



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة بغداد

كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم

قسم الكيمياء

تحضير ودراسة خواص فيزيائية وفعالية حياتية لمتراكبات نانوية مغناطيسية واستخدامها كسطوح مازة لبعض الملوثات العضوية واللاعضوية

رسالة مقدمة الى

كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم - جامعة بغداد

وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء

من قبل الطالب

عمار جواد ظاهر

بكالوريوس كيمياء - كلية التربية للعلوم الصرفة/ابن الهيثم - جامعة بغداد 2016

بإشراف

أ.م.د. انتصار عليوي العبودي

2019 م

1441 هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



صدق الله العظيم

سورة العلق ٩٦

الآيات ﴿٥-١﴾

إقرار المشرف

أقر بأن الرسالة الموسومة (تحضير ودراسة خواص فيزيائية وفعالية حيائية لمتراكبات نانوية مغناطيسية واستخدامها كسطوح مازة لبعض الملوثات العضوية واللاعضوية) قد جرى بإشرافي في قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم-جامعة بغداد وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء .

التوقيع:

الأستاذ: د.انتصار عليوي لعيبي

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

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

التاريخ: 9 / 9 / 2019م

توصية رئيس قسم الكيمياء

إشارة الى التوصية المقدمة من الأستاذ المشرف أرشح هذه الرسالة للمناقشة

التوقيع:

الأستاذ: د. محمد جابر إبراهيم الجبوري

المرتبة العلمية: أستاذ

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

التاريخ: 12 / 8 / 2019م

إقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة -الموقعين في أدناه- نشهد اننا اطلعنا على الرسالة الموسومة (تحضير ودراسة خواص فيزيائية وفعالية حيائية لمتراكبات نانوية مغناطيسية واستخدامها كسطوح مازة لبعض الملوثات العضوية واللاعضوية) التي قدمها الطالب (عمار جواد طاهر) وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء / الكيمياء الفيزيائية.

الاسم: أ.م.د. خالد وليد صالح الجنابي

جامعة بغداد/ تربية للعلوم الصرفة- ابن الهيثم

التوقيع:

التاريخ: 27/11/2019م

عضواً

الاسم : أ.د. حميدة عيدان سلمان

جامعة كربلاء/ كلية للعلوم الصرفة

التوقيع:

التاريخ: 3/12/2019م

رئيس اللجنة

الاسم: أ.م.د. انتصار عليوي لعيبي

جامعة بغداد/ تربية للعلوم الصرفة- ابن الهيثم

التوقيع

التاريخ: 4/12/2019م

عضواً ومشرفاً

الاسم : أ.م.د. وضاح ناجي جاسم

جامعة بغداد/ كلية العلوم

التوقيع:

التاريخ: 2/12/2019م

عضواً

مصادقة عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم

التوقيع

أ.م.د. فراس عبد الحميد عبد اللطيف

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

التاريخ: 4/12/2019م

الاهداء

إليك ...

ياولي العصر ...

وصاحب الأمر ...

وناموس الدهر ,,

إليك ...

ياسيد الشهداء ...

وسليل خير الأوصياء ...

الى الشهداء الذين بذلوا الغالي والنفيس من اجل ان نكمل مسيرتنا ولولاهم لما وصلنا الى هذا المكان

...

الى اولئك المرابطين في ساحات الجهاد ,,

الى عائلتي الذين يسروا لي سبيل العلم ,,

الى والدي ووالدتي من لأزال احسس بصماتهما قلباً وعقلاً وانحو منحاهما منهجاً ومساراً للذين وهبالي كل شيء

الى أساتذتي الأفاضل الذين بعلمهم وفقني ربي,,

أهدي لهم ثمرة هذا الجهد المتواضع.

شكر وتقدير

الحمد لله الذي من علي بنعمه ورحمته... والصلوة والسلام على خاتم المرسلين
(محمد)... (صلى الله عليه وآله وسلم)...

أقدم شكري وأمتاني وتقديري إلى الدكتور مفرتي علي الرسالة انحصار عليوي العبودي
علي أقتراحهما مشروع البحث وأمدادي بالمساعدة طوال مدة البحث...
وأقدم بالشكر الجزيل إلى جماعة كلية التربية لأبن الهيثم...

وإلى رئاسة قسم الكيمياء لتسهيلهم جميع العقبات أمامي...
وأقدم بالشكر والتقدير إلى كل من (دكتور احمد دكتور عائشة ست ازهار واستاذ سمير
ست الله والى زملائي ست بسري واسراء ورباح وحسين واحمد وعلي وحلاء وهند وسجى
والى كل من ساعدني)

كذلك اود الاعتراف عن شكري لكادر المختبر المركزي الخدمي
وبأحرار كلمات الشكر إلى زملائي في الدراسة

علاء
علاء



الخلاصة

في هذه الرسالة تم وصف طريقة تحضير دقائق أكسيد الحديد النانوية المغناطيسية MNPs باستخدام طريقة الترسيب المشترك (co-precipitation)، ثم حضرت متراكبات لأكسيد الحديد النانوي المغناطيسي مع حامض الستريك ومع ثلاثي صوديوم ستريت وقد شخّصت هذه المركبات وهي كل من أكسيد الحديد النانوي (Magnetite) Fe_3O_4 MNP، حامض الستريك Citric Acid CA، وأكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسب الوزنية 2:1، ثلاثي صوديوم ستريت Trisodium Citrate TSC وأكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسب الوزنية 2:1 TSC-MNP، باستخدام العديد من التقنيات وهي طيف الأشعة تحت الحمراء Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR) والذي يشير الى ان حامض الستريك وملح ثلاثي صوديوم ستريت يغلفان سطح المغناتيت بواسطة امتزاز كيميائي لايونات الكربوكسيلات (الستريت) على سطح المغناتيت تقنية حيود الأشعة السينية (x-ray diffraction XRD)

تم حساب الحجم لحبيبات Magnetite باستعمال علاقة (Debye–Scherrer) وكان بحدود (12nm) كما انه يؤكد حدوث ارتباط وتكون المتراكبات CA-MNP و TSC-MNP. تحليل مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscopy (AFM) والذي يعطي صور لدقائق السطح مع تعيين معدل حجم الدقائق لكل من (Magnetite) , CA-MNP , TSC-MNP على التوالي. اما المجهر الإلكتروني الماسح ذو مجال الانبعاث الضوئي (FESEM) Field Emission Scanning Electron Microscope طيف كاشف الاشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) Dispersive X-Ray Detection Energy حيث يقوم بفحص السطوح المدروسة والاختلافات التي تطرا عليها نتيجة التغليف بمختلف المواد.

قيست العديد من الخواص الفيزيائية للنماذج قيد الدراسة وشملت الخواص المغناطيسية حيث وجد ان حلقة الهستيرة تكون عريضة وغير منتظمة للمواد الغير نانوية وتكون منتظمة وضيقة للمواد العالية المغناطيسية. كما نلاحظ ان قيم (Ms) (Mr) و(Hc) لأكسيد الحديد النانوي اكبر بكثير من بقية النماذج يليه TSC-MNP ثم TSC ثم CA.

كما تم قياس المساحة السطحية للمركبات قيد الدراسة باستخدام عدة طرائق وهي

BET method, Langmuir method, t-method, BHJ method.

اما بالنسبة للمعاملات الحجم النوعي V_m والمساحة السطحية a والمحسوبة حسب الطرائق المذكورة اعلاه للنماذج المفحوصة فنجد ان جميع هذه المعاملات تتبع الترتيب الاتي:

Fe_3O_4 -MNP > TSC-MNP > CA-MNP

ما عدا عرض منتصف مساحة القمة فيكون الترتيب كالاتي:

Fe_3O_4 -MNP < TSC-MNP < CA-MNP

اما الخواص الكهربائية فقد تم اجراء القياسات عند درجة حرارة الغرفة (25C) وان قيم ثابتي العزل الكهربائي الحقيقي وكذلك الخيالي تبدأ مرتفعة في منطقة الترددات المنخفضة ثم تتناقص تدريجيا مع الزيادة في الترددات، ثم تستقر عند الترددات (1000-1000000Hz).

كذلك نلاحظ بأن قيمتي ثابت العزل الكهربائي الحقيقي (النفوذية) (ϵ') و ثابت العزل الكهربائي الخيالي (ϵ'') لملح TSC اقل من باقي النماذج، ثم يزداد قيم النفوذية في حالة المتراكب TSC-MNPs ثم يليه بقية المركبات ومنها اوكسيد الحديد النانوي .

كما تم قياس الفعالية المضادة للبكتريا باستخدام نوعين من البكتريا وهي بكتريا موجبة وهي *Staphylococcus aureus* وبكتريا سالبة وهي *Escherichia coli* باستخدام طريقة inhibition zone وقيس التثبيط للبكتريا الحاصل بعد 24 ساعة بواسطة القياس بوحدة المليمتر.

طبقت المركبات اعلاه كسطوح مازة في عملية الامتزاز لازالة الملوثات العضوية (بصبغة الميثيلين الزرقاء)، وكذلك لازالة الملوثات اللاعضوية (ايونات الرصاص)، تم اجراء عملية الامتزاز باستخدام ظروف مختلفة. والذي يعطي حسب تصنيف (Giles) ايزوثيرمات امتزاز للأيونات الممتزة على السطح CA-MNP والسطح TSC-MNP عند مختلف الدرجات الحرارية، من النوع (S). مما يشير الى انه امتزاز غير كيميائي كما نلاحظ تزايد بشكل كبير في الدقائق الأولى لحدوث عملية الامتزاز اي سرعة حصول هذه العملية بعدها تكون الزيادة بشكل بطيء حتى الوصول إلى التشبع او مرحلة التذبذب للنسبة المئوية لعملية الامتزاز. كذلك نلاحظ أن هذه النسبة تزداد مع زيادة الدرجات الحرارية مما يعطي دليل النوع الماص للحرارة (Endothermic Process) لحصول عملية الامتزاز. كما نلاحظ أن النسبة المئوية لعملية امتزاز الايونات الموجبة على TSC-MNP تكون اكبر منها على السطح CA-MNP وبالتالي فإن كفاءة

امتزاز المراكز الموجبة على السطح TSC-MNP تكون اكبر منها على السطح CA-MNP. من جهة اخرى نلاحظ من الايزوثيرمات لعملية الامتزاز زيادة مقدار المادة الممتزة بزيادة الدرجات الحرارية وهذا يشير للطبيعة الماصة للحرارة (Endothermic processes) لحصول عملية الامتزاز. كذلك نجد ان النموذج الحركي للمرتبة الثانية يكون اكثر انطباقا من النموذج الحركي للمرتبة الاولى على عملية امتزاز المراكز الموجبة على كلا السطحين قيد الدراسة. كذلك تم حساب قيم الدوال الترموديناميكية (ΔG°), (ΔH°), (ΔS°) لعملية الامتزاز الايونات الموجبة على السطوح قيد الدراسة. كما لوحظ ان كفاءة الامتزاز للأنظمة اعلاه تقل بزيادة الحامض

الصفحة	العنوان	التسلسل
قائمة المحتويات		
الفصل الأول: المقدمة		
1	التلوث	1-1
2	الامتزاز	2-1
2-3	انواع الامتزاز	1-2-1
4	الامتزاز من المحلول	2-2-1
4	ايزوثيرمات الامتزاز	3-2-1
5-8	نظريات ايزوثيرمات الامتزاز	4-2-1
9	حرارة الامتزاز	3-1
10-12	حركية الامتزاز	4-1
12	استخدام المواد النانوية المغناطيسية كسطوح مازة	5-1
13	الجسيمات النانوية المغناطيسية	6-1
15	تخليق الدقائق النانوية المغناطيسية	1-6-1
15	الترسيب المشترك	2-6-1
17	طلاء السطوح النانوية المغناطيسية	3-6-1
17-18	ايونات الرصاص	7-1
19	صبغة المثيلين الزرقاء	8-1
20-28	الخواص الفيزيائية	9-1
29-33	مراجعة ادبيات	10-1
34	الهدف من البحث	11-1

الفصل الثاني: الجانب العملي		
36	المواد الكيميائية	1-2
37-39	الاجهزة المستخدمة	2-2
40	تحضير اوكسيد الحديد المغناطيسي النانوي	3-2
41	تحضير اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت	4-2
42	تحضير اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك	5-2
42	الامتزاز	6-2
42	امتزاز الايونات العناصر الثقيلة	1-6-2
43	ايجاد زمن التوازن للامتزاز المحاليل	3-6-2
44	منحنيات الامتزاز	7-2
44	العوامل المؤثرة بعملية الامتزاز	1-7-2
45	الصبغة امتزاز	8-2
47	منحنيات الامتزاز	5-8-2
47	العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز	6-8-2

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة		
48	التشخيص الطيفي	1-3
48-52	التشخيص بأستخدام مطيافية الاشعة ما تحت الحمراء	1-1-3
53-54	التشخيص باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية (XRD)	2-1-3
55-57	مجهر القوى الذري	3-1-3
58-64	تحليل مطياف (FESEM) وجهاز (EDX) الملحق معه	4-1-3

الفصل الرابع: الخواص الفيزيائية والفعالية الحياتية		
65-68	الخواص المغناطيسية	1-4
68-71	تحليل المساحة السطحية	2-4
72-75	الخواص الكهربائية	3-4
76-78	الفعالية المضادة للبكتريا	4-4

الفصل الخامس: الامتزاز		
77-105	امتزاز ايونات الرصاص	1-5
106-134	امتزاز صبغة المثلين الازرق (MB)	2-5

قائمة المختصرات

AFM	Atomic force microscope
MB	Methylene blue
MNP _s	Magnetic nanoparticles
UV/vis	UV/vis spectrophotometer
EDX	كاشف الاشعة السينية المشتتة للطاقة
BET	تحليل المساحة السطحية
C _e	تركيز المادة عند الاتزان (mg/L)
C ^o	التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L)
C _t	تركيز المادة الممتزة عند الزمن t (mg/L)
q _e	كمية المادة الممتزة عند الاتزان (mg/g)
q _t	كمية المادة الممتزة عند الزمن t (mg/g)
q _m	الكمية العظمى للمادة الممتزة
k _a	ثابت سرعة الامتزاز
k _{L, a}	ثوابت لانكماير
k _{f, n}	ثوابت فريندلش
k _{T, bT}	ثوابت تمكن
ΔG ^o	التغير في الطاقة الحرة القياسية (J.mol ⁻¹)
ΔH ^o	الانثاليبي او حرارة الامتزاز القياسية (J.mol ⁻¹)
ΔS ^o	الانتروبي القياسي (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
R	الثابت العام للغازات (8.314mol ⁻¹ .K ⁻¹)
T	درجة الحرارة المطلقة (K)
V	حجم (L)
nm	نانومتر ، 10 ⁻⁹ nm
R ²	معامل الارتباط
λ _{max}	الطول الموجي الأعظم
FT-IR	مطياف الاشعة تحت الحمراء Fourier transformation infrared
SEM	المجهر الالكتروني الماسح Scanning electron microscopy
XRD	حيود الاشعة السينية X-ray diffraction
m	وزن المادة المازة (g)
A %	النسبة المئوية للامتزاز
μ	نفاذية الوسط
μ ^o ، μ _r	يمثلان نفاذية الفراغ والتي تساوي (μ ^o = 4π × 10 ⁻⁷ H/m)، والنفاذية النسبية للمواد ، على التوالي.

C	السعة والمحصلة من جهاز LCR
d	هي سمك الرقيقة الواحدة والتي تمثل المسافة في الفراغ بين القطبين المستخدمين في القياس
A	المساحة السطحية للنموذج المطلوب قياسه
ϵ_0	تمثل قيمة السماحية الكهربائية للفراغ (وهي نفسها في الهواء). وقيمتها ثابتة وتساوي 8.85×10^{-12} فاراد /متر.
(ω)	وتمثل التردد الزاوي
(f)	تمثل قيمة التردد المجال المسلط
Tan δ	هي قيمة مستحصلة من الجهاز المستخدم في حساب السماحية الخيالية

قائمة الاشكال		
5	تصنيف (Giles) لايزوثيرمات الامتزاز.	1-1
19	الصيغة التركيبية لصبغة الميثيلين الأزرق	2-1
22	يمثل منحنى (H-M) او ما يعرف بالتخليقية او الهسترة (Hysteresis).	3-1
52	أطياف الاشعة تحت الحمراء (FTIR) للنماذج المدروسة (a) Fe_3O_4 Trisodium (d)، CA-MNP (c)، Citric Acid CA(b)، MNP Citrate TSC و TSC-MNP على التوالي	1-3
54	أطياف حيود الاشعة السينية (XRD) للنماذج المدروسة (a) Fe_3O_4 (d) ، CA-MNP (c)، Citric Acid CA(b) ، MNP Trisodium Citrate TSC و TSC-MNP على التوالي	3-3
55	تحليل AFM لسطح أكسيد الحديد النانوي المحضر (a) صورة ثنائية الابعاد (b) صورة ثلاثية الابعاد (c) معدل حجم الدقائق	(4-3)

56	تحليل AFM لسطح أكسيد الحديد النانوي المحضر (a) صورة ثلاثية الابعاد (b) معدل حجم الدقائق (c) جدول توزيع حجم الدقائق	(5-3)
57	تحليل AFM لسطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسب الوزنية 2:1 TSC-MNP (a) صورة ثلاثية الابعاد (b) معدل حجم الدقائق (c) جدول توزيع حجم الدقائق	(6-3)
59	تحليل FESEM وجهاز (EDX) الملحق معه لأوكسيد الحديد النانوي Fe ₃ O ₄ MNP (Magntite) المحضر (a) صور FESEM (b) فحص EDX	(7-3)
61	تحليل FESEM وجهاز (EDX) الملحق معه لاوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسب الوزنية 2:1 (a) صور FESEM (b) فحص EDX	(8-3)
63	تحليل FESEM وجهاز (EDX) الملحق معه لاوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسب الوزنية 2:1 TSC-MNP (a) صور FESEM (b) فحص EDX	(9-3)
67	حلقة التخلفية (الهسترة) المغناطيسية لكل من اوكسيد الحديد النانوي Citric Acid، حامض الستريك Fe ₃ O ₄ MNP (Magntite)، اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP، ثلاثي صوديوم ستريت Trisodium Citrate بالنسب الوزنية 2:1، و TSC اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسب الوزنية TSC-MNP.2:1	(1-4)
72	قيم التوصيلية الكهربائية للتيار المتناوب مع تغير التردد للمترابكات النانوية للنماذج قيد الدراسة	(2-4)
73	ثابت العزل الحقيقي (ε) للنماذج المفحوصة	(3-4)
75	ثابت العزل الخيالي (ε') للنماذج المفحوصة	(4-4)

78	التأثير المضاد للبكتريا <i>Staphylococcus aureus</i> - قبل التثبيط b-بعد التثبيط للمركبات 1-CA , 2-TSC , 3-Fe ₃ O ₄ , 4-CA-MNP , 5-TSC-MNP	(5-4)
78	التأثير المضاد للبكتريا <i>Pseudomonas aeruginosa</i> - قبل التثبيط b-بعد التثبيط للمركبات 1-CA , 2-TSC , 3-Fe ₃ O ₄ , 4-CA-MNP , 5-TSC-MNP	(6-4)
80	منحني زمن الاتزان لايون الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة (293K)	(1-5)
80	منحني زمن الاتزان لايون الرصاص على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة (293K) .	(2-5)
81	منحنيات تغير النسبة المئوية لامتماز ايونات الرصاص (a) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 (b) و على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.	(3-5)
85	حركية الامتماز للمرتبة الاولى لامتماز ايونات الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 293K	(4-5)
85	حركية الامتماز للمرتبة الاولى لامتماز ايونات الرصاص على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 293K	(5-5)
88	حركية الامتماز للمرتبة الثانية لامتماز ايونات الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 293K	(6-5)
88	حركية الامتماز للمرتبة الثانية لامتماز ايونات الرصاص على السطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 1:2 عند درجة حرارة 293k	(7-5)
91	ايزوثيرمات الامتماز ايونات الرصاص (a) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 (b) وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة	(8-5)

92	ايزوثيرمات الامتزاز ايونات الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 (a) درجة حرارة (288K) ، (b) درجة حرارة (303K) ، (C) درجة حرارة (318K)	(9-5)
95	ايزوثيرمات فريندلش لامتزاز ايونات الرصاص (a) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 (b) وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة	(10-5)
97	ايزوثيرمات لانكماير لامتزاز ايونات الرصاص (a) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 (b) وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.	(11-5)
99	ايزوثيرمات تمكن لامتزاز ايونات الرصاص (a) على CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 (b) وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.	(12-5)
101	تطبيق معادلة فانت هوف لامتزاز ايون الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.	(13-5)
101	تطبيق معادلة فانت هوف لامتزاز ايونات الرصاص على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.	(14-5)
104	ايزوثيرمات الامتزاز ايون الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 في دوال حامضية مختلفة وعند درجة حرارة 298K	(15-5)
105	ايزوثيرمات الامتزاز ايون الرصاص على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 في دوال حامضية مختلفة وعند درجة حرارة 298K	(16-5)
108	منحني زمن الاتزان لصبغة المثيلين الازرق (MB) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 288K	(17-5)
108	منحني زمن الاتزان لصبغة المثيلين الازرق (MB) على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 288K	(18-5)

109	منحنيات تغير النسبة المئوية لامتماز لصبغة المثلين الأزرق (a) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 (b) وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.	(19-5)
113	حركية الامتماز للمرتبة الاولى لامتماز صبغة المثلين الأزرق (MB) على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 288K	(20-5)
113	حركية الامتماز للمرتبة الاولى لامتماز صبغة المثلين الأزرق (MB) على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 288K	(21-5)
116	حركية الامتماز للمرتبة الثانية لامتماز صبغة المثلين الأزرق (MB) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 288K	(22-5)
116	حركية الامتماز للمرتبة الثانية لامتماز صبغة المثلين الأزرق (MB) على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 288K	(23-5)
119	ايروثيرمات الامتماز لصبغة المثلين الأزرق (a) (MB) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 (b) وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.	(24-5)
120	ايروثيرمات الامتماز لصبغة المثلين الأزرق (MB) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 (a) درجة حرارة 288K، (b) درجة حرارة 398K، (c) درجة حرارة 308K.	(25-5)
123	ايروثيرمات فريندلس لامتماز صبغة المثلين الأزرق (a) (MB) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 (b) وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة	(26-5).
125	ايروثيرمات لانكماير لامتماز صبغة المثلين (MB) (a) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 (b) وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.	(27-5)

126	ايزوثيرمات تمكن لامتزاز صبغة المثلين الازرق (a) (MB) على سطح CA- MNP بالنسبة الوزنية 2:1 (b) وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة	(28-5)
129	منحني فانت هوف لامتزاز صبغة المثلين الازرق (MB) على سطح CA- MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.	(29-5)
129	منحني فانت هوف لامتزاز صبغة المثلين الازرق (MB) على سطح TSC- MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.	(30-5)
133	ايزوثيرمات الامتزاز صبغة المثلين الازرق (MB) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 في دوال حامضية مختلفة وعند درجة حرارة 298K	(31-5)
133	ايزوثيرمات الامتزاز صبغة المثلين الازرق (MB) على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 في دوال حامضية مختلفة وعند درجة حرارة 298K	(32-5)

قائمة الجداول		
3	يوضح الاختلافات الرئيسية بين نوعين من الامتزاز	(1-1)
36	يوضح المواد الكيميائية المستخدمة مع درجة نقاوتها وكذلك منشئها	(1-2)
60	النسب الوزنية والذرية للعناصر المكونة لأوكسيد الحديد النانوي المغلف	(1-3)
62	النسب الوزنية والذرية للعناصر المكونة لأوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك	(2-3)
64	النسب الوزنية والذرية للعناصر المكونة لأوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت	(3-3)
68	الخواص المغناطيسية لكل من اوكسيد الحديد النانوي Fe_3O_4 MNP (Magntite)، حامض الستريك Citric Acid CA، اوكسيد الحديد	(1-4)

	النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسب الوزنية 2:1 ، ثلاثي صوديوم ستريت Trisodium Citrate TSC و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسب الوزنية 2:1 TSC-MNP	
69	تحليل المساحة السطحية.	(2-4) (3-4) (4-4)
71	فقد تضمنت الحجم النوعي والمساحة السطحية للنماذج المفحوصة	(5-4)
77	الفعالية المضادة للبكتريا لكل من اوكسيد الحديد النانوي Fe_3O_4 MNP (Magntite)، حامض الستريك Citric Acid CA، اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسب الوزنية 1:2 ، ثلاثي صوديوم ستريت Trisodium Citrate TSC و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسب الوزنية 1:2 TSC-MNP	(6-4)
76	تغير قيم كل من التركيز (C_t) ومقدار الامتزاز (q_t) لايونات الرصاص بتغير الزمن على سطح CA-MNP ، TSC-MNP عند الدرجة الحرارية (288k)	(1-5)
82	تغير قيم التركيز (C_t) والنسبة المئوية لامتزاز (%A) لايونات الرصاص مع الزمن على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة	(2-5)

86	يوضح الثوابت الحركية للمرتبة الاولى لامتماز ايونات الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 293 K	(3-5)
89	الثوابت الحركية للمرتبة الثانية لامتماز ايونات الرصاص على سطح CA- MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 293 K	(4-5)
93	الكمية الممتزة من ايونات الرصاص عند التوازن (qe) على سطح CA- MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة	(5-5)
96	ثوابت فريندلس التجريبية وقيم معامل الارتباط لامتماز ايونات الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة	(6-5)
98	ثوابت لانكماير التجريبية وقيم معامل الارتباط لامتماز ايونات الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة	(7-5)
99	ثوابت تمكن التجريبية وقيم معامل الارتباط لامتماز ايونات الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة	(8-5)

100	يبين قيم ثابت التوازن ، q_m و C_e لامتماز ايونات الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة	(9-5)
102	يوضع قيم الدوال الترموديناميكية لامتماز ايونات الرصاص على CA- MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند التركيز الاعظم وعند درجات حرارية مختلفة	(10-5)
105	الجدول يبين قيم ثابت التوازن ، q_m و C_e لامتماز ايونات الرصاص لامتماز ايونات الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند دوال حامضية مختلفة و تركيز ثابت ودرجة حرارة (298K)	(11-5)
107	الجدول تغير قيم التركيز (C_t) وكمية الامتماز (q_t) لصبغة (MB) مع الزمن على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 , وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة (288K)	(12-5)
110	تغير قيم التركيز (C_t) والنسبة المئوية لامتماز (%A) من صبغة (MB) مع الزمن على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و سطح TSC- MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة	(13-5)
114	يوضح الثوابت الحركية للمرتبة الاولى لامتماز صبغة (MB) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 288K	(14-5)
117	يوضح الثوابت الحركية للمرتبة الثانية لامتماز صبغة (MB) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة (288k)	(15-5)

121	الكمية الممتازة من صبغة (MB) عند التوازن (qe) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة	(16-5)
124	ثوابت فريندلش التجريبية وقيم معامل الارتباط لامتماز صبغة (MB) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة	(17-5)
125	ثوابت لانكماير التجريبية وقيم معامل الارتباط لامتماز صبغة (MB) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة	(18-5)
127	ثوابت تمكن التجريبية وقيم معامل الارتباط لامتماز صبغة المثلين الازرق (MB) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة	(19-5)
128	يبين قيم ثابت التوازن ، q_m و C_e لامتماز صبغة المثلين الازرق (MB) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.	(20-5)
130	قيم الدوال الترموديناميكية لامتماز صبغة المثلين الازرق على CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند التركيز الاعظم وعند درجات حرارية مختلفة.	(21-5)
134	يبين قيم ثابت التوازن ، q_m و C_e لامتماز صبغة المثلين الازرق (MB) لامتماز على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند دوال حامضية مختلفة و تركيز ثابت ودرجة حرارة (298K) .	(22-5)



الفصل الأول

المقدمة



1-1 التلوث

ان الزيادة الكبيرة في عدد السكان وكذلك التلوث البيئي ادى الى تزايد مشكلة وجود المياه في انحاء المعمورة ، أصبح ضمان الحفاظ على مصدر كافٍ للمياه أحد أهم العناصر في تحسين المستوطنات البشرية. ان رداءة نوعية المياه ناجم عن تلوث المياه بالنفايات البلدية والزراعية والصناعية نتيجة لتزايد عدد السكان الذي زاد من الضغط على المصادر السطحية المحدودة ذات الجودة العالية. في أيامنا هذه ، اذ أصبحت أنظمة جودة المياه أكثر صرامة ، وأصبحت تقنيات اكتشاف الملوثات أكثر حساسية. أيضًا ، والمعرفة أكثر بالصحة عامة، في حين ان المياه كانت عالية المستوى ^[1] ، لذلك أصبح من الضروري إيجاد إجراءات أفضل لإنتاج المياه النظيفة للاستهلاك ، لأن ندرة المياه العذبة هي عامل يهدد وجود الإنسان ^[2]. تلوث المياه يعرف على انه أي تغير في خصائص الماء سواء كانت تغيرات فيزيائية أو كيميائية مما يؤثر بصورة سلبية على الكائنات الحية، وبالتالي يجعل المياه غير صالحة للاستخدام. غالباً ما يتم تفرغ الملوثات السامة من خلال عدد من الفعاليات الصناعية والذي يؤدي إلى تلوث المياه العذبة وكذلك المياه المالحة ^[3]. المعادن الثقيلة و الأصباغ هما الملوثان الرئيسيان في المياه البحرية والصناعية و مياه الصرف الصحي ^[4]. تشكل النفايات الصناعية العامل الاهم لمختلف انواع الملوثات في المياه الطبيعية، مثل الأصباغ والمعادن السامة والتي تجد طريقها إلى المسطحات المائية وذلك من خلال مياه الصرف الصحي ^[5] ، اذ تطلق هذه المياه غير المعالجة والناجمة من بعض العمليات الصناعية مثل (الصناعات البتروكيمياوية ، وصناعة البطاريات، والالكترونيات، و عملية التعدين والدباغة ، وصناعة النسيج ، وصناعة الورق ، والصناعات الدوائية ، والطلاء الكهربائي، الخ) ^[6].

تستعمل عدد من التقنيات لمعالجة مشكلة تلوث المياه مثل الترسيب ، والاكسدة الكيميائية، والتخثر والتهوية، والتعويم ، والتناضح العكسي ، والترشيح النانوي، وكذلك الترسيب الكيميائي ، والتبادل الأيوني ، والفصل باستخدام الاغشية، والتحفيز الضوئي ^[7-11] . الا انه في الوقت الحاضر تعد عمليات الإمتزاز من اهم وأكثر الطرق كفاءة لمعالجة والتخلص من انواع الملوثات من المياه.

Adsorption**1-2 الامتزاز**

تنتج طريقة الامتزاز عن قوى تربط بين المادة الممتزة (adsorbate) و سطح ماز (adsorbent) ،
وبعض النظر عن طبيعة الاطوار للمواد الممتزة والمارة ، فقد يحدث امتزاز بين اي طورين كأن يحدث بين
سائل - صلب ، غاز - صلب ، سائل - سائل ، و غاز - سائل [12].

قد تحدث عملية اخرى مشابهة الى طريقة الامتزاز وهي الامتصاص (Absorption) وهي نفوذ
الجزيئات الممتزة وانتشارها داخل السطح الماز وليس تجمع هذه الجزيئات على السطح الماز فقط ، كما
يحصل في الامتزاز [13] ، اما العملية المعاكسة للامتزاز فتسمى بـ (الابتزاز) (Desorption) [14].

هناك الكثير من العوامل التي تؤثر في عملية الامتزاز وتتضمن تأثير درجة الحرارة، والذالة الحامضية،
والشدة الايونية، طبيعة وكمية السطح الماز، طبيعة المادة الممتزة ، زمن الاتزان، التركيز الابتدائي، وتأثير
المذيب.

Types of Adsorption**1-2-1 انواع الامتزاز**

يمكن تقسيم الامتزاز الى نوعين وهما الامتزاز الفيزيائي Physical adsorption

(Physiosorption) والامتزاز الكيميائي (Chemisorption) Chemical adsorption ،

وقد يحدث نوعا الامتزاز في النظام نفسه . الجدول (1 - 1) يلخص الاختلاف بين الامتزاز الفيزيائي

والامتزاز الكيميائي [13].

الجدول (1 - 1) يوضح الاختلافات الرئيسية بين نوعين من الامتزاز [13].

