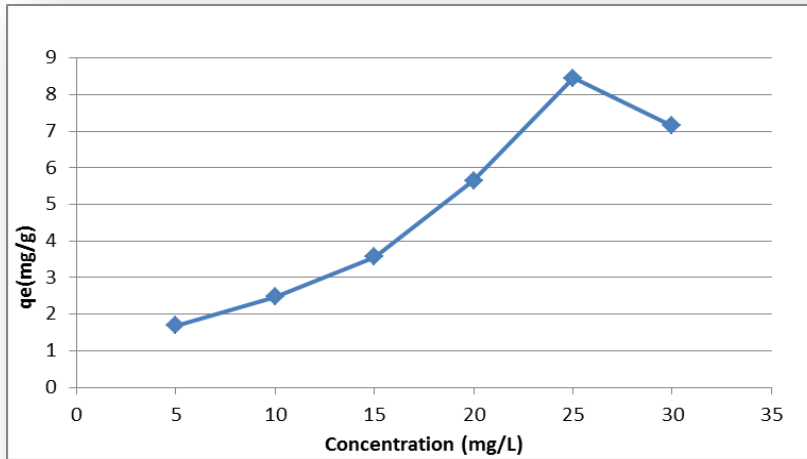


الشكل (٣-٢٠) تأثير وزن الغشاء المعدل .

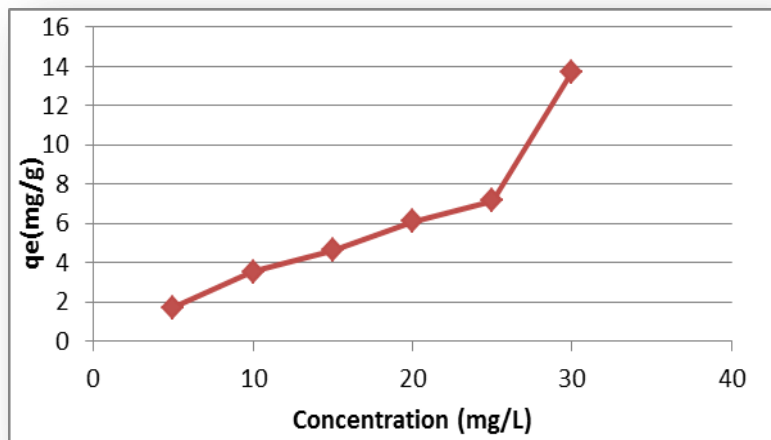
## Effect of initial concentration

## ٢-٨-٣ تأثير التركيز الابتدائي

تمت دراسة تأثير التركيز الابتدائي لصبغة الكونغو الاحمر للسطح الماز الاول (الغشاء الاول) والسطح الماز الثاني (الغشاء المعدل) لمجموعة من التراكيز وهي (5,10,15,20,25,30mg/L) ،وعند وزن (0.006g) للغشاء الاول و(0.003g) للغشاء المعدل وفي درجة حرارة (25<sup>0</sup>C) و تم الحصول على الشكلين (٣-٢١) (٣-٢٢). حيث نلاحظ ان كمية الامتزاز تزداد مع زيادة تركيز الصبغة للغشاءين المستخدمين حيث ان زيادة تركيز المادة الممتزة تعمل على زيادة سعة الامتزاز، والسبب يعود الى زيادة معدل الانتشار مما يؤدي الى انتقال الكتلة على السطح الماز (٢٣).



الشكل (٣-٢١) تأثير تركيز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول

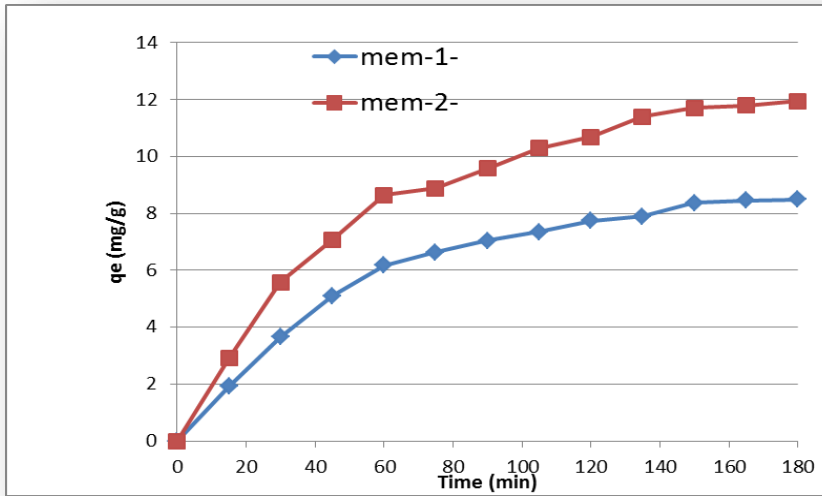


الشكل (٣-٢٢) تأثير تركيز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل

## Effect of contact time

## ٣-٨-٣ تأثير زمن التماس

يبين الشكل (٣-٢٣) دراسة تأثير زمن التماس للمحلول المائي للصبغة الكونغو الاحمر مع الغشاءين المحضرين حيث يكون تركيز الصبغة في حالة استخدام الغشاء الاول هو (25mg/L) ووزن الغشاء هو (0.006g) ، بينما يكون تركيز الصبغة في حالة استخدام الغشاء المعدل هو (30mg/L) ووزن الغشاء هو (0.003g) ، وتمت الدراسة عند درجة حرارة (25<sup>0</sup>C).



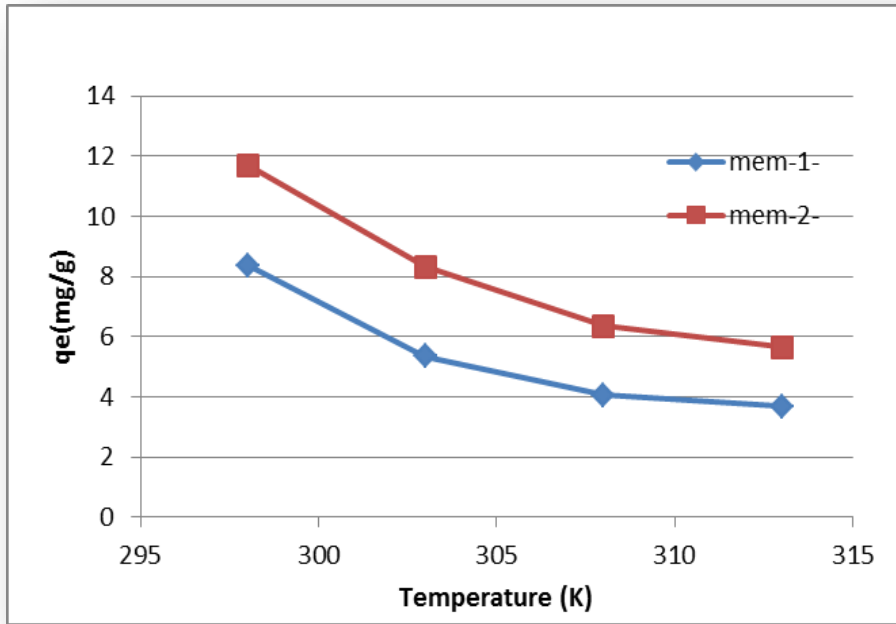
الشكل (٣-٢٣) تأثير زمن التماس للغشائين المستخدمين.

تبين من الرسم البياني ان كمية الامتزاز تزداد مع زيادة الزمن الى ان تصل الى كمية ثابتة بعد مرور (150 min) للغشاءين المازين اي يصل الى حالة الاتزان بعد مرور ساعتين ونصف . كما نلاحظ من الشكل نفسه ان الزيادة تكون تدريجية في الامتزاز ثم بعدها يحصل الاتزان، وذلك نتيجة اشباع جميع المواقع الفعالة على السطح الماز بجزيئات المادة الممتزة (صبغة الكونغو الاحمر) و نلاحظ ايضا ان كمية الامتزاز في الغشاء المعدل يكون اعلى من الغشاء الاول وذلك يعود الى وجود مواقع فعالة اخرى للامتزاز بسبب وجود دقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية (١٤٠).

## Effect of temperature

## ٣-٨-٤ تأثير درجة الحرارة

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة الكونغو الاحمر عند درجات حرارية مختلفة وهي (298,303,308,312 K) . حيث تمت الدراسة للغشاء الاول عند تركيز ابتدائي للصبغة المستخدمة (25mg/L) ووزن (0.006g) من الغشاء الاول . اما الغشاء المعدل وتمت الدراسة عند تركيز ابتدائي للصبغة هو (30mg/L) وعند وزن للغشاء المعدل وهو (0.003g) ، مثلما موضح في الشكل (٣-٤٤).



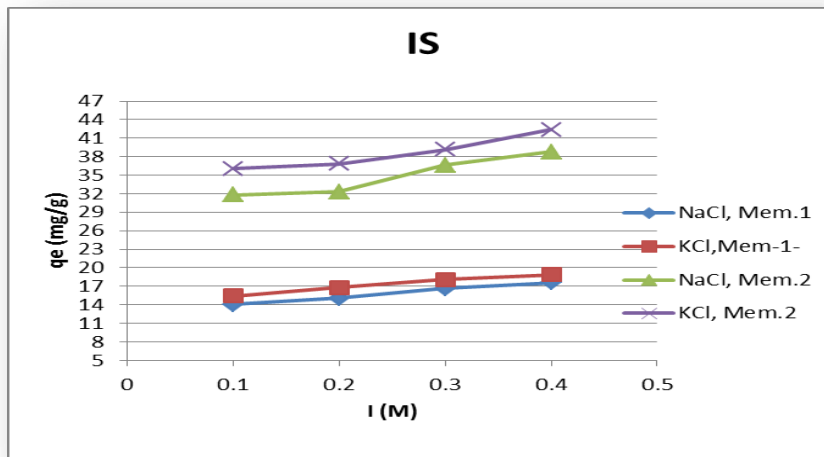
الشكل (٣-٤٤) تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة الكونغو الاحمر.

حيث يتبين من الشكل أعلاه كلما ارتفعت درجة الحرارة قلت سعة الامتزاز للصبغة المدروسة مما يدل على ان الامتزاز يكون مصحوباً بانبعث حرارة (باعث للحرارة)<sup>(٢٨)</sup> . ويعود السبب في ذلك الى ان زيادة درجة الحرارة تعمل على زيادة الطاقة الحركية للجزيئات الممتزة، مما يؤدي الى انفصالها عن الغشاء الماز وعودتها الى المحلول.

## Effect of Ionic strength

## ٣-٨-٥ تأثير الشدة الايونية

لتوضيح تأثير الشدة الايونية على امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على السطحين المازين المحضرين . تم اخذ محاليل كل من NaCl و KCl ذات التراكيز (0.1,0.2,0.3,0.4 M) وذلك عند تركيز ابتدائي (25mg/L) للصبغة ووزن مقداره (0.006g) من الغشاء الاول. كما تم استخدام تركيز (30mg/L) من الصبغة ووزن مقداره (0.003g) من الغشاء المعدل . حيث بينت النتائج ان سعة الامتزاز تزداد مع زيادة الشدة الايونية ويعزى سبب ذلك الى ان الملح في المحلول يعمل على تجميع جزيئات الصبغة المستخدمة، وبالتالي يؤدي مما يؤدي الى زيادة كرهها للماء (hydrophobicity) مما يؤدي الى تقليل ذوبانها في المذيب فيؤدي الى زيادة سعة الامتزاز<sup>(٢٢)</sup>. كما في الشكل (٣-٢٥).



الشكل (٣-٢٥) تأثير الشدة الايونية على امتزاز صبغة CR.

## ٣-٩ دراسة حركية وميكانيكية الامتزاز Study Kinetic and Mechanism of

## Adsorption

تمت دراسة الحركية لعملية امتزاز صبغة الكونغو الاحمر في محلولها المائي على الاسطح المازة المستخدمة (الغشاء الليفي النانوي الاول والمعدل) . وقد تم استخدام التركيز الافضل للصبغة وكذلك الوزن الامثل للغشاء المستخدم لغرض تعيين زمن الاتزان وكذلك لمعرفة لأي نوع تخضع عملية الامتزاز من النماذج الحركية ، كما تمت معرفة نوع الامتزاز لحصرتي الالياف النانوية المدروستين من خلال ايجاد طاقة التنشيط لهما.

تمت هذه الدراسة عند درجات حرارية مختلفة وهي ( 298,303,308,313 k ) ، اذ تم حساب عند زمن (t) مقدار المادة الممتزة ( $q_t$ ) وذلك من خلال استخدام المعادلة الآتية <sup>(١٤٠)</sup> :

$$q_t = (C_0 - C_t)V/W \dots\dots\dots(1-3)$$

حيث ان :

$C_t$  :يمثل تركيز للصبغة عند الزمن t وحدتها (mg/L).

$C_0$  : يمثل التركيز الابتدائي للصبغة وحدتها (mg/L) .

V : هو حجم المحلول المستخدم وحدته (L).

W :يمثل كتلة الغشاء الماز وحدتها (g).

### ٣-٩-١ النسبة المئوية لعملية الامتزاز

تم استخدام المعادلة (2-3) لغرض ايجاد النسب المئوية لإزالة صبغة الكونغو الاحمر من محلولها المائي على الاسطح المازة المستخدمة (-1-mem) و(-2-mem) (١٢٩)

$$R\% = ((C_0 - C_e) / C_0) * 100 \dots\dots\dots(2-3)$$

حيث ان :

$C_0$  : هي التركيز الابتدائي للصبغة (المادة الممتزة) وحدتها ( mg/L ) .

$C_e$  : هي تركيز الصبغة عند زمن الاتزان وحدتها (mg/L) .

ويبين الجدولان (٣-٨) و(٣-٩) النسب المئوية لإزالة صبغة الكونغو الاحمر مقابل زمن الاتزان لحصرتي الألياف النانوية المحضرة .

الجدول(٣-٨) النسب المئوية لإزالة صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول عند الاتزان.

الدرجة الحرارية K	النسب المئوية للإزالة R %
298	11.70597
303	8.325472
308	6.360053
313	5.652516



الجدول (٣-٩) النسب المئوية لإزالة صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل عند الاتزان.

النسبة المئوية لإزالة R %	الدرجة الحرارية K
20.27358	298
12.82078	303
9.707547	308
8.858481	313

ومن نتائج الجداول اعلاه نلاحظ ان زيادة درجة الحرارة تعمل على تناقص النسب المئوية لإزالة الصبغة مع السطح المستخدم، مما يعني ان الامتزاز يفضل ان يكون عند درجات حرارية واطنة . كما نرى ان النسب المئوية للغشاء الثاني اعلى من النسب المئوية للغشاء الاول ، ويعزى سبب ذلك الى وجود دقائق Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs التي تعمل على زيادة فعالية الغشاء من خلال توفير مواقع امتزاز اضافية حيث بلغت اعلى قيمة للإزالة هي (20%) للغشاء الثاني عند درجة حرارة (298k) .

### ٢-٩-٣ المرتبة الاولى الكاذبة (معادلة لاكركرين) Pseud First order

من اجل دراسة حركية امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على حصرتي الالياف النانوية من خلال استعمال معادلة نموذج المرتبة الاولى الكاذبة وذلك لغرض تعيين ثوابت سرعة الامتزاز والصيغة الرياضية لهذه المعادلة هي (٤٣):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots\dots\dots(3-3) \quad [20]$$

حيث ان :

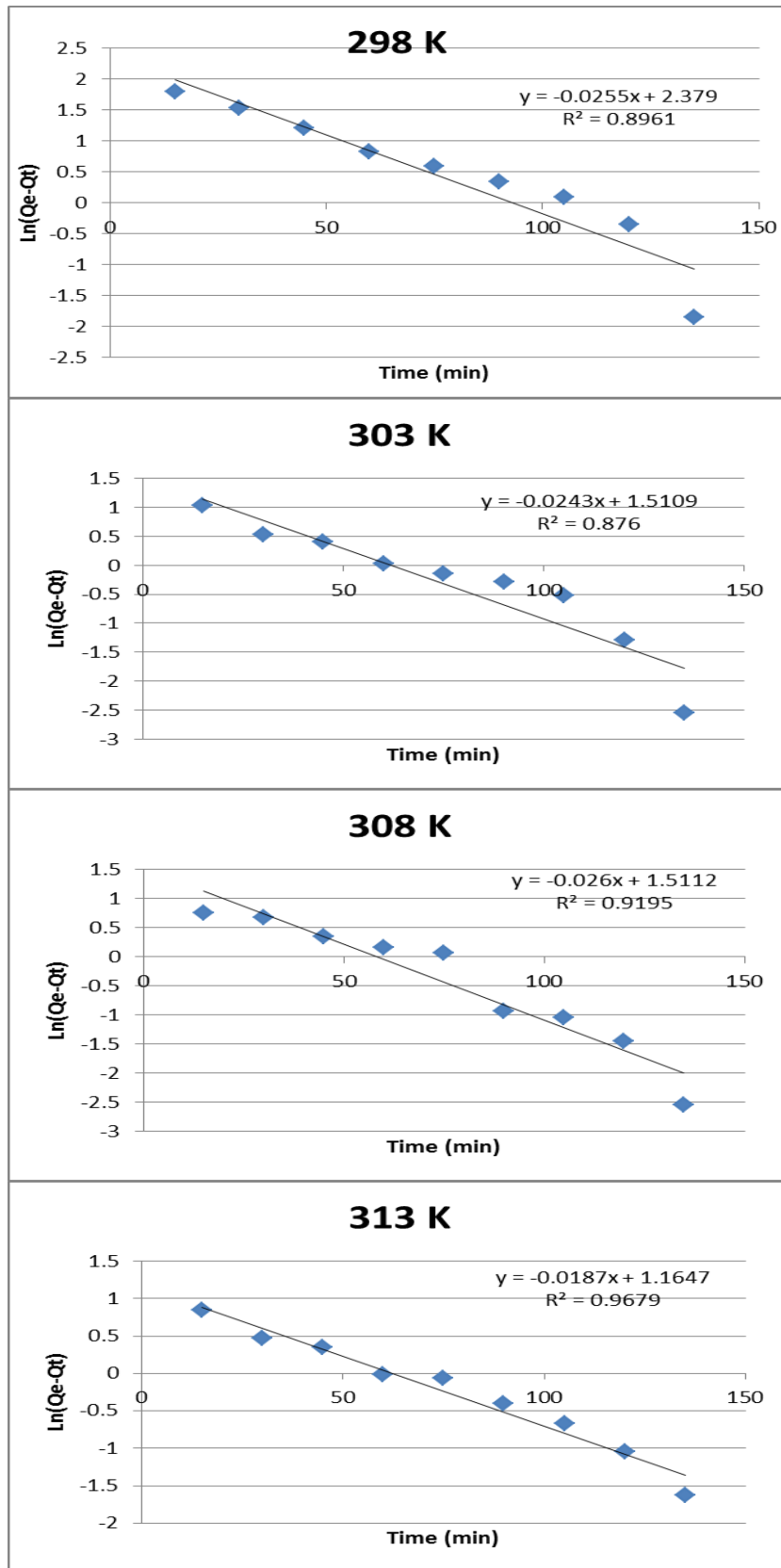
$q_e$ : تمثل كمية المادة الممتزة عند زمن التماس وحدتها (mg/g).

$q_t$ : تمثل كمية المادة الممتزة عند الزمن t وحدتها (mg/g).

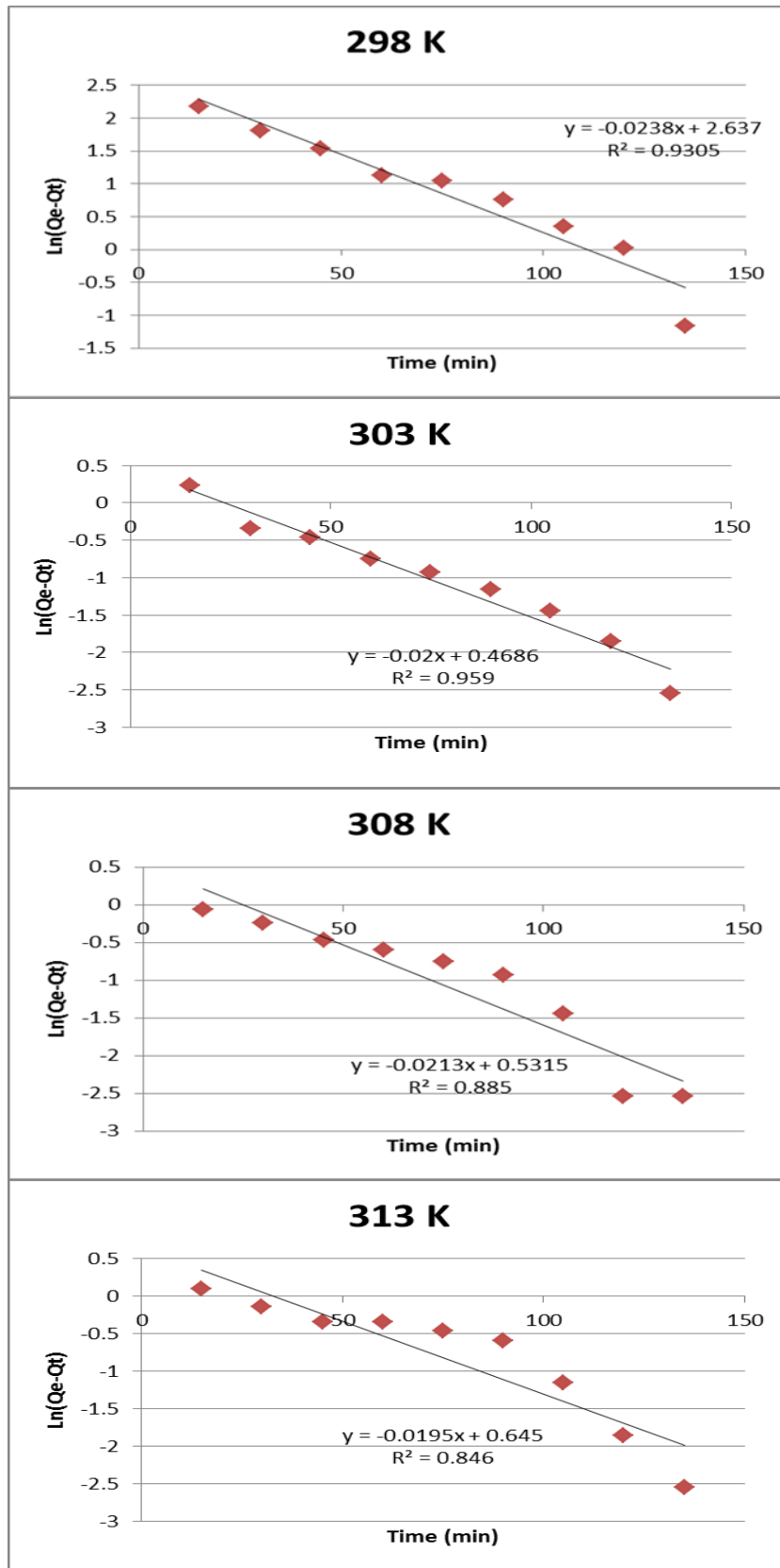
$k_1$ : هو يمثل ثابت سرعة المرتبة الأولى الزائفة وحدته  $\text{min}^{-1}$ .

ومن خلال الرسم البياني ما بين  $\ln(q_e - q_t)$  مقابل الزمن (t) يمكن الحصول على معادلة الخط المستقيم والتي تكون فيها قيمة  $k_1$  يمثل ميل المعادلة، كما تم الحصول على قيمة  $q_e$  والتي تمثل قيمة قطع معادلة الخط المستقيم .

ويوضح الشكلان (٣-٢٦) و(٣-٢٧) الرسومات البيانية لمعادلة المرتبة الاولى الكاذبة للغشاءين المستخدمين عند درجات حرارية مختلفة .



الشكل (٣-٢٦) الرسم البياني لأنموذج المرتبة الاولى الكاذبة لعملية امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول عند مدى من الدرجات الحرارية .



الشكل (٣- ٢٧) الرسم البياني لأنموذج المرتبة الاولى الكاذبة لعملية امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل عند مدى من الدرجات الحرارية .

حيث نلاحظ من الشكلين (٢٦-٣) و(٢٧-٣) ان قيمة  $R^2$  وهو معامل الارتباط في الجداول (٣-١٠) هي  $0.876 \leq$  اي عدم تطابق القيمة العملية مع القيمة النظرية لذا فان النظام لا ينطبق عليه معادلة المرتبة الاولى الكاذبة (٤٣).

الجدول (٣-١٠) معاملات المرتبة الاولى الكاذبة لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول.

معامل الارتباط $R^2$	كمية الصبغة الممتزة النظرية $q_{e.cal.}$ (mg/g)	كمية الصبغة الممتزة العملية $q_{e.exp.}$ (mg/g)	ثابت السرعة $(k_1) \text{ min}^{-1}$	الدرجة الحرارية K
0.8961	10.7941	8.447327	0.0255	298
0.876	4.5303807	5.341981	0.0243	303
0.9195	4.532166	4.044811	0.026	308
0.9679	3.204961	3.691038	0.0187	313

الجدول (٣-١١) معاملات المرتبة الاولى الكاذبة لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل.

معامل الارتباط $R^2$	كمية الصبغة الممتزة النظرية $q_{e.cal.}$ (mg/g)	كمية الصبغة الممتزة العملية $q_{e.exp.}$ (mg/g)	ثابت السرعة $(k_1) \text{ min}^{-1}$	الدرجة الحرارية K
0.9305	13.9718	11.706	0.0238	298
0.959	1.59776	8.32577	0.02	303
0.885	1.70148	6.36006	0.0213	308
0.846	1.90599	5.65252	0.0195	313

## Second pseudo order rate model

## ٣-٩-٣ المرتبة الثانية الكاذبة

تم تطبيق نتائج الامتزاز التي تم الحصول عليها من النظام المدروس على معادلة المرتبة الثانية الكاذبة من اجل ايجاد ثوابت عملية الامتزاز ومعرفة اذا كان النظام المدروس يتبع او يطابق هذا النموذج الحركي حيث تم استخدام المعادلة الرياضية الاتية<sup>(٤٤)</sup>:

$$(t/q_t) = [1/(k_2 q_e^2)] + (t/q_e) \dots\dots(5-3)$$

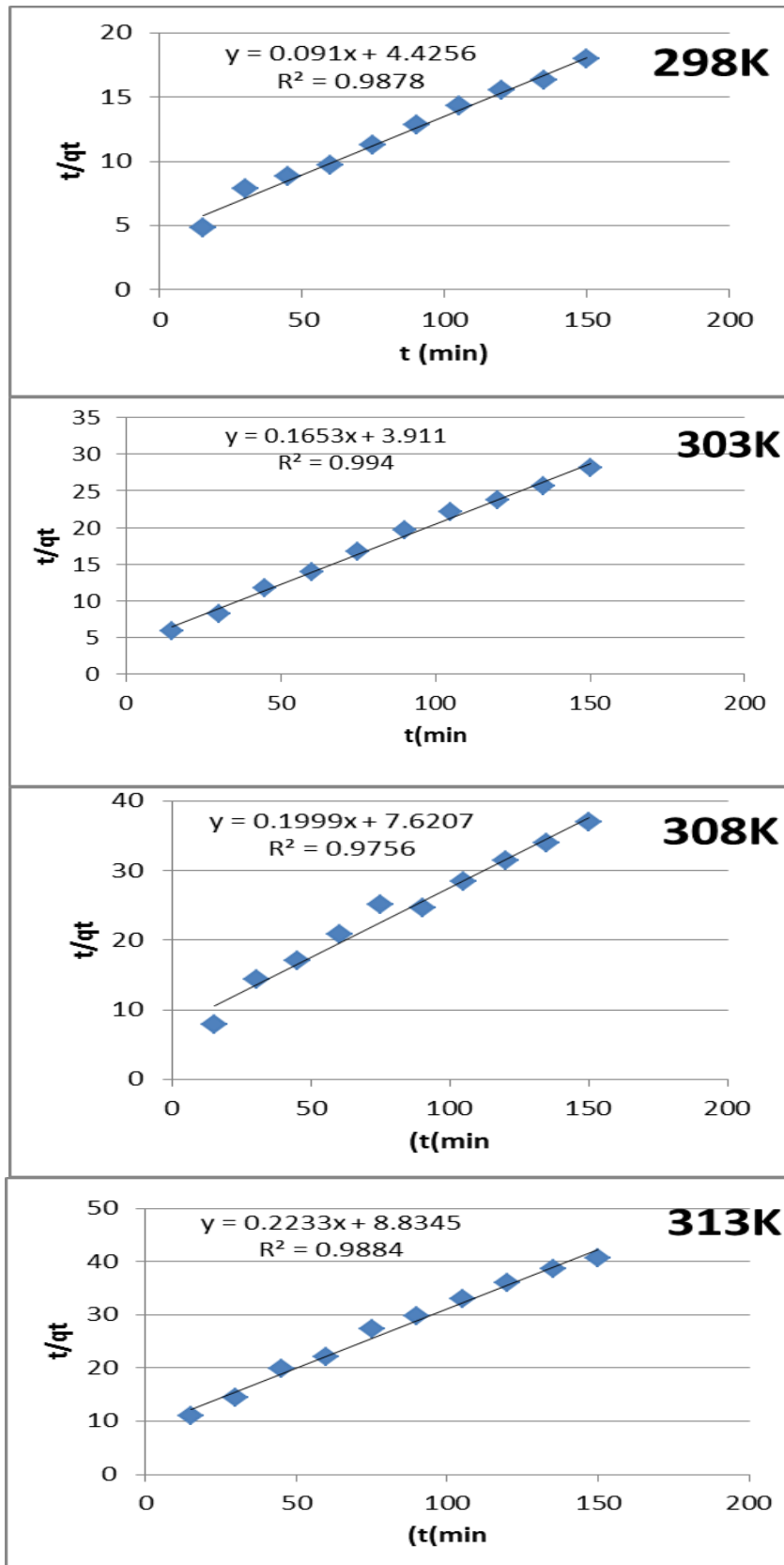
اذ ان :

$k_2$  هو ثابت سرعة المرتبة الثانية الكاذبة (g/mg.min).

$q_t$  : هي كمية المادة الصبغة الممتزة عند الزمن  $t$  (mg/g).

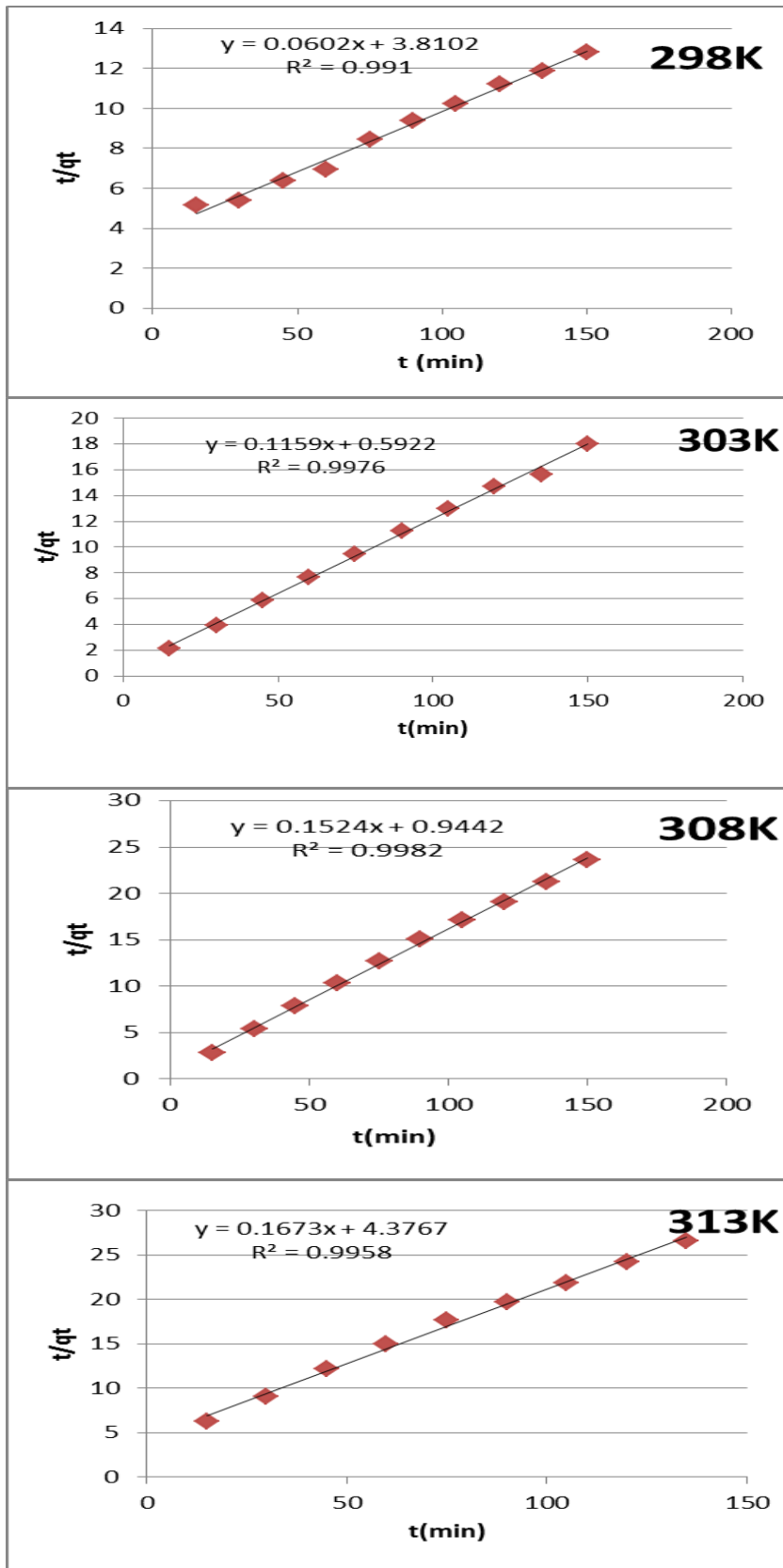
$q_e$ : هي كمية الصبغة الممتزة عند الاتزان (mg/g).