الامتزاز الفيزيائي	الامتزاز الكيميائي
الارتباط بين المادة الممتزة والمادة المازة يكون بوساطة قوى فيزيائية ضعيفة مثل قوى فاندرفالز	1- يكون الارتباط بين المادة الممتزة والمادة المازة بوساطة قوى كيميائية قوية
تكون حرارة الامتزاز واطئة اقل من (40 KJ/mol)	2- تكون حرارة الامتزاز عالية $(40 - 400) \frac{kJ}{mol}$
الامتزاز الفيزيائي هو امتزاز عكسي	3- الامتزاز الكيميائي غير عكسي
تحدث حالة التوازن للامتزاز بسرعة	4- تكون حالة التوازن للامتزاز بطيئة
يحدث عند درجات حرارة اقل من نقطة غليان المادة الممتزة	5- يحدث عند درجات حرارة عالية حتى اعلى من نقطة غليان المادة الممتزة
لا يحتاج الى طاقة تنشيط	6- يحتاج الى طاقة تنشيط
متعدد الطبقات (multi layers)	7- احادي الطبقة (monolayer)
غير انتقائي (non Specific) واقل خصوصية	8- انتقائي (Specific) ويمتاز بالخصوصية (High specificity)

1-2-2 الامتزاز من المحلول

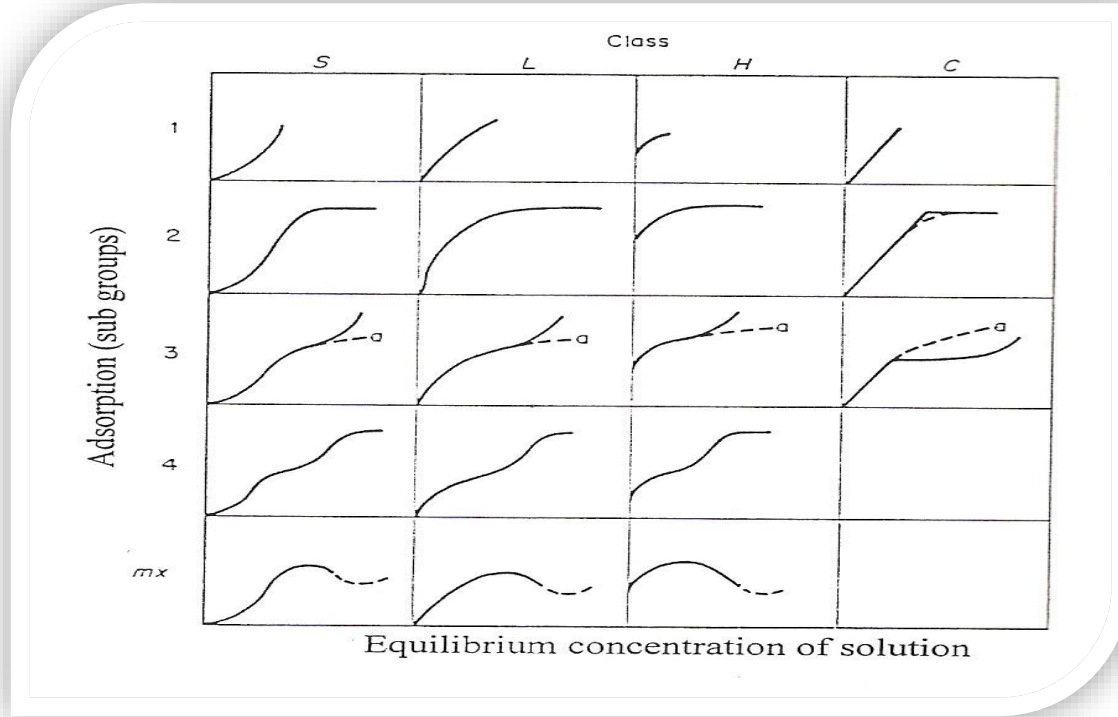
Adsorption from Solution

تختلف عملية الامتزاز من المحلول على سطح عن عملية امتزاز الغازات او السوائل النقية على سطوح المواد الصلبة ، ويرجع ذلك الى ان المحلول يحتوي على اكثر من مادة وان هذه المواد تتنافس فيما بينها على المواقع الفعالة للسطح الماز بالاضافة الى ذلك التنافس بين السطح الماز والمذيب من ناحية وبين المذاب والمذيب من ناحية اخرى لربط جزيئات المذاب وبالتالي عند حصول اي تغير في تركيز المحلول فان مكونات المحلول ستزيج بعضها عن البعض الاخر، وهذه تعد من صفات الامتزاز في المحلول ، والتي تعتمد على طبيعة التداخلات التي تحصل بين كل من المذيب والمذاب في المحلول ، بالاضافة الى التداخلات التي تحدث مع السطح الماز الصلب^[15].

1-2-3 ايزوثيرمات الامتزاز

Adsorption Isotherms

ان ايزوثيرمات الامتزاز تمثل التغير في مقدار المادة الممتزة الحاصل بوساطة مقدار معين من السطح الماز لحدود معينة من التراكيز وعند درجة حرارة محددة وضغط معين. ومن خلالها ممكن ان نحدد سعة الامتزاز للمادة المازة^[16]. وضع (Giles) تصنيفا لايزوثيرمات الامتزاز لأجل هذه العملية والذي يستعمل لحد الان و يعتمد على شكل المقاطع الابتدائية للايزوثيرمات وأعطيت هذه المقاطع الرموز الاتية: L، S ، C،H وهناك أصناف ثانوية تقع ضمن الأصناف الرئيسية التي تعرف بـ 1، 2، 3، 4، max&، و الشكل (1-1) يبين هذه الأصناف.



الشكل (1-1) تصنيف (Giles) لايزوثيرمات الامتزاز.

Types of adsorption

1-2-4 نظريات ايزوثيرمات الامتزاز

isotherm

توجد عدة نماذج او نظريات لوصف الامتزاز وتتضمن ما يأتي:

Langmuir isotherm

1- ايزوثيرم لانكماير للامتزاز

في سنة 1916 اقترح لانكماير معادلة^[17] لتفسير امتزاز الغازات على السطوح المازة الصلبة،

بالاضافة الى تطبيقها على امتزاز المواد المذابة على السطوح المازة الصلبة، وتعتمد على عدة فرضيات

هي:

أ- هناك عدد محدد من مواقع السطح الصلب يحصل عليها الامتزاز ويكون هذا السطح متجانسا وذا توزيع طاقي منتظم .

ب- الامتزاز موضعي، أي ان الدقائق الممتزة ليس لها القدرة على التنقل.

ج - الامتزاز ذو طبقة احادية .

المعادلة (1-1) تعطى الصيغة النهائية لعلاقة لانكماير على النحو الآتي :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots\dots\dots(1-1)$$

اما المعادلة (2-1) فتعطى الصيغة الخطية لهذه العلاقة الآتية :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \dots\dots\dots (2-1)$$

C_e : يمثل التركيز للمادة في حالة الأتزان (mg/L)

q_e : تمثل مقدار المادة الممتزة (mg/g)

اما (q_m, K_L) فهما ثابتان لانكماير التجريبيين ويمثل الاول ثابت الاتزان بين سرعتي الامتزاز ونزع

الامتزاز(الابتزاز) والثاني يمثل أعظم كمية امتزاز.

وعند رسم (C_e/q_e) ضد (C_e) نحصل على خط مستقيم بميل مساوي الى ($1/q_m$) وتقاطع مع المحور

الصادي هو ($1/K_L \cdot q_m$) [18-19].

Freundlich isotherm

2-علاقة فريندلش

وضع العالم فريندلش عام (1926) نموذجاً هو الأكثر استخداماً لتفسير الامتزاز معتبراً ان اغلب السطوح المازة الصلبة غير متجانسة مما يؤدي الى ان تغيرات الطاقة الكامنة على هذه السطوح غير منتظمة بسبب اختلاف مواقع الامتزاز في مستوياتها الطاقية مما يشير الى تغير ايزوثيرم الامتزاز^[20]. علماً ان الصيغة النهائية لعلاقة فريندلش هي :

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots(3-1)$$

اما الصيغة الخطية لهذه العلاقة فهي:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \dots\dots\dots(4-1)$$

اذ أن:

C_e : التركيز للمادة الممتزة (mg/L)

q_e : مقدار المادة الممتزة (mg/g)

اما (n, k_f) فهما ثابتان فريندلش التجريبية ويمثلان الاول مقياس شدة الامتزاز ويمثل الثاني مقياس كمية الامتزاز، والتي تعتمد قيمهما على طبيعة كل من المادة الممتزة وكذلك السطح الماز وعلى درجة الحرارة. وعند رسم العلاقة بين $\ln(q_e)$ ضد $\ln(C_e)$ نحصل على خط مستقيم بميل $(1/n)$ وتقاطع مع المحور الصادي $\ln(k_f)$.

3- ايزوثيرم تمكن

Tempkin isotherm

يفترض أن كمية حرارة الامتزاز الناتجة من كل الجزيئات لطبقة ممكن ان يؤدي الى تناقص خطي عند تغطية المادة الممتزة للسطح الماز^[21]. علما ان الصيغة النهائية لعلاقة تمكن هي:

$$q_e = b_T \ln(k_T \cdot C_e) \dots \dots \dots (5 - 1)$$

اذ ان:

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

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

b_T: هو ثابت تمكن له علاقة مع حرارة الامتزاز (J.mol⁻¹)

C_e: تركيز المادة الممتزة (mg/L)

اما الشكل الخطي لمعادلة تمكن فهو:

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

وعند رسم q_e ضد lnC_e نحصل على قيم ثابتي تمكن كل من b_T و k_T من قيم الميل للخط المستقيم الناتج والتقاطع مع المحور الصادي .

Heat of Adsorption

3-1 حرارة الامتزاز

تشير حرارة الامتزاز الى مقدار الارتفاع بدرجات الحرارة الذي يمكن حدوثه خلال عملية الامتزاز وبالظروف الاديباتيكية ، بالاضافة الى انه يمكننا معرفة نوع القوى التي تربط المادة الممتزة بالسطح الماز ، فالاشارة السالبة لحرارة الامتزاز تدل على ان عملية الامتزاز باعثة للحرارة (Exothermic Process). اما الاشارة الموجبة لحرارة الامتزاز فتدل على ان عملية الامتزاز ماصة للحرارة (Endothermic Process) ، وعندما تكون حرارة الامتزاز ذات قيمة اقل من (40KJ. mol^{-1}) فإن الامتزاز يكون فيزيائياً ، اما اذا كانت قيمتها اكبر فان الامتزاز يكون كيميائياً . ويمكن حساب حرارة الامتزاز وذلك باستخدام معادلة فان ت هوف

-: (Vant Hoff Equation)

$$K_{eq} = C. e^{-\Delta H^{\circ}/RT} \dots\dots\dots(7-1)$$

اذ ان :-

ΔH° : هي حرارة الامتزاز (الانتالبي لعملية الامتزاز)

K_{eq} : ثابت توازن الامتزاز

C : هو تركيز ثابت

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

T : درجة الحرارة المطلقة (K)

الصورة الخطية للعلاقة تمكن ما يأتي:-

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \ln C \quad \dots\dots\dots(8-1)$$

وبرسم العلاقة بين $(\ln K_{eq})$ مع $(1/T)$ نحصل على خط مستقيم ميله $(\frac{-\Delta H}{R})$ ، اما ثابت توازن الامتزاز فيمثل النسبة بين تركيزي المادة الممتزة والمتبقي في المحلول .

$$K = \frac{C_{ad}(mg/L)}{C_e(mg/L)} \quad \dots\dots\dots(9-1)$$

ولحساب الدوال الترموديناميكية الأخرى كل من ΔG° و ΔS° وذلك باستخدام العلاقات التالية^[23,22] :-

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

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (11 - 1)$$

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T \quad (12 - 1)$$

Adsorption Kinetics

4-1 حركية الامتزاز

ان حركية الامتزاز تعبر عن سرعة سحب جزيئات المادة الممتزة من المحلول والتصاقها بالسطح الماز ، مما يتطلب التغلب على كل القوى الجزيئية الضمنية والبيئية التي تسبب اعاقا لعملية الامتزاز في المحلول ، و من خلال حركية الامتزاز يمكن تحديد المدة الزمنية التي يحدث خلالها الامتزاز وصولا الى حالة الاتزان و توقف الامتزاز^[24].

First Order Model

1-4-1 نموذج المرتبة الاولى

ان معادلة المرتبة الاولى وضعت من قبل Lagergren التي تعد اول معادلة تعتمد لوصف معدل سرعة الامتزاز، وذلك بالاعتماد على سعة الامتزاز ثم بعد ذلك اتبعت من قبل الكثير من الباحثين^[25]. ان معادلة المرتبة الاولى والتي وضعت من قبل Lagergren يعبر عنها بالعلاقة الآتية :-

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \dots\dots\dots(13-1)$$

إذ ان :-

q_e : هي سعة الامتزاز عند الاتزن (mg/g) .

q_t : هي سعة الامتزاز عند زمن t (mg/g).

k_1 : هو ثابت معدل سرعة الامتزاز المرتبة الاولى (time^{-1}) .

اما الصيغة النهائية لهذه العلاقة فتظهر بعد اجراء التكامل على النحو الاتي :-

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \quad \dots\dots\dots(14-1)$$

وبرسم العلاقة بين $\ln(q_e - q_t)$ مقابل الزمن t لذا فانه يجب الحصول على علاقة خطية في حالة

انطباق نموذج المرتبة الاولى الكاذبة على بيانات الامتزاز وكذلك يجب ان تتساوى قيمة سعة الامتزاز

المحسوبة مع سعة الامتزاز العملية .

Second Order Model

2-4-1 نموذج المرتبة الثانية

يعبر عن معادلة المرتبة الثانية بالصيغة الآتية :-

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \dots\dots\dots(15-1)$$

إذ ان :-

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

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

k_2 : ثابت معدل سرعة الامتزاز. ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

اما الصيغة التكاملية لهذه العلاقة :-

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \dots\dots\dots(16-1)$$

ولكي يتم انطباق نموذج المرتبة الثانية على البيانات العملية للامتزاز فانه عند رسم العلاقة بين t/q_t

مقابل الزمن t يجب ان تعطى علاقة خطية وكذلك تتم تتطابق قيمة سعة الامتزاز العملية مع سعة الامتزاز

المحسوبة^[26] .

5-1 استخدام المواد النانوية المغناطيسية كسطوح مازة

Use of magnetic nanography materials as a root mas

اختيار أفضل طريقة ومواد لمعالجة مياه الصرف الصحي هي مهمة معقدة للغاية ، والتي ينبغي

النظر فيها لعدد من العوامل ، مثل معايير الجودة التي يتعين الوفاء بها والكفاءة بالإضافة إلى التكلفة ،

ولذلك يجب مراعاة الشروط الأربعة الآتية في القرار الخاص بتقنيات معالجة مياه الصرف الصحي وتتضمن الشروط الآتية: (1) مرونة المعالجة والكفاءة النهائية ، (2) إعادة استخدام عامل المعالجة ، (3) الأمن والملائمة البيئية، و (4) منخفضة التكلفة [27].

المغناطيسية هي خاصية فيزيائية فريدة من نوعها بشكل مستقل حيث تساعد في تنقية المياه من خلال التأثير على الخصائص الفيزيائية للملوثات في الماء. ان عملية الامتزاز تبدو جنبا إلى جنب مع الفصل المغناطيسي وتستخدم على نطاق واسع في معالجة المياه والتنظيف البيئي [28]. تعد أكاسيد الحديد المغناطيسية النانوية مهمة لمعالجة مياه الصرف الصحي على نطاق صناعي ، بسبب تكلفتها المنخفضة ، قابلية العالية على الامتزاز ، سهولة الفصل والاستقرار العالي [29].

يمكن تقسيم التطبيقات الحالية لأكاسيد الحديد المغناطيسية النانوية NMs في معالجة المياه الملوثة إلى مجموعتين هما : (أ) التقنيات التي تستخدم أكاسيد الحديد المغناطيسية النانوية NMs كسطح ماز نانوي nanosorbent لتحسين كفاءة إزالة الملوثات بعملية الامتزاز ، و (ب) تلك التي تستخدم أكاسيد الحديد المغناطيسية النانوية NMs كمحفزات ضوئية لتحطيم أو لتحويل الملوثات إلى اشكال أقل سمية (أي تقنيات التحفيز الضوئي). ومما تجدر الإشارة إليه أن العديد من التقنيات قد تستخدم كلتا العمليتين.

6-1 الجسيمات النانوية المغناطيسية (MNPs) Magnetite nanoparticles

من اكاسيد الحديد الشائعة والاكثر انتشارا هي المغنتيت (Fe_3O_4) magnetite ، المغهيميت ($\gamma-Fe_2O_3$) maghemite ، الهيماتيت ($\alpha-Fe_2O_3$) hematite ، والكيوتيت geotite. ونظرا للصفات المغناطيسية الفائقة وقابليتها العالية لازالة الملوثات فقد تم اختيار المغنتيت (Fe_3O_4) بعد تغليفه واستخدامه كسطح ماز في هذه الدراسة، وهو أكسيد الحديد المغناطيسي الاكثر انتشارا. الماغناتيت Magnetite Nps

ليعطى تركيباً مغزلياً عكسياً (مكعب) مع الأوكسجين (anions) وليعطى مكعباً مركزي الوجه مغلقاً مغلقاً face central closed cubic (fcc) و حديد (cations) عند مواقع رباعي السطوح الخلائي (Td) tetrahedral ومواقع ثماني السطوح octahedral (Oh)^[30] . اما اهم مميزات هذه الدقائق فهي:

- 1-المغناطيسية العالية جداً (supermagnetism) اذ تفصل عن المحاليل باستخدام مجال مغناطيسي خارجي من دون طاقة حرارية او إضافة مواد كيميائية وبالتالي يمكن إعادة استخدامه مرة اخرى مما يؤدي الى تقليل الكلفة الكلية^[31].
- 2-النسبة بين المساحة السطحية الى الحجم تكون عالية.
- 3-كلفة التحضير الواطئة.
- 4- سهولة تغليف سطحه بمواد عضوية ، و لا عضوية، وبوليمرية.
- 5- السمية المنخفضة.
- 6-الاستقرار الكيميائي^[32] ، 7- الملائمة البيولوجية (biocompatibility)^[33] .

لذلك اكتسبت هذه الدقائق الكثير من الاهتمام في العديد من التطبيقات ومنها التطبيقات الطبية الحيوية ، مثل توصيل الأدوية والتصوير بالرنين المغناطيسي (MRI) ، التطبيقات الصناعية ، في حقل التخزين للمعلومات وللاستشعار المغناطيسي ، كما تستعمل بسبب الحاجة القوية للتخزين ذي الكثافة العالية^[34] . كذلك ، استخدمت الدقائق النانوية للماغناتيت بشكل كبير في عملية تنقية المياه باستعمال التناضح الأمامي (FO) forward osmosis^[35,36] .

Synthesis of magnetite nanoparticles

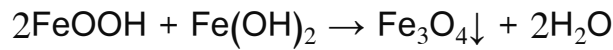
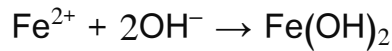
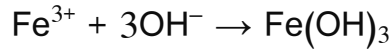
1-6-1 تخليق الدقائق النانوية المغناطيسية

تستخدم الكثير من الطرائق في تحضير الدقائق المغناطيسية النانوية ومنها المغنتيت magnetite ،ومن هذه الطرائق استخدام الموجات فوق الصوتية، طريقة الهلام - جل، استخدام الكيمياء الخضراء، وطريقة الترسيب المشترك^[37-40]. ان بعضها يعطي دقائق ذات قياس احادي. وسنقوم بشرح طريقة الترسيب المشترك كونها الطريقة المستخدمة لتحضير المغنتيت في هذه الدراسة.

co-precipitation

1-6-2 الترسيب المشترك

وهي طريقة شائعة وبسيطة واقتصادية لتحضير الدقائق النانوية المغناطيسية ، و التي تتضمن ترسيباً مشتركاً لكل من أيونات الحديد الثنائية والثلاثية وبنسبة معينة بوجود قاعدة وهي كالاتي^[41].



يجب مراعاة عدد من العوامل لأجل الحصول على الدقائق النانوية المغناطيسية بحجم صغير وتتضمن

ما يأتي:-

أ- كلما كانت الدالة الحامضية لمحلول التفاعل اعلى ادى الى الحصول على دقائق بقياس اصغر ، مع توزيع متجانس بالقياس لحجم هذه الدقائق^[42].

ب- زيادة درجة الحرارة تؤدي الى صغر قياس ابعاد الدقائق .، وذلك لان تكتل الأنوية يقل بزيادة الحرارة مما يؤدي الى اختزال حجم الدقائق الى اقل قياس . وهذا يعود الى انه بزيادة درجة الحرارة فان الامر يؤدي الى زيادة طاقة النظام مما يعني زيادة الطاقة الحركية وبالتالي زيادة التصادمات بين الجزيئات^[43].

ج- النسبة المولارية للاملاح المستخدمة (الحديد الثنائي والحديد الثلاثي) في الترسيب المشترك كما ان زيادة نسبة المزج لايونات هذه الاملاح في الترسيب المشترك تؤدي الى نقصان قياس حجم الدقائق^[44].

د- اضافة القاعدة الى المحلول في عملية الترسيب المشترك سيساعد في نقصان حجم الدقائق ، وكذلك يعطي دقائق احادية القياس^[45].

هـ- استخدام الغاز الخامل مثل غاز النايتروجين او غاز الاركون ، يمنع حصول تأكسد لايونات الاملاح المستخدمة في التحضير ، كذلك يوجه التفاعل باتجاه تناقص حجم الدقائق^[44].

Coating of magnetic nanoparticles

1-6-3 طلاء السطوح النانوية المغناطيسية

نظراً لنسبة السطح الى الحجم عالية التي تتميز بها الدقائق المغناطيسية النانوية (MNPs) ، لهذا لها فعالية سطحية عالية. وبالتالي لها ميل للتكتل من أجل تقليل هذه الفعالية السطحية^[46]. بالإضافة الى ان الدقائق المغناطيسية النانوية (MNPs) تمتلك نشاطاً كيميائياً مرتفعاً ، لأنها تتأكسد بسهولة ، مما يؤدي إلى فقدان الصفة المغناطيسية. كذلك يؤدي تجمع الدقائق أثناء التخليق مما يؤدي الى اعطاء أحجام أكبر بالقياس. لذا وللمحافظة على استقرارية الدقائق يتم حمايتها عن طريق تغليف او طلاء سطحها بمواد ملائمة عضوية ولا عضوية وبوليمرية^[40]. كما ان طلاء سطوح MNPs من الممكن ان يؤدي إلى زيادة الاستقرار الكهروستاتيكي لقوى التأثيرات وبالتالي تمنع التكتل لهذه الدقائق^[47] ، لذا فقد تم تغليف او طلاء دقائق Fe_3O_4 المحضرة باستعمال مختلف المواد^[48]. في هذه الدراسة تم استخدام حامض الستريك وكذلك ملح ثلاثي صوديوم ستريت لتغليف سطح دقائق Fe_3O_4 . وقد تمت دراسة امتزاز نوعين من الملوثات على السطوح المحضرة وهي صبغة الميثيلين الزرقاء كملوثات عضوية ايون الرصاص كملوثات لا عضوية.

Lead ions

1-7 ايونات الرصاص

ان وجود الرصاص في المياه السطحية يكون اما بشكل طبيعي عن طريق انحلال املاح الرصاص الموجودة ضمن التربة اثناء مرور جريان المياه السطحية خلالها ، واما وجوده على شكل معقدات مع مركبات الدبال المنحلة (Decadent humus) ويقصد بها هي المادة الناتجة من تحلل المواد العضوية . الا ان المصدر الرئيس لوجود الرصاص في المياه السطحية ينتج عن المياه الصناعية ، بالإضافة الى مركبات الرصاص الموجودة في عوادم السيارات والمتمثلة برباعي اثيل الرصاص (Tetramethyl) والذي يستعمل

لتحسين البنزين ، كذلك صناعة الرصاص ، وصناعة البطاريات ، وصناعة الاصبغ والمتفجرات ، اذ تقدر كمية الرصاص المطروحة من المصانع الى الانهار والبحار سنويا بحوالي 250000 طناً [49] .

ان تأثير زيادة تركيز الرصاص في البيئة المائية ، فإنه يؤدي الى تثبيط عملية التحلل الحيوي للمركبات العضوية الموجودة في البيئة المائية ، ونتيجة تثبيط البكتريا الهوائية الفاعلة في تحلل هذه المركبات ، كما انه يؤدي الى التأثير على غلاصم الاسماك وبالتالي اختناقها.

اما تأثير الخطر لوجود الرصاص في مياه الشرب على البشر وخاصة التأثير التراكمي للرصاص في جسم الانسان وصولا الى التسمم المميت ، فان اعظم تركيز مسموح به للرصاص في مياه الشرب هو

(0.01 mg/L) ، ومن اهم العلامات المرضية الناتجة عن وجود تركيز عالي من الرصاص في الجسم هي:

ا- تخريب كريات الدم الحمراء ونقصان الهيموكلوبين في الدم مما يتسبب بحدوث امراض الدم ومنها فقر الدم.

ب- يكون لون اللثة ازرق مائلا الى السواد .

ج- الشعور باعراض المغص المعوي مع تقيؤ ممكن ان تصل الى الاضطرابات العصبية وشلل الاطراف.

د- امكانية حدوث تشنجات عصبية شاملة ممكن ان تؤدي الى مرض الصرع.

هـ- كما انه يسبب نقصاً في مستوى الذكاء والادراك.

و- يعتقد ان للرصاص دوراً اساسياً للاصابة بالامراض السرطانية.

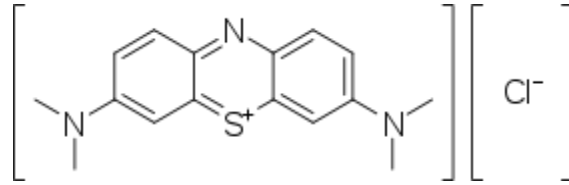
8-1 صبغة الميثيلين الأزرق

Methylene blue dye

الصيغة الكيميائية لصبغة الميثيلين الأزرق هي $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ، اما الاسم النظامي لهذه الصبغة

فهو 3،7-bis(Dimethylamino)-phenothiazin-5-ium chloride، و الصيغة التركيبية لها

موضحة في الشكل (1-2) :-



الشكل (1-2) الصيغة التركيبية لصبغة الميثيلين الأزرق [50].

حضر صبغة الميثيلين الأزرق العالم هاينريش كارو عام 1867 ، عن طريق أكسدة ثنائي ميثيل-

4-فينيلينديامين بوجود ثيوسلفات الصوديوم وتعد من الاصباغ الكاتيونية ، ولها استخدامات مختلفة بالاضافة

الى استخدامها كصبغة حيث تستخدم كدواء لعلاج العديد من الامراض [51]. وتعد واحدة من صبغات

الثيازين ،ولها وزن جزيئي (319.89 g/mol) وهي من الملوثات الشائعة للمياه بسبب استخدامات الصبغة

المتعددة، والحجم المتوسط لجزيئاتها وذوبانيتها العالية في الماء .

Physical properties

1-9 الخواص الفيزيائية

Magnetic Properties

1-9-1 الخواص المغناطيسية

ان ثنائيات القطب المغناطيسي لأي مادة تتأثر فيما بينها داخليا بقوة تنافر او تجاذب بالاضافة للقوة العشوائية المكتسبة من الطاقة الحرارية للمحيط الخارجي، لذا فإن كل ثنائي قطب يصطف باتجاه قد يختلف عن اتجاه الثنائي الاخر ويصبح الاثر الخارجي لهذه الثنائيات صفراً، وهذا نتيجة الاصطفاف العشوائي لها. عند تسليط مجال مغناطيسي خارجي فإنه يحاول تنظيم اصطفاف الثنائيات القطبية باتجاهه ، وفي حالة نجاحه في ذلك فإنه يعطي مجالاً مغناطيسياً داخلياً بالاضافة الى المجال الخارجي ، اعتماداً على خواص المواد، فهناك مواد تكون فيها القوة الداخلية و العشوائية الخارجية اكبر بكثير من المجال المغناطيسي المسلط وبالنتيجة فإن المجالات المغناطيسية الداخلية والكلية لها تساوي صفراً، وتدعى بالمواد غير المغناطيسية، اما عند تسليط مجال مغناطيسي خارجي فإنه يؤدي الى اصطفاف الثنائيات القطبية لهذه المواد فعندئذ تعرف بالمواد المغناطيسية.

ترتبط كثافة الفيض المغناطيسي بالمجال المغناطيسي بالعلاقة الآتية:

$$M = \mu H \quad \dots\dots\dots(17-1)$$

μ هي نفاذية الوسط والتي تمثل قابلية الوسط على الاستقطاب المغناطيسي وتتناسب طردياً مع (H&M) الثنائيات القطبية المغناطيسية، ممكن ايجادها باستخدام العلاقة الآتية :-

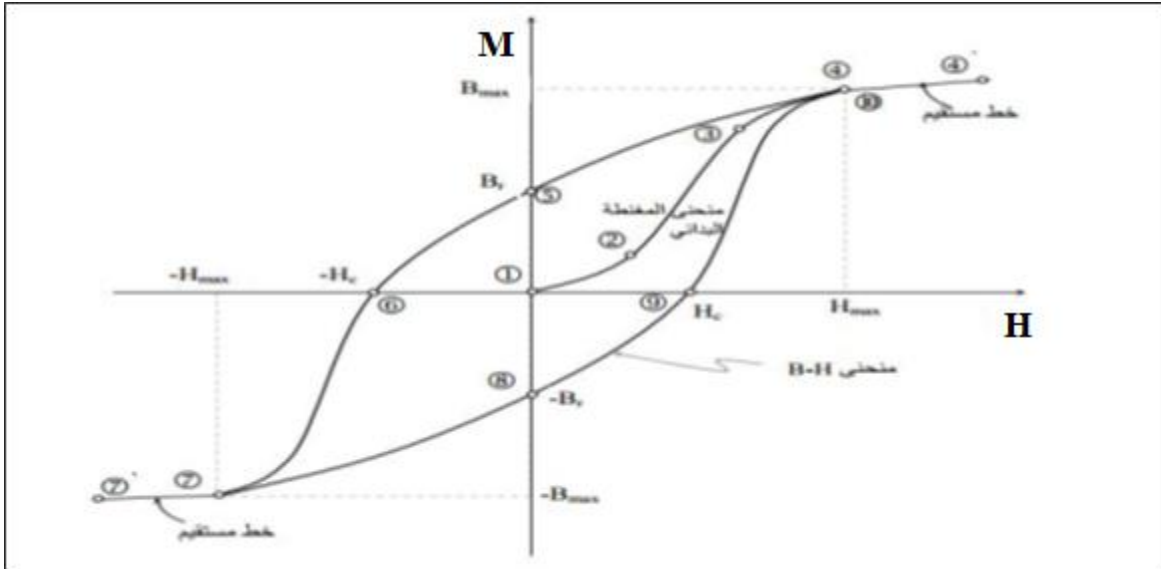
$$\mu = \mu_r \mu^\circ \quad \dots\dots\dots(18-1)$$

اذ μ° ، μ_r يمثلان نفاذية الفراغ والتي تساوي ($\mu^\circ = 4\pi \times 10^{-7} H/m$)، والنفاذية النسبية للمواد ، على التوالي.

تكون العلاقة خطية بين H و M في المواد غير المغناطيسية، بينما تكون هذه العلاقة غير خطية بالمواد المغناطيسية، ولإيجاد هذه العلاقة يتم بواسطة استخدام ملف حلقي ذي قلب مغناطيسي، وملف آخر لقياس الفيض المغناطيسي داخل القلب المغناطيسي والناشئ من مرور تيار بالملف الاصيلي والذي يعطي مجالاً مغناطيسياً داخل القلب^[52]، على اعتبار ان القلب المغناطيسي لم يتأثر بأي مجال مغناطيسي لذلك لا يوجد اي اصطفاغ لثنائيات القطب المغناطيسي ، وعليه عندما يكون التيار مساوياً للصفر ($I=0$) فإنه يؤدي الى ($H=0$) و ($M=0$) ، وعند زيادة H بعض الشيء فإن القوة الداخلية و العشوائية الخارجية سوف تكون عالية ، وصولاً الى ان تكون قيمة اعلى من القوى الاخرى وعليه فإن التغير الحاصل في قيمة M مع قيمة H بشكل واضح ومتسارع، وتعرف هذه بالمنطقة بالسهلة المغنطة. اما عند زيادة قيمة H فيلاحظ حصول تباطؤ واضح في قيمة M وهذا يعود الى وجود عدد قليل لثنائيات القطب المتبقية غير الممغنطة باتجاه H لذلك يصعب تغيير موقعها، وعند وصول H الى اعلى قيمة H_{max} فإنه يجعل كل الثنائيات القطبية المغناطيسية داخل القلب للاصطفاغ باتجاه H و M اذ تصل الى اعلى قيمة M_{max} ، وعندئذ لا تبقى اي ثنائيات قطب اخرى للاصطفاغ .وفي حالة زيادة قيم H اكبر من H_{max} فإن قيم M تزداد بشكل مستقيم اعتماداً على ثابت الوسط μ^0 .