وعندما نرسم بين قيم  $t/q_t$  مقابل الزمن  $t$  نحصل من خلاله على تقاطع الخط المستقيم والذي يمثل ثابت الامتزاز  $k_2$  كما نحصل على كمية المادة الممتزة عند الاتزان  $q_e$  والتي تمثل ميل معادلة الخط المستقيم كما في الشكلين (٣-٢٨) و(٣-٢٩) .



الشكل (٣- ٢٨) الرسم البياني لأنموذج المرتبة الثانية الكاذبة لعملية امتزاز صبغة الكونغو

الاحمر على الغشاء الاول.



الشكل (٣-٢٩) الرسم البياني لأنموذج المرتبة الثانية الكاذبة لعملية امتزاز صبغة الكونغو

الاحمر على الغشاء المعدل.

تم ادراج القيم التي تم الحصول عليها في الجدولين (١٢-٣) (١٣-٣) حيث نلاحظ ان قيمة معامل الارتباط هي  $R^2 \leq 0.9239$  للأسطح المدروسة وعند جميع الدرجات الحرارية المستخدمة، كما نلاحظ ان قيمة  $q_e$  العملية تتقارب من قيمة  $q_e$  النظرية ومن هذا نستنتج ان النظامين المدروسين يتبعان معادلة المرتبة الثانية الكاذبة<sup>(١٣٤)</sup>.

الجدول (١٢-٣) معاملات المرتبة الثانية الكاذبة لنظام امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول.

معامل الارتباط $R^2$	كمية الصبغة الامتزة النظرية $q_e.cal.$ (mg/g)	كمية الصبغة الامتزة العملية $q_e.exp.$ (mg/g)	ثابت السرعة $k_2$ (g/mg.min)	الدرجة الحرارية K
0.9465	9.578544	8.368711	0.033136	298
0.9829	5.6443341	5.341981	0.083731	303
0.9549	4.484305	4.044811	0.258387	308
0.9603	3.998401	3.691038	0.37677	313

الجدول (١٣-٣) معاملات المرتبة الثانية الكاذبة لنظام امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل.

معامل الارتباط $R^2$	كمية الصبغة الامتزة النظرية $q_e.cal.$ (mg/g)	كمية الصبغة الامتزة العملية $q_e.exp.$ (mg/g)	ثابت السرعة $k_2$ (g/mg.min)	الدرجة الحرارية K
0.9239	11.92758	11.7097	0.0013393	298
0.9975	8.496177	8.32547	0.005594	303
0.9977	6.43915	6.36006	0.015527	308
0.9951	5.694761	5.65252	0.030154	313



### ٣-٩-٤ انموذج ويبر للانتشار الدائقي الضمني Intraparticle model diffusion

تم تطبيق معادلة ويبر على النتائج التجريبية لنظام امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الاسطح المازة المستخدمة لغرض ايجاد ميكانيكية الانتشار وكذلك سرعة الخطوة المحددة للسرعة، وذلك من خلال استخدام المعادلة الرياضية الاتية (٤٥) :

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \dots\dots\dots(6-3)$$

اذ ان :

C : يمثل السمك المؤثر للطبقة النانوية .

$k_{id}$  : ثابت سرعة الانتشار (  $mg/g \cdot min^{1/2}$  ).

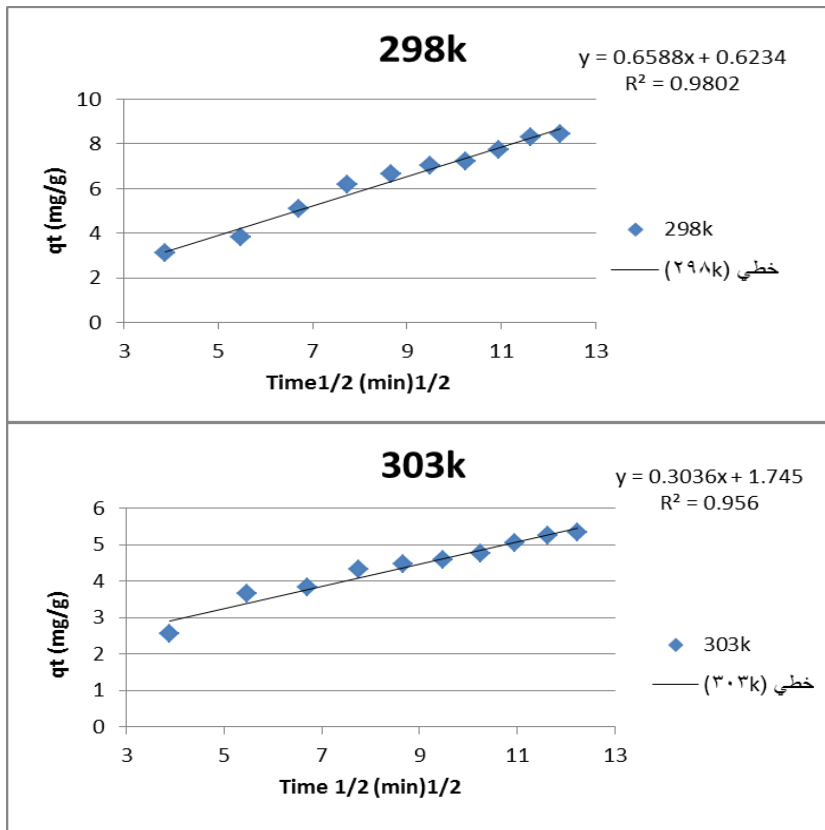
$q_t$ :كمية الصبغة الممتزة عند زمن t (mg/g).

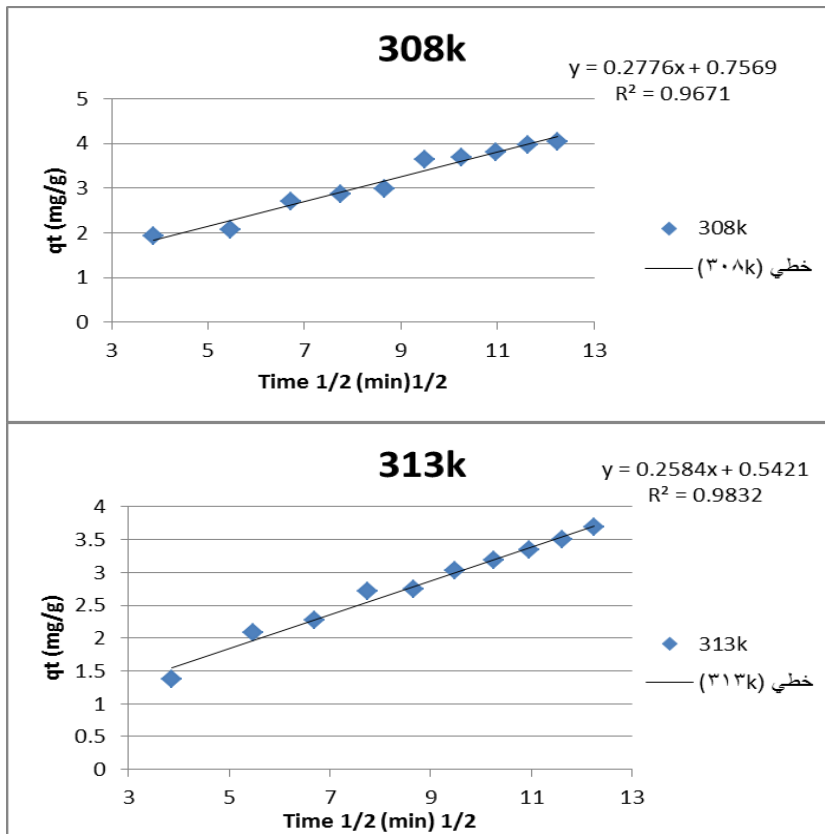
$t^{1/2}$ : يمثل الجذر التربيعي للزمن t (  $min^{1/2}$  ).

ومن خلال الرسم البياني لقيم  $q_t$  مقابل  $t^{1/2}$  نستطيع الحصول على ثوابت المعادلة والتي تتمثل

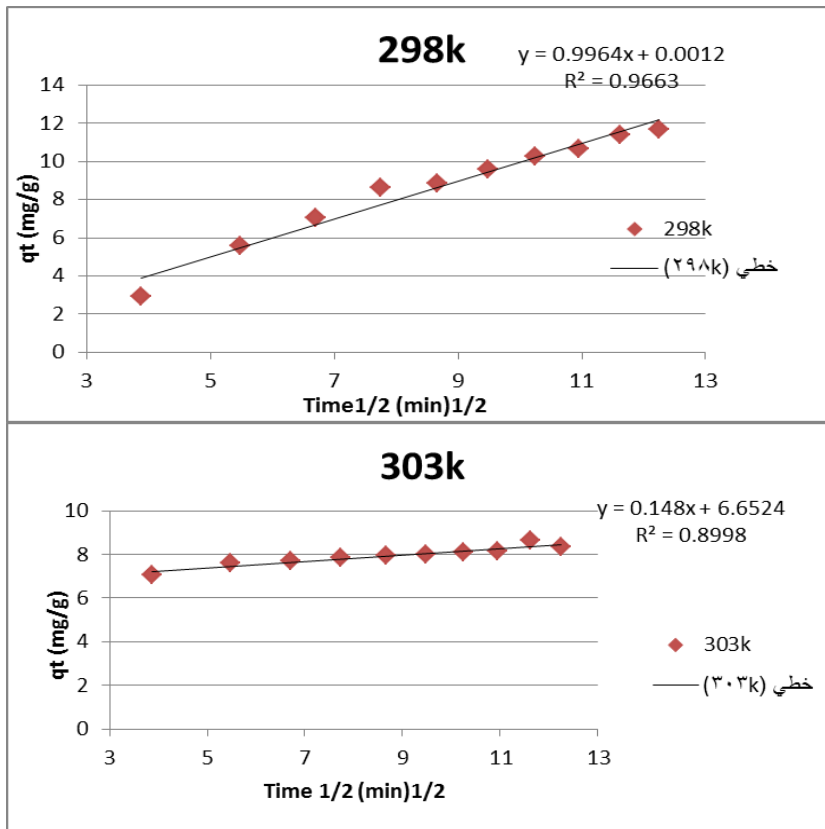
$k_{id}$  والتي تمثل ميل المستقيم بينما C تمثل قطع الخط المستقيم .

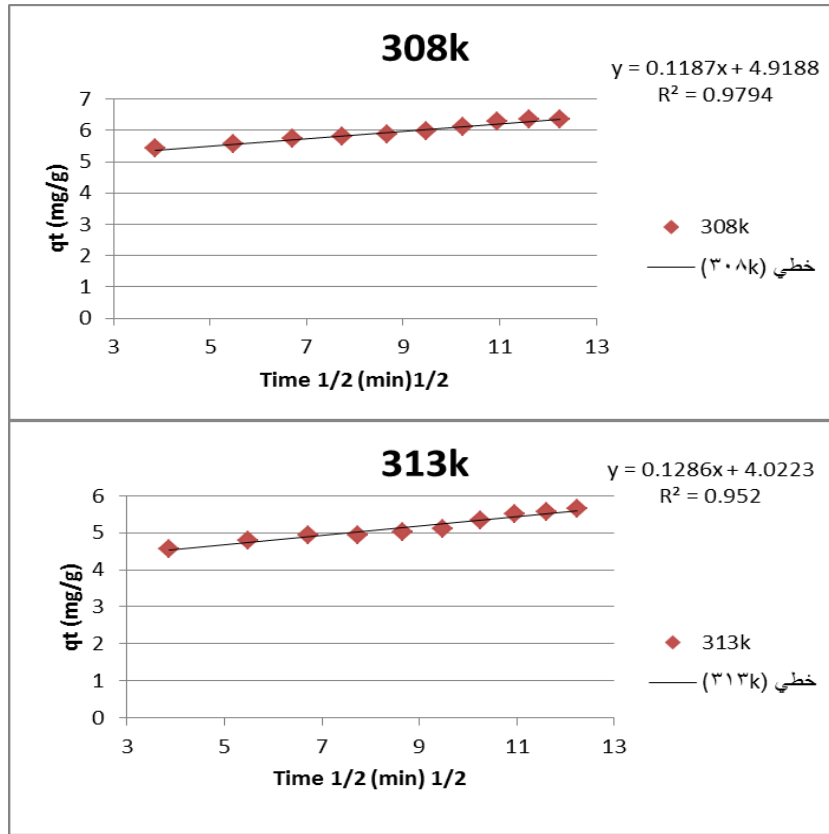
يبين الشكلان ( ٣٠-٣)(٣١-٣) الرسم البياني لمعادلة انموذج ويبر المطبقة على الغشاءين المحضرين عند درجات حرارية مختلفة .





الشكل (٣٠-٣) الرسم البياني لمعادلة نموذج وبيبر للانتشار الجزيئي لامتزاز صبغة CR على الغشاء الاول.





الشكل (٣-٣١) الرسم البياني لمعادلة نموذج ويبر للانتشار الجزيئي لامتزاز صبغة CR على الغشاء المعدل.

يبين الجدولان (٣-١٤) (٣-١٥) ان مقدار خطية المعادلة والمتمثلة من خلال مرور الخط المستقيم في اغلب النقاط الاصلية فهذا يشير الى ان الانتشار الجزيئي للدقائق هو ضمن الخطوة المحددة للتوزيع (limiting controlling step). اما اذا كان الخط المستقيم للمعادلة لا يمر خلال النقاط الاصلية للرسم (الاجلبية) فان هذا يدل على ان الانتشار الجزيئي للدقائق لا يعتمد على الخطوة المحددة للسرعة فقط.

الجدول (٣-١٤) معاملات نموذج ويبر للانتشار الجزيئي لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول ضمن الدرجات الحرارية المدروسة.

معامل الارتباط $R^2$	السماك المؤثر للطبقة النانونية (C)	ثابت سرعة الانتشار $k_{id} (mg/g.min^{1/2})$	الدرجة الحرارية K
0.9802	0.6234	0.6588	298
0.956	1.745	0.3036	303
0.9671	0.7569	0.2776	308
0.9832	0.5421	0.2584	313

الجدول (٣- ١٥) معاملات انموذج ويبر للانتشار الجزئي لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل ضمن الدرجات الحرارية المدروسة.

معامل الارتباط R <sup>2</sup>	السماك المؤثر للطبقة النانونية (C)	ثابت سرعة الانتشار k <sub>id</sub> ( mg/g.min <sup>1/2</sup> )	الدرجة الحرارية K
0.966	0.0012	0.9964	298
0.8998	6.6524	0.148	303
0.9794	4.4182	0.1187	308
0.952	4.0223	0.1286	313

يتضح من الشكلين (٣-٣٠) (٣-٣١) ان خطوة الانتشار الدقائق الضمني المحددة ( intraparticle diffusion control step) تكون ضمن الخطوة الاولى ثم بعدها تنتهي هذه الخطوة عند زمن ( 120min ) ثم نلاحظ بعدها ان خطوة الاتزان تبدأ عند الزمن (150min) وكما يتبين ان امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاءين يشمل اكثر من عملية .

وبذلك تكون الخطوة المحددة لسرعة ليست عملية الانتشار الدقائق الضمني فقط (١٤٩) . كما يتبين من الرسم البياني ان الخط المستقيم لا يمر بجميع النقاط الاصلية المرسومة في جميع الدرجات الحرارية المستخدمة لكلا الغشاءين ، وذلك بسبب تباين في سرعة انتقال جزيئات المادة الممتزة (صبغة الكونغو الاحمر ) بين مرحلة الامتزاز الابتدائية ومرحلة الامتزاز النهائية وذلك بسبب الاختلاف في درجة الحرارة .

كما تشير النتائج ان قيمة معامل الارتباط العالية كانت لجميع درجات الحرارة ونقص قيم القطع تؤكد على حدوث عملية الانتشار الدقائق الضمني فضلا عن الامتزاز (١٥٠) .

### ٣-٩-٥ حساب طاقة التنشيط -Determination of Activation Energy

تم استخدام معادلة ارينوس ( Arrhenius Equation) من اجل حساب طاقة التنشيط للغشائين المدروسين من اجل معرفة نوع الامتزاز والصيغة الرياضية الخطية لمعادلة ارينوس هي كالآتي :

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \dots \dots (4 - 3)$$

اذ ان :

k : هو ثابت سرعة الامتزاز

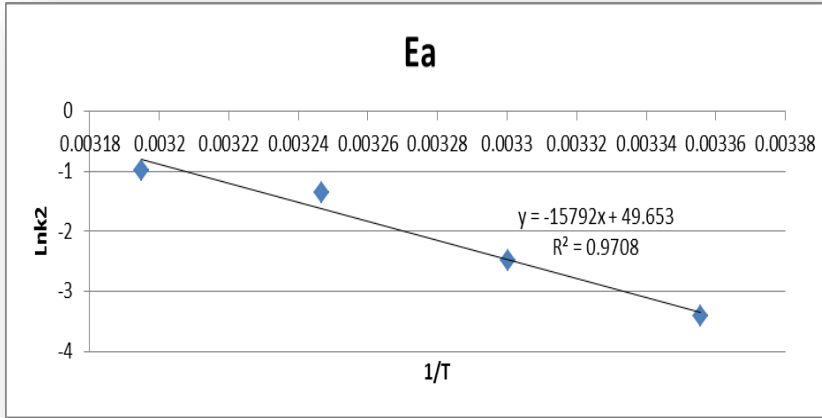
A: هو معامل ارينوس .

$E_a$  : تمثل طاقة التنشيط وحدتها (J/mol.)

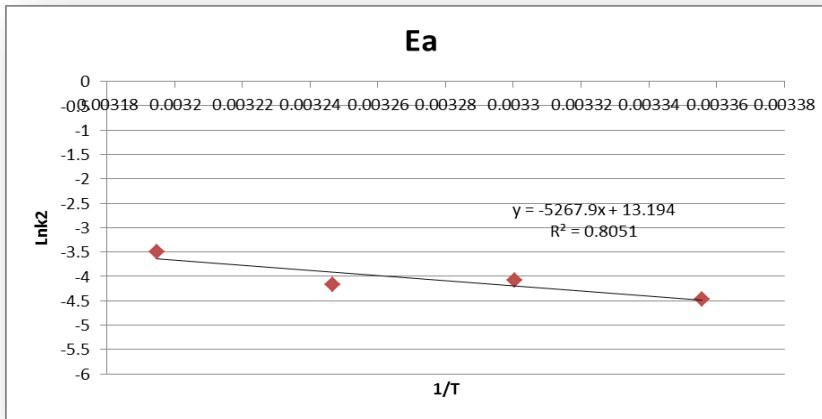
$R$ : هو الثابت العام للغازات وحدته ( J/K.mol. )

$T$ : الدرجة الحرارية وحدتها (K).

ومن خلال الرسم البياني ما بين قيم  $\ln k$  مقابل قيم  $1/T$  نستطيع ان نحسب طاقة التنشيط  $E_a$  من الميل، كما يمكننا ايجاد معامل ارينوس من قطع معادلة الخط المستقيم لكل غشاء مستخدم.



الشكل ( ٣-٣ ) الرسم البياني لمعادلة ارينوس لامتماز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء النانوي الاول.



الشكل ( ٣-٣ ) الرسم البياني لمعادلة ارينوس لامتماز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء النانوي المعدل.

وقد وجد ان قيمة طاقة التنشيط للسطح الماز الاول (13,129 J/mol) مما يعني ان نوع الامتزاز على هذا السطح هو امتزاز فيزيائي ،وفي هذا النوع من الامتزاز تكون القوى بين جزيئات المادة الممتزة (صبغة الكونغو الاحمر ) والسطح الماز تكون فيه ضعيفة .  
بينما تكون قيمة طاقة التنشيط للغشاء المعدل بدقائق اوكسيد الحديد المغناطيسي النانوي ( 43,797 J/mol) وهذا يدل على ان نوع الامتزاز بين السطح الماز والمادة الممتزة هو امتزاز كيميائي ،اي ان نوع القوى بين جزيئات المادة الممتزة (صبغة الكونغو الاحمر ) والغشاء المعدل تكون قوية .

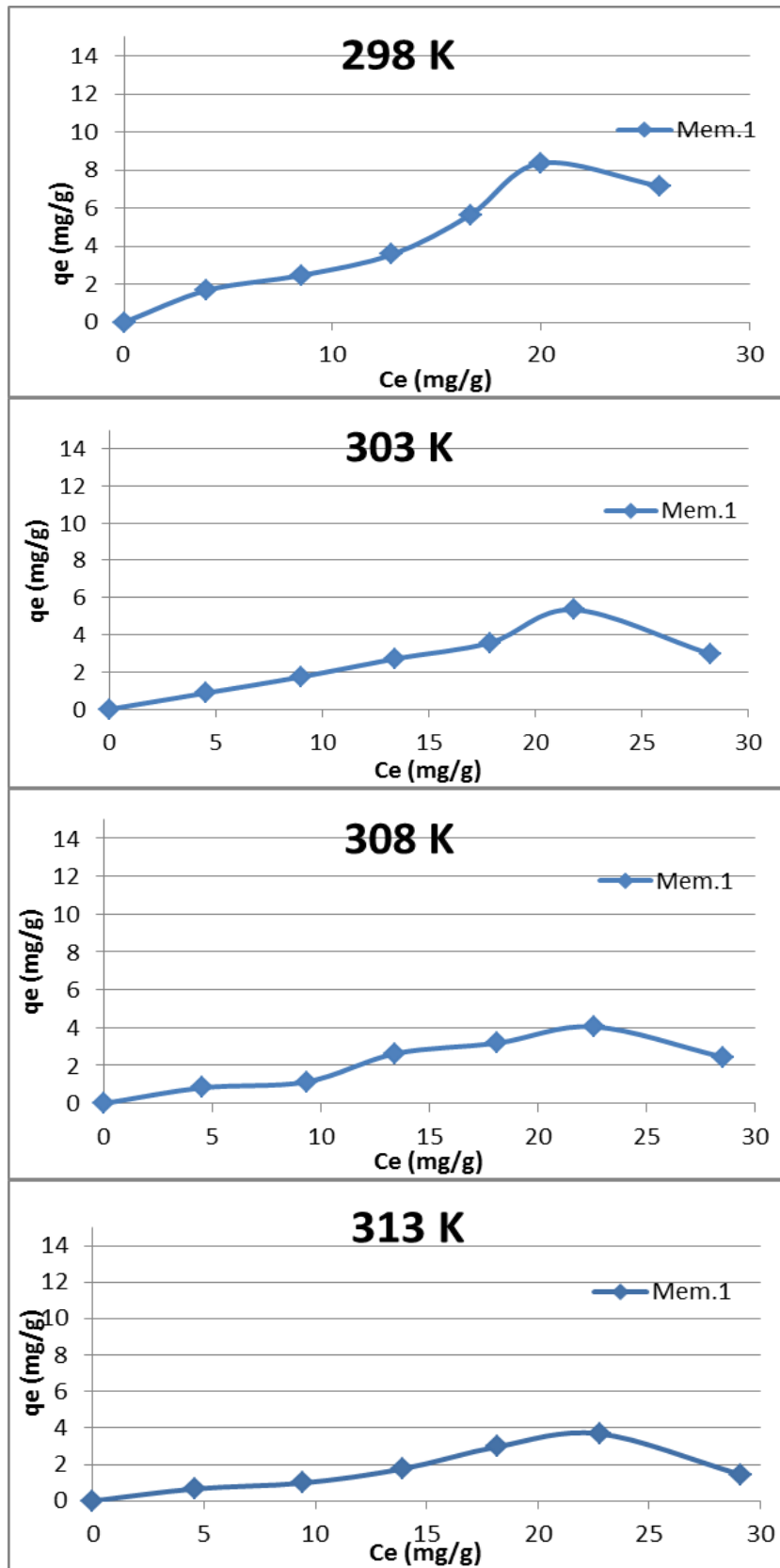
### Adsorbation Isotherms

### ٣-١٠ ايزوثيرمات الامتزاز

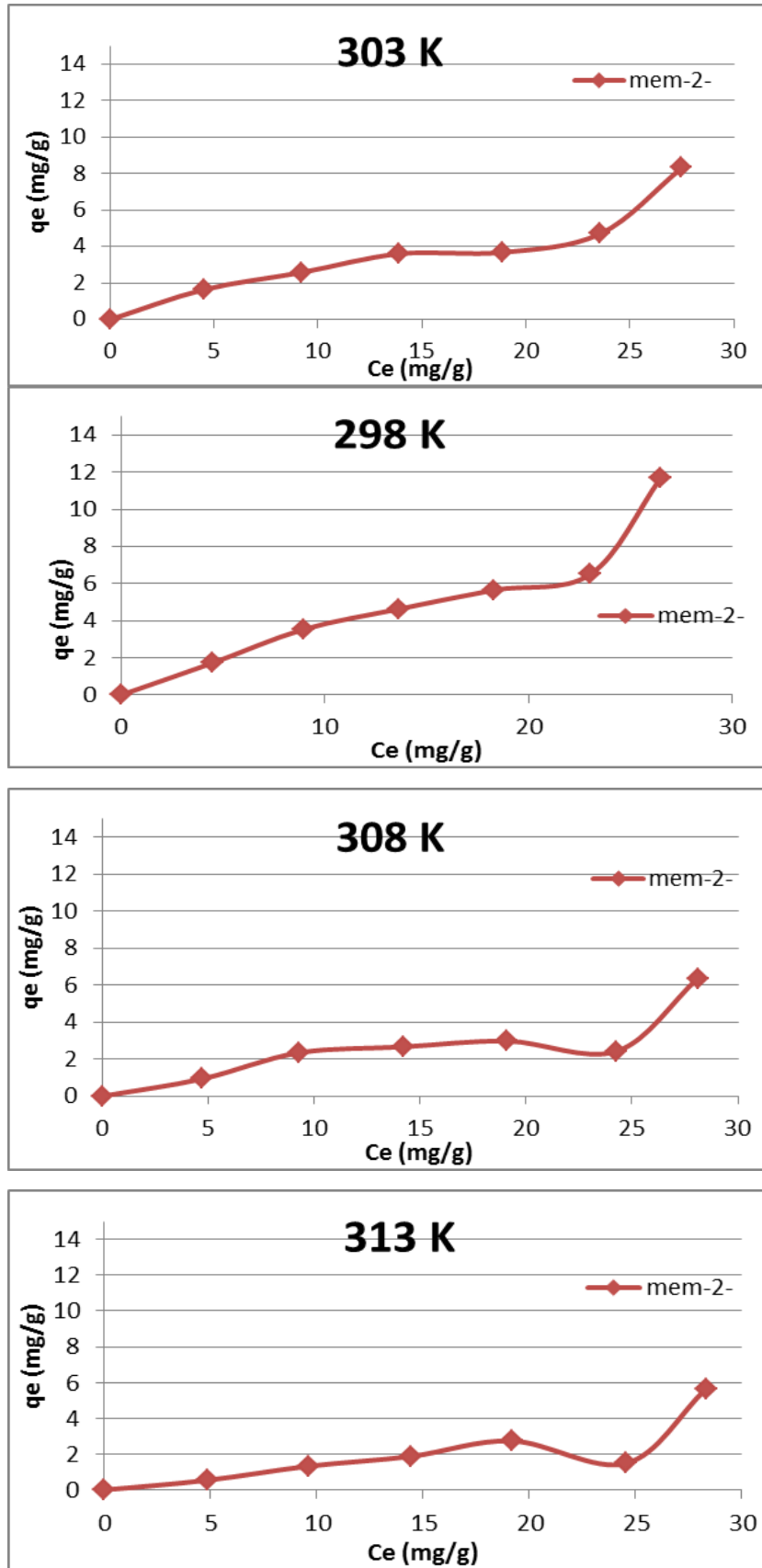
تمت دراسة ايزوثيرمات امتزاز صبغة الكونغو الاحمر في محاليلها المائية على الغشاءين النانويين المدروسين عند درجات حرارية مختلفة ( 298,303,308,313 k ) وباستخدام سلسلة من المحاليل لصبغة الكونغو الاحمر ذات التراكيز ( 5,10,15,20,25,30 mg/L ) لمدة زمنية ( 150 min ) والتي تمثل زمن الاتزان .

### ٣-١٠-١ ايزوثيرم جيلز

لغرض الحصول على ايزوثيرمات الامتزاز للغشائين المدروسين ومن اجل تحديد نوع نمط الاتزان بحسب تصنيف جيلز<sup>(٣٦)</sup> تم الرسم ما بين كمية صبغة CR الممتزة (  $q_e$  ) مقابل تركيزها عند الاتزان (  $C_e$  ) كما في الشكلين ( ٣٤-٣ ) و ( ٣٥-٣ ) .



الشكل (٣-٤) ايزوثيرم جيلز لعملية امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول عند مدى من الدرجات الحرارية .



الشكل (٣-٣٥) ايزوثيرم جيلز لعملية امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل عند

مدى من الدرجات الحرارية .



يلاحظ من الشكلين السابقين ان نظام امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على السطح الماز الاول (mem-1) يتبع النمط (S<sub>4</sub>) ولجميع درجات الحرارة المدروسة .

كما نلاحظ ايضا ان نظام امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على السطح الماز المعدل (mem-2) يتبع النمط (S<sub>3</sub>) لجميع درجات الحرارة المدروسة .

يتبين من الرسم البياني انه كلما زاد تركيز الاتزان زادت كمية صبغة CR الممتزة الذي يشير الى ان جزيئات الممتزة تكون مرتبة على شكل صفوف عمودية او مائلة على الاسطح المازة المدروسة (١٥١) . كما نلاحظ ان قابلية امتزاز الغشاء الثاني المعدل اكثر من قابلية امتزاز الغشاء الاول وهذا يعود الى ان دقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية الموجودة فيه تعمل على توفير مواقع امتزاز اضافية، مما ادى الى تحسين في خواص السطح الماز الاول .

ومن الناحية الاخرى ان كمية الامتزاز تنخفض مع ارتفاع الدرجة الحرارية، ومن خلاله يتبين ان عملية الامتزاز تكون مصحوبة بانبعث حرارة (باعثة للحرارة) . ويمكن تفسير ذلك ان الطاقة الحركية لجزيئات صبغة CR الممتزة تزداد مع زيادة درجة الحرارة ، مما يؤدي الى انفصالها عن حبيرة الليف النانوي الماز ورجوعها الى المحلول .

### ٣-١٠-٢ ايزوثيرم فرنلدش

طبقت نتائج الامتزاز العملية لصبغة الكونغو الاحمر على السطحين المازين المستخدمين عند درجات حرارية (298,303,308,313 k) من خلال استخدام معادلة فرنلدش الخطية<sup>(٤١)</sup> :

$$\ln q_e = \ln k_f + (1/n) \ln C_e \dots \dots \dots (7-3)$$

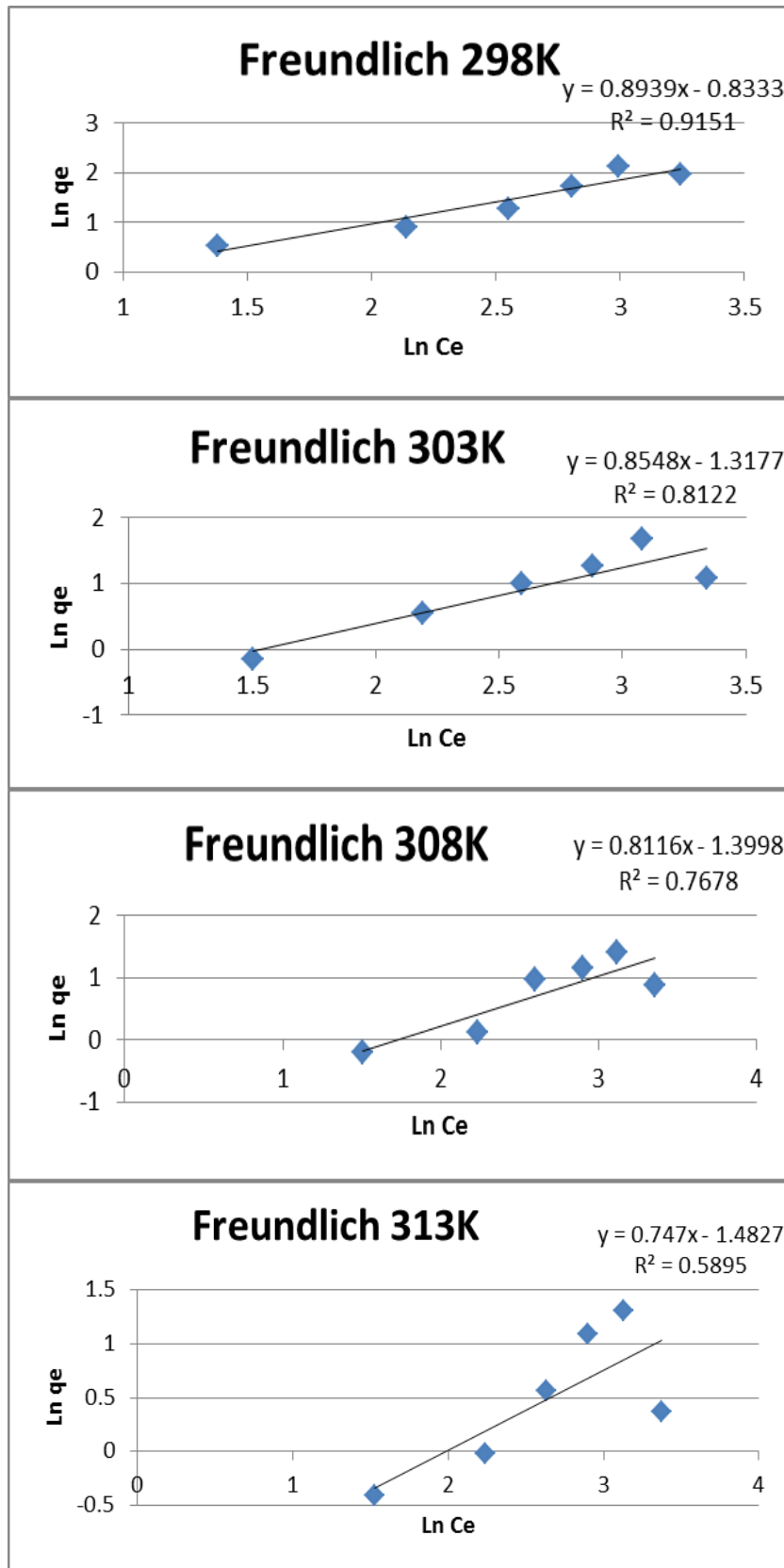
اذ ان :

$q_e$  : يمثل كمية الصبغة الممتزة عند الاتزان وحدتها ( mg/g ) .