الشكل (3-1) يمثل منحنى كل من ($H-M$) او ما يعرف بالتخليفية او الهسترة (Hysteresis) ،اذ نستنتب من الشكل انه في حالة تخفيض قيم H الى اقل من $-H$ فان قيم M تزداد ، وان علاقة M مع H لا ترجع الى المسار 1-2-3-4 وانما يرجع المسار 4-5 وعند وصول قيمة H الى الصفر فان قيمة M لا تساوي صفرأ في هذه الحالة بل تصل الى قيمة يطلق عليها كثافة الفيض المغناطيسي المتبقية او المتخلفة (M_r) ولغرض التخلص من (M_r) ، وجوب تخفيض (H) في الاتجاه الاخر حتى تصل الى قيمة سالبة

تعرف المجال المغناطيسي القهري (Coercive) $(-H_c)$ ، وفي هذه الحالة تصبح قيمة M صفراً مما يؤدي الى اختفاء كل الثنائيات القطبية المغناطيسية وعند الاستمرار بخفض المجال المغناطيسي فإن العلاقة بين H و M تأخذ مساراً اخر وهو 5-6-7 حتى تصل H الى اعظم قيمة سالبة $(-H_{max})$ عندها تصبح M اعظم قيمة (M_{max}) ، وعليه فإن ثنائيات القطب المغناطيسية تكون قد اصطفت في الاتجاه المعاكس ، وعند ازدياد قيمة H من قيمة $-H_{max}$ الى الصفر فالعلاقة ستأخذ المسار 8-9-10 ، وعليه فمسار المنحني 4-5-6-7-10-9-8-7 يمثل العلاقة بين H و M او ما يعرف بحلقة التخلف المغناطيسية او حلقة الهسترة (Hysteresis Loop). المساحة داخل هذه الحلقة تمثل الشغل المبذول لغرض اصطفاف ثنائيات القطب المغناطيسية واعادة اصطفافها والتي تدعى بالطاقة المهدورة في مغنطة او اعادة مغنطة المواد او تعرف فقدان التخلفية (Hysteresis loss). ان تفاصيل منحني $(H-M)$ يتغير باختلاف المواد ويمثل كل من M_r و H_c معياراً للخاصية المغناطيسية. اما المنحني 1-2-3-4 فيعرف بأنه منحني المغنطة البدائي او الاولي.



الشكل (3-1) يمثل منحني $(H-M)$ او ما يعرف بالتخلفية او الهسترة (Hysteresis) [53].

2-9-1 الخواص الكهربائية

Electrical Properties

يعتمد السلوك الكهربائي عادة ما بقوة على درجة الحرارة وطبيعة كمية المواد الداخلة في المتراكب ، ثابت العزل الكهربائي أو السماحية (ϵ) هي نسبة كمية الطاقة المخزونة في العزل الكهربائي إلى تلك المخزنة بوساطة الهواء وتحتل الحجم نفسه . إنه مقياس لقدرة التخزين الكهربائي ، أو السعة. تعتمد سعة العزل الكهربائي على الشكل والوضعية الهندسية للاقطاب الكهربائية وكذلك على المادة العازلة والمسافة بين الاقطاب . ان قياس قيم ثابت العزل الكهربائي بتغير التردد تمثل مقدار او قابلية المادة على خزن الطاقة وفقدان الطاقة على التوالي عند كل قيمة من قيم التردد الكهربائي^[54]. ويمكن حساب ϵ' من المعادلة الآتية:

$$\epsilon' = \frac{C d}{\epsilon_0 A} \dots\dots\dots(19-1)$$

اذ ان :-

C هي السعة والمحصلة من جهاز **LCR** ، و **d** هي سمك الرقيقة الواحدة والتي تمثل المسافة في الفراغ بين القطبين المستخدمين في القياس ، **A** المساحة السطحية للنموذج المطلوب قياسه . ϵ_0 تمثل قيمة السماحية الكهربائية للفراغ (وهي نفسها في الهواء). وقيمته ثابتة وتساوي $8,85 \times 10^{-12}$ فاراد /متر.

وتمثل (ω) التردد الزاوي والذي يوجد باستخدام العلاقة الآتية:-

$$\omega = 2\pi f \dots\dots\dots(20-1)$$

اذ ان (**f**) تمثل قيمة التردد المجال المسلط .

و اما $\tan \delta$ هي قيمة مستحصلة من الجهاز المستخدم في حساب السماحية الخيالية ($\epsilon''(\omega)$) و

يمكن ايجادها من خلال العلاقة رقم (21-1) .

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon'(\omega) \cdot \tan \delta(\omega) \quad \dots\dots\dots(21-1)$$

ولإيجاد قيمة التوصيلية الكهربائية للتيار المتناوب المستخدم σ باستخدام العلاقة أدناه^[55] .

$$\sigma = \varepsilon_0 \varepsilon' \omega' \tan \delta \quad \dots\dots\dots (22-1)$$

Surface area analysis

1-9-3 تحليل المساحة السطحية

هناك عدة تقنيات تستخدم لإيجاد المساحة السطحية للمواد الصلبة ومنها الامتزاز ، إذ يستخدم غاز حامل تكون درجة حرارته الحرجة واطئة والمفضل هنا استخدام غاز النيتروجين كمادة ممتزة على سطح المادة الصلبة المطلوب قياس المساحة السطحية لها. ولأن الامتزاز يحصل في درجات الحرارة الواطئة فأن الامتزاز الحاصل هو امتزاز فيزيائي ، لذا فإن التأثيرات ضعيفة بين السطح الصلب والغاز الممتز على هذا السطح والامتزاز متعدد الطبقات ، ولذلك لتعيين المساحة السطحية للمواد الصلبة يجب ان تتم في درجات حرارة منخفضة.

وتوجد عدة نماذج لاستخدام الامتزاز لتعيين المساحة السطحية للمواد الصلبة ، إذ تعطي معادلات رياضية لكل منها حدود او شروط تختلف عن الأخرى .

1- نموذج Langmuir

وكما ذكرنا سابقا تعتبر معادلة لانكماير اول نموذج لمعالجة الامتزاز^[56] ، وبعد اجراء عدة عمليات رياضية اشتقت منها علاقة خطية تستخدم لتعيين المساحة السطحية للمواد الصلبة :

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m} \dots\dots\dots(23-1)$$

اذ ان:

P: ضغط الغاز الممتز (atm)

V: حجم الغاز (ml)

V_m: الحجم المطلوب لتكون الطبقة الاحادية (cm³/g)

To: زمن الاهتزاز الجزيئي ، اما b فهو ثابت فيعطى بالمعادلة الاتية:

$$b = \frac{\alpha_0 T_0}{\sqrt{(2\pi mkT\pi)}} \exp \left[\frac{q}{RT} \right] \dots\dots\dots(24-1)$$

α₀: عامل التكثيف

q: الطاقة المبذولة لامتزاز الجزيئات

K: ثابت بولتزمان

m: كتلة الجسم الصلب ، T: درجة الحرارة المطلقة.

وبتطبيق العلاقة الاتية لايجاد المساحة السطحية للمواد الصلبة نحصل على ما يأتي:

$$S_w = \frac{N\sigma V_m}{Mv} \dots \dots \dots (25 - 1)$$

S_w : المساحة السطحية النوعية وتقاس (m²/g)

N : عدد افوكادروا

σ : المساحة السطحية المشغولة بجزيئة واحدة وعادة ما تكون = لجزيئة غاز N₂

Mv : الحجم الجزيئي الغرامي 22410 cm³/g mol

V_m : احادي الطبقة سعة cm³ لكل gram من المواد الصلبة

ب- نموذج BET

اشتقت عام 1938 من قبل العلماء Brunauer و Emmett و Teller^[57] اعتمادا على نموذج

لانكماير بعد اجراء سلسلة عمليات رياضية ومعالجتها للامتزاز متعدد الطبقات تم الحصول على معادلة الآتية .

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P_0} \dots \dots \dots (26-1)$$

اذ ان:

P_0 : هو الضغط البخاري المشبع ، P : ضغط الغاز المسلط

V_m : سعة امتزاز الطبقة الاحادية ، اما c : فهو ثابت

$$C = \exp \left[\frac{q_I - q_L}{RT} \right] \dots \dots \dots (27-1)$$

$q_I - q_L$: حرارة الامتزاز الصافية.

ج- نموذج Jura و Harkins

اجرى العالمان Jura و Harkins عدة تعديلات على معادلة BET اذ ادخلا تعديلاً على ان الامتزاز متعدد الطبقات تحصل وبغض النظر عن قيمة V_m وهذا يجنبنا اي تقاطع في قيمة المساحة السطحية للغاز الممتز في حساب المساحة السطحية للسطح الماز وتعطى العلاقة بالشكل الآتية [58]:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = B - A/v^2 \quad \dots\dots\dots(28-1)$$

وبرسم العلاقة بين $\ln(P / P_0)$ مقابل $1/v^2$ ينتج خط مستقيم يمكن ان نحسب منه A و B عن طريق الميل والتقاطع مع المحور الصادي.

ومن خلال قيمة A يمكن حساب المساحة السطحية للسطح باستخدام العلاقة الآتية:

$$A = \frac{10^{20} a S^2 M^2}{2RTN} \quad \dots\dots\dots(29-1)$$

اذ ان:

a : هو ثابت

S : مساحة سطح المادة الصلبة

M : حجم المولي للغاز ، R : ثابت العام للغاز ، T : درجة حرارة المطلقة

N : عدد افكادرو .

د- طريقة $V_A t$ method

اشتق العالم Schull وجماعته^[59] علاقة رياضية تربط بين النسبة بين الحجم الممتز V_A الى حجم

الطبقة الاحادية v_m مع سمك طبقة الامتزاز الغاز t وكالاتي:

$$t = 0.354 \left(\frac{V}{v_m} \right) nm \quad \dots\dots\dots(30-1)$$

والتي يمكن كتابتها بالشكل الاتي :

$$S_t = 15.47 \left(\frac{V}{t} \right) \quad \dots\dots\dots(31-1)$$

V : هو الحجم

t : سمك طبقة الامتزاز

S_t : المساحة السطحية النوعية^[60] .

10-1 مراجعة ادبيات

قام [61] (Y. Kang) وجماعته بتحضير والتشخيص بالمقياس النانومتري لدقائق Fe_3O_4 ودقائق



اقترح [62] (Babes) وآخرون وجود عدة عوامل تؤثر في حجم الدقائق النانوية المغناطيسية منها درجة الحرارة ، الدالة الحامضية ، النسبة المولارية لايونات الحديدوز والحديدك الممتزجة ، طبيعة الاملاح (نترات، كلوريدات، خلات الخ)، وجود او غياب الاكسجين.

وجد [63] (Laurent.) وآخرون ان المغناتيت والهيماتيت يحضران بمزيج قياسي لاملاح الحديدوز والحديدك في وسط قاعدي، وان المغناتيت غير مستقر ويمكن بسهولة ان يتأكسد ويتحول الى الهيماتيت في حالة توفر الاوكسجين .

اقترح [64] (Jiang, C) وآخرون سطوح اكاسيد الحديد النانوية المغناطيسية وخاصة المغناتيت فعالة كيميائيا جدا وبالتالي تتأكسد بسهولة مما يعني نقصان التفريقية والخاصية المغناطيسية، ولأجل المحافظة على استقرارية السطح بتغليفه بمادة فعالة سطحيا مثل البوليمرات.

اقترح [65] (Yang) وآخرون ان نسبة المساحة السطحية الى الحجم الكبيرة للمغناتيت تؤدي الى ان تكون هناك الكثير من المراكز الطاقية على السطح وبالتالي فإن دقائق المغناتيت تتجمع مع بعضها لتقليل المراكز الطاقية مما يؤدي الى اختزال حجم الدقائق.

قام [66] (A. Goodarzi) وآخرون بتحضير اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك لأول مرة . حيث وجدت الجسيمات النانوية المغناطيسية تطبيقاً في التشخيص الطبي مثل التصوير بالرنين المغناطيسي والعلاجات مثل علاج السرطان. في هذه التطبيقات ، من الضروري أن يكون هناك مذيب متوافق حيويًا مثل الماء عند درجة الحموضة المثلى للابتلاع الحيوي المحتمل. حيث تم تطوير طريقة عمل للحصول على محلول مائي يحوي جسيمات متناهية الصغر من جسيمات Fe_3O_4 النانوية في نطاق يتراوح بين 8-10 نانومتر منتشرة في المحلول.

قام [67] (K. Sangh) وآخرون عام بتحضير مترابك لاوكسيد الحديد المغناطيت المغلف بالشاي الاخضر متعدد الفينولات، واستعماله لامتناز الاصباغ.

قام [68] كل من (z. sarkar & f. sarkar) بتحضير اوكسيد الحديد النانوي وتغليفه ببوليمير الاثيلين كلايكول واستخدم لامتناز ايونات الرصاص من مياه الصرف الصحي ، وتوصلا الى اعتمادية عملية الامتناز بشكل كبير على الدالة الحامضية والتي ساعدت على انتقائية هذا الايون من المياه.

قام [69] كل من (L. Giraldo & J. Carlos) بتحضير اوكسيد الحديد النانوي بأستعمال الترسيب المشارك وبحجم 8 واستخدم لمعالجة تلوث المحاليل بمجموعة من ايونات المعادن الثقيلة وتوصلوا الى ان كفاءة الامتناز تعتمد على كهروسالبية الايونات ودرجة الحرارة المحلول والدالة الحامضية .

قام [70] كل من (Y. Yang & S. Lee) بتحضير اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي الصوديوم ستريت واستخدامه لأول مرة كمحلول سحب في عملية التنافذ الامامي لتتقية المياه .

قام [71] (Nigama) وآخرون باستخدام نترات المغلف بحامض الستريك ، كناقل للادوية وقد اثبت فعالية عالية في اىصال doxorubicin hydrochloride (DOX) ، وقد توصلت هذه الدراسة الى طريقة ارتباط الدواء بالمتراكب تتم عن قوى الكترولستاتيكية بين الشحنات الموجبة للدواء والشحنات السالبة لسطح المتراكب.

قام [72] (L. Fan) وآخرون بتحضير متراكب مخلي مغناطيسي صلب واستعمله بعد سحقه لمعالجة تلوث التربة بالمعادن الثقيلة.

حضر [73] (Y.Bagbi) وآخرون المغناتيت Fe_3O_4 عن طريق الترسيب الكيميائي المشارك واستعمل لاممتاز ايونات الرصاص من المياه ، وتوصلوا الى ان الكفاءة لاممتاز ايون الرصاص ازداد 100% بارتفاع حموضة المحلول .

استخدم [74] (p. Wang) وآخرون اوكسيد الحديد المغناطيسي المغلف بالسليكا لاممتاز الملوثات العضوية من المياه.

قام [75] (مصطفى محمود عمارة) و آخرون باستخدام أوكسيد الحديد النانوي عالي المغناطيسية كميزات لتنقية المياه من المعادن الثقيلة لإزالة ايون الكاديوم من المحلول المائي Fe_3O_4 درجة الحموضة كانت (7).

توصلوا [76] (M. Angela) وآخرون توصلوا الى ان شيوع استخدام اوكسيد الحديد النانوي المغناطيسي (المغناتيت) Fe_3O_4 ومتراباته في عملية الامتزاز نتيجة لخصائصه الفريدة.

استخدم كل من ^[77] (S. Khan)، (B. Pathak) المواد النانوية ومن أهمها أكسيد الحديد النانوي المغناطيسية لامتناز الاصبغ والمعادن الثقيلة والنفايات الصناعية وكان الحد الأقصى لسحب الملوثات خلال فترة زمنية قدرها نصف ساعة مع اقل كمية من السطح الماز ، وقد تبين انه كلما كبرت مساحة السطح المازة كلما ازدادت كفاءة الامتناز كما ان الكفاءة للسطوح تزداد بزيادة كمية الجسيمات النانوية وطول زمن التجربة.

قام ^[78] (S. Gabriela) وآخرون بتحضير متراكب أكسيد الحديد النانوي المغناطيسي Fe_3O_4 المغلف بالكربون واستخدامه لامتناز الاصبغ من مياه الصرف الصحي ووجدوا ان سعة الامتناز تتأثر بالدالة الحامضية بزيادة الحامضية تقل سعة الامتناز لصبغة ، Nylosan Blue Chromazurol S و تزداد لصبغة Safranin T و كفاءة الامتناز تزداد مع زيادة كمية الكربون في المتراكب المحضر .

قام ^[79] (Y. Sahoo) وآخرون بدراسة الموائع المغناطيسية، وامكانية التحكم فيها. حيث تستلزم هذه الطريقة التشغيل السطحي للجسيمات النانوية المغنيتيت باستخدام حامض الستريك لإنتاج تشتت مائي مستقر (stable aqueous) ، تم تحضير العديد من نماذج ferrofluid وتشخيصها باستخدام التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، التحليل الطيفي الكهروضوئي بالأشعة السينية (XPS) ، تحليل قياس الحرارة الحراري (TGA) ، تحليل مساحة السطح BET ، المجهر الإلكتروني النفقي (TEM) ، وقياس الخواص المغناطيسية.

قام ^[80] (Arias) وآخرون من استخدام أكسيد الحديد النانوي المغناطيسي Fe_3O_4 في انظمة توصيل الادوية الخاصة بطب الاسنان، اذ توصل البحث الى امكانية هذه الدقائق على حمل ادوية متعددة في وقت واحد ، مع التحكم الكافي بالافراج عن هذه الادوية في الانسجة الجسمية المستهدفة، ويشمل ذلك

الوقاية على الامراض المرتبطة بالكائنات الحية الدقيقة مثل البكتريا والفطريات، وكذلك الحالات التي تتطلب فئات مختلفة من الادوية مثل مضادات الالتهاب والمضادات الحيوية وغيرها.

قامت [81] (R.M.Khadem) بتحضير واسـتخدام عدة متراكبات لأكسيد الحديد النانوي

المغناطيسي المغلف، وتم دراسة كفاءتها كمحالييل سحب لتتقية المياه في عملية التناضح الامامي.

قامت [82] (L. Musab & E. Alabodi) بتحضير متراكب لأكسيد الحديد المغناطيسي مع

الدكسترين، واستخدم لازالة ايون الرصاص وايون الكروم من محاليلها المائية، وكانت الانتقائية لامتزاز ايون الرصاص على هذا المتراكب اكبر من ايون الكروم.

قامت [83] (L. Musab) واخرون بتحضير متراكب لأكسيد الحديد المغناطيسي مع نسب مختلفة من

الدكسترين، واستخدم لازالة صبغة المثلين الازرق من محاليلها المائية، ووجد ان كفاءة الامتزاز تزداد بزيادة الحامضية ودرجات الحرارة وكمية الدكسترين في المتراكب المحضر.

قامت [84] (R.M. Khadem) واخرون بتحضير متراكب لأكسيد الحديد النانوي المغناطيسي

المغلف بثلاثي صوديوم ستريت Cit-MNPs ، وتم دراسة كفاءته كمحلول سحب في عملية التناضح الامامي FO باستخدام غشاء CTA. وتمت مقارنة كفاءتها بكفاءة ملح سترات الصوديوم الثوريوم وحده. أيضا ، يتم إجراء مقارنة مع اثنين من الأملاح المختلفة (العضوية وغير العضوية) ، كلوريد الصوديوم وفورمات الصوديوم.

11-1 الهدف من البحث

هناك عدة اهداف لهذه الرسالة وتشمل ما يأتي:

1- استخدام طريقة الترسيب المشترك لايونات الحديد الثنائية والثلاثية لتحضير اوكسيد الحديد النانوي

عالي المغناطيسية (المغنتيت) (Fe_3O_4) حديد ثنائي و ثلاثي ($Fe^{+3}&Fe^{+2}$)

2- تغليف اوكسيد الحديد النانوي المحضر في اعلاه بحامض الستريك وكذلك بثلاثي صوديوم ستريت

لتحضير متراكبات نانوية مغناطيسية.

3- استخدام عدة تقنيات لتشخيص المادة النانوية والمتراكبات المحضرة وتشمل XRD، SEM، AFM

و FTIR .

4- تطبيق المتراكبات النانوية المحضرة في عملية الامتزاز كسطوح مازة لازالة الملوثات العضوية

(صبغة الميثيلين الزرقاء) والملوثات اللاعضوية وتشمل أيونات المعادن الثقيلة(ايون الرصاص) من

المحاليل المائية.

5- دراسة مختلف العوامل التي من الممكن ان تؤثر في كفاءة عملية الامتزاز لكلتا الحالتين .

6- تطبيق عدة نماذج ايزوثيرمية على عملية الامتزاز على سطوح المتراكبات النانوية المحضرة مع

حساب معاملات تلك النماذج.

7- دراسة ثرموديناميكية لعمليتي الامتزاز على السطوح المحضرة.

- 8- دراسة عدد من الخواص الفيزيائية لأكسيد الحديد النانوي عالي المغناطيسية والمتراكبات النانوية المحضرة منه والمواد المستعملة بالتغليف وتشمل دراسة الخواص المغناطيسية والخواص الكهربائية وإيجاد المساحة السطحية للسطوح المحضرة .
- 9- دراسة الفعالية المضادة للبكتريا لأكسيد الحديد النانوي عالي المغناطيسية والمتراكبات النانوية المحضرة منه والمواد المستعملة بالتغليف.



الفصل الثاني

الجزء العملي



Experimental part

الجزء العملي

يشمل هذا الجزء من الدراسة عرضا للمواد الكيميائية وكذلك الأجهزة المستخدمة لتحضير وتشخيص النماذج بالإضافة الى التطبيقات ، و يتضمن تقديم لطرائق العمل المستخدمة في هذه الدراسة ، لتحضير اوكسيد الحديد النانوي والسطوح المغلفة به ، وطرائق اجراء القياسات المستخدمة.

Chemicals Materials

1-2 المواد الكيميائية

الجدول (1-2) يوضح المواد الكيميائية المستخدمة مع درجة نقاوتها وكذلك منشئها .

Materials	Chemical Formula	percentage	Country product	The company
Hydrochloric Acid	HCl	% 37	England	ROMIL-SA
Ferric chloride	FeCl ₃	% 97	China	Sinopharm Chemical
Sodium hydroxide	NaOH	%99	Germany	Applichem GmbH
iron(II)sulphate heptahydrate	FeSO ₄ .7H ₂ O	%98	England	BDH Chemicals
Lead Nitrate	Pb(NO ₃) ₂	%99	England	Riede-de Haen

Instruments**2-2 الاجهزة المستخدمة**

استخدمت بعض الاجهزة في تشخيص وتحضير اوكسيد الحديد النانوي (Fe_3O_4) و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت والمغلف بحامض الستريك، وكذلك حامض الستريك وثلاثي صوديوم ستريت وقد استخدم البعض الاخر من الاجهزة في اجراء التحاليل والقياسات في هذه الدراسة.

Infrared Spectra (FT-IR)**1- أطيف الأشعة تحت الحمراء**

تم تسجيل اطيف الاشعة ما تحت الحمراء للمواد المحضرة وذلك باستخدام مطياف من نوع:

(8300FT-IR Shimadzu Spectrophotometer) والموجود في مركز ابن سينا.

Sensitive electronic balance**2- ميزان الكتروني حساس**

الميزان الحساس المستعمل في هذه الدراسة من نوع kern وبدقة تصل الى 0.0001 بالграм .

Laboratory Oven**3- فرن مختبري**

الفرن المستخدم من نوع: Labtech ذى المنشأ الكوري الجنوبي.

Ultra –Sonic water bath**4- جهاز الموجات فوق الصوتية**

الفائدة من هذه الجهاز للمساعدة على انتشار الجسيمات النانوية مع ثلاثي صوديوم ستريت وحامض

الستريك وهو من نوع Labtech ذى منشأ كوري.

Magnetic Stirrers**5- المحرك المغناطيسي**

استخدم جهاز من نوع Labtech ذى منشأ كوري جنوبي بالمواصفات: (2W، 12mA، 220V ~50 HZ).

X-ray diffraction**6-جهاز حيود الأشعة السينية**

جهاز حيود الأشعة السينية المستخدم في هذه الدراسة من نوع (Shimadzu-XRD-6000)

مع مرشح النيكل - نحاس وبطول موجي $(\lambda = 1.509)$.

7-المجهر الإلكتروني الماسح ذو مجال الانبعاث الضوئي**Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)**

تستخدم تقنية المجهر الإلكتروني الماسح ذي مجال الانبعاث الضوئي (FESEM)

Emission Scanning Electron Microscope للحصول على معلومات عن السطح والأبعاد التي

تترافق فيها الدقائق مع أبعاد الدقائق نفسها. الجهاز المستخدم من نوع Tescan امريكي المنشأ وهو موجود

في مختبرات تابان - جمهورية ايران الاسلامية.

8- كاشف الاشعة السينية المشتتة للطاقة Energy Dispersive X-Ray Detection (EDX)

وهو ملحق بالمجهر الإلكتروني الماسح ذي مجال الانبعاث الضوئي أ ويستخدم في تحليل العناصر

الموجودة في النموذج لمعرفة خصائصه الكيميائية، وان مبدأ عمل هذا الجهاز يعتمد على ان الأشعة

السينية التي تنتج عن التأثير المتبادل فيما بين الجسيمات المشحونة مع العينة.

Atomic Force Microscope (AFM)**9- مجهر القوة الذرية**

تم القياس بهذه التقنية في قسم الكيمياء في كلية العلوم ، جامعة بغداد ، باستخدام جهاز من نوع

(AA 3000 Scanning probe Microscope) ذي منشأ تايواني .

UV/VIS Spectrophotometer**10- مطياف الاشعة فوق البنفسجية / المرئية**

استخدم في هذه الدراسة جهاز من نوع Shimadzu، CE 1011، CECIL، Single beam ،

Japan والموجود في قسم الكيمياء في كلية التربية للعلوم الصرفة ، ابن الهيثم.

Atomic Absorption Spectrometer**11- مطياف الامتصاص الذري**

الجهاز المستخدم من نوع - Atomic Absorption ، SHIMADZU 680 AA والموجود في

المختبر الخدمي المركزي في كلية التربية للعلوم الصرفة، ابن الهيثم.

Digital Centrifuge**12- جهاز الطرد المركزي**

جهاز الطرد المركزي المستخدم من نوع Digital Centrifuge (Hermle)-Korea .

pH-meter**13- جهاز قياس الداله الحامضيه**

جهاز قياس الاس الهيدروجيني pH-meter نوع (INSTRUMENTS TRANS) .

3-2 تحضير اوكسيد الحديد المغناطيسي النانوي

Synthesis of Magnetic Nanoparticles (Fe₃O₄)

استخدمت طريقة الترسيب المشترك (Co-Precipitation) في تحضير اوكسيد الحديد النانوي عالي

المغناطيسية Fe₃O₄ MNPs وكما يأتي [85]:

1- مزج (2ml) من حامض HCl بتركيز (1.5 molar) مع (250 ml) من الماء المقطر المنزوع الاوكسجين.
 2- حضرت النسبة المولية من 2:1 من ايونات الحديد الثلاثية Fe⁺³ وايونات الحديد الثنائية Fe⁺² بمزج (6.5gm) من ملح FeCl₃ مع (5.56gm) من ملح FeSO₄.7H₂O وتضاف الى المحلول المحضر بالخطوة الاولى مع استمرار التحريك.

3- تمت اضافة (500ml) من محلول NaOH بتركيز (1.5mol) الى المحلول اعلاه على شكل نقاط مع التحريك المستمر والسريع، يلاحظ ظهور راسب بلون اسود من اوكسيد الحديد النانوي عالي المغناطيسية (المغناطيت) (Supermagnetic Fe₃O₄ Nanoparticles) اذ تم تشخيصه بشكل اولي بتقريب مغناطيس من البيكر الحاوي على الاوكسيد الناتج. سوف نلاحظ انجذاب الراسب اليه .

5- سحب الراسب المتكون باستخدام المغناطيس وغسل عدة مرات باستخدام الماء المقطر الى ان اصبح ماء الغسل متعادلاً.

6- تم فصل الراسب المتكون عن الراشح عن طريق استخدام ورق ترشيح ذي مسامات صغيرة، ثم جفف الراسب الناتج بوضعه في فرن عند درجة 50C° لمدة حوالي 4 ساعات.

4-2 تحضير اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت^[86]**Preparation of nano-iron oxide coated with Tri-sodium citrate**

1- تم تغليف اوكسيد الحديد النانوي بثلاثي صوديوم ستريت وذلك باخذ (4gm) من اوكسيد الحديد النانوي المحضر ويوضع في (200ml) ماء مقطر ويتعرض لموجات فوق الصوتية لغرض تفريق دقائق اوكسيد الحديد.

2- يؤخذ (4.85gm) من ثلاثي صوديوم ستريت وتذوب في (10ml) من الماء المقطر ثم بعد ذلك يضاف المحلول الثاني الى الأول مع التحريك القوي المستمر عند درجة حرارة 95°C مئوية (حمام مائي) اذ تكون هذه العملية لمدة ساعة.

3- بعد ذلك يفصل الراسب عن المحلول بوساطة مغناطيس قوي وبعدها يوضع الراسب في (200ml) من الماء المقطر ويعرض لموجات فوق الصوتية لمدة (20 min) ثم يفصل بمغناطيس قوي ويجفف بدرجة 50°C مئوية لمدة اربع ساعات.

5-2 تحضير اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك

Preparation of iron oxide nanoparticles coated with citric acid

1- باخذ (4gm) من الحديد المحضر ونضيف لها (200ml) ماء مقطر ثم يتعرض لموجات فوق الصوتية

(ATRSONIC-405) لغرض تفريق الراسب لمدة (15min) يعد محلولاً اول.

2- وناخذ (5gm) من سطح حامض الستريك (CA) ذوبت في (10ml) ماء مقطر^[81].

3- بعد ذلك نضيف المحلول الثاني الى المحلول الأول مع التحريك المستمر عند درجة حرارة (95C°)

ويستمر لمدة ساعة ونصف (hotplate) وبعد ذلك يجفف بالفرن^[84].

Adsorption**6-2 الامتزاز****Adsorption of heavy element ions****1-6-2 امتزاز الايونات العناصر الثقيلة**

استخدام المترابكان لاوكسيد الحديد اللذان تم تحضيرهما سابقا وهما CA-MNPs TSC-MNPs

ليكونا سطوحاً مازة لأيون العنصر الثقيل الاكثر تلوثا للمياه ، اذ تمت دراسة امتزاز ايون عنصر الرصاص

على السطح الماز النانوي اعلاه .

2-6-2 تحضير المحاليل

Preparation of Solutions

تم تحضير محاليل قياسية من ايون عنصر الرصاص بتركيز (500ppm) بأذابة (0.25 gm) من ملح المعدن في (500ml) من الماء المقطر اللأأيوني. وحضرت من المحلول القياسي عدة تراكيز وهي لايون الرصاص على التوالي (10,20,25,30,40,50,60 ppm) ثم تركت المحاليل المحضرة في الحمام المائي عند درجة حرارة 20C° لغرض التوازن الحراري.

3-6-2 ايجاد زمن التوازن للامتزاز المحاليل

Find equilibrium time for adsorption of solution

لتعيين زمن الاتزان لامتزاز ايون عنصر الرصاص على السطح الماز النانوي المكون من اوكسيد الحديد النانوي المغلف بسطح ثلاثي صوديوم ستريت و سطح ستريك اسد بنسبة وزنية 2:1، وتم اختيار التركيز لايون العنصر وهي (25ppm) و وضعت في قنينة حجمية سعة (100ml) تحتوي (0.1gm) من السطح الماز، واكملت القنينة بالماء المقطر اللأأيوني لحد العلامة و عند درجة حرارة (20c°) وضعت القنينة الحجمية في هزاز مسيطر على حرارته يهتز بسرعة 100دورة بالدقيقة ، ثم تم ايجاد تركيز الايون المتبقي في المحلول عند ازمان مختلفة بوساطة المطياف الذري وهذه الازمان هي (10،20،30،40،50،60 min). وقد وجد ان ازمان التوازن لامتزاز ايون عنصر الرصاص على السطحين TSC-MNPs،CA-MNPs هي (min30،20) على التوالي وكما هو موضح بالشكل (1-5) و(2-5) . اذ حسبت كمية ايون الرصاص qt عند الزمن t بوحدة (mg/g) وحسب العلاقة الاتية:-^[87]

$$Q_e = \frac{V_{sol}(C_0 - C_e)}{m} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (1-2)$$

Q_e = كمية المادة الممتزة بوحدة (mg/g). V_{sol} = حجم المحلول الكلي للمادة الممتزة بوحدة (L)

C_0, C_e = التركيز الابتدائي للمحلول التركيز عند الاتزان على التوالي، يقاسان بوحدة (mg/L).

m = وزن المادة المازة بوحدة (g).

4-6-2 منحنيات الامتزاز

Adsorption isotherm

لتحديد منحنى امتزاز محاليل ايونات العناصر على السطح الماز النانوي المكون من اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت وستريك اسد بنسبة وزنية 1:2 باتباع ما يأتي : في قنينة حجمية سعة (50ml) تحتوي على (0.1gm) من السطح الماز، وتمت اضافة تراكيز معروفة من محاليل ايونات العناصر وهذه التراكيز هي (10،20،30،40،50،60ppm). لايون الرصاص واكملت القناني بالماء المقطر اللأأيوني لحد العلامة و عند درجة حرارة 20C° وضعت القناني الحجمية في هزاز مسيطر عليه حراريا بسرعة 100 دورة بالدقيقة ، وعند الوصول الى زمن التوازن المطلوب لكل عنصر تم ايجاد تركيز الايونات المتبقي في المحلول بوساطة المطياف الذري. وتم حساب كميات الايونات الممتزة باستخدام المعادلة (2-1) المذكورة سابقا.

5-6-2 العوامل المؤثرة بعملية الامتزاز

Process Factors Influencing the Adsorption

Effect of Temperature on Adsorption

(A) تأثير درجة الحرارة في الامتزاز

تمت اعادة طريقة العمل نفسها المذكورة سابقا في (2-6-4) عند درجات حرارية اخرى وهي (288K،303k،318k) لايون الرصاص لتقدير تأثير الدوال الحرارية .

pH-Effect

(B) تأثير الدالة الحامضية

تمت دراسة تأثير حامضية المحلول في امتزاز الصبغة القاعدية المستعملة على سطح من اوكسيد الحديد النانوي المغلف بالسطحين (CA-MNPS and TSC-MNPs) بالنسب الوزنية (1:2،1:4،1:8) وذلك

باستخدام محلول ايون العنصر في اوساط حامضية مختلفة، عن طريق اضافة قطرات من حامض الكبريتيك المركز ، وتم قياس pH النظام بوساطة مقياس الدالة الحامضية pH-meter .