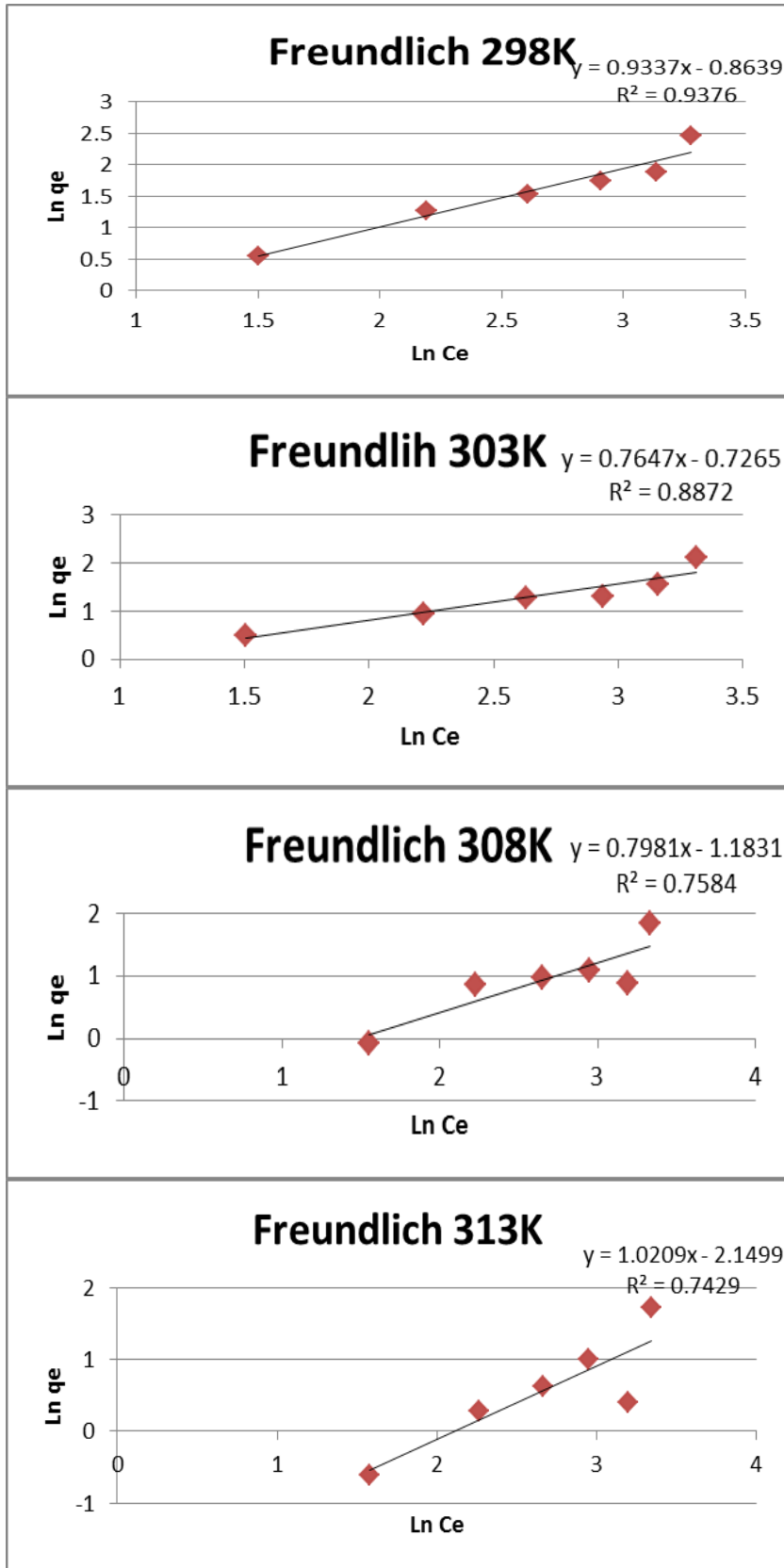
$C_e$  : يمثل تركيز الصبغة الممتزة عند الاتزان وحدته (mg/L) .

$k_f$  و  $n$  : هما ثوابت فرنلدش التجريبية واللذان يعتمدان على درجة الحرارة وطبيعة المادة المازة والممتزة .

ومن خلال الرسم البياني بين  $\ln q_e$  مقابل  $\ln C_e$  تم الحصول على  $k_f$  والذي يدل على سعة الامتزاز ، كما تم الحصول على  $n$  والذي يدل على شدة الامتزاز من قطع وميل معادلة الخط المستقيم على التوالي .



الشكل (٣-٣٦) ايزوثيرم فرندلش لعملية امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على السطح الماز الاول .



الشكل ( ٣-٣٧ ) ايزوثيرم فرندلش لعملية امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على السطح الماز المعدل

يبين الجدولان الاتيان (١٦-٣)(١٧-٣) قيم ثوابت فرندلش وقيم معامل الارتباط  $R^2$  لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على السطحين المازين المدروسين .

الجدول (١٦-٣) قيم الثوابت العملية لايزوثيرم فرندلش ومعامل الارتباط  $R^2$  لعملية امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول عند مدى من الدرجات الحرارية.

معامل الارتباط ( $R^2$ )	n	$k_f$ (mg/kg)	الدرجة الحرارية K
0.9151	1.186	0.433	298
0.8122	1.170	0.294	303
0.7678	1.139	0.247	308
0.5895	1.132	0.227	313

الجدول (١٧-٣) قيم الثوابت العملية لايزوثيرم فرندلش ومعامل الارتباط  $R^2$  لعملية امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل عند مدى من الدرجات الحرارية.

معامل الارتباط ( $R^2$ )	n	$k_f$ (mg/kg)	الدرجة الحرارية K
0.9376	1.471	0.695	298
0.8872	1.308	0.484	303
0.7584	1.253	0.306	308
0.7429	0.980	0.116	313

ومن بيانات الجدولين السابقين تبين ان مع ارتفاع درجات الحرارة يؤدي الى انخفاض في قيمة ثابت فرندلش  $k_f$  مما يشير الى ان الامتزاز يكون مصحوباً بانبعث حرارة (باعث للحرارة) <sup>(٢٨)</sup> . كما توضح قيم  $n$  والتي تمثل شدة الامتزاز بانها تقل مع زيادة درجة الحرارة ايضاً . كما نلاحظ ان قيم  $k_f$  للغشاء الماز المعدل تكون اعلى من قيم مثيلاتها للغشاء الاول وهذا بسبب تشويب الغشاء بدقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية والتي عملت على تحسين خواص الترموديناميكية للغشاء وكذلك الحال بالنسبة لقيم الثابت  $n$  ايضاً .

كما ان قيم المعدل الحسابي لقيم  $R^2$  لأنظمة الامتزاز المستخدمة وفي درجات حرارية مختلفة كانت 0.77115 للغشاء الاول و 0.83153 للغشاء الثاني ، ومن هذه النتائج نستنتج ان معادلة فرندلش

هي الاكثر ملائمة لأنظمة الامتزاز المدروسة حيث تكون ملائمتها لنظام امتزاز الغشاء المعدل اكثر من الغشاء الاول بفارق قليل .

### ٣-١٠-٣ ايزوثيرم لانكماير

طبقت نتائج الامتزاز العملية لصبغة الكونغو الاحمر على السطحين المازين المستخدمين وعند درجات حرارية (298,303,308,313 k) من خلال استخدام معادلة لانكماير بشكلها الخطي (٤٠) :

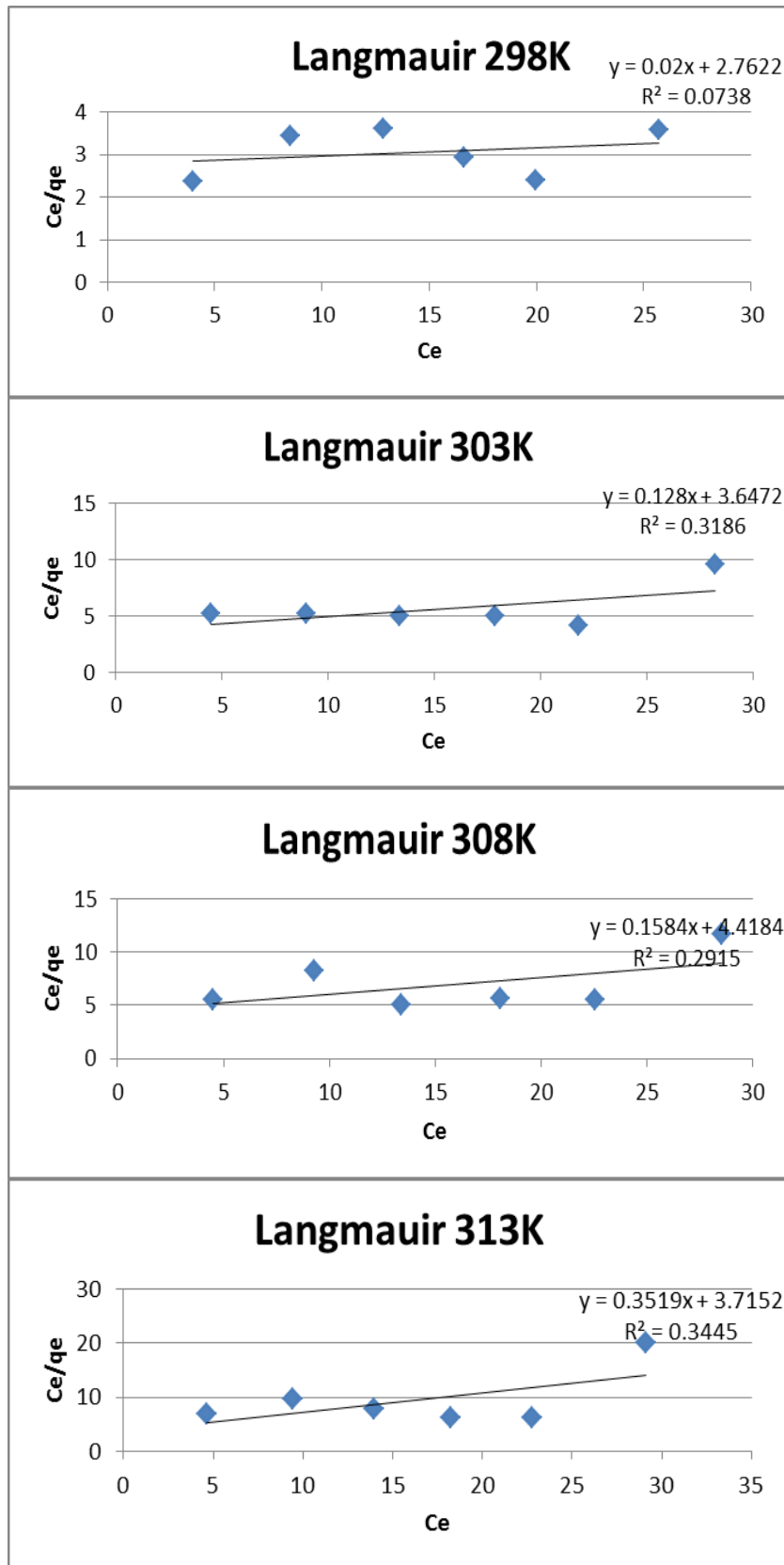
$$C_e/q_e = 1/(q_{max} \cdot k_L) + C_e/q_{max} \dots\dots\dots(8-3)$$

$q_e$ : هي كمية الصبغة الممتزة عند الاتزان وحدتها (mg/g).

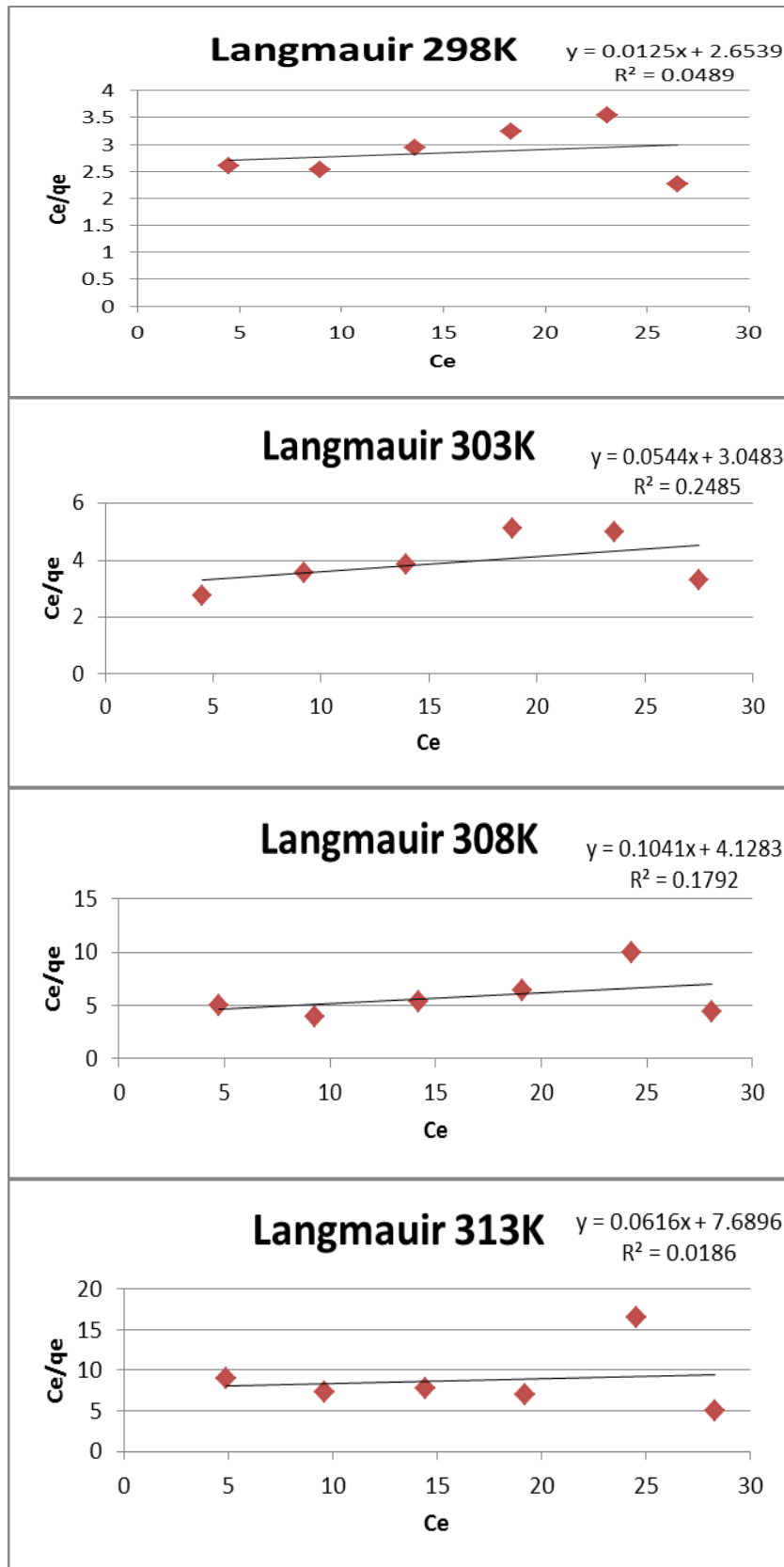
$C_e$ : هي تركيز الصبغة الممتزة عند الاتزان وحدتها (mg/L) .

$q_{max}$  و  $k_L$ : هما ثوابت لانكماير .

يمكننا ايجاد قيم كل من  $q_{max}$  و  $k_L$  من خلال الرسم البياني ما بين قيم  $C_e/q_e$  مقابل قيم  $C_e$  وذلك من ميل وقطع معادلة الخط المستقيم الناتجة . كما في الشكلين (٣٨-٣) (٣٩-٣) .



الشكل (٣-٣٨) ايزوثيرم لانكماير لعملية امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول وعند مدى من الدرجات الحرارية .



الشكل (٣- ٣٩) ايزوثيرم لانكماير لعملية امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل عند مدى من الدرجات الحرارية .

تم وضع قيم ثوابت لانكماير وقيم  $R^2$  لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشائين وعند درجات حرارية مختلفة في الجدولين (١٨-٣) (١٩-٣) .

الجدول (١٨-٣) يبين قيم ثوابت لانكماير وقيم  $R^2$  لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول وعند درجات حرارية مختلفة.

$R^2$	$q_{max}$ (mg/kg)	$k_L$ ( L/mg)	الدرجة الحرارية K
0.0738	50.76142	0.007131	298
0.3186	7.8125	0.035095	303
0.2915	6.31313	0.03585	308
0.3445	2.84099	0.094743	313

الجدول (١٩-٣) يبين قيم ثوابت لانكماير وقيم  $R^2$  لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل وعند درجات حرارية مختلفة.

$R^2$	$q_{max}$ (mg/kg)	$k_L$ ( L/mg)	الدرجة الحرارية K
0.0489	80.000	0.00471	298
0.2485	18.38235	0.017846	303
0.1792	16.606148	0.025216	308
0.0186	4.23377	0.008011	313

وعند ملاحظة النتائج في الجدولين اعلاه نجد ان قيمة  $k_L$  فيها متذبذبة لعملية امتزاز الغشائين المدروسين كليهما وعند درجات الحرارة المختلفة. كما نلاحظ ان قيم  $q_{max}$  فيها تذبذب كبير بين درجات الحرارة المستخدمة لكلا النظامين المدروسين ونلاحظ ايضا ان قيم المعدل الحسابي لمعامل الارتباط للغشاء الاول هو 0.2571 وللغشاء المعدل هو 0.1238 ،ومما تقدم نستنتج عدم ملائمة أنموذج لانكماير لأنظمة الامتزاز المدروسة.



### ١١-٣ الدوال الترموديناميكية للامتزاز Thermodynamic Explanation of Adsorption

تم حساب الدوال الترموديناميكية لامتزاز صبغة الكونغو الاحمر في محلولها المائي على حصرتي الالياف النانوية المازتين المستخدمتين في هذه الدراسة . حيث تم ايجاد قيمة انثالبية ( $\Delta H$ ) الامتزاز من الرسم البياني لمعادلة فاننت هوف<sup>(١٥٢)</sup> :

$$\ln k = -\Delta H /RT +\text{Constant} \dots\dots\dots(10-3)$$

حيث ان :

k: هو ثابت الاتزان.

$\Delta H$ : هو المحتوى الحراري.

R: هو الثابت العام للغازات .

T: الدرجة الحرارية المطلقة.

Constant: ثابت فاننت هوف.

ومن خلال الرسم بين قيم  $\ln k$  مقابل قيم  $1/T$  يمكن الحصول على قيمة المحتوى الحراري لعملية امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على السطحين المازين المستخدمين ، كما في الشكلين (٣-٤٠) (٣-٤١) .

كما تم ايجاد طاقة كيبس الحرة ( $\Delta G$ ) وذلك من خلال تطبيق المعادلة الرياضية الاتية<sup>(١١٨)</sup> :

$$\Delta G = -RT\ln k \dots\dots\dots( 9-3)$$

اذ ان :

k: هو ثابت الاتزان.

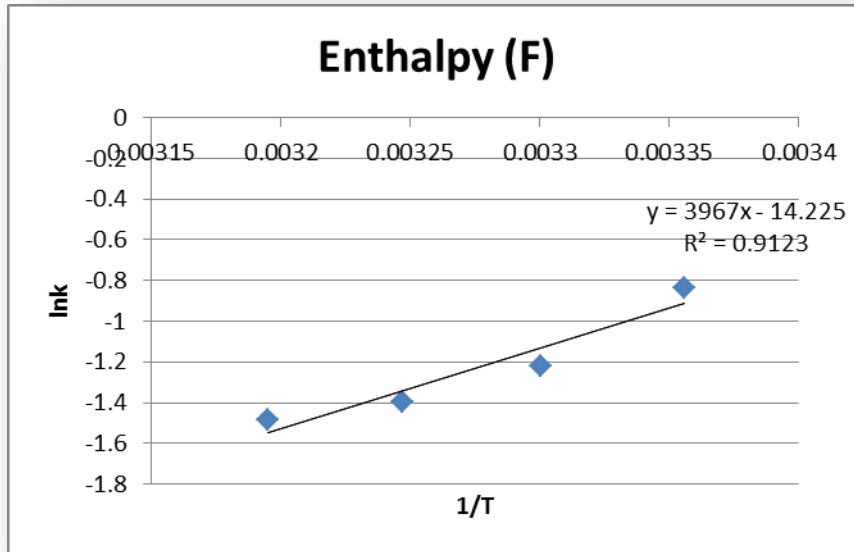
R: هو الثابت العام للغازات.

T: تمثل الدرجة الحرارية المطلقة .

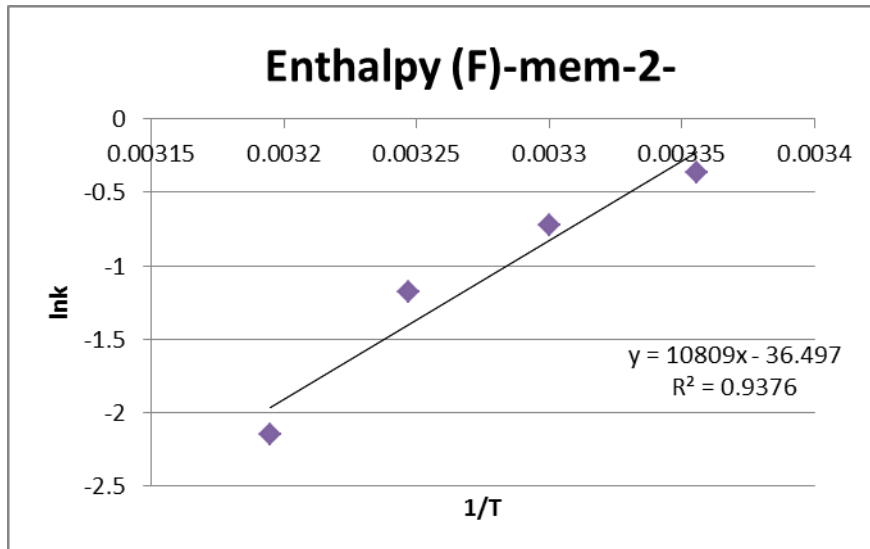
اما التغير في الانتروبي ( $\Delta S$ ) فان قيمتها تم حسابها من المعادلة الاتية<sup>(٩)</sup> :

$$\Delta G = \Delta H -T\Delta S \dots\dots\dots(11-3)$$

وكذلك تم ادراج جميع قيم الدوال الترموديناميكية ( $\Delta H$ ) و( $\Delta G$ ) و( $\Delta S$ ) في الجدولين (٣-٢٠) و (٣-٢١) .



الشكل (٣-٤) الرسم البياني لمعادلة فانت هوف لعملية امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول PAN.



الشكل (٣-٤) الرسم البياني لمعادلة فانت هوف لعملية امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل PAN-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs.

الجدول (٣-٢٠) قيم الدوال الترموديناميكية لصبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول.

$\Delta S$ ( J/mol)	$\Delta H$ ( J/mol)	$\Delta G$ ( J/mol)	الدرجة الحرارية K
-119.627	-32981.6	2071.25	<b>298</b>
-119.018		30380.911	<b>303</b>
-118.721		3584.485	<b>308</b>
-117.7		3858.404	<b>313</b>

الجدول (٣-٢١) قيم الدوال الترموديناميكية لصبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل.

$\Delta S$ ( J/mol)	$\Delta H$ ( J/mol)	$\Delta G$ ( J/mol)	الدرجة الحرارية K
-89869.1	-89866	901.5885	<b>298</b>
-89872.1		1830.157	<b>303</b>
-89875.9		3029.578	<b>308</b>
-89883.9		5594.646	<b>313</b>

نلاحظ من الجدولين (٣-٢٠) (٣-٢١) ان القيم الموجبة لطاقة كيبس الحرة للغشائين المستخدمين في هذه الدراسة تدل على ان عملية الامتزاز غير تلقائية وعند جميع درجات الحرارة المستخدمة . كما تبين القيمة السالبة للانثالبي ( $\Delta H$ ) ان عملية الامتزاز تكون باعثة للحرارة لحصرتي الالياف النانوية المدروستين ، وهذا يفسر ان الزيادة في درجات الحرارة سوف تؤدي الى ان الطاقة الحركية لجزيئات صبغة CR سوف تزداد مما يجعلها تنفصل عن حصيرة الليف النانوي وترجع الى المحلول مما يجعل سعة الامتزاز تنخفض .

نلاحظ من بيانات الجداول السابقة ان عشوائية جزيئات صبغة CR تقل وهذا ما دل عليه القيم السالبة للانتروبي اثناء عملية امتزاز صبغة الكونغو الاحمر على حصرتي الليف النانوي<sup>(١١٨)</sup> . كما نلاحظ من الجدولين السابقين ان قيم الدوال الترموديناميكية للغشاء الثاني المعدل تكون اعلى من قيم مثيلاتها للغشاء الاول، وهذا يعود الى وجود دقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية .

## Desorption studies

## ١٢-٣ دراسة الابتزاز

ان دراسة عملية الابتزاز تعمل على ايضاح طبيعة عملية الامتزاز كما تبين امكانية اعادة تدوير الاسطح المازة بعد عملية الامتزاز .  
حيث تم استخدام مجموعة من العوامل المساعدة لدراسة تأثيرها على عملية ابتزاز صبغة الكونغو الاحمر من الغشائيين المستخدمين (mem-1) و(mem-2) اذ تم ايجاد كمية صبغة CR المبتزة كما تم ايجاد النسب المئوية للابتزاز والتي تم ادراجها بالجدولين (٢٢-٣) (٢٣-٣) وذلك باستخدام المعادلات الرياضية الاتية (١٤١):

$$q_d = (C_d * V_{sol}) / m \dots \dots \dots (12-3)$$

$q_d$  : هي كمية الصبغة المبتزة (mg/g).

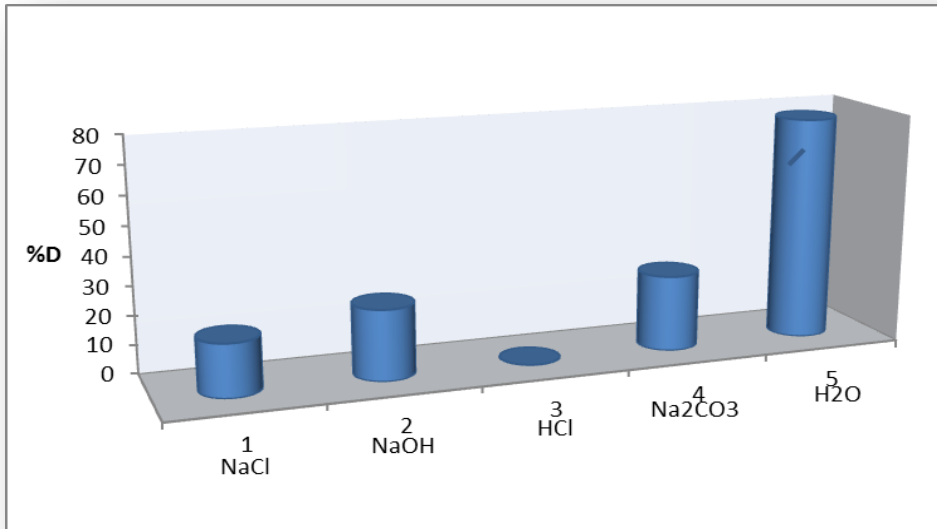
$C_d$  : يمثل تركيز المادة المبتزة (mg/L).

$V_{sol}$  : يمثل حجم المحلول (L).

$m$  : يمثل كتلة المادة المازة (gm).

$$D\% = (q_d / q_e) * 100 \dots \dots \dots (13-3)$$

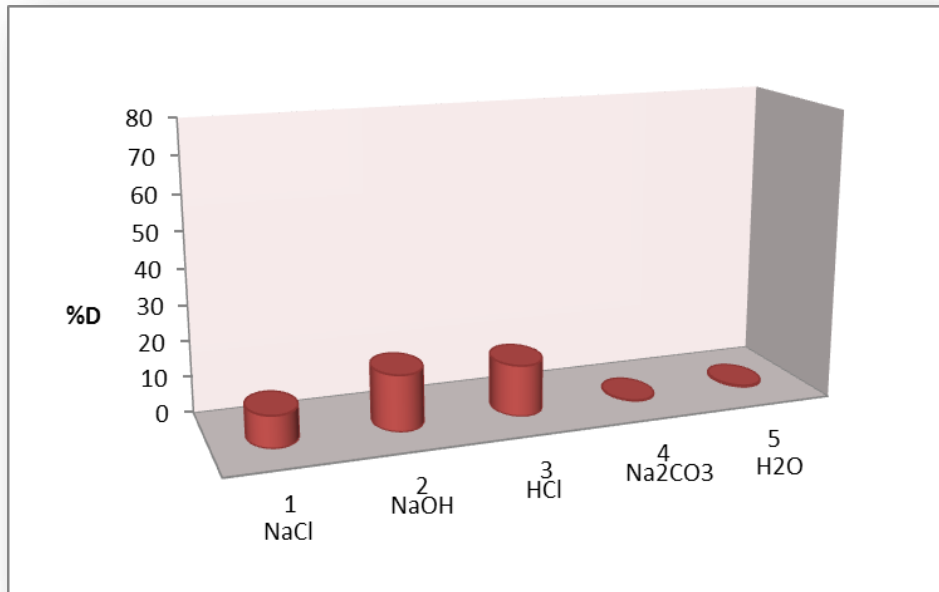
والشكلان (٤٢-٣) (٤٣-٣) يوضحان تأثير العوامل المختلفة على عملية ابتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشائيين المستخدمين في هذه الدراسة .



الشكل (٤٢-٣) تأثير العوامل المساعدة المختلفة على ابتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء الاول.

الجدول (٣-٢٢) يبين تأثير المحاليل المختلفة على كمية الصبغة المبتزة ( $q_d$ ) وتركيز المادة المبتزة ( $C_d$ ) والنسبة المئوية لابتزاز صبغة الكونغو الاحمر عند الدرجة الحرارية 298k على الغشاء الاول.

D%	$q_d$	$C_d$	الوسط
18.27957	0.868711	0.521226	NaCl
24.35233	0.554245	0.332547	NaOH
0.17889	0.003931	0.002358	HCl
26.28625	1.10456	0.662736	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
77.57009	2.283805	1.370283	H <sub>2</sub> O



الشكل (٣-٤٣) تأثير العوامل المساعدة المختلفة على ابتزاز صبغة الكونغو الاحمر على الغشاء المعدل.

الجدول (٣-٢٣) يبين تأثير المحاليل المختلفة على كمية الصبغة المبتزة ( $q_d$ ) وتركيز المادة المبتزة ( $C_d$ ) والنسبة المئوية لابتزاز صبغة الكونغو الاحمر عند الدرجة الحرارية 298k على الغشاء المعدل .

D%	$q_d$	$C_d$	الوسط
8.786611	0.165094	0.049528	NaCl
15.50152	0.400943	0.120283	NaOH
14.15525	0.243711	0.073113	HCl
0.31348	0.007862	0.002358	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
0.558659	0.007862	0.002358	H <sub>2</sub> O

نلاحظ من بيانات الجدول (٣-٢٢) ان في الوسط المائي تكون فيه اعلى نسبة ابتزاز لصبغة الكونغو الاحمر من حصيرة الليف النانوي الاول والذي قد يرجع الى ان الذوبانية لصبغة CR ترتفع في المحلول المائي اكثر من المحلول القاعدي (NaOH)، كما نلاحظ ان ذوبانيتها في القاعدي اكثر من المحلول الحامضي والتي تكون فيه نسبة الابتزاز اقل ما يمكن . ومن ناحية اخرى نلاحظ ان قدرة ايونات كل من (NaCl و Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) تتفاوت على منافسة صبغة الكونغو الاحمر على الامتزاز على السطح الماز الاول حيث نلاحظ ان ايونات Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> لها قدرة اكثر من ايونات NaCl . كما نلاحظ في الجدول (٣-٢٣) ان عملية استرجاع صبغة الكونغو الاحمر من الغشاء الثاني المعدل في الاوساط المختلفة تكون قليلة جدا . ومن هذا نستنتج ان السطح الاول يمكن استعماله مرة ثانية في عملية الامتزاز، اي يمكن اعادة تدويره وهذا يعود الى ان نوع الامتزاز في هذا الغشاء هو امتزاز فيزيائي . اما الغشاء الثاني المعدل فلا يمكن اعادة تدويره، وذلك لأن الامتزاز فيه يكون من النوع الكيميائي، وبذلك لا يمكن استعماله مرة اخرى (١٢٢) .