8-2 امتزاز الصبغة:

1-8-2 تحضير المحلول القياسي Preparation of standard stock solution

تم تحضير المحلول القياسي لصبغة المثيلين الزرقاء المستعملة في هذه الدراسة بتركيز (500 ppm) عن طريق إذابة (0.25gm) من الصبغة في (500ml) من الماء المقطر ثم حضرت منه سلسلة من تراكيز مختلفة من المحلول الاصيلي لصبغة المثيلين الزرقاء وهي (14،12،10،8،6،4،2 ppm) وذلك بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز وتخفيفه بالماء المقطر اللاأيوني .

2-8-2 تعيين الطول الموجي الاعظم

Estimation of the maximum Adsorptio

لايجاد الطول الموجي لأعظم امتصاص (λ_{max})، بتحضير محلول قياسي لصبغة المثيلين الزرقاء و سجل طيف امتصاصها باستعمال جهاز مطيافية (U.V /Vis Spectrophotometer) والذي يقع ضمن المدى (1100-190nm) وباستخدام خلية من الكوارتز سمكها (1cm) ، اذ وجد ان قيمه الطول الموجي لأعظم امتصاص λ_{max} للصبغة هي (664 nm)



وهذه صورته فوتوغراف لجهاز (U.V /Vis)

Calibration Curves

3-8-2 تعيين منحنى المعايرة

لتعيين منحنى المعايرة لصبغة الميثيلين الزرقاء حضرت سلسلة من المحاليل بتركيز مختلفة وهي (2،4،6،8،10،12،14ppm) وبتثبيت λ_{max} لهذه الصبغة سجلت قيم الامتصاصية (Absorbance) لهذه المحاليل ، وبرسم قيم الامتصاص مقابل قيم التركيز أي بتطبيق قانون لامبرت - بير (Beer-Lambert law) تم الحصول على منحنى المعايرة لصبغة الميثيلين الزرقاء .

Determination of Equilibrium Time

4-8-2 تعيين زمن الاتزان

تم تعيين زمن الاتزان بين المادة الممتزة والسطح الماز وذلك بتثبيت جميع الظروف المتضمنة (وزن السطح الماز، حجم المحلول ، تركيز المادة الممتزة ، درجة الحرارة) وبتغير عامل الزمن فقط في هذه التجربة ، وبأخذ (6) قناني حجمية سعة (50ml) يحتوي تركيز (20ppm) من الصبغة مع (0.1g) من السطح الماز وبعدها وضعت القناني الحجمية في حمام مائي هزاز (Shaker) بسرعة (100) دورة/دقيقة وبأخذ عينات في مدة زمنية مختلفة ، وبعد فصل الرائق عن الصلب بوساطة جهاز الطرد المركزي (Centrifuge).

وتم قياس الامتصاصية للرائق باستعمال جهاز مطيافية الاشعة المرئية/فوق البنفسجية (UV-vis) عند λ_{max} لصبغة المثلين الزرقاء ، ومنها تم ايجاد التركيز عند الاتزان Ce بوحدة (mg\ L) من خلال منحنى المعايرة.

Adsorption Isotherms

5-8-2 منحنيات الامتزاز

لتعيين منحنى امتزاز محاليل صبغة المثلين الزرقاء على السطوح المازة المحضرة سابقا والمكونة من اوكسيد الحديد النانوي المغلف بالسطحين (CA and TSC-MNPs) بنسب وزنية مختلفة هي (8:1،4:1،2:1) باتباع الخطوات الآتية: في قناني حجمية سعة (100ml) تحتوي على (0.1gm) من السطح الماز، اضيفت تراكيز معروفة من محاليل ايونات العناصر وهذه التراكيز هي (10،20،30،40،50،60 ppm) ثم اكملت القناني بالماء المقطر اللاأيوني لحد العلامة و عند درجة حرارة 20 C^0 وضعت القناني الحجمية في هزاز مسيطر عليه حراريا و بسرعة 100دورة بالدقيقة ، وعند الوصول الى زمن التوازن تم ايجاد تركيز الصبغة المتبقية في المحلول بوساطة جهاز مطيافية الاشعة المرئية/فوق البنفسجية (UV-vis) عند λ_{max} لصبغة المثلين الزرقاء، ومنها تم قياس التركيز عند الاتزان Ce بوحدة (mg/ L) من خلال منحنى المعايرة. و تم حساب كمية صبغة المثلين الزرقاء عند الاتزان qe بوحدة (mg/g) وحسب العلاقة السابقة (1-2).

6-8-2 العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز

Effect of pH

A- تأثير الدالة الحامضية

تمت اعادة طريقة العمل نفسها المذكورة سابقا في (5-8-2) لايجاد تأثير الدالة الحامضية (PH) ، باستخدام محاليل ايونات العناصر في اوساط مختلفة الدرجة الحامضية ، باضافة قطرات من حامض الكبريتيك المركز .

B- تأثير درجة الحرارة

تمت اعادة طريقة العمل النقاط نفسها المذكورة سابقا في (2-8-5) عند درجات حرارية اخرى وهي (318k،303k،288k) لتقدير تأثير الدوال الحرارية .



الفصل الثالث

النتائج والمناقشة



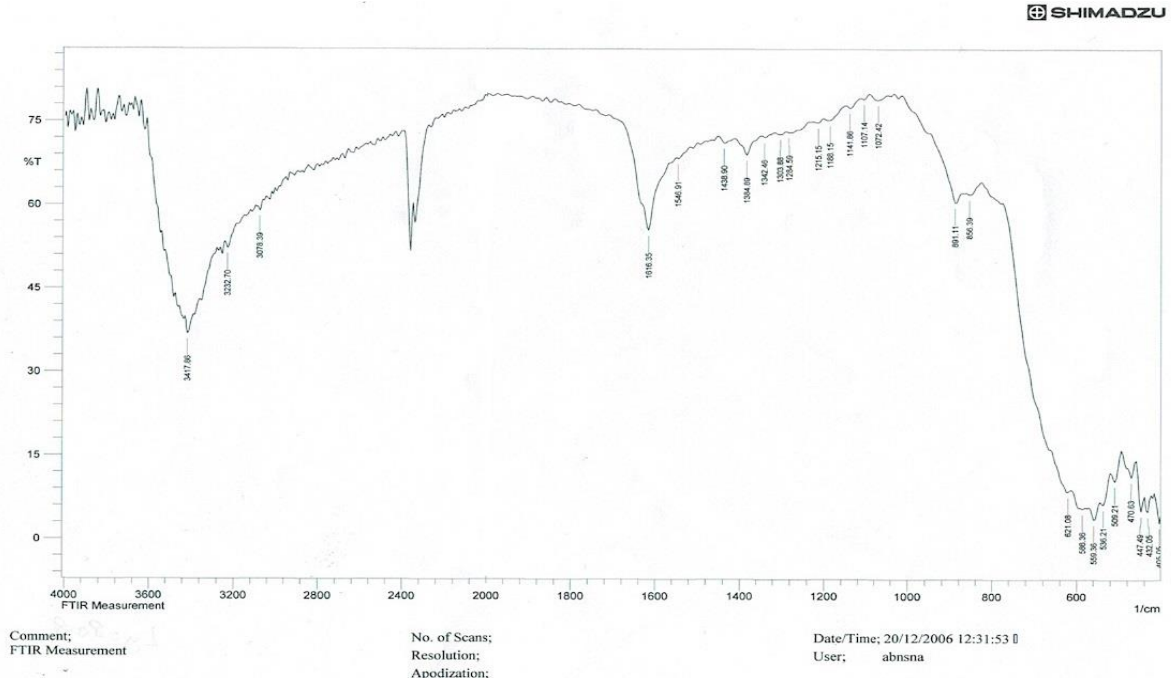
1-3 التشخيص الطيفي

Characterization

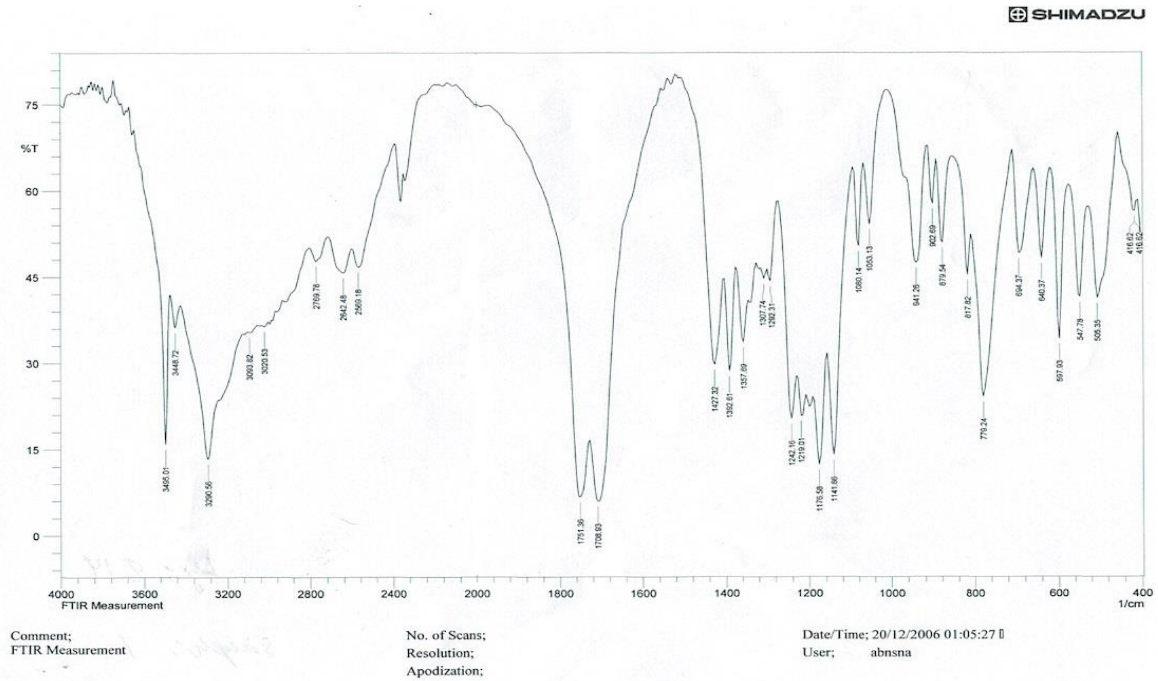
3-1-1 التشخيص باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT- IR)

يمثل الشكل (1-3) اطياف الأشعة تحت الحمراء (FT- IR) Fourier-Transform Infrared Spectroscopy لكل من اوكسيد الحديد النانوي (Magnetite) Fe_3O_4 MNP، حامض الستريك Citric Acid CA، ووكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP، ثلاثي صوديوم ستريت Trisodium Citrate TSC و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP، اذ نلاحظ من الشكل (a) ظهور الحزم ($574cm^{-1}$ و $628cm^{-1}$) التي تعود الى الاصرة (Fe-O) في المواقع ثماني السطوح Octahedral ورباعي السطوح Tetrahedral، واما الحزم ($3300cm^{-1}$ ، $3400cm^{-1}$) فهي حزم تعود الى امتطاط مجموعة (OH) وانحناء اهتزازي لمجموعة (HOH) والتي تعود الى ماء الرطوبة الممتصة من قبل النموذج [88]. و يمثل الشكل (b) طيف الأشعة تحت الحمراء (FT- IR) لحامض الستريك النقي اذ تظهر الحزمة الكثيفة عند الموقع ($3300cm^{-1}$) التي تعود الى مجموعة (OH) للحامض، اما الحزمة عند حوالي ($2940cm^{-1}$) فتعود الى امتطاط مجموعة (CH_2)، في حين ان الحزمة في الموقع ($1646cm^{-1}$) ربما تعود الى الامتطاط المتماثل لل OH في مجموعة الكربوكسيل، واما الحزمة عند ($1755cm^{-1}$) فتعود الى اهتزاز C=O في مجموعة الكربوكسيل في الحامض والتي تزاح نحو قمة اكثر شدة عند حوالي ($1600cm^{-1}$) في المتراكب CA-MNP. كما نلاحظ في الشكل (c) والذي يمثل طيف الأشعة تحت الحمراء (FT- IR) لاوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك بالنسب الوزنية 2:1، مما يشير الى ان حامض الستريك يغلف سطح المغناتيت بوساطة امتزاز كيميائي لايونات الكربوكسيالات (الستريت) في الحامض [89-91] اذ ان مجموعة الكابوكسيالات

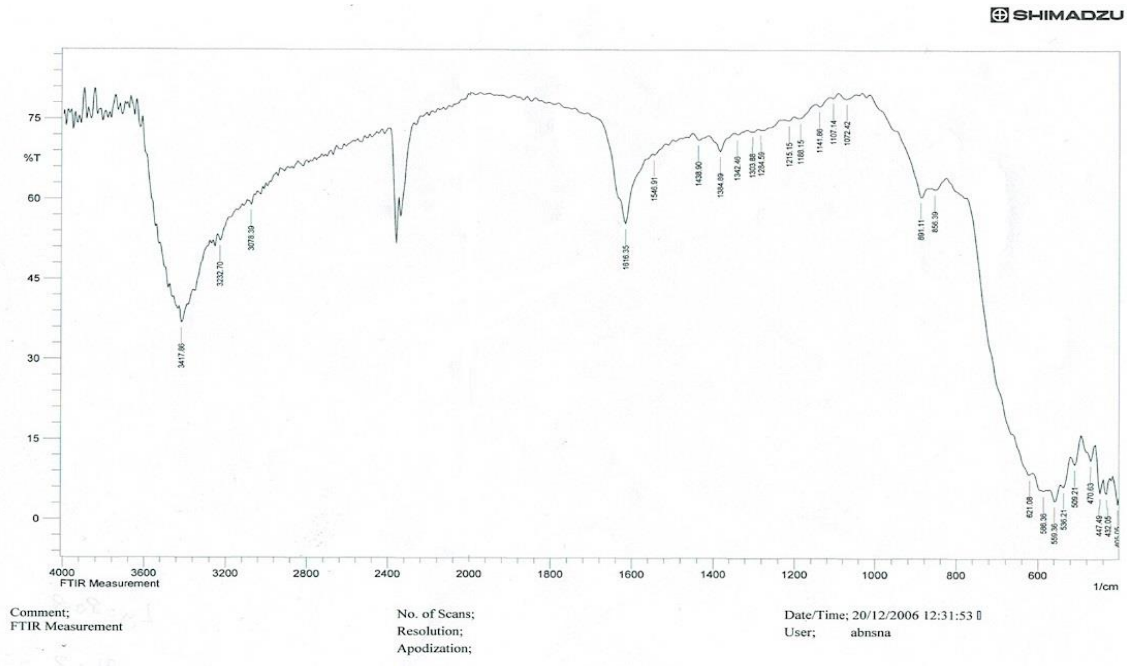
الحامض تكون معقدات مع ذرات الحديد على سطح المغناتيت والمتمثلة بقمة منفردة لل $C=O$ ، واما الحزمة عند (1429cm^{-1}) ويمكن ان تعود الى الامتطاط غير المتماثل لل CO في مجموعة الكربوكسيل ، واما القمم عند $(250,480\text{ cm}^{-1})$ فتعود الى الامتطاط الاهتزازي لمجاميع $Fe-O$ المغناتيت . الشكل (d) الذي يمثل طيف الاشعة تحت الحمراء (FT- IR) ثلاثي صوديوم ستريت Trisodium Citrate TSC، تظهر القمة عند حوالي (3448cm^{-1}) التي تعود الى مجاميع الهيدروكسيل لأيونات الستريت والرطوبة^[92] ، كما نلاحظ قمتي الامتصاص عند $(1388\text{ cm}^{-1}$ و $1587\text{cm}^{-1})$ والتي تعود الى مجموعة الكربوكسيلات، كذلك قمم الاهتزاز عند $(1833\text{cm}^{-1}$ و $1733\text{ cm}^{-1})$ فتعود الى امتطاط المتماثل لأيونات الاستريت، واما القمة عند (1600cm^{-1}) والتي تشير الى اهتزاز $C=O$ في ايونات الستريت ، ونجد انها تزاح الى قمة عريضة عند حوالي (1587cm^{-1}) في الشكل (d) والذي يمثل الشكل طيف الاشعة تحت الحمراء (FT- IR) بثلاثي صوديوم ستريت بالنسب الوزنية 2:1 TSC-MNP، وهذا يؤكد ارتباط الستريت بسطح المغناتيت عن طريق الامتزاز الكيميائي بين ايونات الكربوكسيل وسطح اوكسيد الحديد، وكما موضح بالشكل (2-3).



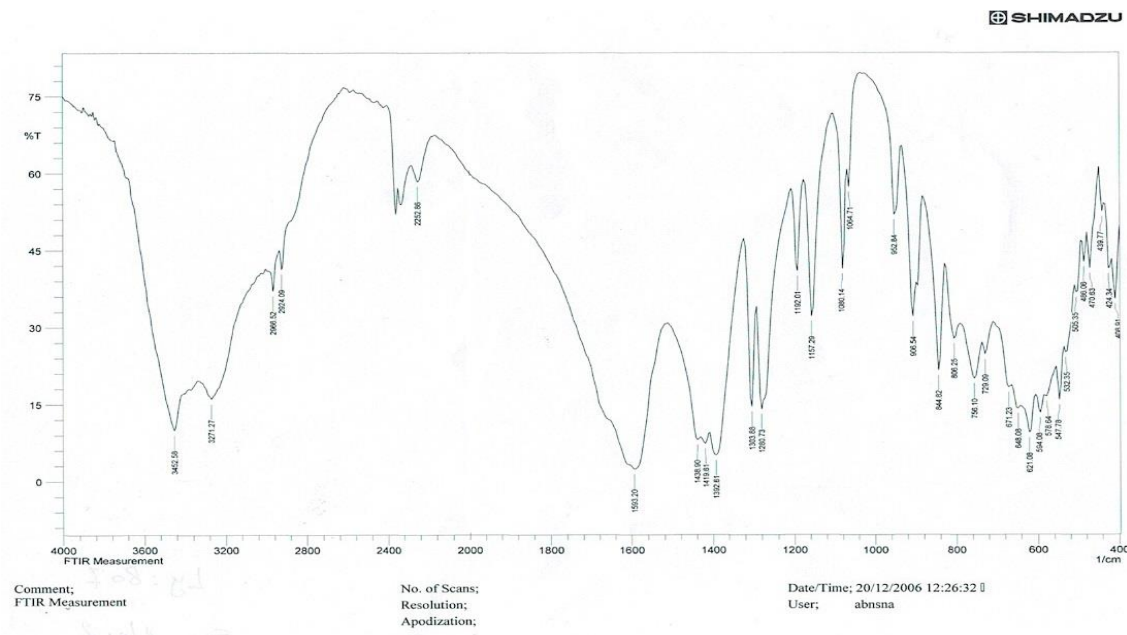
Fe₃O₄ MNP (a)



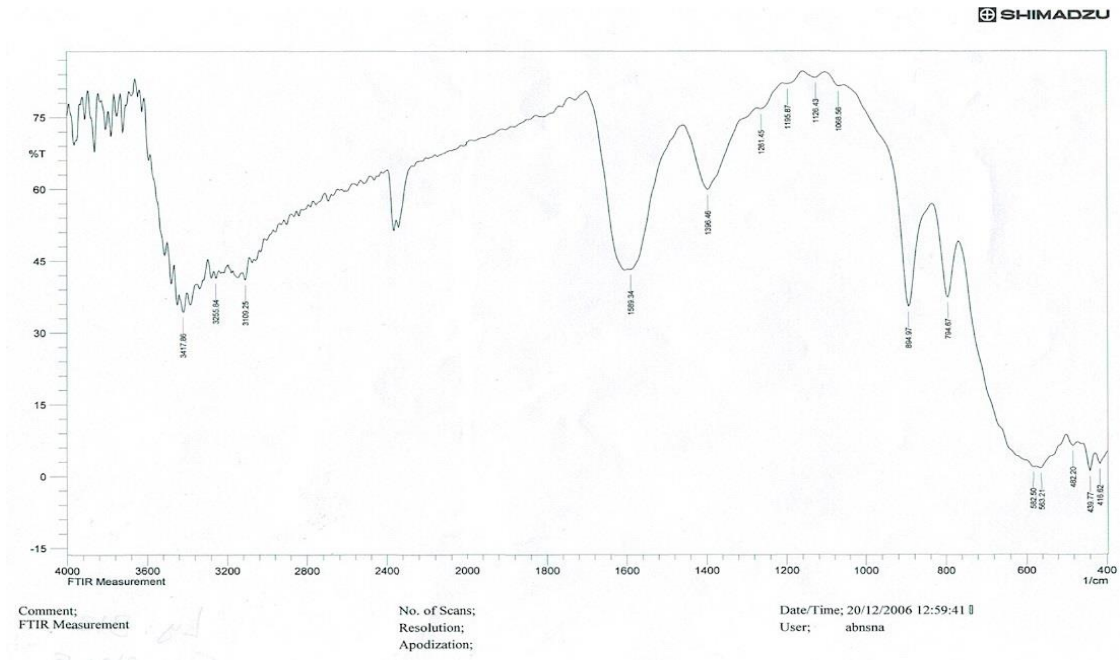
Citric Acid CA(b)



CA-MNP (c)



Trisodium Citrate TSC (d)

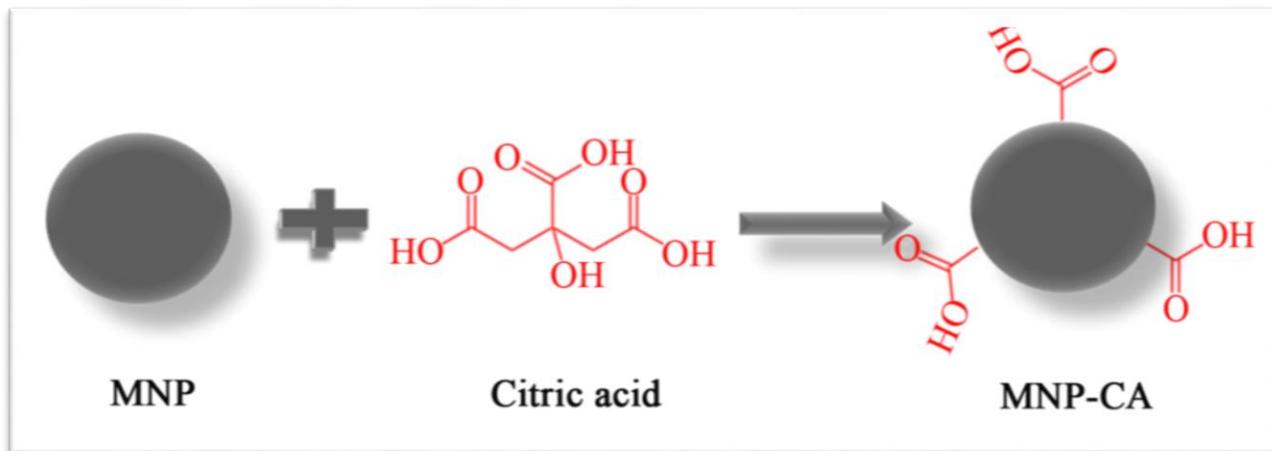


TSC-MNP (e)

الشكل (1-3) أطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للنماذج المدروسة (a) Fe_3O_4 MNP ،

TSC- (e) و Trisodium Citrate TSC (d) ، CA-MNP (c) ، Citric Acid CA(b)

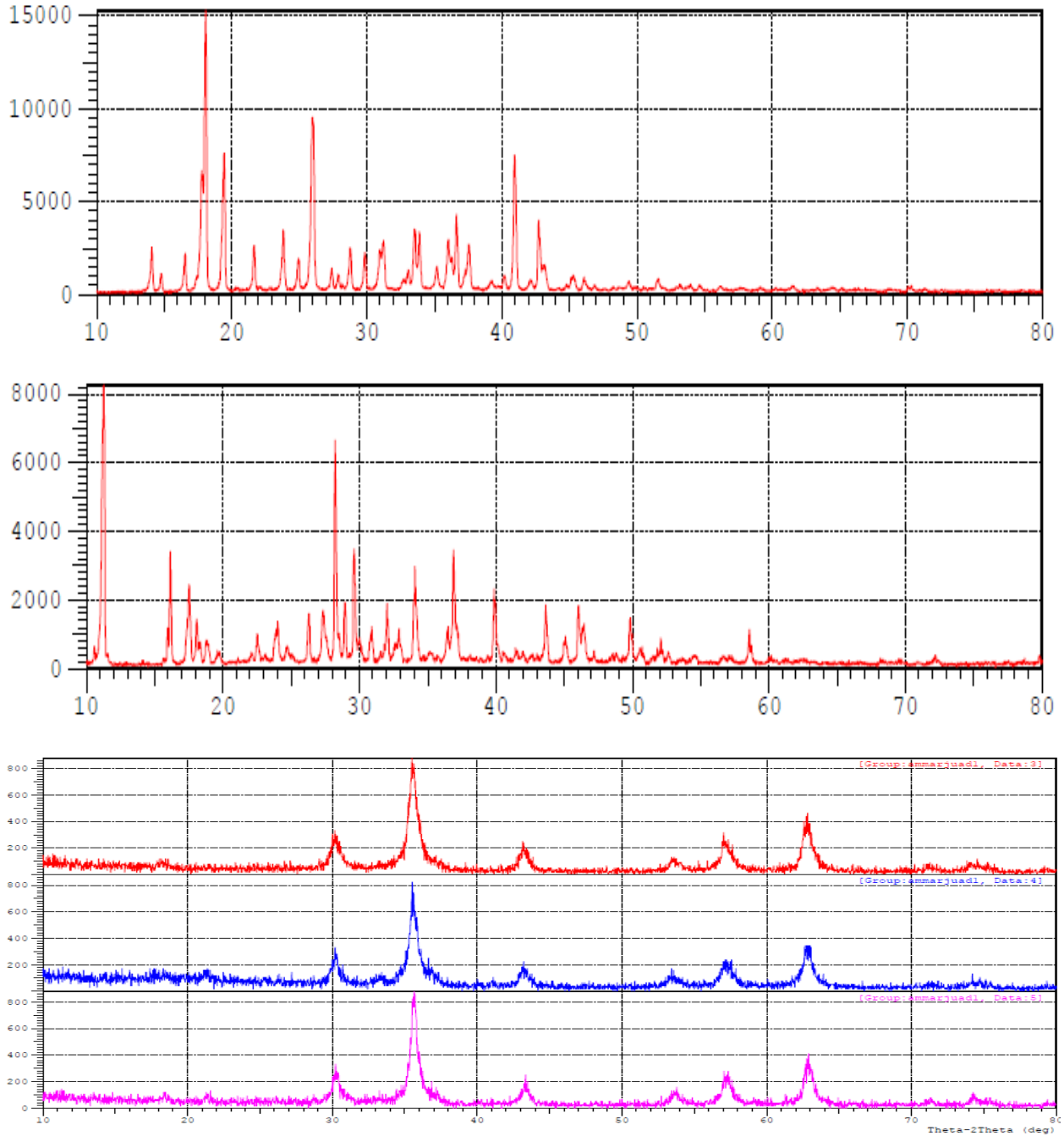
MNP على التوالي .



الشكل (2-3) مخطط يمثل استقرار أيونات الستريت على سطح MNP [93] .

3-1-2. التشخيص باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية (XRD)

جهاز حيود الاشعة السينية (XRD) المستعمل في هذا البحث من نوع (Shimadzu 6000) ،
و تستعمل فيه حزمة احادية اللون من طيف النحاس بطول موجي (0.15406 nm) وطاقة مقدارها
(40 kv) مع تيار (30mA) وسرعة المسح للعينة (0.02 deg./s) وبمدى زاوي ($2\theta=20-80$) ، اذ
يمثل الشكل (3-3) طيف حيود الاشعة السينية (XRD) للنماذج المدروسة وهي اوكسيد الحديد النانوي
Fe₃O₄ MNP ، حامض الستريك Citric Acid CA ، حامض الستريك المغلف باوكسيد الحديد النانوي
CA-MNP ، ثلاثي الصوديوم ستريت Trisodium Citrate TSC ، وثلاثي الصوديوم ستريت المغلف
باوكسيد الحديد النانوي TSC-MNP على التوالي، اذ نلاحظ من الشكل ان MNP اعطت سبع قمم
تشخيصية في المواقع ($2\theta = 30.15^\circ, 35.53^\circ, 43.11^\circ, 53.52^\circ, 57.13^\circ, 62.73^\circ, 74.17^\circ$) ،
والتي تتوافق مع الكارت القياسي (JCPDS card) ، File No. 79-0418 . وعند حساب الحجم للحبيبات
باستخدام علاقة (Debye-Scherrer) ^[94] كان بحدود (12) nm .

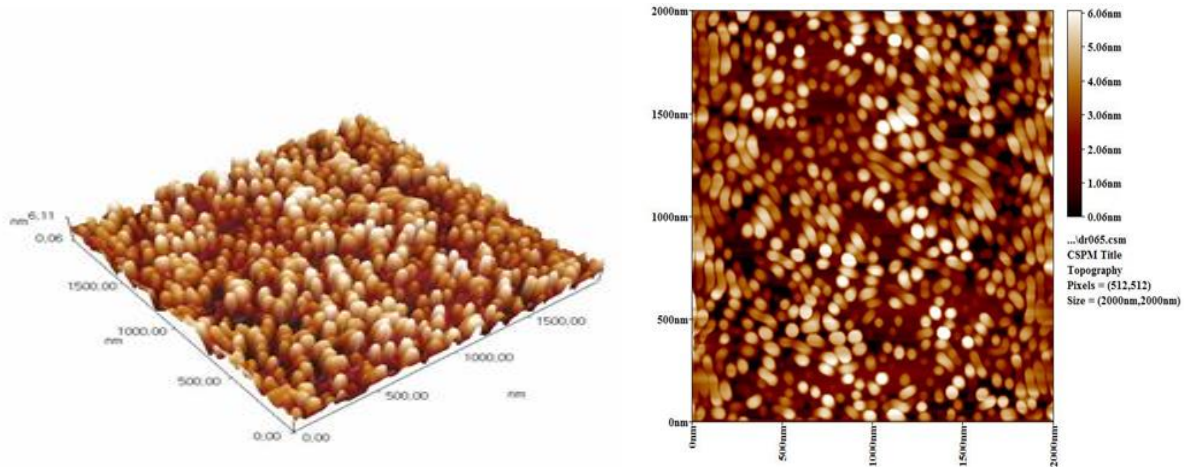


الشكل (3-3) أطياف حيود الأشعة السينية (XRD) للنماذج المدروسة (a) ، Fe_3O_4 MNP (b) ، Citric Acid CA (c) ، CA-MNP (d) ، Trisodium Citrate TSC (e) و TSC-MNP على التوالي.

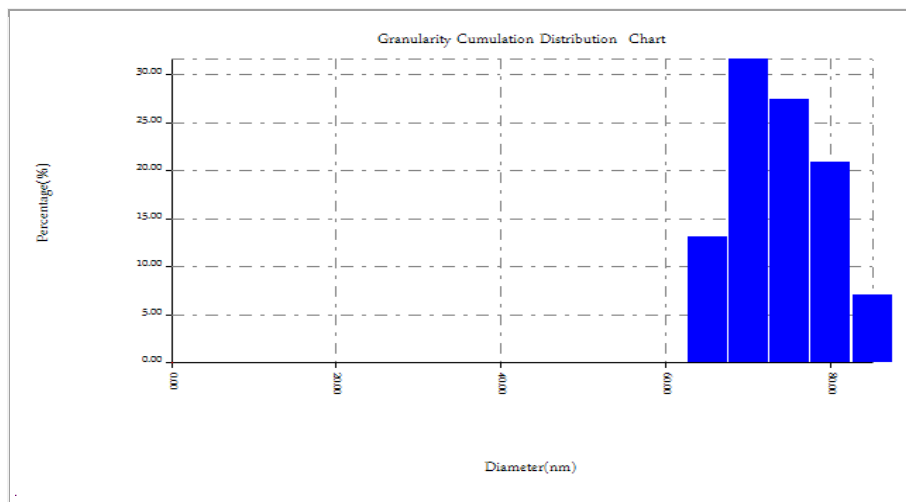
3-1-3 مجهر القوى الذري

Atomic Force Microscopy

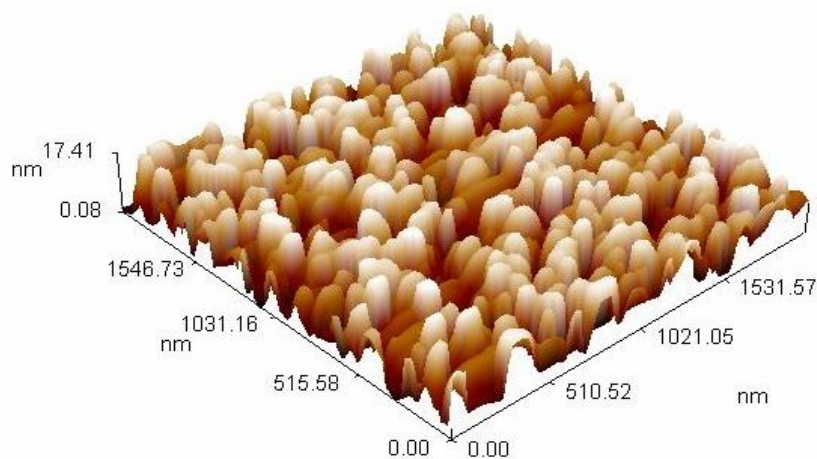
تعد تقنية مجهر القوى الذرية (AFM) واحدة من التقنيات المهمة في تشخيص حجم وشكل الدقائق للسطوح قيد البحث والاختلافات التي تطرأ عليها نتيجة تغليف هذه السطوح. الاشكال من (3-4) الى (3-6) تمثل صور مجهر القوى الذرية (AFM) مع تعيين معدل حجم الدقائق لكل من اوكسيد الحديد النانوي (Magnetite) Fe_3O_4 MNP ، و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسب الوزنية 2:1 و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسب الوزنية 2:1 TSC-MNP، على التوالي.



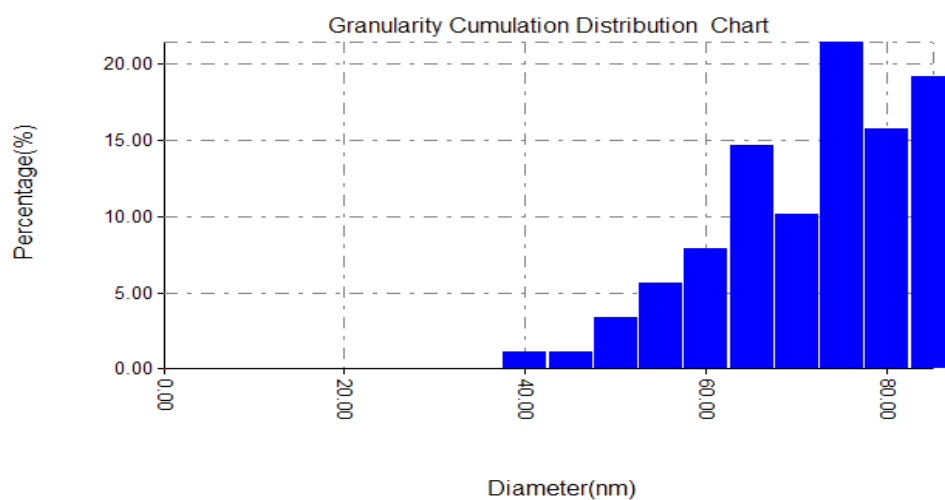
(a)- (b)



الشكل (3-4) تحليل AFM لسطح أوكسيد الحديد النانوي المحضر Fe_3O_4 MNP (a) صورة ثنائية الابعاد (b) صورة ثلاثية الابعاد (c) معدل حجم الدقائق.



(a)

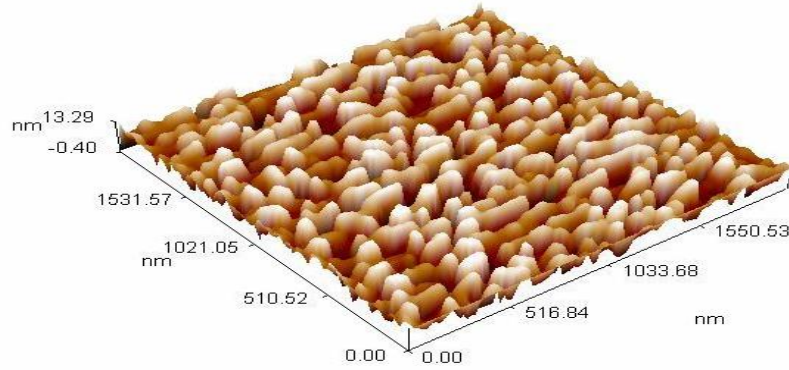


(b)

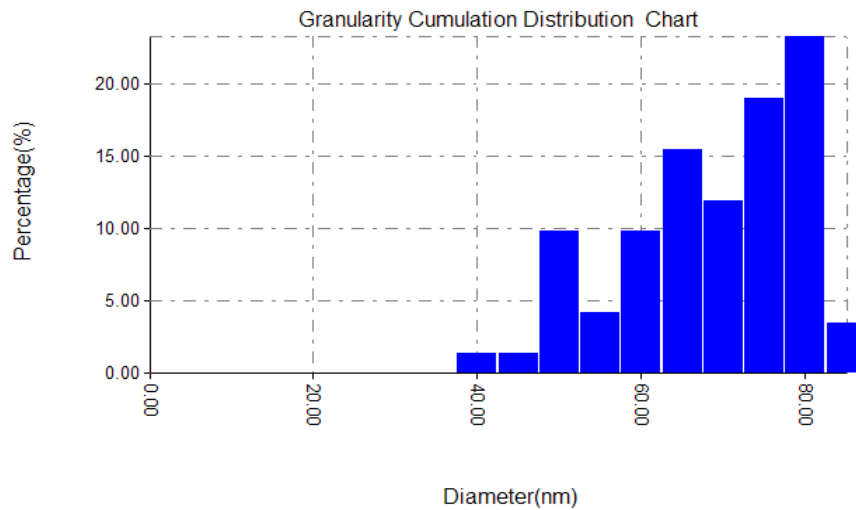
Diameter (nm)<	Volum e (%)	Cumulati on (%)	Diameter (nm)<	Volum e (%)	Cumulati on (%)	Diameter (nm)<	Volum e (%)	Cumulati on (%)
40.00	1.12	1.12	60.00	7.87	19.10	80.00	15.73	80.90
45.00	1.12	2.25	65.00	14.61	33.71	85.00	19.10	100.00
50.00	3.37	5.62	70.00	10.11	43.82			
55.00	5.62	11.24	75.00	21.35	65.17			

(c)

الشكل (3-5) تحليل AFM لسطح أكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك بالنسب الوزنية CA-MNP 2:1 (a) صورة ثلاثية الابعاد (b) معدل حجم الدقائق (c) جدول توزيع حجم الدقائق.



(a)



(b)

Diameter (nm)<	Volum e (%)	Cumulati on (%)	Diameter (nm)<	Volum e (%)	Cumulati on (%)	Diameter (nm)<	Volum e (%)	Cumulati on (%)
40.00	1.41	1.41	60.00	9.86	26.76	80.00	23.24	96.48
45.00	1.41	2.82	65.00	15.49	42.25	85.00	3.52	100.00
50.00	9.86	12.68	70.00	11.97	54.23			
55.00	4.23	16.90	75.00	19.01	73.24			

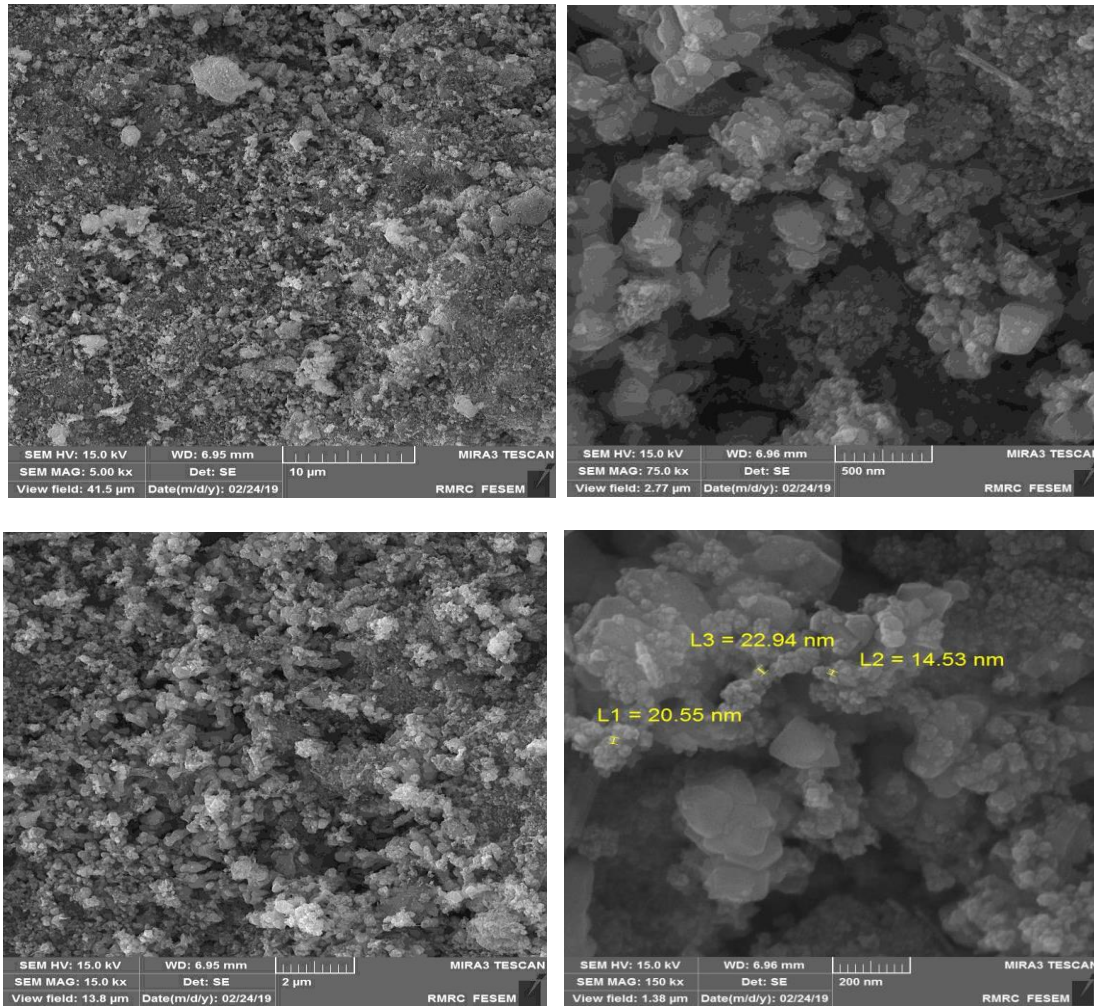
(c)

الشكل (3-6) تحليل AFM لسطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسب الوزنية 2:1 TSC-MNP (a) صورة ثلاثية الابعاد (b) معدل حجم الدقائق (c) جدول توزيع حجم الدقائق.

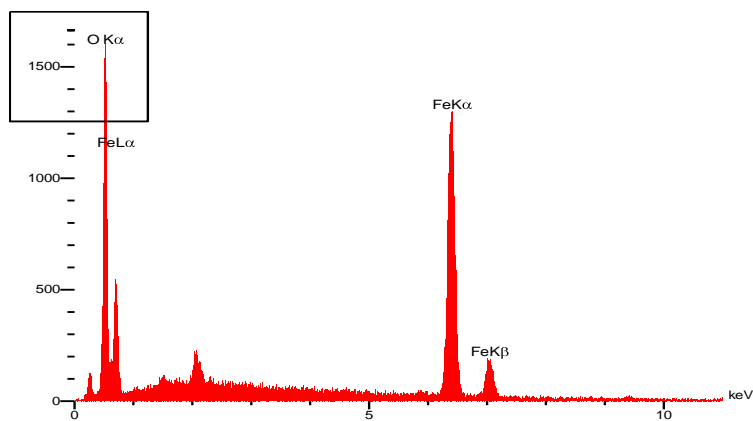
3-1-4 تحليل مطياف (FESEM) وجهاز (EDX) الملحق معه

تعد تقنية المجهر الالكتروني الماسح ذات مجال الانبعاث الضوئي (FESEM) Field Emission Scanning Electron Microscope من التقنيات المهمة في فحص السطوح المدروسة والاختلافات التي تطرأ عليها نتيجة التغليف بمختلف المواد. اذ تمثل الاشكال (3-7) الى (3-9) صور المجهر الالكتروني الماسح (FESEM) مع طيف كاشف الاشعة السينية المشتتة للطاقة Energy Dispersive X-Ray Detecting (EDX) لكل من اوكسيد الحديد النانوي Fe_3O_4 MNP (Magnetite)، و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسبة الوزنية 2:1 TSC-MNP، على التوالي. يلاحظ من الشكل (3-7) a ان دقائق اوكسيد الحديد النانوي كروية الشكل وبحجم حبيبي (14-22nm) وهذا يتفق مع حسابات حيود الاشعة السينية (XRD) والدراسات السابقة [95].

اما مطياف (EDX) فيستخدم لتحديد نقاوة العينات المدروسة ، اذ يلاحظ من الشكل (3-7) b ظهور قمة طاقة عند (1.3 ev) التي تعود الى الحديد وقمة طاقة اخرى عند (1.45 ev) والتي تعود للاوكسجين ، اما الجدول (3-1) فيضم النسب الوزنية والذرية للحديد والاوكسجين في اوكسيد الحديد النانوي.



(a)



(b)

الشكل (7-3) تحليل FESEM وجهاز (EDX) الملحق معه لأوكسيد الحديد النانوي Fe_3O_4 MNP (Magntite) المحضر (a) صور FESEM (b) فحص EDX .

الجدول (1-3) النسب الوزنية والذرية للعناصر المكونة لأوكسيد الحديد النانوي المحضر.

Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Formula	Ox%	Pk/Bg	Class	LC onf	HConf	Cat#
O	Ka	361.5	1.5006	0.2499	0.2158	29.79	59.70	0.7243		0.00	20.86	A	29.22	30.37	0.00
Fe	Ka	624.3	0.9670	0.7501	0.6478	70.21	40.30	0.9227		0.00	51.26	A	69.18	71.23	0.00
				1.0000	0.8636	100.00	100.00			0.00					0.00

يلاحظ من الشكل (3-8) a ان اغلب دقائق اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك

CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 هي شبه كروية الشكل وبحجم حبيبي (26.73nm) وهذا يتفق مع

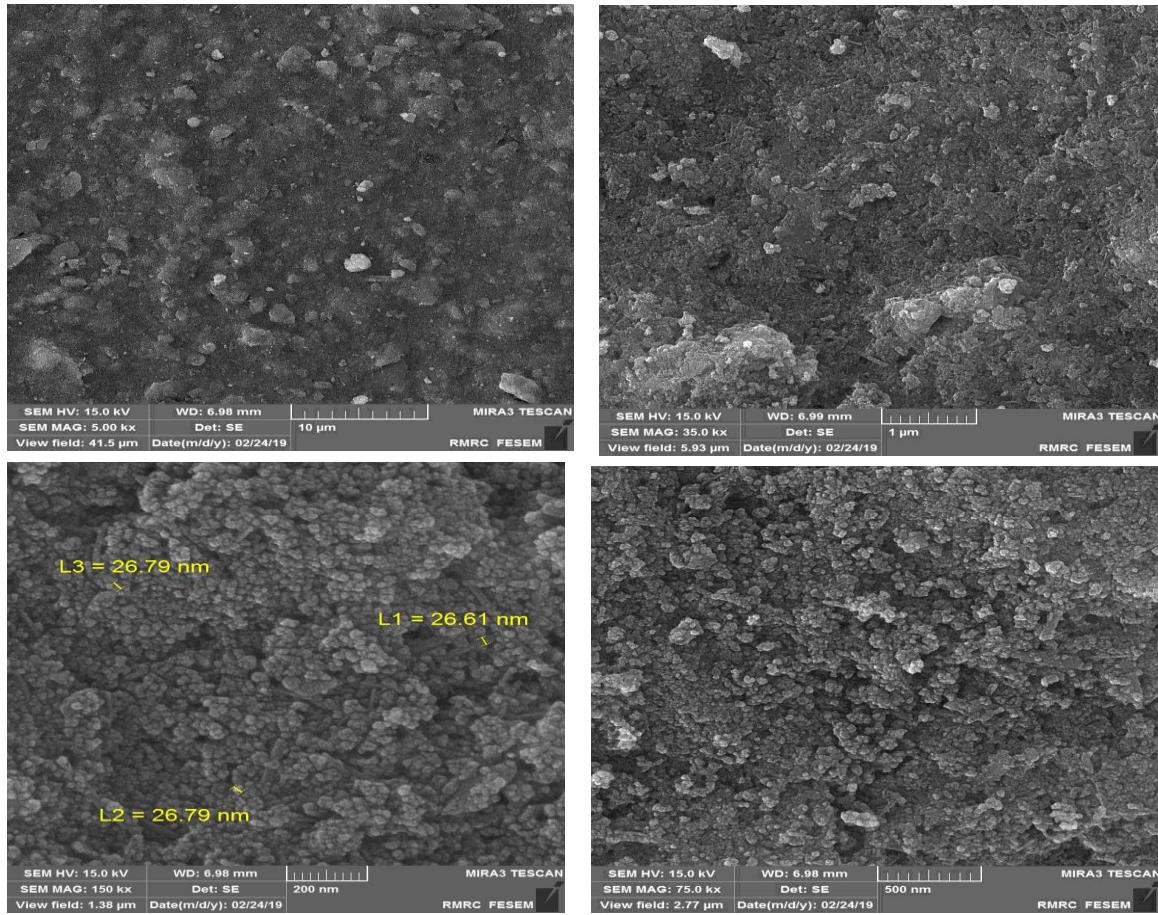
حسابات حيود الأشعة السينية (XRD) والدراسات السابقة^[95].

اما تحليل مطياف (EDX) والمتمثل بالشكل (3-8) b ، فنلاحظ ظهور قمة طاقة عند

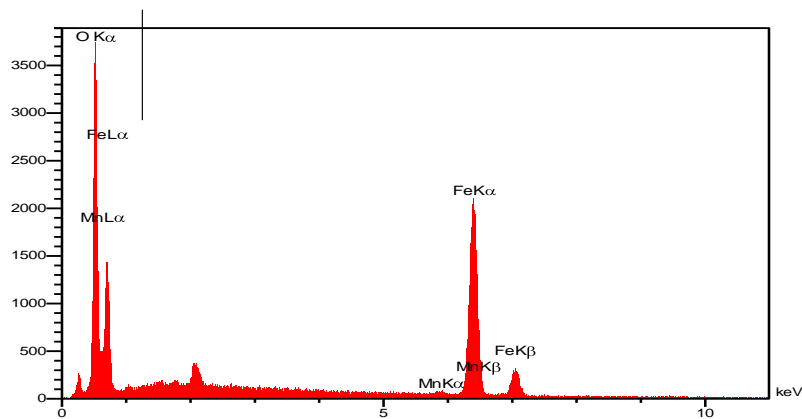
(2.2 ev) التي تعود الى الحديد وقمة طاقة اخرى عند (3.4 ev) والتي تعود للاوكسجين ، واما الجدول

(2-3) فيضم النسب الوزنية والذرية للحديد والاكسجين في اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك

CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1.



(a)



(b)

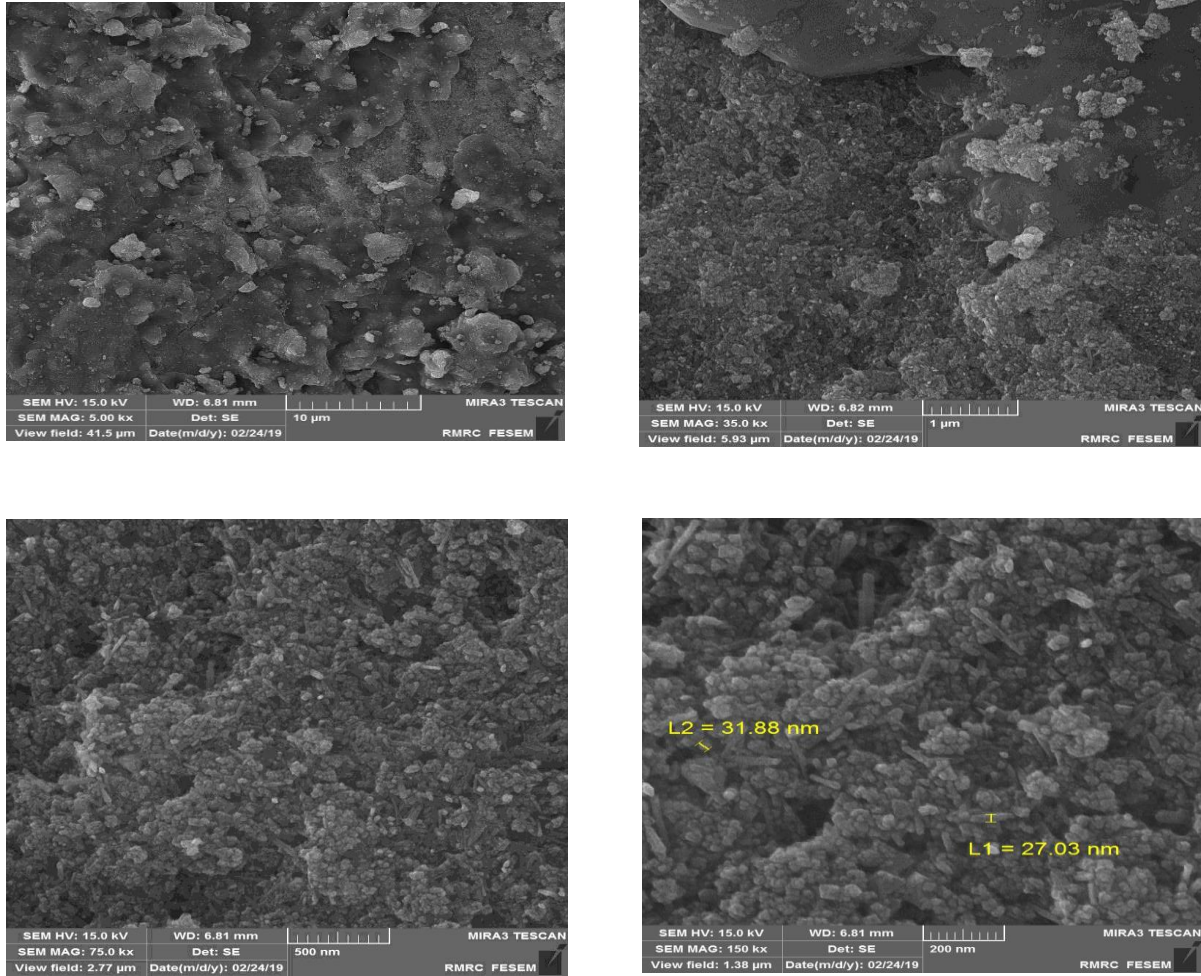
الشكل (8-3) تحليل FESEM وجهاز (EDX) الملحق معه لأكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسب الوزنية 2:1 صور (a) FESEM (b) فحص EDX .

الجدول (2-3) النسب الوزنية والذرية للعناصر المكونة لأوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك.

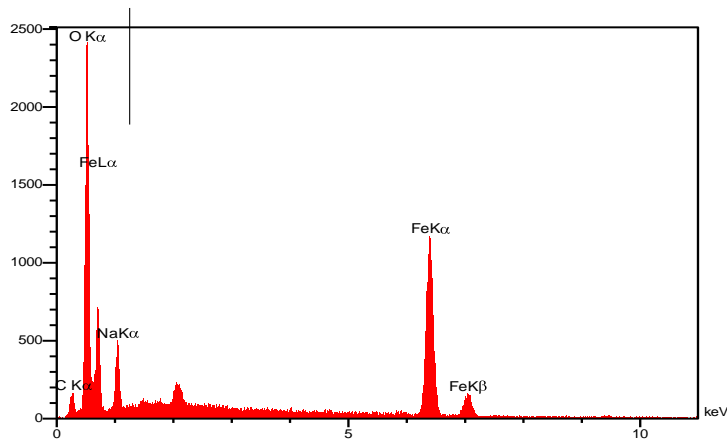
Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	F	Ox%	Pk/Bg	Class	LConf	HConf	Cat#
O	Ka	579.2	5.2037	0.3295	0.2783	37.41	67.59	0.7440		0.00	28.48	A	36.94	37.87	0.00
Mn	Ka	10.1	0.9454	0.0083	0.0070	0.75	0.40	0.9251		0.00	2.70	B	0.68	0.83	0.00
Fe	Ka	669.8	0.9454	0.6623	0.5594	61.84	32.01	0.9046		0.00	51.77	A	61.13	62.55	0.00
				1.0000	0.8447	100.00	100.00			0.00					0.00

يلاحظ من الشكل (3-9) ان دقائق اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم سترات بالنسب الوزنية 2:1 TSC-MNP شبه كروية الشكل وبجسم حبيبي (27-31nm) وهذا يتفق مع الدراسات السابقة [96].

اما مطياف (EDX) فالملاحظ من الشكل (3-9) ظهور قمة طاقة عند (1.3 ev) التي تعود الى الحديد وقمة طاقة اخرى عند (2.45 ev) والتي تعود للاوكسجين، وكذلك يلاحظ ظهور قمة طاقة عند (0.4 ev) التي تعود الى الصوديوم وقمة طاقة اخرى عند (0.2 ev) والتي تعود للكربون، واما الجدول (3-3) فيضم النسب الوزنية والذرية للحديد والاوكسجين والكربون والصوديوم في اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم سترات بالنسب الوزنية 2:1 TSC-MNP .



(a)



(b)

الشكل (9-3) تحليل FESEM وجهاز (EDX) الملحق معه لأكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسب الوزنية 2:1 TSC-MNP (a) صور FESEM (b) فحص EDX .

الجدول (3-3) النسب الوزنية والذرية للعناصر المكونة لأوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم

ستريت.

Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	F.	Ox%	Pk/Bg	Class	LConf	HConf	Cat#
C	Ka	39.5	5.3992	0.0455	0.0305	9.75	18.78	0.3127		0.00	9.10	A	9.17	10.34	0.00
O	Ka	598.0	5.3992	0.3437	0.2302	38.96	56.31	0.5908		0.00	30.97	A	38.36	39.56	0.00
Na	Ka	128.5	5.3992	0.0282	0.0189	6.21	6.24	0.3044		0.00	10.37	A	6.00	6.42	0.00
Fe	Ka	583.0	0.7008	0.5825	0.3900	45.08	18.66	0.8653		0.00	44.06	A	44.37	45.78	0.00
				1.0000	0.6696	100.00	100.00			0.00					0.00



الفصل الرابع

الخواص الفيزيائية والفعالية الحياتية

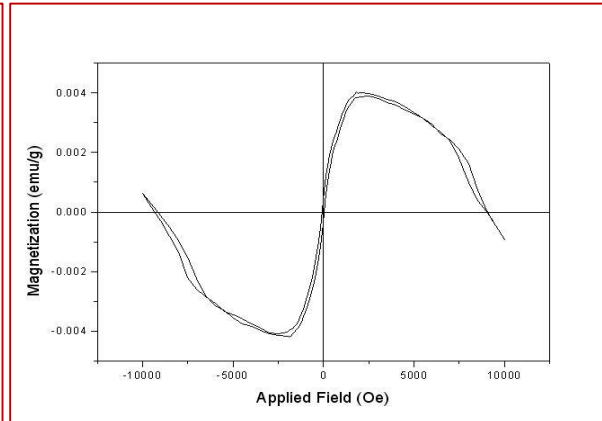
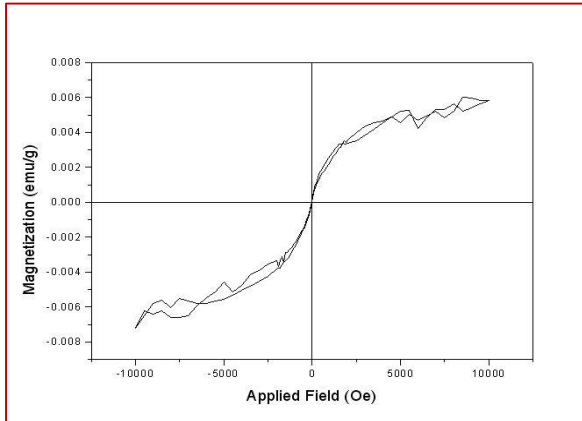
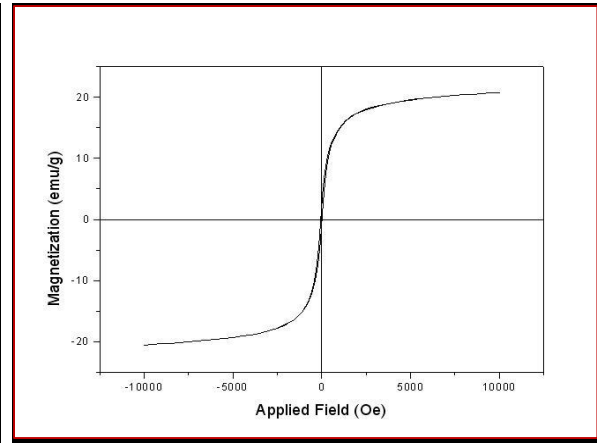
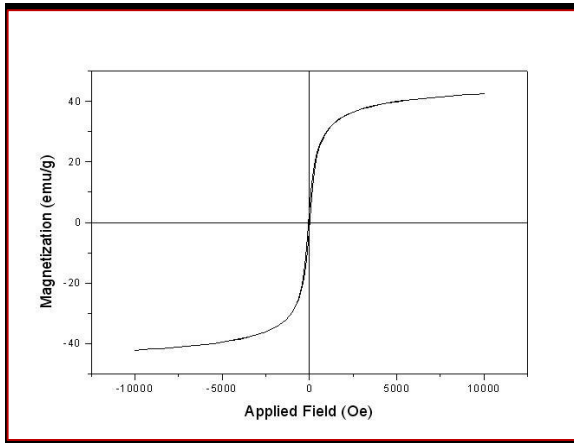
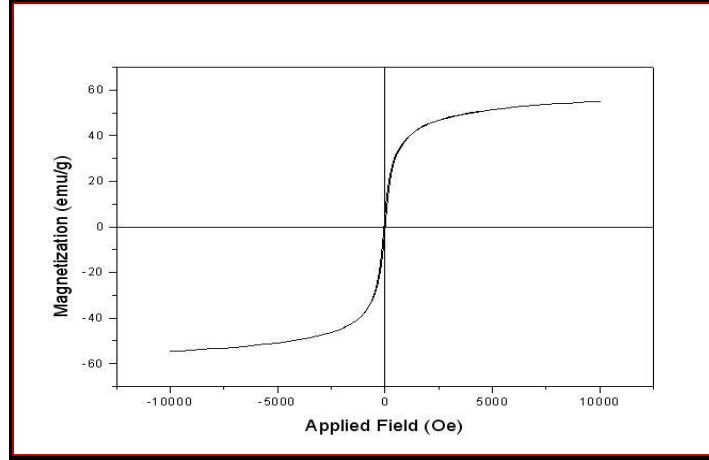


1-4 الخواص المغناطيسية

Magnetic properties

تمت دراسة الخواص المغناطيسية او الحساسية المغناطيسية لكل من اوكسيد الحديد النانوي Fe_3O_4 (Magnetite) MNP، حامض الستريك Citric Acid CA، و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسب الوزنية 2:1، ثلاثي صوديوم ستريت Trisodium Citrate TSC و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسب الوزنية 2:1 TSC-MNP، باستخدام طريقة الاهتزاز المغناطيسي (VSM) Vibrating sample magnetometer عند درجة حرارة الغرفة واعظم مجال مسلط، اذ تم القياس في مختبرات تابان في جمهورية ايران الاسلامية. يوضح الشكل (1-4) حلقة التخلفية (الهسترة) Hysterises loop، وقد تم استنتاج بعض الخواص المغناطيسية من خلال حلقة الهسترة مثل الاشباع المغناطيسي Saturation magnetization (Ms) وكثافة الفيض المغناطيسي remenance magnetization (Mr)، والتخلف المغناطيسي القهري (Hc) corecivity و سجلت النتائج في الجدول (1-4)، ان عرض وشكل حلقة الهسترة لا يعتمدان على التركيب الكيميائي وانما يعتمدان على قياس ابعاد الدقائق، بمعنى اخر يتناقص عرض حلقة الهسترة مع اختزال قياس الابعاد للدقائق، لذا نلاحظ من الشكل (1-4) ان حلقة الهسترة تكون عريضة وغير منتظمة للمواد غير النانوية وهو حامض الستريك وثلاثي صوديوم ستريت وتكون حلقة الهسترة منتظمة وضيقة للمواد العالية المغناطيسية وهو اوكسيد الحديد النانوي (Magnetite) Fe_3O_4 MNP، و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسب الوزنية 2:1 و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسب الوزنية 2:1 TSC-MNP، كما نلاحظ زيادة في قيمة (Ms) (Mr) مع زيادة النماء للدقائق المكون للنموذج وذلك لتناقص الحدود فيما بينها^[97]،

تعتمد بشدة على قياس ابعادالمواد،التركيب الداخلي و تركيب السطح الخارجي لها. كذلك الاختلاف في قيم (Hc) ممكن ان يستدل منه تباين الية الانعكاس المغناطيسي كدالة لحجم الدقائق، مثلا الدقائق الكبيرة ممكن ان تتصرف كدقائق مغناطيسية متعددة الاقطاب ، وبالتالي حدوث انعكاس المغنطة من خلال الدوران الحدودي في حين ان الدقائق الصغرى ممكن ان تسلك كدقائق احادية القطب مما يؤدي الى حصول انعكاس المغنطة الدوران المغزلي المتماusk^[98]، لذا نلاحظ من نتائج الخواص المغناطيسية المستنبطة من حلقة الهسترة، ان قيم هذه الخواص تزداد مع زيادة كمية اوكسيد الحديد النانوي في النماذج المفحوصة ، لذا نجد ان قيم (Ms) (Mr) و(Hc) لاوكسيد الحديد النانوي اكبر بكثير من بقية النماذج،ويليه اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسب الوزنية 2:1 TSC-MNP،ثم اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسب الوزنية 2:1،ويليه TSC ثم CA.