### ٣- ١٣ الاستنتاجات

١. استخدمت تقنية الغزل الكهربائي لانتاج حصيرة من الالياف النانوية من المحلول البوليمري لبولي اكريلو نتريل .
٢. حضر دقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية باستخدام طريقة الترسيب المشترك .
٣. شويب محلول الغزل لحصيرة الليف النانوي الاول بوساطة دقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية ، وذلك من اجل الحصول على حصيرة ليف نانوي معدلة مما ادى الى تحسين خواص السطح الاول .
٤. تبين من الدراسة الحركية لكلا النظامين المدروسين ان زمن الاتزان لكلاهما هو (150min) . كما تبين ان النتائج العملية لكلا النظامين المدروسين تنطبق على النموذج الحركي للمرتبة الثانية الزائفة .
٥. وجد ان طاقة التنشيط لحصيرة الليف النانوي المعدل اعلى من طاقة التنشيط لحصيرة الليف النانوي الاول ، بسبب وجود دقائق اوكسيد الحديد المغناطيسية النانوية التي عملت على زيادة كيميائية نظام الامتزاز .
٦. تبين من الدراسة الثرمو ديناميكية للنظامين المدروسين انها تتوافق مع انموذج فرندلش اكثر من انموذج لانكماير .
٧. وجد ان قيمة  $(\Delta H)$  للنظامين المدروسين تكون قيمتها سالبة مما يدل ان عملية الامتزاز لهما تكون باعثة للحرارة ، كما نجد ان قيمة  $(\Delta G)$  لكلا النظامين تكون موجبة مما يشير الى ان عملية الامتزاز تكون غير تلقائية . كما ان قيمة  $(\Delta S)$  تكون سالبة مما يعني ان عملية الامتزاز لكلا النظامين تكون اكثر انتظام .

### ٣-١٤ التوصيات

١. اجراء دراسة عملية لامتزاز ملوثات اخرى (ايونات عناصر ثقيلة او ادوية او اصباغ اخرى غير الصبغة المدروسة ) على حصائر الالياف النانوية المحضرة في هذه الدراسة .
٢. دراسة تأثير مواد نانوية اخرى على عملية امتزاز حصيرة الليف النانوي الاول .
٣. غزل الياف نانوية من متراكبات بوليمرية بنسب مختلفة باعتماد البولي اكريلو نتريل كمكون رئيسي ودراسة عملية الامتزاز على هذا النوع من السطوح .
٤. دراسة الخواص الكهربائية الحرارية للالياف النانوية المدروسة .
٥. دراسة الفعالية الحيوية لانواع من البكتريا والفطريات للالياف النانوية المدروسة.



# المصادر

***REFERENCES***

1. Das, C., & Gebru, K. A. (2018). *Polymeric Membrane Synthesis, Modification, and Applications: Electro-spun and Phase Inverted Membranes*. CRC Press.
2. Hasan, Z., & Jhung, S. H. (2015). Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): plausible mechanisms for selective adsorptions. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 329-339.
3. Ab Kadir, N. N., Shahadat, M., & Ismail, S. (2017). Formulation study for softening of hard water using surfactant modified bentonite adsorbent coating. *Applied Clay Science*, 137, 168-175.
4. Reddy, M. S., Sivaramakrishna, L., & Reddy, A. V. (2012). The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium. *Journal of hazardous materials*, 203, 118-127.
5. Nasreen, S., Sundarrajan, S., Nizar, S., Balamurugan, R., & Ramakrishna, S. (2013). Advancement in electrospun nanofibrous membranes modification and their application in water treatment. *Membranes*, 3(4), 266-284.
6. Pisignano, D. (2013). *Polymer Nanofibers: Building Blocks for Nanotechnology* (Vol. 29). Royal Society of Chemistry.
7. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2013). *Fundamentals of analytical chemistry*. Nelson Education.
8. Liapis, A. I., & Rippin, D. W. T. (1978). The simulation of binary adsorption in activated carbon columns using estimates of diffusional resistance within the carbon particles derived from batc. *Chemical Engineering Science*, 33(5), 593-600

9. Sposito, G. (1984). The surface chemistry of soils. Oxford university press.
10. Sharma K. K., & Sharma, L. K. (1986). A text book of Physical chemistry. 8<sup>th</sup> ed, Vani Educational Book, 550-557.
11. Atkins, P. W. (2001). Physical Chemistry. 6<sup>th</sup> ed, Oxford University Press, 857-864.
12. Cevallos, O. R. (2012). Adsorption Characteristics of Water and Silica Gel System for Desalination Cycle (Doctoral dissertation).
13. Scharm, A., & Ricca, F. Adsorption –Desorption Phenomena .Academic Press, New York, 57.
14. Harter, R. D. (1998). The Little Adsorption Book: A Practical Guide for Engineers and Scientists. Soil Science, 163(2), 166-167.
15. حسن، ا. ش. (٢٠٠٤) كيمياء الحفز والسطوح، جامعة الازهر، كلية العلوم، ١١٩.
16. Al-Hyali, E. A., Ramadhan, O. M., & Al-Dobone, S. A. (2005). Effect of Substituents Type on the Adsorption of Aromatic Carboxylic Acids and their Relation to Concentration, Temperature and pH. Rafidain journal of science, 16(3E,79-68).
17. Barrow, G. M. (1988). Physical chemistry. 5<sup>th</sup> ed (No. 541 D35 1988). New York: McGraw-Hill.
18. Szabo, Z. G., & Kallo D. (1976). Contact Catalysis Elsevier Scientific publishing Comp., Cobnhagen, 134.
19. Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W. H., & Bolt, G. H. (1989). Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr) oxides: A new approach: I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants. Journal of colloid and interface science, 133(1), 91-104.
20. Sick, J. & Copper, I. L. L. (1982). Adsorption .Wiley, New York



21. Adamson, A. W. (1982). Physical chemistry of surfaces .4<sup>th</sup> ed, New York: Interscience.
22. Kapoor, K. L. (1999). A textbook of physical chemistry Macmillam india limited india 449-452.
23. Kruyt, H.R. & Over Book, J.T.G. (1964). Introduction to Physical Chemistry. Hott, Rinehart and Winston, Inc, 91.
24. Warren, V. & Hammer, M.J. (2005). Water supply and pollution control. 7<sup>th</sup> ed, Prentice-hall.
25. Jáuregui-Haza, U. J., Wilhelm, A. M., Canselier, J. P., & Delmas, H. (2001). Adsorption of Benzenesulfonic Acid; 3, 3', 3''-Phosphinidynetris-, Trisodium Salt; and Di ( $\mu$ -tertiobutylthiolato) Dicarboxyl, Bis (benzenesulfonic acid, 3, 3', 3''-phosphinidynetris-, Trisodium Salt) Dirhodium from Aqueous Solutions on Silica. Journal of Chemical & Engineering Data, 46(2), 281-285.
26. Awad, K. M. (1986). The Principle of Soil Chemistry. Basrah University Press.
27. Schramke, J. A., Murphy, S. F., Doucette, W. J., & Hintze, W. D. (1999). Prediction of aqueous diffusion coefficients for organic compounds at 25 C. Chemosphere, 38(10), 2381-2406.
28. Pekel, N., & GÜVEN, O. (2002). Solvent, temperature and concentration effects on the adsorption of poly (n-butyl methacrylate) on alumina from solutions. Turkish Journal of Chemistry, 26(2), 221-228.
29. Ravi, V. P., Jasra, R. V., & Bhat, T. S. (1998). Adsorption of phenol, cresol isomers and benzyl alcohol from aqueous solution on activated carbon at 278, 298 and 323 K. Journal of Chemical

- Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology, 71(2), 173-179.
30. Gerasimor, Y.A.(1974).Physical Adsorption .Mir Publishers, 305-516.
31. Weiser, L.H.(1956).Text Book of Colloid Chemistry. 2nd edition Wiley.
32. Albanis, T. A., Hela, D. G., Sakellarides, T. M., & Danis, T. G. (2000). Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques. Global Nest: The Int. J, 2(3), 237-244.
33. Radhi, I. M., Mohammed, Y. I., Himdan, T. A., & Badri, D. H. (2017). Adsorption of Tetracycline on the Bauxite and Modified Bauxite at Different Temperatures. Ibn AL-Haitham Journal For Pure and Applied Science, 30(3), 150-157.
34. Pekel, N., & GÜVEN, O. (2002). Solvent, temperature and concentration effects on the adsorption of poly (n-butyl methacrylate) on alumina from solutions. Turkish Journal of Chemistry, 26(2), 221-228.
35. Schramke, J. A., Murphy, S. F., Doucette, W. J., & Hintze, W. D. (1999). Prediction of aqueous diffusion coefficients for organic compounds at 25 C. Chemosphere, 38(10), 2381-2406.
36. Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. Journal of colloid and interface science, 47(3), 755-765.
37. Adrien, A.(1973).Selective Toxicity ,The Physical- Chemistry Basis Of Therapy. 5<sup>th</sup> ed ,London, 222.

38. Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., & Vermeulen, T. (1966). Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2), 212-223.
39. Metacalf & Eddy (1991). *waste water engineering*. 3<sup>rd</sup> ed, 317.
40. Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403.
41. Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. D. (1991). *Waste water engineering. Management*, 7, 1-4.
42. Okolo, B., Park, C., & Keane, M. A. (2000). Interaction of phenol and chlorophenols with activated carbon and synthetic zeolites in aqueous media. *Journal of colloid and interface science*, 226(2), 308-317.
43. Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process safety and environmental protection*, Vol 76(4), pp: 332-340.
44. Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
45. Abera, D. (2013). Kinetic Studies on Adsorption of Lead and Cadmium on Powder and Activated Carbon of a Weed Plant *Parthenium Hysterophorus*.
46. Lee, J. K., Park, G. I., Ryu, S. K., & Ki, J. H. (2003). Effect of two-step surface modification of activated carbon on the adsorption characteristics of metal ions in wastewater II. Dynamic adsorption. *Carbon letters*, 4(1), 14-20.

47. Gupta, N., Kushwaha, A. K., & Chattopadhyaya, M. C. (2016). Application of potato (*Solanum tuberosum*) plant wastes for the removal of methylene blue and malachite green dye from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S707-S716.
48. harma K. K. & Sharma. L. K., A(1986). Textbook of Physical Chemistry, 8<sup>th</sup>ed, Vani Educational Books, India551-553 .
49. Chipofya, V. H., & McCONNACHIE, G. L. (2000, November). CHARACTERISATION OF ACTIVATED CARBON PRODUCED FROM AGRICULTURAL WASTE MATERIALS FOR TASTE AND ODOUR REMOVAL IN DRINKING WATER SUPPLIES. In 1st Warfsa/Water Net Symposium: Sustainable Use of Water Resources, Maputo (pp. 1-2).
50. Hample, C. A. & Hawley G. G.(1973) the Encyclopedia of Chemistry. 3<sup>rd</sup> ed, Van Nostrand Reinhold Company, NewYork,24.
- 51.Suha, S.A.(2017). Modification and Characterization of Iraq Bauxite Clay and its use as Adsorbents for the Methyl Green Dye from Aqueous Solution,M.Sc. ,Ibn AL-Haitham Journal For Pure and Applied Science.
- 52.Lorenc-Grabowska, E., & Gryglewicz, G. (2007). Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon. *Dyes and pigments*, 74(1), 34-40.
- 53.Gupta, V. K. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *Journal of environmental management*, 90(8), 2313-2342.
- 54.Christie, R. M. (2007). *Environmental Aspects of Textile Dyeing*, Woodhead Publ. Ltd., Cambridge, England.
- 55.Hunger, K. (Ed.). (2007). *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. John Wiley & Sons.

56. Dawood, S. A. (2013). Development and characterization of biomass based novel adsorbent in the removal of Congo red dye by adsorption (Doctoral dissertation, Curtin University).
57. Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2009). Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chemical Engineering Journal*, 148(2-3), 354-364.
58. Yaneva, Z. L., & Georgieva, N. V. (2012). Insights into Congo Red Adsorption on Agro-Industrial Materials- Spectral, Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic, Dynamic and Desorption Studies. A Review. *International Review of Chemical Engineering*, 4(2), 127-146.
59. Shindy, H. (2016). Basics in colors, dyes and pigments chemistry: A review. *Chem. Int*, 2(29), 2016.
60. Kaur, S., Rani, S., & Mahajan, R. K. (2013). Adsorption kinetics for the removal of hazardous dye congo red by biowaste materials as adsorbents. *Journal of Chemistry*.
61. Bharadwaj, L., Bhardwaj, M., & Sharma, M. K. (2012). An analysis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> assisted photocatalytic degradation of Congo red dye. *Toxicology and Environmental Health Sciences*, 4(1), 62-69.
62. Steensma, D. P. (2001). "Congo" red: out of Africa?. *Archives of pathology & laboratory medicine*, 125(2), 250-252.
63. Ziabicki, A. (1976). *Fundamentals of fiber formation*. John Wiley and Sons, ISBN 0-471-98220-2.
64. Jia, J. (2010). Melt spinning of continuous filaments by cold air attenuation (Doctoral dissertation, Georgia Institute of Technology).



65. Li, D., Wang, Y., & Xia, Y. (2004). Electro spinning nano fibers as uniaxially aligned arrays and layer-by-layer stacked films. *Advanced Materials* , 16(4), 361-366.
66. Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nano fibers by electro spinning and their applications in nano composites. *Composites science and technology*, 63(15), 2223-2253.
67. Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. (2010). Electro spinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology advances*, 28(3), 325-347.
68. CHEN, Y. F., CAO, Z. P., & YU, Y. L. (2007). Impact of alternative methyl bromide technology on soil nutrient and microbial biomass carbon in tomato greenhouse [J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture* , 5, 009.
69. Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D. E. A., & Tan, N. B. (2001). The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 42(1), 261-272.
70. Ziabicki, A. (1976). *Fundamentals of fibre formation*. Wiley.
71. Li, D., & Xia, Y. (2004). Electro spinning of nano fibers: reinventing the wheel?. *Advanced materials*, 16(14), 1151-1170.
72. Li, R., Dou, J., Jiang, Q., Li, J., Xie, Z., Liang, J., & Ren, X. (2014). Preparation and antimicrobial activity of  $\beta$ -cyclodextrin derivative copolymers/cellulose acetate nanofibers. *Chemical Engineering Journal* , 248, 264-272.
73. Tan, S. H., Inai, R., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2005). Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. *Polymer*, 46(16), 6128-6134.

74. De Vrieze, S. (2010). Nanofibrous Structures for Liquid Filtration (Doctoral dissertation, Ghent University).
75. Ajayan, P. M., Schadler, L. S., & Braun, P. V. (2006). Nanocomposite science and technology. John Wiley & Sons.
76. Pisignano, D. (2013). Polymer Nanofibers: Building Blocks for Nanotechnology (Vol. 29). Royal Society of Chemistry.
77. Agarwal, S., Greiner, A., & Wendorff, J. H. (2013). Functional materials by electrospinning of polymers. *Progress in Polymer Science*, 38(6), 963-991.
78. Ma, Z., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2005). Electrospun cellulose nanofiber as affinity membrane. *Journal of membrane science*, 265(1-2), 115-123.
79. Kelly, T. L., Gao, T., & Sailor, M. J. (2011). Carbon and carbon/silicon composites templated in rugate filters for the adsorption and detection of organic vapors. *Advanced Materials*, 23(15), 1776-1781.
80. Sharifi, F., Sooriyarachchi, A. C., Altural, H., Montazami, R., Rylander, M. N., & Hashemi, N. (2016). Fiber Based Approaches as Medicine Delivery Systems. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2(9), 1411-1431.
81. Rho, K. S., Jeong, L., Lee, G., Seo, B. M., Park, Y. J., Hong, S. D., & Min, B. M. (2006). Electrospinning of collagen nanofibers: effects on the behavior of normal human keratinocytes and early-stage wound healing. *Biomaterials*, 27(8), 1452-1461.
82. Müller, A. (2004). *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications in 2 Volumes (Vol. 2)*. Wiley-VCH.
83. Formo, E., Yavuz, M. S., Lee, E. P., Lane, L., & Xia, Y. (2009). Functionalization of electrospun ceramic nanofibre membranes

- with noble-metal nanostructures for catalytic applications. *Journal of Materials Chemistry*, 19(23), 3878-3882.
84. Tan, S., Huang, X., & Wu, B. (2007). Some fascinating phenomena in electrospinning processes and applications of electrospun nanofibers. *Polymer International*, 56(11), 1330-1339.
85. Lu, X., Wang, C., & Wei, Y. (2009). One-dimensional composite nanomaterials: synthesis by electro spinning and their applications. *Small*, 5(21), 2349-2370.
86. Zhang, W., Zhu, R., Liu, X., Liu, B., & Ramakrishna, S. (2009). Facile construction of nano fibrous ZnO photo electrode for dye-sensitized solar cell applications. *Applied physics letters*, 95(4), 203.
87. Kalia, A., & Parshad, V. R. (2015). Novel trends to revolutionize preservation and packaging of fruits/fruit products: microbiological and nanotechnological perspectives. *Critical reviews in food science and nutrition*, 55(2), 159-182.
88. Xie, W., Guo, Z., Gao, F., Gao, Q., Wang, D., Liaw, B. S., ... & Zhao, L. (2018). Shape-, size-and structure-controlled synthesis and biocompatibility of iron oxide nanoparticles for magnetic theranostics. *Theranostics*, 8(12), 3284.
89. Bennett, J. B. (2012). Magnetic heating of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and magnetic micelles for a magnetothermally-triggered drug delivery system for cancer therapy (Doctoral dissertation, University of Alabama Libraries).
90. Wang, L., Neoh, K. G., Kang, E. T., Shuter, B., & Wang, S. C. (2009). Superparamagnetic hyperbranched polyglycerol-grafted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as a novel magnetic resonance imaging