الشكل 4-1 : حلقة التخلفية (الهسترة) المغناطيسية لكل من اوكسيد الحديد النانوي Fe₃O₄ MNP (Magntite), حامض الستريك Citric Acid CA, و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسب الوزنية 1:2, ثلاثي صوديوم ستريت Trisodium Citrate TSC و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسب الوزنية 1:2 TSC-MNP

الجدول 1-4 : الخواص المغناطيسية لكل من اوكسيد الحديد النانوي (Magntite) Fe_3O_4 MNP , حامض الستريك Citric Acid CA , اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسب الوزنية 1:2 , ثلاثي صوديوم ستريت Trisodium Citrate TSC و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسب الوزنية 1:2 TSC-MNP

sample	Ms(emu/g)	Mr(emu/g)
Fe_3O_4 MNP	54	10
TSC-MNP	42	8
CA-MNP	22	4
TSC	0.006	0.0015
CA	0.004	0.001

2-4 تحليل المساحة السطحية

تم تعيين المساحة السطحية، والحجم النوعي لكل من اوكسيد الحديد النانوي Fe_3O_4 MNP (Magnetite)، اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسب الوزنية 2:1 ، و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسب الوزنية 2:1 TSC-MNP.

في مختبرات تابان في طهران /جمهورية ايران الاسلامية، والذي يستخدم فيه غاز النايروجين للامتزاز بدرجة حرارة 77كلفن ، وزن العينة حوالي (0.600) ، وتم اجراء القياسات واستخراج العوامل المطلوبة باستخدام عدة طرائق وهي

BET method،Langmuer method،t-method،BHJ method.

دونت النتائج في الجداول من (2-4) الى (4-4) لكل نموذج من النماذج المحضرة.

الجدول (4-2).

BET plot		
V_m	18.842	$[\text{cm}^3(\text{STP}) \text{g}^{-1}]$
$a_{s,\text{BET}}$	82.011	$[\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$
C	103.88	
Total pore volume($p/p_0=0.990$)	0.3455	$[\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$
Mean pore diameter	16.851	$[\text{nm}]$
Langmuir plot		
V_m	19.225	$[\text{cm}^3(\text{STP}) \text{g}^{-1}]$
$a_{s,\text{Lang}}$	83.677	$[\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$
B	1.7903	
t plot		
Plot data	Adsorption branch	
a_1	80.124	$[\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$
V_1	0	$[\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$
BJH plot		
Plot data	Adsorption branch	
V_p	0.3586	$[\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$
$r_{p,\text{peak}}(\text{Area})$	2.45	$[\text{nm}]$
a_p	105.61	$[\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$

الجدول (4-3) تحليل المساحة السطحية.

BET plot		
V_m	4.7235	$[\text{cm}^3(\text{STP}) \text{g}^{-1}]$
$a_{s,\text{BET}}$	20.559	$[\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$
C	75.077	
Total pore volume ($p/p^\circ = 0.990$)	0.1158	$[\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$
Mean pore diameter	22.533	$[\text{nm}]$
Langmuir plot		
V_m	4.8336	$[\text{cm}^3(\text{STP}) \text{g}^{-1}]$
$a_{s,\text{Lang}}$	21.038	$[\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$
B	1.2121	
t plot		
Plot data	Adsorption branch	
a_1	19.079	$[\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$
V_1	0	$[\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$
BJH plot		
Plot data	Adsorption branch	
V_p	0.1195	$[\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$
$r_{p,\text{peak}}(\text{Area})$	4.65	$[\text{nm}]$
a_p	27.092	$[\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$

الجدول (4-4).

BET plot		
V_m	10.438	[cm ³ (STP) g ⁻¹]
$a_{s,BET}$	45.431	[m ² g ⁻¹]
C	85.772	
Total pore Volume(p/p° =0.990)	0.1872	[cm ³ g ⁻¹]
Mean pore diameter	16.485	[nm]
Langmuir plot		
V_m	10.788	[cm ³ (STP) g ⁻¹]
$a_{s,Lang}$	46.953	[m ² g ⁻¹]
B	1.233	
t plot		
Plot data	Adsorption branch	
a_1	42.122	[m ² g ⁻¹]
V_1	0	[cm ³ g ⁻¹]
BJH plot		
Plot data	Adsorption branch	
V_p	0.1959	[cm ³ g ⁻¹]
$r_{p,peak}(\text{Area})$	2.45	[nm]
a_p	60.705	[m ² g ⁻¹]

اما الجداول (4-5) فقد تضمنت الحجم النوعي والمساحة السطحية للنماذج المفحوصة .

sample	BET plot		C	Languer plot		B	t-plot	BJH plot		peak(area).Rp
	V _m (cm ³ /g)	a(m ² /g)		V _m (cm ³ /g)	a(m ² /g)			a(m ² /g)	V _m (cm ³ /g)	
MNPs	18.842	82.011	103.88	19.225	83.677	1.790	80.124	0.359	105.61	2.45
CA-MNPs	4.724	20.559	75.077	4.834	21.038	1.212	19.079	0.120	27.092	4.65
TSC-MNPs	10.438	45.431	85.772	10.788	46.953	1.233	42.122	0.196	60.705	2.45

يلاحظ من الجداول اعلاه قيم جميع المعاملات التي تم حسابها بالطرائق البيانية المذكورة في اعلاه

تكون متباينة وتتبع الترتيب الاتي:

ا- بالنسبة لترتيب الحجم النوعي لكل نموذج V_m ، $V_m(BET) > V_m(Lan)$

ب- بالنسبة لترتيب المساحة السطحية لكل نموذج $a_{BJH} > a_{Lan} > a_{BET} > a_t$

اما بالنسبة للمعاملات المحسوبة حسب الطرائق المذكورة اعلاه للنماذج المفحوصة فنجد ان جميع هذه

المعاملات تتبع الترتيب الاتي:

$Fe_3O_4\ MNP > TSC-MNP > CA-MNP$

ما عدا عرض منتصف مساحة القمة فيكون الترتيب كالاتي

$Fe_3O_4\ MNP < TSC-MNP < CA-MNP$

وهذه النتائج تتوافق مع نتائج التحاليل السابقة لكل من المواد والمترابكات النانوية المحضرة في هذه

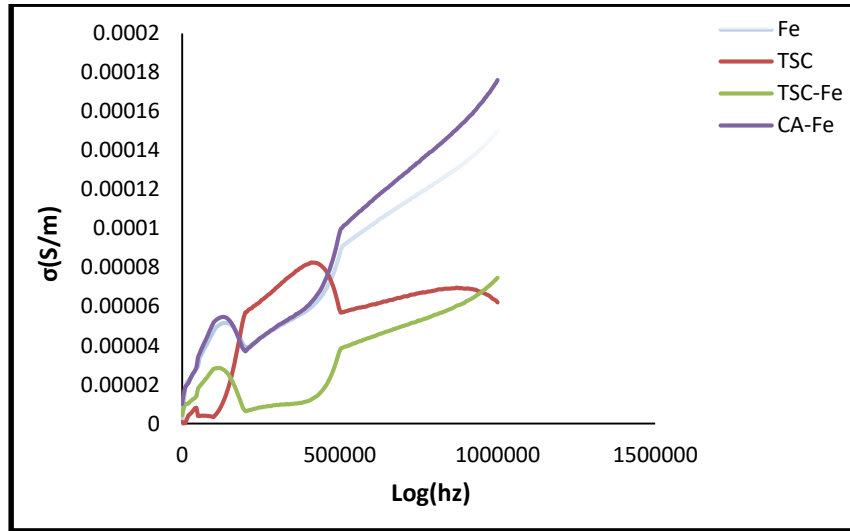
الدراسة.

Electrical properties

3-4 الخواص الكهربائية

1-3-4 قياس التوصيلية الكهربائية باستخدام التيار المتناوب

تم قياس التوصيلية الكهربائية لكل من اوكسيد الحديد النانوي (Magnetite) Fe_3O_4 MNP، حامض الستريك Citric Acid CA، و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسب الوزنية 2:1، ثلاثي صوديوم ستريت Trisodium Citrate TSC و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسب الوزنية 2:1 TSC-MNP، باستعمال جهاز (LCR)، عند الترددات (50-106Hz) و اظهرت القياسات اختلافاً في قيم التوصيلية الكهربائية باختلاف تركيب المواد كما في الشكل (2-4).



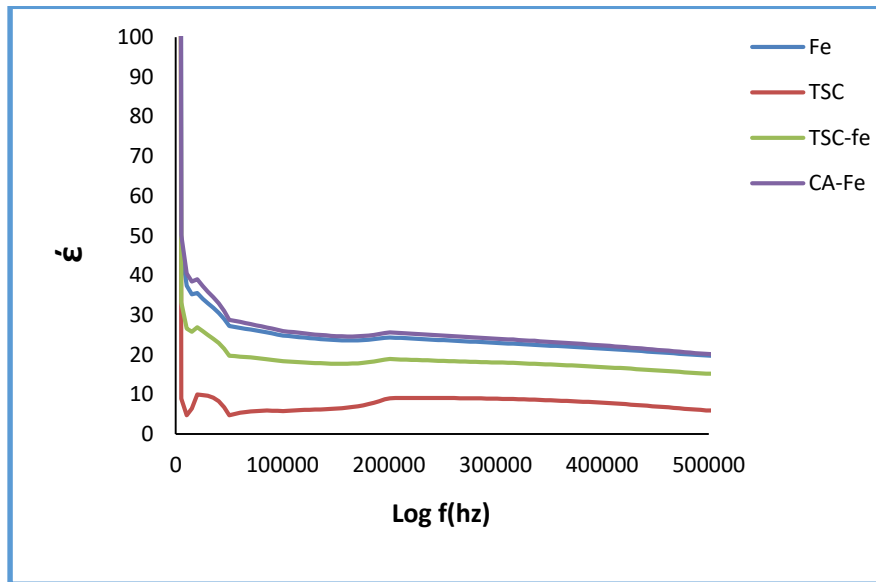
الشكل (2-4) قيم التوصيلية الكهربائية للتيار المتناوب مع تغير التردد للمركبات النانوية للنماذج قيد الدراسة.

والذي يظهر تباين التوصيلية الكهربائية للنماذج المفحوصة، ويلاحظ وجود زيادة منتظمة لقيم التوصيلية بزيادة التردد وخاصة في الترددات العالية التي اجريت فيها القياسات، فالتوصيلية الكهربائية لهذه المواد تتبع الترتيب الاتي:

TSC> TSC-MNPs> MNPs > CA-MNPs

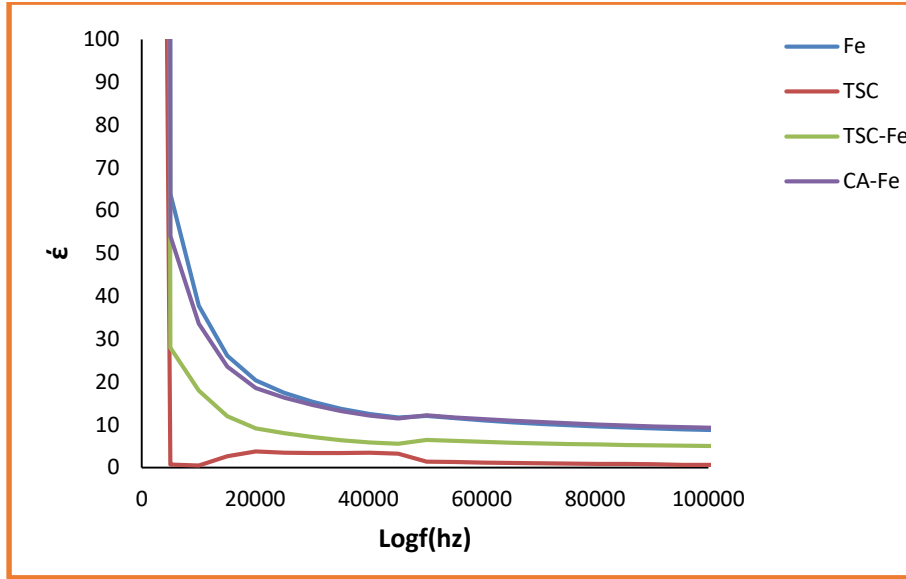
2-3-4 ثابت العزل الكهربائي

يظهر الشكل (3-4) والشكل (4-4) نتائج قياسات ثابتي العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي (ϵ', ϵ'') على التوالي لكل من اوكسيد الحديد النانوي (Fe_3O_4 MNP (Magnetite)، حامض الستريك Citric Acid CA، اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسب الوزنية 2:1 ، ثلاثي صوديوم ستريت Trisodium Citrate TSC و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسب الوزنية TSC-MNP 2:1، وتم اجراء القياسات عند درجة حرارة الغرفة (25°C) وان قيم ثابتي العزل الكهربائي الحقيقي وكذلك الخيالي تبدأ مرتفعة في منطقة الترددات المنخفضة اي عند (50-100Hz) ثم تتناقص تدريجيا مع الزيادة في الترددات ، ثم تستقر عند الترددات (1000-1000000Hz) . كما نلاحظ من الاشكال البيانية المذكورة ان قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي اكبر منها للعزل الخيالي.



الشكل (3-4) ثابت العزل الحقيقي (ϵ') للنماذج المفحوصة.

لاحظ من الشكل (3-4) بأن قيمة ثابت العزل الكهربائي الحقيقي وما يعرف بالنفوذية (ϵ') تتغير مع تغير التردد في كل النماذج المفحوصة، ويتبين من هذا الشكل انه عند الترددات الواطئة تمتلك النماذج قيماً مرتفعة من (ϵ') وعند زيادة الترددات المسطرة اظهرت قيم (ϵ') تناقصاً كبير وبشكل تدريجي في قيمها ولجميع النماذج قيد الدراسة . ممكن ان تفسر هذه النتائج بأنه في المنطقة الواطئة الترددات والتي تقع عند أقل من (1000Hz) فإن تناوب التيار يكون بطيئاً مما يعطي الوقت الكافي لثنائي القطب الثابت وكذلك المستحدث، لأن يقوموا بترتيب الجزيئات ورفضهم باتجاه التيار الكهربائي الساري بين القطبين . يلاحظ كذلك من الشكل (3-4) بأن قيمة ثابت العزل الكهربائي الحقيقي (النفوذية) (ϵ') لملح اقل من باقي النماذج لان الاملاح مركبات ايونية فهي موصلة جيدة للكهربائية ، وبالتالي فانها تعد مواد ضعيفة العزل الكهربائي، ثم تزداد قيم النفوذية في حالة المتراكب TSC-MNPs ثم تليه بقية المركبات ومنها اوكسيد الحديد النانوي ،اي ان وجود المادة النانوية في النماذج ساعد على الزيادة في قيم ثابت العزل الكهربائي كما هو واضح بالشكل (3-4) و تعود هذا التزايد في قيمة (ϵ') الى زيادة الاستقطابية لهذه المواد مما يجعل قيمة ثابت العزل الحقيقي مرتفعة وبالخصوص عند الترددات الواطئة و يمكن ايعاز هذه الزيادة الى وجود السطوح البينية فيما بين الدقائق النانوية وباقي الدقائق في كل نموذج ، فضلاً عن قطبية الأقطاب هذا فإن الاستقطاب الناتج من الاقطاب الكهربائية ربما يؤدي الى تكوين شحنة العينة بين القطبين و يعتمد على تركيب و خواص النموذج.



الشكل (4-4) ثابت العزل الخيالي (ϵ'') للنماذج المفحوصة.

اما الشكل (4-4) فيظهر تغير قيم ثابت العزل الكهربائي الخيالي (ϵ'') والذي يبين تناقص قيمته مع تزايد الترددات باذ تستقر قيم (ϵ'') في اوطأ مستوى لها وهنا يلاحظ التباين الكبير بين قيم ثابت العزل الكهربائي الخيالي التي تقل بمقدار النصف أو أكثر عن تلك القيم لثابت العزل الكهربائي الحقيقي، وبالتالي فان هذه المتراكبات لها القدرة على تخزين كمية من الشحنات الكهربائية أكثر من عملية فقدانها^[99].وعليه ممكن استخدامها في تصنيع المتسعات الكهربائية أو لاستخدامات كهربائية اخرى التي تحتاج الى تخزين الكهرباء.

4-4 الفعالية المضادة للبكتريا

في هذه الرسالة، تمت دراسة الفعالية المضادة للبكتريا باستخدام نوعين من البكتريا هما:

1- بكتريا موجبة وهي *Staphylococcus aureus*.

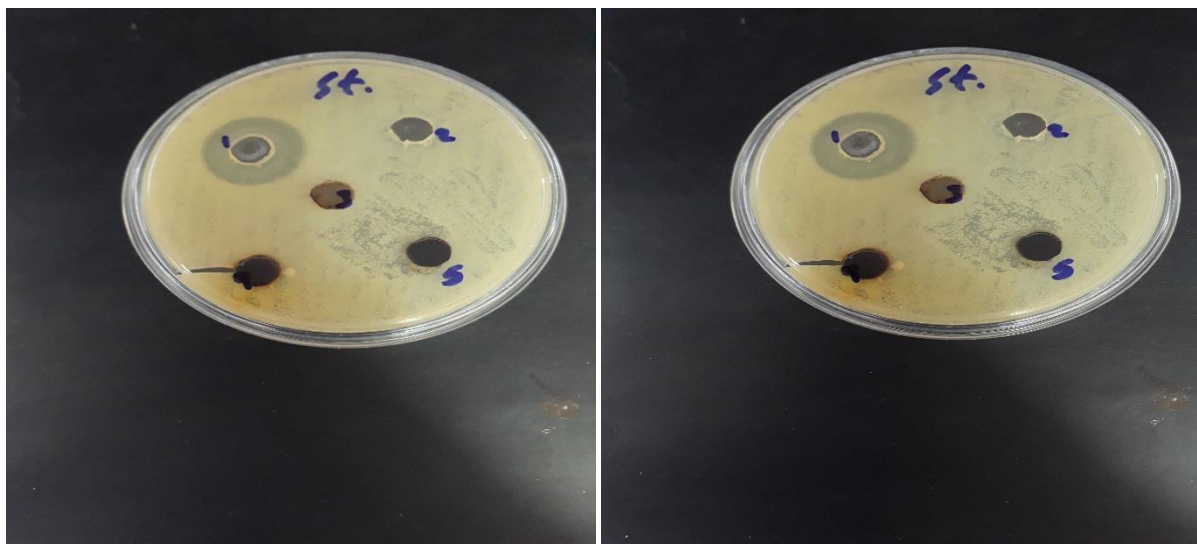
2- بكتريا سالبة وهي *Pseudomonas aeruginosa*.

اختيرت هذه الانواع من البكتريا لاهميتها في الطب ولتسبب ببعض الامراض، اذ تم اختيار اربعة صحن لكل نوع لغرض اختبار الفعالية المضادة للبكتريا للنماذج قيد الدراسة، باستخدام طريقة inhibition zone وقيس التثبيط للبكتريا الحاصل بعد 24 ساعة بواسطة القياس بوحدة المليمتر. وسجلت النتائج التي تم الحصول عليها في الجدول (4-6). والذي يمثل الفعالية المضادة للبكتريا ضد العزلات البكتريا الموجبة *Staphylococcus aureus* والسالبة *Pseudomonas aeruginosa* بتركيز 0.01 لكل من اوكسيد الحديد النانوي (Magnetite) Fe_3O_4 -MNP ، حامض الستريك Citric Acid CA ، اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسب الوزنية 1:2 ، ثلاثي صوديوم ستريت Trisodium Citrate TSC و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسب الوزنية 2:1 TSC-MNP وكما في الشكل (4-5)-(4-6)

حيث أظهرت النتائج ان حامض الستريك فقط هو يمتلك نشاط مضاد للبكتريا والذي استدل عليه من قياس قطر منطقة التثبيط حيث كان قطر منطقة التثبيط 18 ملم لبكتريا (*Staphylococcus aureus*) و23 ملم لبكتريا (*Pseudomonas aeruginosa*) اما باقي المركبات قيد الدراسة فليس لها فعالية مضادة للبكتريا بنوعها المذكورة سابقا وهذا يعني ان هذه المركبات ليس لها تاثير مضاد حيوي وبالتالي وجود هذه المركبات في المياه أمن لسلامة الاحياء المائية مما يجعل استخدامها كسطوح مازة لعملية الامتزاز الملوثات من المياه ذو فائدة عملية .

الجدول (4-6): الفعالية المضادة للبكتيريا ضد العزلات البكتيرية الموجبة (*Staphylococcus aureus*) والسالبة (*Pseudomonas aeruginosa*) للمركبات قيد الدراسة.

Sample	Inhibition zoon(cm)	Inhibition zoon(cm)
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
CA	18	23
TSC	-	-
Fe3O4 MNP	-	-
CA-MNP	-	-
TSC-MNP	-	-

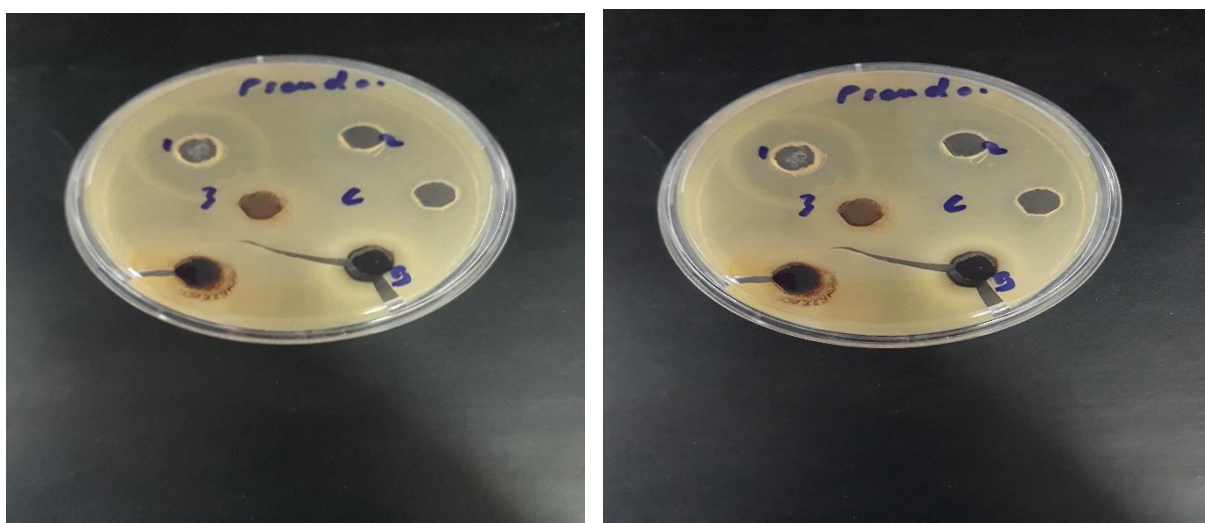


a

b

الشكل (4-5) التأثير المضاد للبكتريا *Staphylococcus aureus* - قبل التثبيط a - بعد التثبيط للمركبات

1-CA , 2-TSC , 3-Fe₃O₄ , 4-CA-MNP , 5-TSC-MNP



a

b

الشكل (4-6) التأثير المضاد للبكتريا *Pseudomonas aeruginosa* - قبل التثبيط a - بعد التثبيط للمركبات

1-CA , 2-TSC , 3-Fe₃O₄ , 4-CA-MNP , 5-TSC-MNP



الفصل الخامس

الامتزاز



الامتزاز

Adsorption

ان الزيادة في النشاط الصناعي خلال السنوات الأخيرة ساهمت بشكل كبير في زيادة الملوثات في البيئة ، وبشكل رئيسي في النظام المائي^[100] ان تلوث المياه بالملوثات العضوية (والتي تشمل الأصباغ والفينول ومشتقاتها) والملوثات غير العضوية (وتشمل المعادن الثقيلة) اذ يسبب مشكلة وقلقاً عاماً كبيراً^[101]، وتتفاقم هذه المشكلة عندما يتم تفريغ الملوثات السامة الناتجة من العديد من الصناعة، وهذا غالباً ما يحدث والذي يؤدي بدوره إلى تلوث المياه سواء العذبة او المالحة .

استخدمت العديد من التقنيات لمعالجة التلوث المائي بدرجات مختلفة من النجاح لتقليل تلوث المياه إلى حد ما. ان عمليات الإمتزاز تعتبر حالياً من الطرق المهمة والاكثرها استخداماً في معالجة وإزالة انواع التلوث المائي^[102]. لذا تمت في هذه الدراسة استخدام تقنية الامتزاز لمعالجة التلوث المائي بالملوثات العضوية وتشمل صبغة المثلين الزرقاء والملوثات اللاعضوية وتشمل ايونات الرصاص ، اماالسطوح المستخدمة في هذه الدراسة كسطوح مغناطيسية نانوية مازة للتلوث والتي تشمل اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1، واوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسبة الوزنية 2:1 TSC-MNP ، تم اختيار هذه السطوح لتوفر عدة مزايا فيها ومنها الملائمة البيئية وعدم السمية ، والكلفة الاقتصادية المناسبة بالاضافة الى امكانية استردادها واعادة تفعيلها.

1-5 امتزاز ايونات الرصاص

Adsorption Lead ions

تمت دراسة امتزاز ايونات العناصر الثقيلة من محاليلها المائية والمتمثلة بايونات الرصاص على السطوح المحضرة في هذه الدراسة والتي تشمل اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1، واوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسبة الوزنية 2:1 TSC-MNP ايضا.

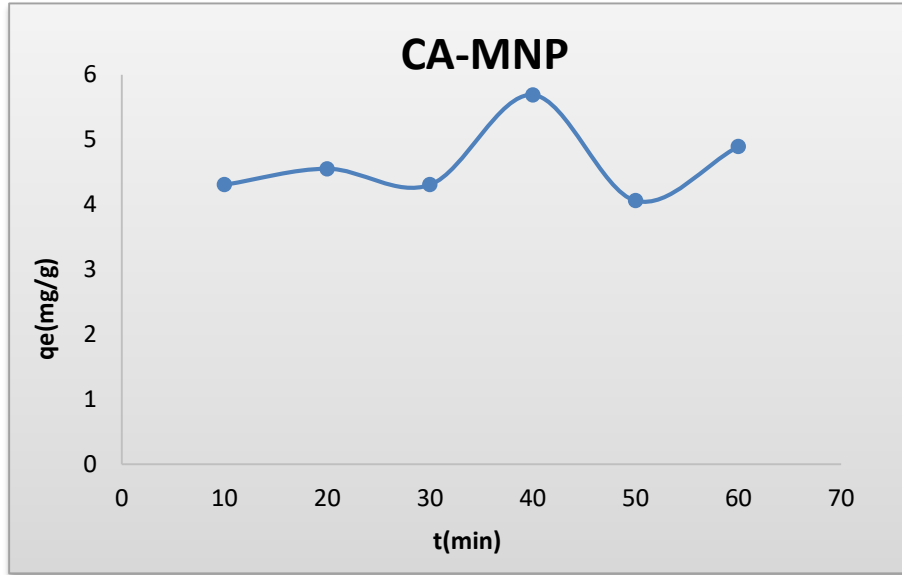
1-1-5 تحديد زمن الاتزان

Equilibrium time

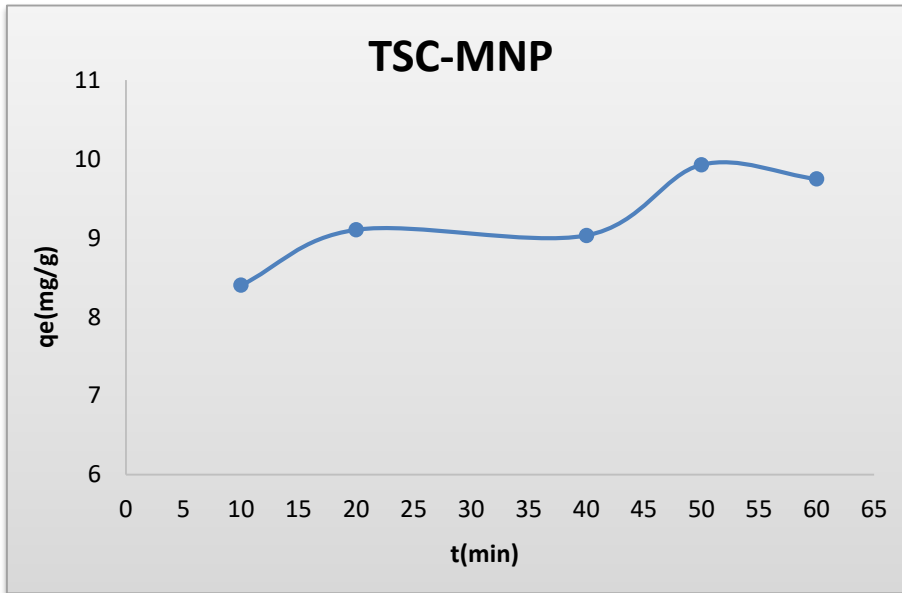
درس زمن اتزان ايونات الرصاص على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 ، و سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1، في مدد زمنية مختلفة يتراوح مداها (10-60) دقيقة ، عند درجة حرارة (293k) وتركيز ثابت من الصبغة لكل سطح (25ppm) . وكان وزن المادة المازة ثابت وهو (0.1gm) ، والنتائج موضحة في الجدول (1-5). وعند رسم كمية المادة الممتزة معبرا عنها (qt) مقابل زمن التماس بين المحلول المائي والسطوح المازة (t) كما في الشكلين (1-5) ، (2-5). من خلال المنحنيات الناتجة نلاحظ هناك زيادة بشكل تدريجي في الامتزاز وبعدها يحصل الاتزان لانتقال كل الجزيئات الممتزة من المحلول المائي الى السطح الماز [103]. وكما نلاحظ كانت الازمان المطلوبة للوصول لحالة الاتزان باستخدام السطوح اعلاه لايون الرصاص على السطح CA-MNP (20min) وعلى السطح TSC-MNP (30 min) ، لذا اعتمدت هذه القيم كأزمان اتزان لأنظمة الامتزاز في هذه الدراسة.

يظهر الجدول (1-5) تغير قيم كل من التركيز (C_t) ومقدار الامتزاز (q_t) لايونات الرصاص بتغير الزمن على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 ، TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند الدرجة الحرارية (293K).

Time /(min)	(CA-MNP)		(TSC-MNP)	
	C_t (mg/L)	q_t (mg/g)	C_t (mg/L)	q_t (mg/g)
10	22.848	4.305	20.800	8.399
20	22.725	4.551	20.448	9.103
30	22.848	4.305	20.484	9.926
40	22.158	5.686	20.037	9.031
50	22.971	4.057	20.037	9.926
60	22.554	4.891	20.126	9.747



الشكل (1-5) منحنى زمن الاتزان لايون الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة (293K) .

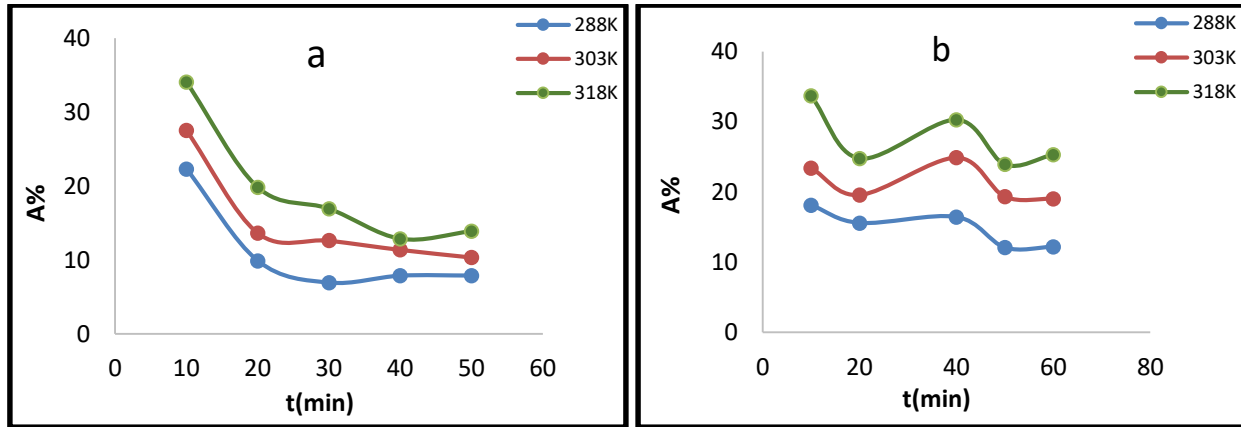


الشكل (2-5) منحنى زمن الاتزان لايون الرصاص على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة (293K) .