- contrast agent: an in vitro assessment. *Advanced Functional Materials*, 19(16), 2615-2622.
91. Gupta, A. K., & Gupta, M. (2005). Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *biomaterials*, 26(18), 3995-4021.
92. Hyeon, T. (2003). Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. *Chemical Communications*, (8), 927-934.
93. Burstein, G. T. (1997). The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. *Corrosion Science*, 39(8), 1499-1500.
94. Elliott, D. W., & Zhang, W. X. (2001). Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment. *Environmental Science & Technology*, 35(24), 4922-4926.
95. Lu, A. H., Schmidt, W., Matoussevitch, N., Bönemann, H., Spliethoff, B., Tesche, B., ... & Schüth, F. (2004). Nanoengineering of a magnetically separable hydrogenation catalyst. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(33), 4303-4306.
96. الاسكندراني. محمد. ش. (٢٠١٠). تكنولوجيا النانو من اجل غد افضل . الكويت-، عالم المعرفة.
97. Wei, H., Wu, Y., Lun, N., & Hu, C. (2005). Hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods. *Materials Science and Engineering: A*, 393(1-2), 80-82.
98. Tong, Y. H., Liu, Y. C., Lu, S. X., Dong, L., Chen, S. J., & Xiao, Z. Y. (2004). The optical properties of ZnO nanoparticles capped with polyvinyl butyral. *Journal of sol-gel science and technology*, 30(3), 157-161.
99. Shen, G., Bando, Y., Chen, D., Liu, B., Zhi, C., & Golberg, D. (2006). Morphology-controlled synthesis of ZnO nanostructures

- by a simple round-to-round metal vapor deposition route. The Journal of Physical Chemistry B, 110(9), 3973-3978.
100. Scarisoreanu, N., Matei, D. G., Dinescu, G., Epurescu, G., Ghica, C., Nistor, L. C., & Dinescu, M. (2005). Properties of ZnO thin films prepared by radio -frequency plasma beam assisted laser ablation. Applied surface science, 247(1-4), 518-525
101. Hassanjani-Roshan, A., Vaezi, M. R., Shokuhfar, A., & Rajabali, Z. (2011). Synthesis of iron oxide nanoparticles via sonochemical method and their characterization. Particuology, 9(1), 95-99.
102. Baláž, P. (2008). Mechanochemistry and nanoscience. In Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering (pp. 1-102). Springer, Berlin, Heidelberg.
103. Lamas, D. G., Lascalea, G. E., & de Reça, N. W. (1998). Synthesis and characterization of nanocrystalline powders for partially stabilized zirconia ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 18(9), 1217-1221.
104. Müller, A. (2004). The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications in 2 Volumes (Vol. 2). Wiley-VCH.
105. Lu, A. H., Salabas, E. E., & Schüth, F. (2007). Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. Angewandte Chemie International Edition, 46(8), 1222-1244.
106. Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., & Muller, R. N. (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. Chemical reviews, 108(6), 2064-2110.

107. Faraji, M., Yamini, Y., & Rezaee, M. (2010). Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 7(1), 1-37.
108. Mahdavi, M., Ahmad, M., Haron, M., Namvar, F., Nadi, B., Rahman, M., & Amin, J. (2013). Synthesis, surface modification and characterisation of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Molecules*, 18(7), 7533-7548.
109. Predoi, D., & Vatasescu-Balcan, R. A. (2008). Osteoblast interaction with iron oxide nanoparticles coated with dextrin in cell culture. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 10(1), 152.
110. Kang, Y.S., Risbud, S., Rabolt, J.F. and Stroeve, P.(1996). Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles. *Chemistry of Materials*. 8, 2209-2211.
111. Vayssieres, L., Chanéac, C., Tronc, E., & Jolivet, J. P. (1998). Size tailoring of magnetite particles formed by aqueous precipitation: an example of thermodynamic stability of nanometric oxide particles. *Journal of colloid and interface science*, 205(2), 205-212.
112. Wetzels, W. (2005). Entdeckungsgeschichte der Polyfluorethylene. *NTM International Journal of History & Ethics of Natural Sciences, Technology & Medicine*, 13(2), 79-91.
113. Finkentscher, H., Heuck, C., & Patent, D. E. (1930). 654989. Verfahren zur Herstellung von Polymerisationsprodukten, Anmeldetag, 18.



114. Rangarajan, P., Yang, J., Bhanu, V., Godshall, D., McGrath, J., Wilkes, G., & Baird, D. (2002). Effect of comonomers on melt processability of polyacrylonitrile. *Journal of applied polymer science*, 85(1), 69-83.
115. Bajaj, P., Sreekumar, T. V., & Sen, K. (2001). Effect of reaction medium on radical copolymerization of acrylonitrile with vinyl acids. *Journal of Applied polymer science*, 79(9), 1640-1652.
116. Serkov, A. T., & Radishevskii, M. B. (2008). Status and prospects for production of carbon fibres based on polyacrylonitrile. *Fibre Chemistry*, 40(1), 24-31.
117. Traceski, F. T. (1999). Assessing industrial capabilities for carbon fiber production. OFFICE OF THE UNDER SECRETARY OF DEFENSE (ACQUISITION AND TECHNOLOGY) WASHINGTON DC.
118. Aliabadi, M., Irani, M., Ismaeili, J., Piri, H., & Parnian, M. J. (2013). Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 220, 237-243.
119. Javadian, H. (2014). Application of kinetic, isotherm and thermodynamic models for the adsorption of Co (II) ions on polyaniline/polypyrrole copolymer nanofibers from aqueous solution. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 20(6), 4233-4241.
120. Jadhav, A. H., Mai, X. T., Ofori, F. A., & Kim, H. (2015). Preparation, characterization, and kinetic study of end opened carbon nanotubes incorporated polyacrylonitrile electrospun nanofibers for the adsorption of pyrene from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 259, 348-356.

121. Lan, T., Shao, Z. Q., Wang, J. Q., & Gu, M. J. (2015). Fabrication of hydroxyapatite nanoparticles decorated cellulose triacetate nanofibers for protein adsorption by coaxial electrospinning. *Chemical Engineering Journal*, 260, 818-825.
122. Karthik, R., & Meenakshi, S. (2015). Removal of Cr (VI) ions by adsorption onto sodium alginate-polyaniline nanofibers. *International journal of biological macromolecules*, 72, 711-717.
123. Yang, R., Su, Y., Aubrecht, K. B., Wang, X., Ma, H., Grubbs, R. B. & Chu, B. (2015). Thiol-functionalized chitin nanofibers for As (III) adsorption. *Polymer*, 60, 9-17.
124. Mohamed, A., Osman, T. A., Toprak, M. S., Muhammed, M., & Uheida, A. (2017). Surface functionalized composite nanofibers for efficient removal of arsenic from aqueous solutions. *Chemosphere*, 180, 108-116.
125. Chaúque, E. F., Dlamini, L. N., Adelodun, A. A., Greyling, C. J., & Ngila, J. C. (2017). Electrospun polyacrylonitrile nanofibers functionalized with EDTA for adsorption of ionic dyes. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 100, 201-211.
126. Qureshi, U. A., Khatri, Z., Ahmed, F., Ibupoto, A. S., Khatri, M., Mahar, F. K., ... & Kim, I. S. (2017). Highly efficient and robust electrospun nanofibers for selective removal of acid dye. *Journal of Molecular Liquids*, 244, 478-488.
127. El-aziz, A. A., El-Maghraby, A., & Taha, N. A. (2017). Comparison between polyvinyl alcohol (PVA) nanofiber and polyvinyl alcohol (PVA) nanofiber/hydroxyapatite (HA) for removal of Zn<sup>2+</sup> ions from wastewater. *Arabian journal of chemistry*, 10(8), 1052-1060.



128. Qin, W., Li, J., Tu, J., Yang, H., Chen, Q., & Liu, H. (2017). Fabrication of porous chitosan membranes composed of nanofibers by low temperature thermally induced phase separation, and their adsorption behavior for Cu<sup>2+</sup>. *Carbohydrate polymers*, 178, 338-346.
129. Bansal, M., Ram, B., Chauhan, G. S., & Kaushik, A. (2018). L-Cysteine functionalized bagasse cellulose nanofibers for mercury (II) ions adsorption. *International journal of biological macromolecules*, 112, 728-736.
130. Patel, S., & Hota, G. (2018). Synthesis of novel surface functionalized electrospun PAN nanofibers matrix for efficient adsorption of anionic CR dye from water. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(4), 5301-5310.
131. Almasian, A., Giahi, M., Fard, G. C., Dehdast, S. A., & Maleknia, L. (2018). Removal of heavy metal ions by modified PAN/PANI-nylon core-shell nanofibers membrane: Filtration performance, antifouling and regeneration behavior. *Chemical Engineering Journal*, 351, 1166-1178.
132. Li, Y., Li, M., Zhang, J., & Xu, X. (2018). Adsorption properties of the double-imprinted electrospun crosslinked chitosan nanofibers. *Chinese Chemical Letters*, 30(3), 762-766.
133. Yarandpour, M. R., Rashidi, A., Eslahi, N., & Yazdanshenas, M. E. (2018). Mesoporous PAA/dextran-polyaniline core-shell nanofibers: Optimization of producing conditions, characterization and heavy metal adsorptions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 93, 566-581.
134. Ma, F. F., Zhang, D., Zhang, N., Huang, T., & Wang, Y. (2018). Polydopamine-assisted deposition of polypyrrole on

- electrospun poly (vinylidene fluoride) nanofibers for bidirectional removal of cation and anion dyes. *Chemical Engineering Journal*, 354, 432-444.
135. Jiang, M., Han, T., Wang, J., Shao, L., Qi, C., Zhang, X. M., ... & Liu, X. (2018). Removal of heavy metal chromium using cross-linked chitosan composite nanofiber mats. *International journal of biological macromolecules*, 120, 213-221.
136. Min, L. L., Yang, L. M., Wu, R. X., Zhong, L. B., Yuan, Z. H., & Zheng, Y. M. (2019). Enhanced adsorption of arsenite from aqueous solution by an iron-doped electrospun chitosan nanofiber mat: Preparation, characterization and performance. *Journal of colloid and interface science*, 535, 255-264.
137. Silvestri, D., Mikšiček, J., Waclawek, S., Torres-Mendieta, R., Padil, V. V., & Černík, M. (2019). Production of electrospun nanofibers based on graphene oxide/gum Arabic. *International journal of biological macromolecules*, 124, 396-402.
138. Karim, M. R., Aijaz, M. O., Alharth, N. H., Alharbi, H. F., Al-Mubaddel, F. S., & Awual, M. R. (2019). Composite nanofibers membranes of poly (vinyl alcohol)/chitosan for selective lead (II) and cadmium (II) ions removal from wastewater. *Ecotoxicology and environmental safety*, 169, 479-486.
139. Meng, J., Lin, X., Zhou, J., Zhang, R., Chen, Y., Long, X., ... & Luo, X. (2019). Preparation of tannin-immobilized gelatin/PVA nanofiber band for extraction of uranium (VI) from simulated seawater. *Ecotoxicology and environmental safety*, 170, 9-17.
140. Saed, U. A. (2017). Batch and Continuous Adsorption of Chromium (VI) from Aqueous Solution Using Alhagi Forks and

- Tea Husk. *Al-Nahrain Journal for Engineering Sciences* , 19(1), 98-106.
141. Bennani, K . A., Mounir. B , Hachkar , M., Bakasse, M., & Yaacoubi ,A.(2017). Adsorption/desorption behavior of cationic dyes on Moroccan clay: equilibrium and mechanism,JMES, Volume 8, Issue 3, Page 1082-1096.
142. Li, J., Su, S., Zhou, L., Kundrát, V., Abbot, A. M., Mushtaq, F., ... & Ye, H. (2013). Carbon nanowalls grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition during the carbonization of polyacrylonitrile fibers. *Journal of Applied Physics*, 113(2), 024313.
143. Bahl, O. P., Manocha, L. M., Jain, G. C., Chari, S. S., & Bhatia, G. (1979). RECENT ADVANCES IN CARBON-FIBER TECHNOLOGY. *JOURNAL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH*, 38(10), 537-554.
144. Wangxi, Z., Jie, L., & Gang, W. (2003). Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers. *Carbon*, 41(14), 2805-2812.
145. Yusoff, A. H. M., Salimi, M. N., & Jamlos, M. F. (2017, April). Synthesis and characterization of biocompatible Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles at different pH. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1835, No. 1, p. 020010). AIP Publishing.
146. Aghazadeh, M., & Aghazadeh, F. (2013). Improve Synthesis of Iron Oxide Nanorode with Hydrothermal Method.
147. Monshi, A., Foroughi, M. R., & Monshi, M. R. (2012). Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2(3), 154-160.

148. Jovanović, N., & Janačković, J. (1991). Pore structure and adsorption properties of an acid-activated bentonite. *Applied clay science*, 6(1), 59-68.
149. Panday, K. K., Prasad, G., & Singh, V. N. (1986). Mixed adsorbents for Cu (II) removal from aqueous solutions. *Environmental Technology* , 7(1-12), 547-554.
150. .Itodo, A. U., Abdulrahman, F. W., Hassan, L. G., Maigandi, S. A., & Itodo, H. U. (2010). Intraparticle diffusion and intraparticulate diffusivities of herbicide on derived activated carbon. *Researcher*, 2(2), 74-86.
151. Kipling, J. J. (2017). *Adsorption from Solutions of Non-electrolytes* . Academic Press
152. Vinod, V. P., & Anirudhan, T. S. (2002). Sorption of tannic acid on zirconium pillared clay. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 77(1), 92-101.

## Abstract

This study aims to use produces nanofibers mats of poly acrylonitrile by using electrospinning technique. The electrospun nanofibers characterized by infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM). It was found that the diameters ranged from 200-100 nm, X-ray diffraction spectroscopy (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), thermal gravametric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). So, its surface area and porosity were measured by Brunauer Emmett-Teller (BET) and (Barrett-Joyner- Halenda) (BJH) method.

Iron oxide nanoparticles have been prepared by precipitation method of hepta hydrate iron(II) sulfate and ferric chloride . The product was characterized by FTIR, XRD, AFM, SEM and EDX techniques, where the particles size was found (30-50) nm.

The polymer solution was then diluted by minutes of iron oxide (1%) in order to increase the membrane's ability to adsorption over the first surface. The first nanofibers mat was modified with iron oxide particles by doping the electrospining solution with ratio 1% to increase the surface efficiency. The second nanofibers mat was spun in the same conditions was characterized with the previous techniques. The diameters and surface area were found to be less.

The study was conducted to the adsorption of Congo red dye on the surfaces of nanofibers mats at different temperatures (298,303,308,313 K). The optimal factors and conditions for the adsorption process were investigated, such as contact time, dose of surfaces, initial concentration of the solution dye, ionic strength and temperature were determined.

It was found that the equilibrium time was (150 min) for both Nanofibers mats. So, the percentage of the dye removal was calculated at different temperatures.

The kinetic adsorption kinetic was studied also, it was found that compatible

with the pseudo second order. So, the activation energy of both adsorption systems was calculated, it was found for the first nanofibers mat less than the second nanofibers mat. The adsorption data have been applied on Freundlich and Langmuir models, the results showed that adsorption obeys Freundlich isotherm. Thermodynamic functions were calculated, it was found that enthalpy has a negative value that means the reaction was exothermic. While Gibbs free energy has positive value, which implies to the reaction is nonspontaneous, while the entropy values were negative which indicates to the random decreasing. In addition, the desorption process of both nanofibers mats was studied. The results of desorption showed possibility of the first surface recycling in some solutions and impossibility of the second surface recycling, that due to the type of adsorption system.

*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*



***Adsorption of Congo Red Dye from Their  
Aqueous Solutions on Mats of Electrospun  
Nanofibers; A Kinetics and Thermodynamic  
Study***

*Thesis Submitted*

*By*

***SHAIMAA ABD UL-HUSEIN***

*B.Sc.Chemistry / College of Education- Ibn Al Haitham*

*University of Baghdad 1999*

*A Thesis Submitted*

*To the College of Education for Pure Science /Ibn Al-Haitham of the  
University of Baghdad in Partial Fulfillment of the Requirements for  
the Degree of Master of Science in Chemistry*

***Supervisors BY***

***Asst. Prof. Dr. Juman Ahmed Nasser***

2019AC

1440AH