كما تم حساب النسبة المئوية للامتزاز (%A) ايونات الرصاص من المحاليل المائية على السطح المدروسة وعند درجات حرارية مختلفة من خلال المعادلة (1-5).

$$\%A = (C_o - C_t) \div C_o \times 100 \quad \dots\dots\dots(1-5)$$

إذ ان (Co) يمثل التركيز الابتدائي للصبغة بوحدات (mg/L) و (Ct) تركيز الصبغة بعد مرور زمن (t) على الامتزاز وتم ادراج النتائج في الجدول (2-5) ، ورسمت النسبة المئوية للامتزاز معبرا عنه (%A) ضد زمن التماس بين المحلول والسطوح المازة (t) كما في الشكل (3-5) ، عند درجات حرارة (288,303,318 K) على كل من السطوح المازة المستخدمة [103] .



الشكل (3-5) منحنيات تغير النسبة المئوية لامتزاز ايونات الرصاص (a) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 (b) وعلى سطح TSC-MNP عند درجات حرارية مختلفة.

الجدول (2-5) تغير قيم التركيز (Ct) والنسبة المئوية للامتزاز (%A) لأيونات الرصاص مع الزمن على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة .

Adsorbent	Time /(min)	288K		303K		318K	
		C _t (mg/L)	A%	C _t (mg/L)	A%	C _t (mg/L)	A%
CA-MNP	10	7.768	22.319	7.559	27.515	6.595	34.052
	20	18.022	9.889	17.270	13.649	16.033	19.834
	30	27.919	6.935	26.212	12.627	24.919	16.935
	40	36.851	7.873	35.448	11.381	34.851	12.873
	50	46.054	7.891	44.825	10.836	43.054	13.891
TSC-MNP	10	8.189	18.105	7.659	23.404	6.632	33.679
	20	16.887	15.565	16.087	19.564	15.048	24.761
	40	25.074	16.413	22.531	24.898	20.912	30.292
	50	35.176	12.061	32.269	19.327	30.434	23.915
	60	43.921	12.158	40.491	19.017	37.344	25.312

نلاحظ من الأشكال (3-5) **a** و **b** أن النسبة المئوية لامتزاز ايونات الرصاص على كل من السطح CA-MNP وكذلك السطح TSC-MNP تتزايد بشكل كبير في الدقائق الأولى لحدوث عملية الامتزاز، اي سرعة حصول هذه العملية و بعدها تكون الزيادة بشكل بطيء حتى الوصول إلى التشبع او مرحلة التذبذب للنسبة المئوية لعملية الامتزاز وهذا دليل على أشغال او ملء الجزيئات الممتازة لأكثر المواقع الفعالة للامتزاز والموجودة على السطوح اعلاه . كذلك نلاحظ أن هذه النسبة تزداد مع زيادة الدرجات الحرارية مما يعطي دليل النوع الماص للحرارة (Endothermic Process) لحصول عملية الامتزاز، مما يعني ان الانتقائية هذا الايون على السطوح المدروسة تكون اعلى في حالة درجات الحرارة العالية^[104]. كما نلاحظ من الشكل (3-5) أن النسبة المئوية لعملية امتزاز ايونات الرصاص على TSC-MNP تكون اكبر منها على السطح CA-MNP وذلك يعود لوجود ثلاثة مواقع اوكسجينية سالبة في كل جزيئة TSC اذ تتكون بعد فقدان ايونات الصوديوم الثلاثة في المحلول بسهولة نتيجة تكسر الاصرة الايونية ، وبالتالي تصبح جزيئة TSC باحثة عن الايونات الموجبة المتواجدة في المحلول ، اما في حالة جزيئة CA فتاينها اصعب ، لان فقدان ايون الهايدروجين اصعب ، وبالتالي فان كفاءة امتزاز ايون الرصاص وكل الايونات الموجبة على السطح TSC-MNP تكون اكبر منها على السطح CA-MNP^[105] ، كذلك نلاحظ ان الانتقائية لامتزاز ايونات الرصاص على السطح TSC-MNP و السطح CA-MNP تكون اكبر بكثير من الايونات الموجبة الاخرى المتواجدة في المحلول وذلك يعزى الى نصف القطر الكبير لايونات الرصاص مقارنة مع الايونات الاخرى المتواجدة في المحلول^[106].

Kinetic Study of Adsorption

2-1-5 دراسة حركية عملية الامتزاز

يوجد العديد من النماذج الحركية لتفسير الية عملية الامتزاز والتي يستفاد منها في اختيار الظروف المثلى لعملية الامتزاز [107]، ومنها نموذج حركية المرتبة الأولى (Lagergrens) لاجرجرين ونموذج حركية المرتبة الثانية، التي تم تطبيقها على النتائج العملية لعملية امتزاز ايونات الرصاص على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 293K.

First-order kinetic model

1- النموذج الحركي للمرتبة الاولى

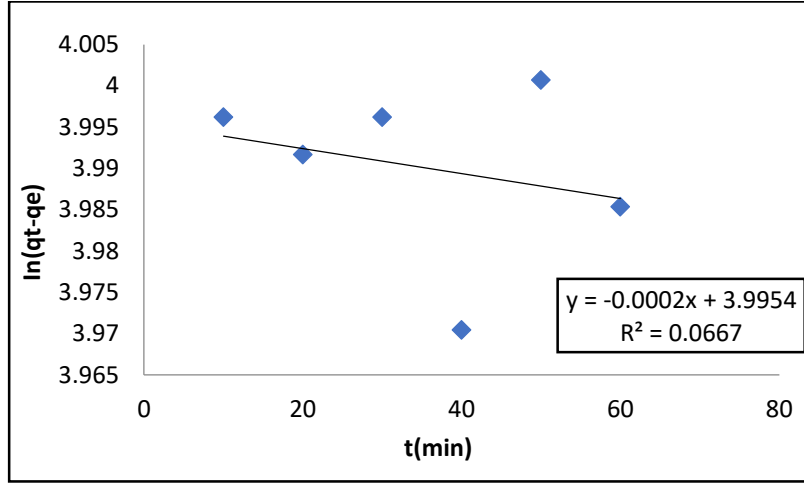
طبق النموذج الحركي للمرتبة الأولى على عملية امتزاز ايونات الرصاص على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 بتركيز (16mg/L) باستعمال (0.01g) من المادة المازة عند درجة حرارة (293K) من خلال المعادلة (1-14) الآتية:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

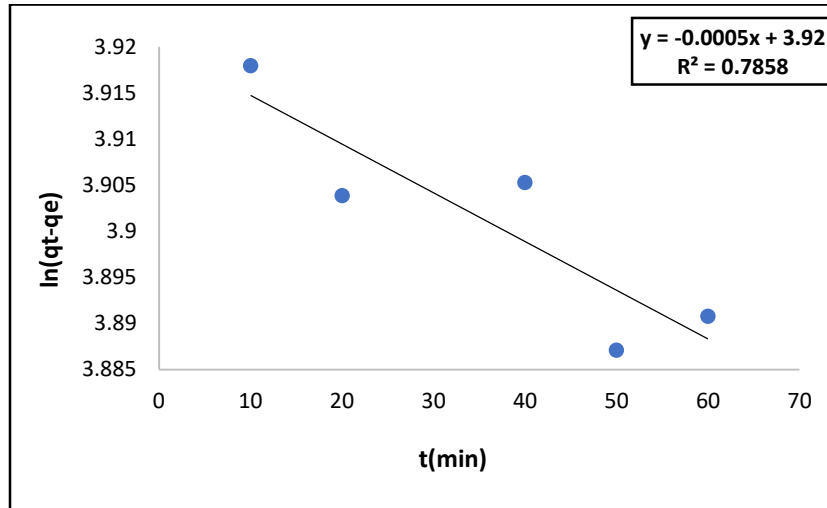
إذ تمثل:

q_e : كمية المادة الممتزة (mg/g) عند التوازن, q_t : كمية المادة الممتزة (mg/g) عند الزمن t , اما k_1 : فيمثل ثابت معدل سرعة الامتزاز ويقاس بوحدة (min^{-1}) [108].

ومن الرسم البياني لهذه المعادلة كما في الشكلين (4-5) و(5-5) ، وتم الحصول على كل من ثابت السرعة للامتزاز (k_1) وكمية الامتزاز النظرية (q_e) عند التوازن باستخدام الميل والتقاطع مع المحور الصادي لهذه الأشكال ، النتائج أدرجت بالجدول (3-5).



الشكل (4-5) حركية الامتزاز للمرتبة الاولى لامتزاز ايونات الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 293K.



الشكل (5-5) حركية الامتزاز للمرتبة الاولى لامتزاز ايونات الرصاص على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 293K.

الجدول (3-5) يوضح الثوابت الحركية للمرتبة الاولى لامتزاز ايونات الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 293K .

Adsorbent	293K		
	$k_1(\text{min}^{-1})$	q_e (mg/g)	R^2
CA-MNP	0.0002	54.348	0.067
TSC-MNP	0.0005	50.4001	0.786

من خلال الجدول (3-5) نجد أن قيم (R^2) تكون صغيرة لسطح CA-MNP وكذلك لسطح

TSC-MNP عند الدرجة الحرارية المعطاة، كذلك نلاحظ وجود فرق في قيمة كمية الامتزاز العملية

الموجودة بالجدول (3-8) ، وكمية الامتزاز النظرية الموجودة في الجدول (5-1) وبالتالي نستنتج انه لا

يمكن تطبيق النموذج الحركي للمرتبة الاولى ^[109] .

Second-order kinetic model

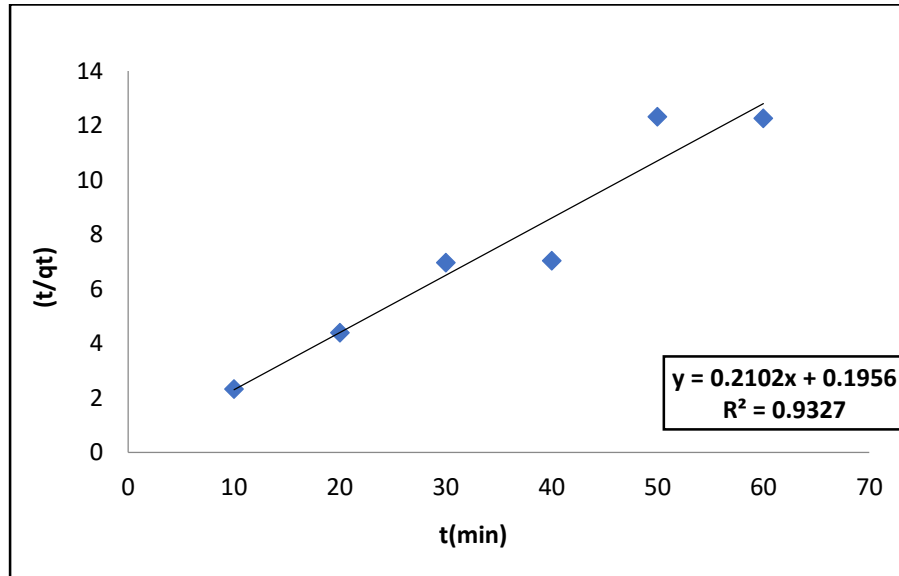
ب- النموذج الحركي للمرتبة الثانية

طبق النموذج الحركي للمرتبة الثانية على عملية امتزاز ايونات الرصاص على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 بتركيز (16mg/L) باستعمال (0.01g) من المادة المازة عند درجة حرارة (293K) من خلال المعادلة (1-16).

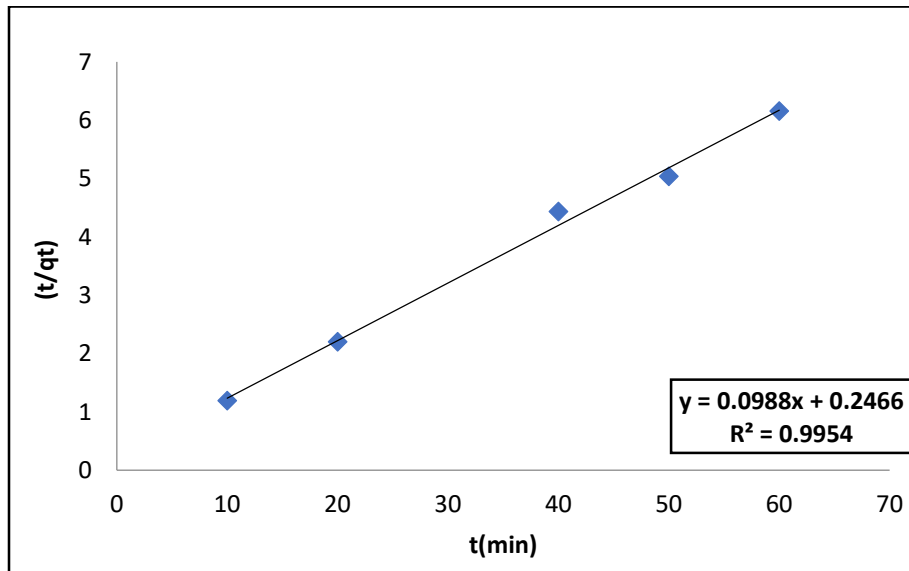
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

q_e تمثل كمية المادة الممتزة (mg/g) عند التوازن ، q_t تمثل كمية المادة الممتزة (mg/g) عند الزمن t (min) ، اما k_2 فتمثل ثابت معدل سرعة الامتزاز ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$).

ومن الرسم البياني لهذه المعادلة كما في الأشكال (5-6) و(5-7) تم الحصول على كل من ثابت السرعة للامتزاز (k_2) وكمية الامتزاز النظرية (q_e) عند التوازن باستخدام الميل والتقاطع مع المحور الصادي لهذه الأشكال ، النتائج أدرجت بالجدول (5-4).



الشكل (5-6) حركية الامتزاز للمرتبة الثانية لامتزاز ايونات الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 293K.



الشكل (5-7) حركية الامتزاز للمرتبة الثانية لامتزاز ايونات الرصاص على السطح TSC-MNP عند درجة حرارة 293K.

الجدول (4-5) : الثوابت الحركية للمرتبة الثانية لامتزاز ايونات الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 293K .

Adsorbent	293 K		
	$K_2(L.mg^{-1}min^{-1})$	q_e (mg/g)	R^2
AC-MNP	115.709	4.757	0.9330
TSC-MNP	415.426	10.121	0.9954

نلاحظ من الجدول (4-5) ان قيم ($R^2 = 0.933$) لامتزاز ايونات الرصاص على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP و ($R^2 = 0.995$) على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP عند الدرجة الحرارية المعطاة ، ومن ناحية اخرى نلاحظ هناك تقارباً بين قيم كمية الامتزاز العملية المدونة بالجدول (4-5) وكمية الامتزاز النظرية المدونة في الجدول (1-5) عند درجة الحرارة قيد الدراسة ، كذلك نلاحظ ان قيم ثابت السرعة للمرتبة الثانية (k_2) تكون اكبر من قيم ثابت السرعة للمرتبة الاولى (k_1) للسطحين كليهما قيد الدراسة ، وبالتالي نستنتج ان النموذج الحركي للمرتبة الثانية يكون اكثر انطباقاً من النموذج الحركي للمرتبة الاولى على عملية امتزاز ايونات الرصاص على كلا السطحين قيد الدراسة.

كما تم حساب السرعة الابتدائية (R_i) ($\text{mg. g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) لعملية امتزاز ايونات الرصاص على سطح
 اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و سطح اوكسيد الحديد
 النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 293K ، من
 خلال المعادلة الأتية التي تم ذكرها مسبقاً^[110] :

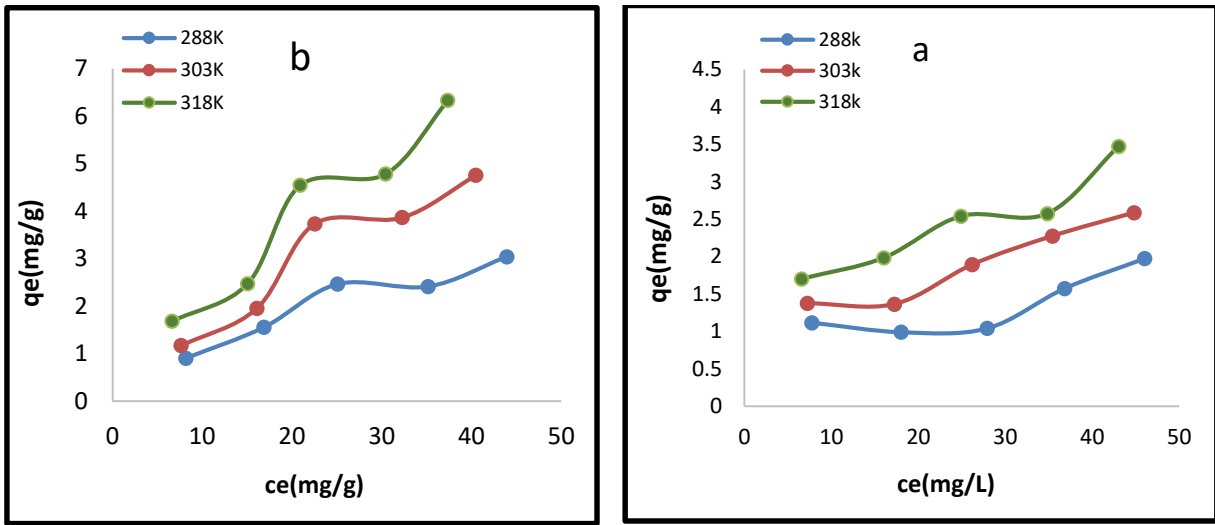
$$R_i = k_2 \cdot q_e^2 \quad \dots\dots\dots(4-5)$$

وقد وجد ان سرعة عملية امتزاز ايونات الرصاص على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض
 الستريك CA-MNP تساوي ($2618.788\text{mg. g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ، سرعة عملية امتزاز ايونات الرصاص على
 سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP تساوي ($\text{mg. g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
 42557.840 ، اي ان سرعة عملية الامتزاز على سطح TSC-MNP تكون اكبر منها على سطح
 CA-MNP . وهذا يتفق مع النتائج السابقة، حيث ان النسبة المئوية للامتزاز تكون على سطح TSC-
 MNP اكبر منها على سطح CA-MNP .

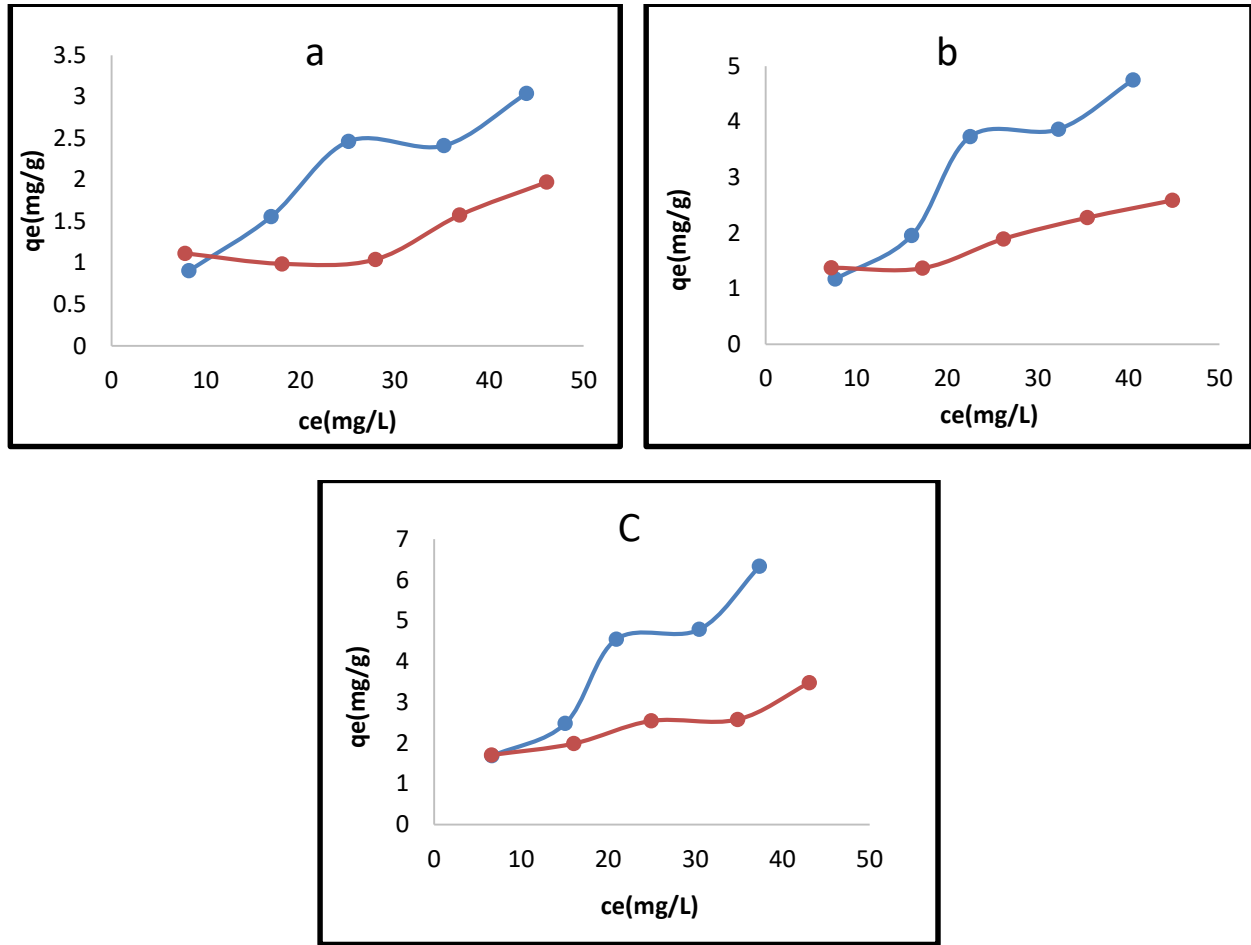
3-1-5 ايزوثيرمات الامتزاز

The Adsorption Isotherms

درس امتزاز ايونات الرصاص من المحاليل المائية لها باستعمال السطوح CA-MNP و TSC-MNP ضمن مدى التراكيز (10,20,30,40,50ppm) عند مختلف الدرجات الحرارية (288,303,313K) و النتائج أدرجت في الجدول (5-5) ، اما الشكل (5-8) ; يمثل منحنيات الامتزاز الناتجة من العلاقة البيانية بين مقدار المادة الممتز q_e ضد تركيز الاتزان C_e .



الشكل (5-8) ايزوثيرمات الامتزاز ايونات الرصاص (a) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 الشكل (b) وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.



الشكل (5-9) ايزوثيرمات الامتزاز ايونات الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 (a) درجة حرارة (288K) ، (b) درجة حرارة (303K) و (c) درجة حرارة (318K) .

الجدول (5-5) الكمية الممتزة من ايونات الرصاص عند التوازن (qe) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.

Adsorbents	C _o mg/L	288K		303K		318K	
		C _e	q _e	C _e	q _e	C _e	q _e
		mg/L	mg/g	mg/L	mg/g	mg/L	mg/g
CA-MNP	10	7.768	1.116	7.249	1.376	6.595	1.703
	20	18.022	0.989	17.270	1.365	16.033	1.983
	30	27.919	1.040	26.212	1.895	24.919	2.541
	40	36.851	1.575	35.448	2.276	34.851	2.575
	50	46.054	1.973	44.825	2.588	43.054	3.473
TSC-MNP	10	8.189	0.906	7.659	1.170	6.632	1.684
	20	16.887	1.557	16.087	1.956	15.048	2.476
	30	25.074	2.463	22.531	3.735	20.912	4.544
	40	35.176	2.412	32.270	3.865	30.434	4.783
	50	43.921	3.031	40.492	4.754	37.344	6.328

بصورة عامة نلاحظ من الاشكال (5-8) وحسب تصنيف (Giles) ان الشكل العام لايزوثيرمات امتزاز ايونات الرصاص على السطوح المازة المستعملة في هذه الدراسة يشير الى انها من نوع (S). والذي يبين ان هذا النوع من الامتزاز هو امتزاز غير كيميائي [111] ، أي يعطي دلالة إلى وجود قوى التشتت أو التأصر الهيدروجيني بين السطح الماز والمادة الممتزة أما طاقة التنشيط فهي تعطي دلالة على إمكانية التداخلات، فاذا كانت قوى التداخلات ذات أهمية تناسبية مع تلك التي بين المادة الممتزة والمادة المازة فان طاقة التنشيط

سوف تكون أعلى وأن الامتزاز يحدث طبقا للصف (S) أو طبقا لايزوثيرم فريندلس فأن جزيئات المادة الممتزة تميل الى ان تتراص (Packed) في صفوف أو عناقيد على السطح ،^[112] وهذا ما يؤكد شكل الايزوثيرم حيث يزداد الامتزاز كلما يزداد تركيز الاتزان. كما نلاحظ ان كمية المادة الممتزة من ايونات الرصاص على السطوح المازة تكون كبيرة وهي تزداد مع زيادة التراكيز الابتدائية للايونات المطلوب امتزازها وذلك لزيادة عدد الجزيئات التي تمتلك شحنات موجبة ثنائية وبالتالي يزداد التجاذب الألكتروستاتيكي بين جزيئات الايونات الموجبة الشحنة مع مواقع الفعالة السالبة الشحنة على السطوح المازة، كما نلاحظ من الشكل (5-9) ان كمية ايون الرصاص الممتزة على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP اعلى من كمية ايون الرصاص الممتزة على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP وفي جميع درجات الحرارة المستعملة في هذه الدراسة، اي ان الانتقائية لامتزاز ايون الرصاص على السطح TSC-MNP اعلى من السطح CA-MNP . وهذا يتطابق مع النتائج التي تم الحصول عليها من النسبة المئوية لامتزاز ايونات الرصاص على السطوح اعلاه. من جهة اخرى نلاحظ زيادة كمية المادة الممتزة مع زيادة درجة الحرارة مما يدل على الطبيعة الماصة لدرجة الحرارة (Endothermic processes) لعملية الامتزاز وهذا يدل على حدوث عملية امتصاص فضلا عن عملية الامتزاز ومع زيادة درجة الحرارة تزداد سرعة انتشار جزيئات الايونات الممتزة على السطح وداخل مسامات السطح الماز ومن ثم ان عملية امتزاز ايونات الرصاص على السطوح قيد الدراسة تفضل الدرجات الحرارة العالية^[113] ، وتم تطبيق عدة نماذج لامتزاز ايونات الرصاص من محاليلها المائية على كلا السطحين قيد الدراسة.

اولا: نموذج فريندلش

Freundlich model

عند تطبيق معادلة فريندلش على القيم التجريبية لامتزاز ايونات الرصاص من المحاليل المائية على

السطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 والسطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارة

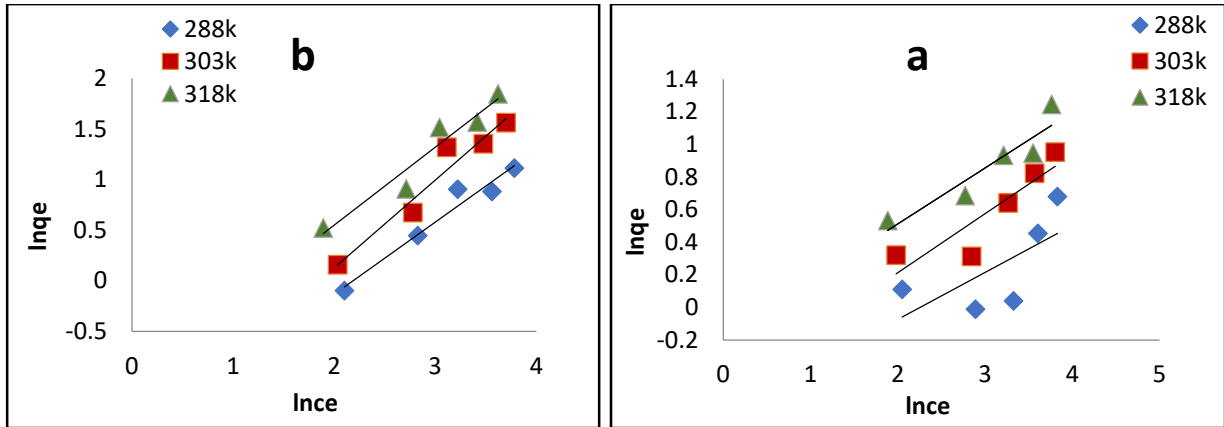
مختلفة تم الحصول على الشكل (5-10) ، ومنه تم ايجاد ثوابت فريندلش K_f ويمثل مقياسا لسعة

الامتزاز و n يمثل شدة الامتزاز من ميل الخط المستقيم والتقاطع مع المحور الصادي والنتائج من رسم $\ln q_e$

ضد $\ln C_e$ والنتائج أدرجت في الجدول (5-6) .

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

الصيغة الخطية لهذه العلاقة فهي:



الشكل (5-10) ايزوثيرمات فريندلش لامتزاز ايونات الرصاص (a) على سطح CA-MNP بالنسبة

الوزنية 2:1 (b) وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارة مختلفة.

الجدول (5-6) ثوابت فريندلش التجريبية وقيم معامل الارتباط لامتزاز ايونات الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.

Adsorbent	288K			303K			318K		
	k_f (L/mg)	n	R^2	k_f (L/mg)	n	R^2	k_f (L/mg)	n	R^2
CA-MNP	0.522	3.475	0.456	0.591	2.762	0.802	0.841	2.917	0.871
TSC-MNP	0.209	1.402	0.958	0.202	1.152	0.947	0.371	1.299	0.937

من الجدول (5-6) نلاحظ ان قيم معامل الارتباط (R^2) تبين انطباق نسبي لنموذج فريندلش على السطوح المازة المستخدمة في هذه الدراسة عند الدرجات الحرارية (288,303K) وانطباق كبير عند درجة الحرارة (318K) وهذا يؤشر على ان عملية امتزاز ايونات الرصاص على السطوح اعلاه عند كل الدرجات الحرارية وخاصة الاعلى حصلت على سطوح غير متجانسة اي لها مواقع مختلفة من طاقات الامتزاز [114].

Langmuir model

ثانيا: نموذج لانكماير

عند تطبيق معادلة لانكماير على البيانات التجريبية المحصلة لامتزاز ايونات الرصاص على سطح

او اكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و سطح او اكسيد الحديد

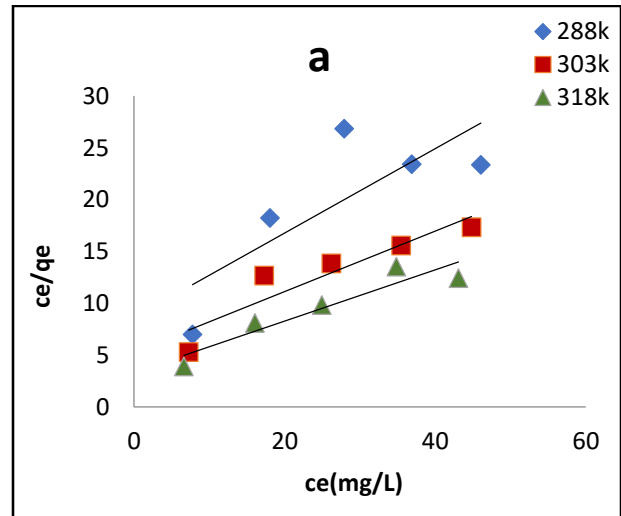
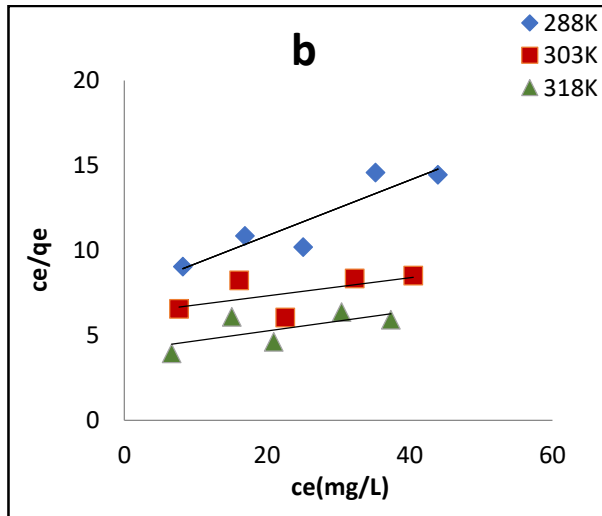
النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارة مختلفة، تم

الحصول على الشكل (5-11) وذلك من رسم C_e مقابل C_e/q_e ، ومنه تم الحصول على ثوابت لانكماير

من ميل وتقاطع الخط المستقيم الناتج مع المحور الصادي ، النتائج ادرجت في الجدول (5-7) [115].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

الصيغة الخطية لهذه العلاقة الآتية:



الشكل (5-11) ايزوثيرمات لانكماير لامتزاز ايونات الرصاص (a) على سطح CA-MNP بالنسبة

الوزنية 2:1 (b) وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارة مختلفة.

الجدول (5-7) ثوابت لانكماير التجريبية وقيم معامل الارتباط لامتزاز ايونات الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.

Adsorbent	288K			303K			318K		
	K (L/mg)	qm	R ²	K (L/mg)	qm	R ²	K (L/mg)	qm	R ²
CA-MNP	3.514	2.458	0.622	1.543	3.432	0.868	0.825	4.043	0.887
TSC-MNP	1.244	6.098	0.838	0.334	18.762	0.358	0.238	17.183	0.456

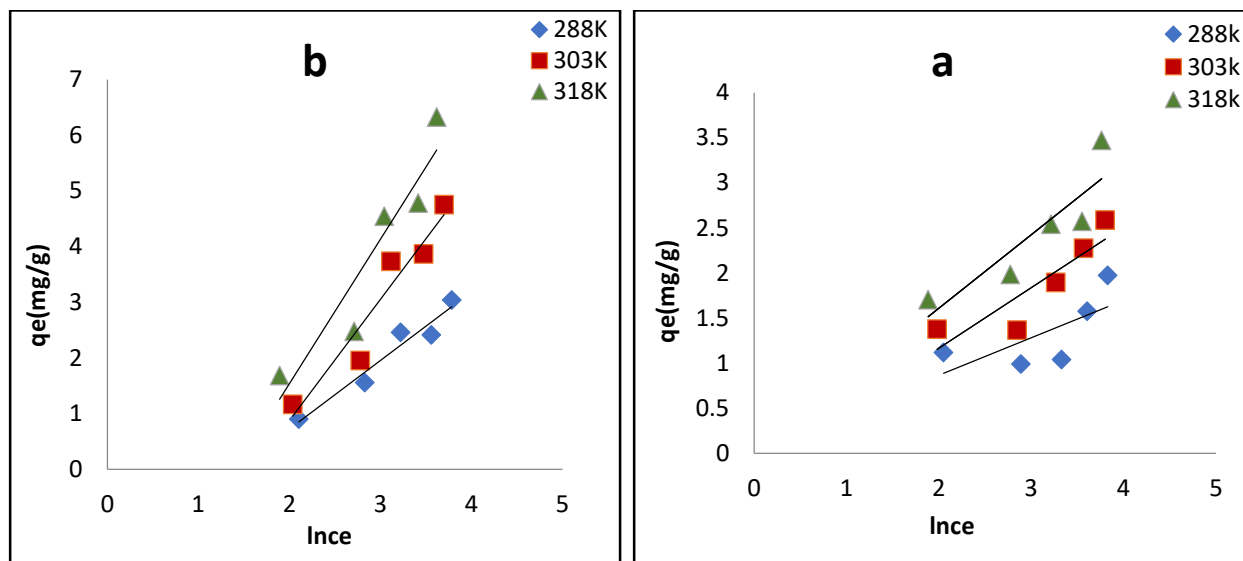
Temkin Isotherm model

ثالثا: نموذج ايزوثيرم تمكن

تم تطبيق معادلة تمكن على القيم التجريبية لامتزاز ايونات الرصاص من محلولها المائي على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية ، تم الحصول على الشكل (5-12) من رسم $\ln C_e$ مقابل q_e ومنه تم ايجاد ثوابت تمكن من الميل والتقاطع مع المحور الصادي، النتائج أدرجت في الجدول (5-8) [116].

$$q_e = b_T \ln k_T + b_T \ln C_e$$

الشكل الخطي لمعادلة تمكن فهو:



الشكل (5-12) ايزوثيرمات تمكن لامتزاز ايونات الرصاص (a) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.

الجدول (5-8) ثوابت تمكن التجريبية وقيم معامل الارتباط لامتزاز ايونات الرصاص على سطح-CA MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة .

Adsorbent	288K			303K			318K		
	K_T (L/mg)	b (J/mol)	R^2	K_T (L/mg)	b (J/mol)	R^2	K_T (L/mg)	b (J/mol)	R^2
CA-MNP	1.091	0.415	0.474	0.769	0.671	0.787	0.976	0.815	0.796
TSC-MNP	0.244	1.234	0.943	0.202	2.175	0.921	0.246	2.587	0.884

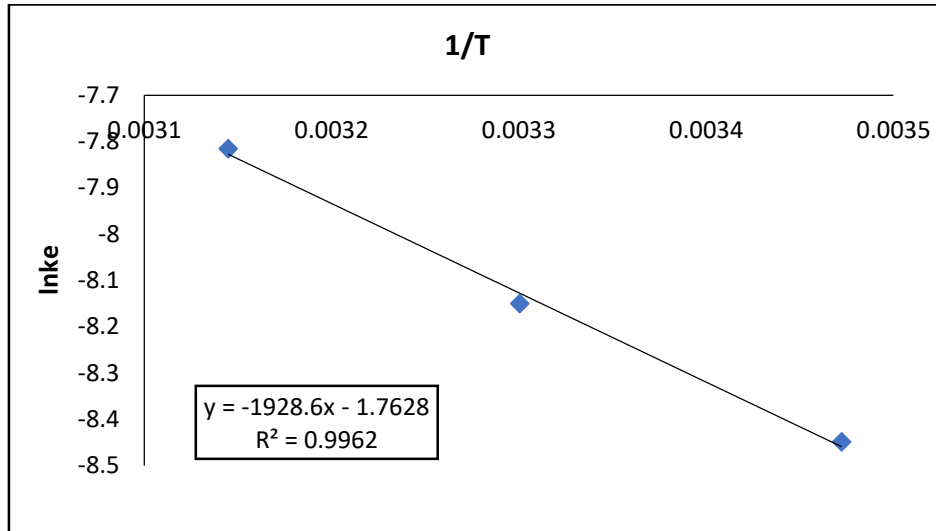
4-1-5 حساب الدوال الترموديناميكية

Thermodynamic functions

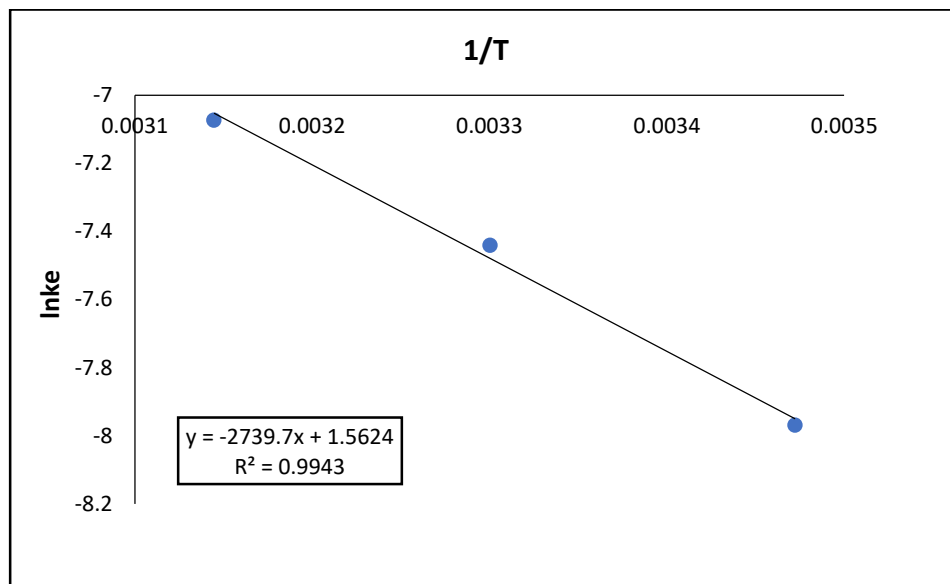
تم بحث تأثير درجة الحرارة لامتزاز ايونات الرصاص على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند الدرجات الحرارية المختلفة وهي (288,303,318K) وقد دونت النتائج في الجدول (5-9), وذلك بتعيين قيم الدوال الترموديناميكية الثلاثة الطاقة الحرة (ΔG°) ، التغير في الانثالبي (ΔH°)، التغير في الانتروبي (ΔS°) لعملية الامتزاز. حيث وجد التغير في الطاقة كسب الحرة (ΔG°) من المعادلة (1-12).

الجدول (5-9) يبين قيم ثابت التوازن ، q_m و C_e لامتزاز ايونات الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.

Adsorbent	T(K)	1/T(K)	C_e (mg/L)	q_m (mg/g)	$\ln K_e$
Citric acid CA-MNP	288	0.003473	46.0544	1.9728	8.449
	303	0.003301	44.8246	2.5877	8.150
	318	0.003144	43.0544	3.4728	7.816
Tri-soduim citrate TSC-MNP	288	0.003473	43.9208	3.0396	7.969
	303	0.003301	40.4913	4.7544	7.441
	318	0.003144	37.3438	6.3281	7.074



الشكل (5-13) تطبيق معادلة فان ت هوف لامتزاز ايون الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة .



الشكل (5-14) تطبيق معادلة فان ت هوف لامتزاز ايونات الرصاص على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة .

الجدول (5-10) يوضع قيم الدوال الترموديناميكية لامتزاز ايونات الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند التركيز الاعظم وعند درجات حرارية مختلفة.

T(K)	AC-MNP			
	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	k_e
288	160.3804	203.80608	159.1380	0.00025
303		206.77567	159.6187	0.00028
318		207.87296	159.3996	0.00040
T(K)	TSC-MNP			
	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	k_e
288	228.8658	190.1794	227.6117	0.00035
308		187.2844	227.7849	0.00059
318		187.2454	227.0000	0.00085

ان قيم الدوال الترموديناميكية (الطاقة الحرة ΔG° ، الانثالبي ΔH° ، الانتروبي ΔS°) لعملية الامتزاز ايونات الرصاص على السطوح قيد الدراسة المدونة في الجدول (5-10) والمستنتجة من الشكلين (5-13) و (5-14)، تبين الاتي:

اولاً: من ملاحظة التغير في الطاقة كبس (ΔG°) نلاحظ ان قيم (ΔG°) لعملية امتزاز ايون الرصاص على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP تكون موجبة وتزداد قيمتها مع زيادة درجة الحرارة هذا يدل على ان عملية الامتزاز غير تلقائية (Nonspontaneous) وصعبة

الحدوث مع ازدياد الحرارة . لكن نلاحظ ان قيم (ΔG°) تكون موجبة لعملية امتزاز ايون الرصاص على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP في درجة الحرارة الاوطأ ثم تتحول لتصبح اكثر سالبية مع زيادة درجات الحرارة هذا يدل على ان عملية الامتزاز تصبح اكثر تلقائية او سهلة الحدوث لهذا النظام ارتفاع درجات الحرارة ^[117] .

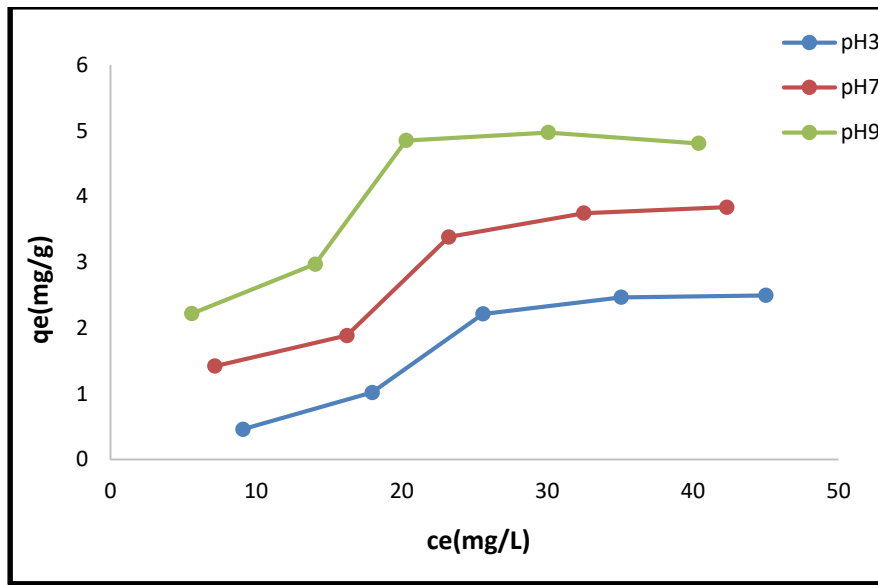
ثانياً: من ملاحظة التغير في المحتوى الحراري او الانثاليبي (ΔH°) لعملية امتزاز ايون الرصاص على السطوح المدروسة تكون موجبة مما يدل على الطبيعة الماصة للحرارة (Endothermic process) لعملية الامتزاز على كل السطوح المفحوصة , كما نلاحظ ان قيمة التغير بالانثاليبي تكون اكبر لعملية امتزاز ايون الرصاص على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP من سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP وهذا يدل على ان عملية الامتزاز على هذا السطح تكون اكبر واكثر سهولة من السطح الاخر وتزداد السرعة انتشارا ونفوذ الدقائق الممتزة داخل فجوات السطح الماز بزيادة درجة الحرارة وهذه النتيجة متوافقة مع النتائج السابقة ^[118] .

ثالثاً: ان قيم التغير في الانتروبي (ΔS°) لعملية الامتزاز ايون الرصاص على السطحين المدروسة تكون موجبة مما يدل على ان جزيئات ايون الرصاص الممتزة وكذلك المتداخلة تكون اقل انتظاماً على السطوح عند حصول الامتزاز والامتصاص معاً مما هي عليه في المحلول والتي تكون مترافقة مع كمية المادة الممتزة على هذه السطوح ، مما يؤدي الى انه عند زيادة تركيز الجزيئات على السطح الماز تزداد احتماليات الترتيب لها ومن ثم فان عشوائية الجزيئات الموجودة على السطح سوف تزداد , كذلك نلاحظ ان قيم التغير في الانتروبي (ΔS°) تكون اكبر لعملية امتزاز ايون الرصاص على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP مما هي عليه للسطح الاخر، اي ان عملية الامتزاز لهذا السطح تكون اكثر عشوائية ^[119] .

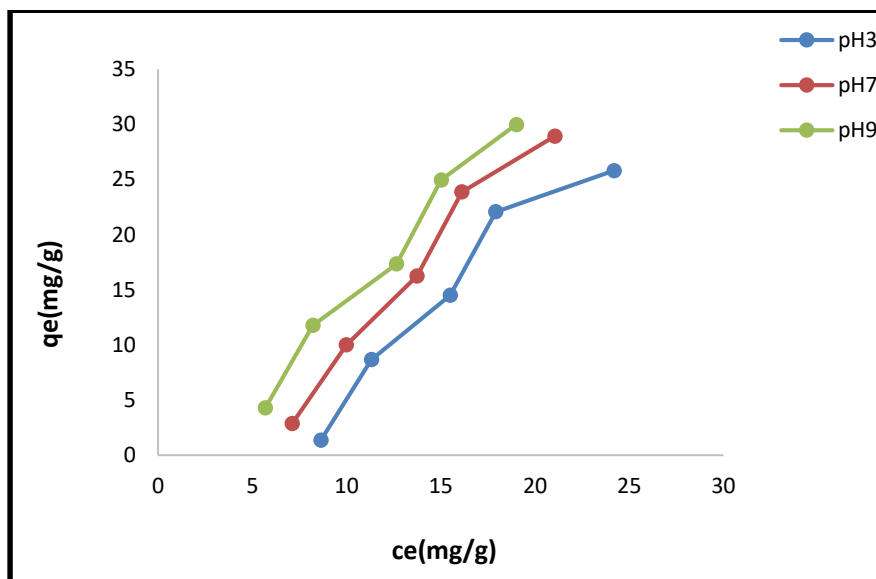
pH Effecting

5-1-5 الدالة الحامضية لامتزاز ايون الرصاص

لايجاد تأثير الدالة الحامضية على عملية الامتزاز, فقد تمت دراسة امتزاز ايونات الرصاص على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعند دوال حامضية مختلفة عند تركيز ثابت ودرجة حرارة (298K) وقد ادرجت النتائج في الجدول (5-11) والشكلين (5-15) و(5-16):-



الشكل (5-15) ايزوثيرمات الامتزاز ايون الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 في دوال حامضية مختلفة وعند درجة حرارة (298K) .



الشكل (5-16) ايزوثيرمات الامتزاز ايون الرصاص على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 في دوال حامضية مختلفة وعند درجة حرارة (298K).

الجدول (5-11) يبين قيم ثابت التوازن ، q_m و C_e لامتزاز ايونات الرصاص لامتزاز ايونات الرصاص على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند دوال حامضية مختلفة و تركيز ثابت ودرجة حرارة (298K).

Surface	C_o (mg/L)	pH	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
CA-MNP	20	3	45.014	2.493
		7	42.329	3.836
		9	40.387	4.806
TSC-MNP	30	3	24.193	25.807
		7	21.051	28.940
		9	15.022	24.977

نلاحظ ان المادة الممتزة لكلا السطحين قيد الدراسة تكون واطئة في الوسط الاقل حامضية ($pH=9$) ومن ثم تزداد في الوسط الاكثر حامضية ($pH=3$) . ويعود ذلك الى انه نقصان الدالة الحامضية اي زيادة تركيز الحامضي اي ازدياد عدد ايونات الهيدروجين في المحلول والتي تعمل على منافسة ايونات الرصاص التي تحمل شحنة موجبة بالامتزاز و الارتباط مع المواقع سالبة الشحنة الموجودة على كلا السطحين قيد الدراسة , بمعنى اخر ان تغير الحامضية يؤدي الى تغير ذوبانية المادة الممتزة في محلولها الذي يزيد من كمية الامتزاز تزداد [120] .

5-2 امتزاز صبغة الميثيلين الازرق (MB)

تمت دراسة امتزاز صبغة الميثيلين الازرق (MB) من محاليلها المائية على السطوح المحضرة في هذه الدراسة والتي تشمل اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 , واوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم سترات بالنسبة الوزنية 2:1 TSC-MNP ايضا.

Equilibrium time

5-2-1 تحديد زمن الاتزان

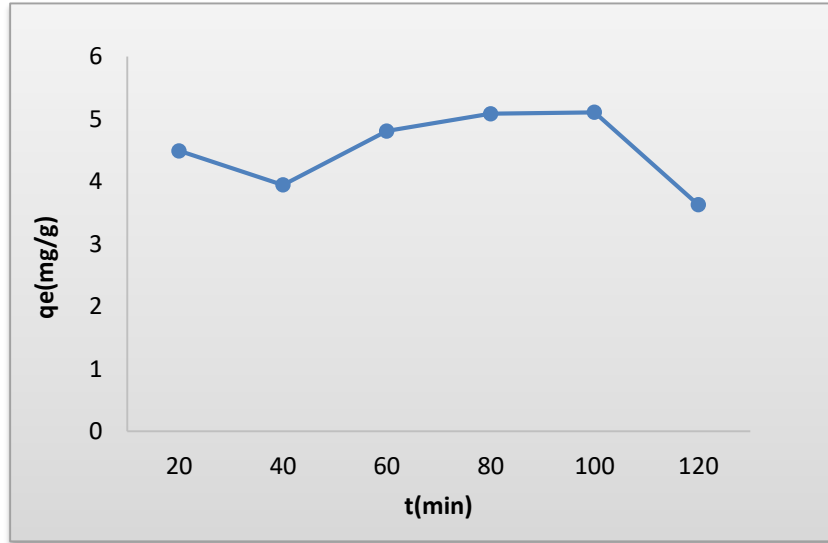
دُرس زمن اتزان صبغة (MB) على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 , و سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1, في مدد زمنية مختلفة يتراوح مداها (60-10) دقيقة, عند درجة حرارة (288K) وتركيز ثابت من الصبغة لكل سطح (20ppm). وكان وزن المادة المازة ثابت وهو (0.1gm), والنتائج موضحة في الجدول (5-12). وعند رسم كمية المادة الممتزة معبرا عنه (qt) مقابل زمن التماس بين المحلول المائي [100] .

والسطوح المازة (t) كما في الاشكال (5-17), (5-18) عند درجة حرارة (288K). ان الشكل العام لهذه المنحنيات يتمثل بزيادة تدريجية في الامتزاز وبعدها يحصل الاتزان نتيجة لانتقال جميع جزيئات المادة الممتزة من محلولها المائي الى سطح المادة المازة^[101].

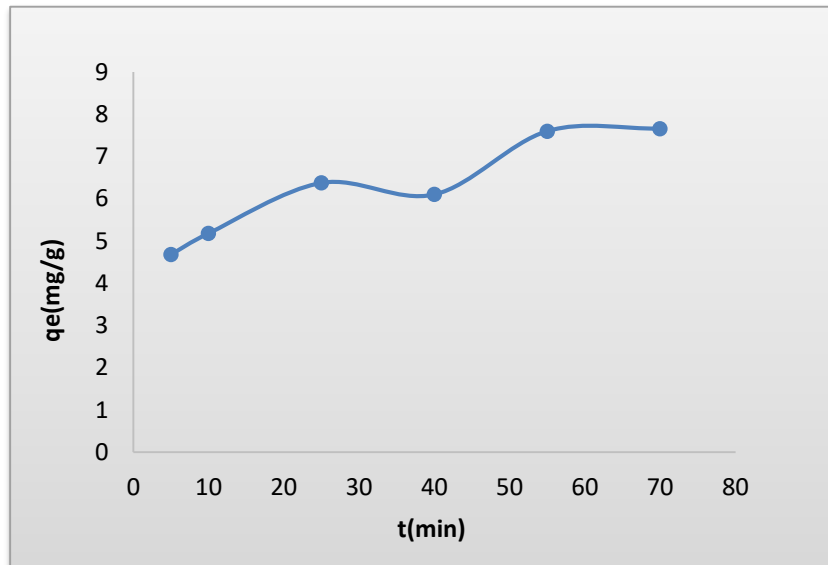
وكما نلاحظ أن الزمن اللازم للوصول إلى حالة الاتزان باستعمال السطوح المازة اعلاه كانت صبغة (MB) على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP (100 min) ، صبغة (MB) وسطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم سترات TSC-MNP (70 min) ، لذا اعتمدت هذه القيم كأزمان اتزان لأنظمة الامتزاز في هذه الدراسة^[102].

الجدول (5-12) تغير قيم التركيز (C_t) وكمية الامتزاز (q_t) لصبغة (MB) مع الزمن على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 ، وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة (288K).

Time /(min)	(CA-MNP)		(TSC-MNP)	
	C_t	q_t	C_t	q_t
	(mg/L)	(mg/g)	(mg/L)	(mg/g)
10	11.016	4.492	10.638	4.681
20	12.112	3.944	9.636	5.182
30	10.385	4.809	7.248	6.376
40	9.828	5.086	7.796	6.102
50	9.781	5.109	4.802	7.599
60	12.746	3.62	4.679	7.661



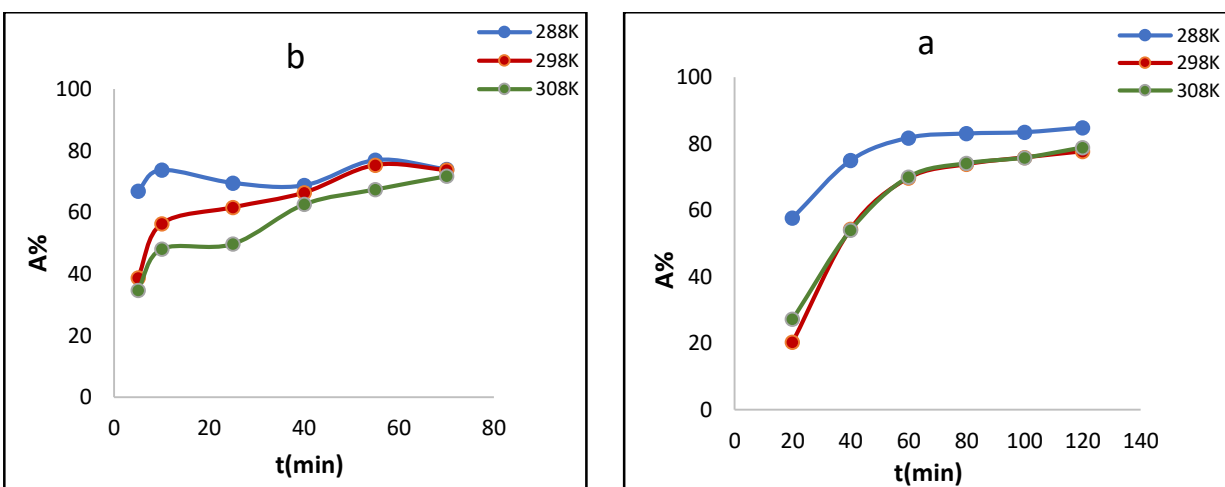
الشكل (5-17) منحنى زمن الاتزان لصبغة الميثيلين الازرق (MB) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة (288K).



الشكل (5-18) منحنى زمن الاتزان لصبغة الميثيلين الازرق (MB) على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة (288K).

كما تم حساب النسبة المئوية للامتزاز (%A) صبغة (MB) من المحاليل المائية على السطوح المدروسة وعند درجات حرارية مختلفة من خلال المعادلة (5-1) المذكورة سابقا.

وتم ادراج النتائج في الجدول (5-13) ورسمت النسبة المئوية للامتزاز معبرا عنه (%A) ضد زمن التماس بين المحلول والسطوح المازة (t) كما في الشكل (5-19) عند درجات حرارة (288,298,308K) على كل من السطوح المازة المستخدمة [103].



الشكل (5-19) منحنيات تغير النسبة المئوية لامتزاز لصبغة المثلين الازرق (MB) (a) على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 (b) وعلى سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.

الجدول (5-13) تغير قيم التركيز (C_t) والنسبة المئوية للامتزاز (%A) من صبغة (MB) مع الزمن على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.

Adsorbent	Time / (min)	288K		298K		308K	
		C_t (mg/L)	A%	C_t (mg/L)	A%	C_t (mg/L)	A%
AC-MNP	10	4.231	57.688	7.964	20.355	7.277	27.228
	20	5.012	74.942	9.135	54.324	9.205	53.975
	30	5.478	81.741	9.100	69.666	9.001	69.996
	40	6.794	83.015	10.475	73.813	10.358	74.105
	50	8.291	83.418	12.076	75.847	12.111	75.778
	60	9.123	84.794	13.393	77.679	12.699	78.834
TSC-MNP	10	3.311	66.881	6.129	38.701	6.526	34.741
	20	5.256	73.719	8.739	56.305	10.381	48.093
	30	9.147	69.511	11.523	61.581	15.087	49.709
	40	12.519	68.703	13.457	66.358	14.971	62.573
	50	11.523	76.954	12.350	75.291	16.298	67.403
	60	15.623	73.961	15.775	73.709	16.963	71.729

نلاحظ من الأشكال (5-19) a و b أن النسبة المئوية لامتزاز صبغة (MB) على السطح CA-MNP وكذلك السطح TSC-MNP تزداد بسرعة كبيرة خلال الدقائق الأولى مما يدل على سرعة حدوث عملية الامتزاز ثم بعد ذلك تكون الزيادة بطيئة إلى أن تصل إلى مرحلة التشبع أي مرحلة تنذب النسبة المئوية للامتزاز هذا يدل على أشغال جزيئات الايونات لأغلب مواقع الامتزاز الفعالة الموجودة على السطح اعلاه [104] .

كذلك نلاحظ أن النسبة المئوية لامتزاز ايون الرصاص على السطح تزداد مع الزيادة في درجات الحرارة وهذا يدل على إن عمليات الامتزاز تكون من النوع الماص للحرارة (Endothermic Process) ، اي ان الانتقائية لامتزاز صبغة (MB) على السطح المدروسة تكون اعلى عند درجات الحرارة العالية [105] . كما نلاحظ أن النسبة المئوية لامتزاز صبغة (MB) على السطح TSC-MNP تكون اكبر منها على السطح CA -MNP وذلك يعود لوجود ثلاثة مواقع اوكسجينية سالبة في كل جزيئة TSC تتكون بعد فقدان ايونات الصوديوم الثلاث في المحلول بسهولة نتيجة تكسر الاصرة الايونية ، وبالتالي تصبح جزيئة TSC باحثة عن الشحنت الموجبة المتواجدة في المحلول ، واما في حالة جزيئة CA فتاينها اصعب ، لان فقدان ايون الهيدروجين اصعب وبالتالي فان كفاءة امتزاز الصبغة على السطح TSC-MNP تكون اكبر منها على السطح CA -MNP [106] .

5-2-2 دراسة حركية عملية الامتزاز

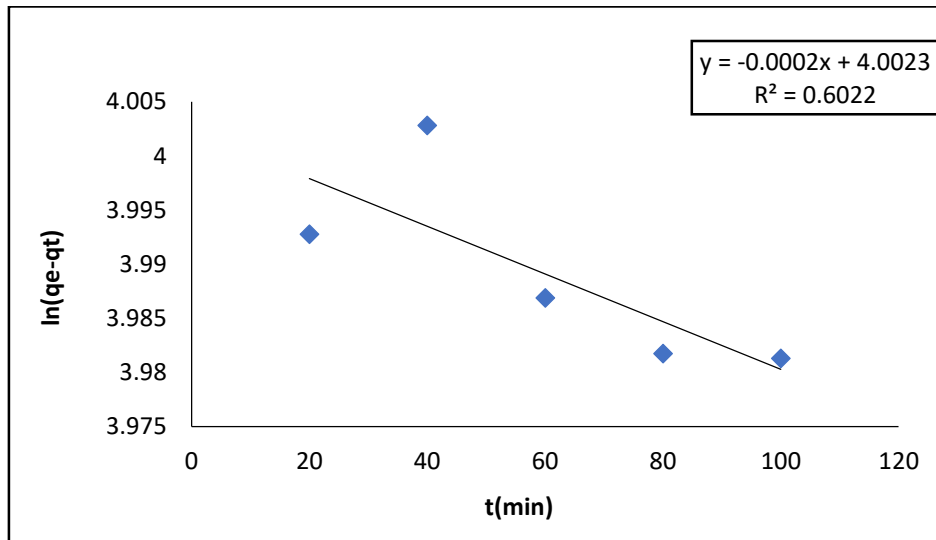
Kinetic Study of Adsorption

يوجد العديد من النماذج الحركية لتفسير الية عملية الامتزاز والتي يستفاد منها في اختيار الظروف المثلى لعملية الامتزاز^[107]، ومنها نموذج حركية المرتبة الأولى (Lagergrens) لاجرجرين ونموذج حركية المرتبة الثانية، التي تم تطبيقها على النتائج لعملية امتزاز صبغة (MB) على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 288K.

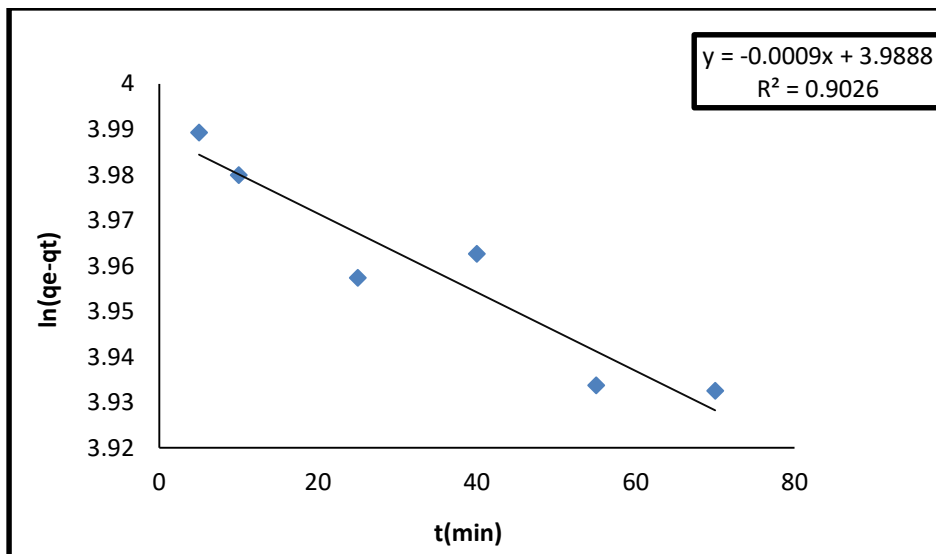
First-order kinetic model**اولا- النموذج الحركي للمرتبة الاولى**

طبق النموذج الحركي للمرتبة الأولى على عملية امتزاز صبغة (MB) على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 بتركيز (16mg/L) باستعمال (0.01g) من المادة المازة عند درجة حرارة (288K) من خلال المعادلة المذكورة سابقا (1-14) .

ومن الرسم البياني لهذه المعادلة كما في الأشكال (5-20) و(5-21) ، تم الحصول على كل من ثابت السرعة للامتزاز (k_1) وكمية الامتزاز النظرية (q_e) عند التوازن باستخدام الميل والتقاطع مع المحور الصادي لهذه الأشكال ، النتائج أدرجت بالجدول (5-14)^[108] .



الشكل (5-20) حركية الامتزاز للمرتبة الاولى لامتزاز صبغة المثلين الازرق (MB) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة (288K).



الشكل (5-21) حركية الامتزاز للمرتبة الاولى لامتزاز صبغة المثلين الازرق (MB) على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة (288K).

الجدول (5-14) يوضح الثوابت الحركية للمرتبة الاولى لامتزاز صبغة (MB) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 288K .

Adsorbent	288K		
	$k_1(\text{min}^{-1})$	q_e (mg/g)	R^2
AC-MNP	0.0002	54.723	0.6020
TSC-MNP	0.0009	53.990	0.9020

من الجدول (5-14) نجد أن قيم (R^2) تكون صغيرة لسطح CA-MNP وكذلك لسطح TSC-MNP عند الدرجة الحرارية المعطاة، كذلك نلاحظ وجود فرق في قيمة كمية الامتزاز العملية الموجودة بالجدول (5-14) وكمية الامتزاز النظرية الموجودة في الجدول (5-12) ولذلك نستنتج انه لا يمكن تطبيق النموذج الحركي للمرتبة الاولى لامتزاز صبغة (MB) على السطوح اعلاه^[109].

Second-order kinetic model

ثانيا - النموذج الحركي للمرتبة الثانية

طبق النموذج الحركي للمرتبة الثانية على عملية امتزاز صبغة (MB) على سطح اوكسيد الحديد

النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف

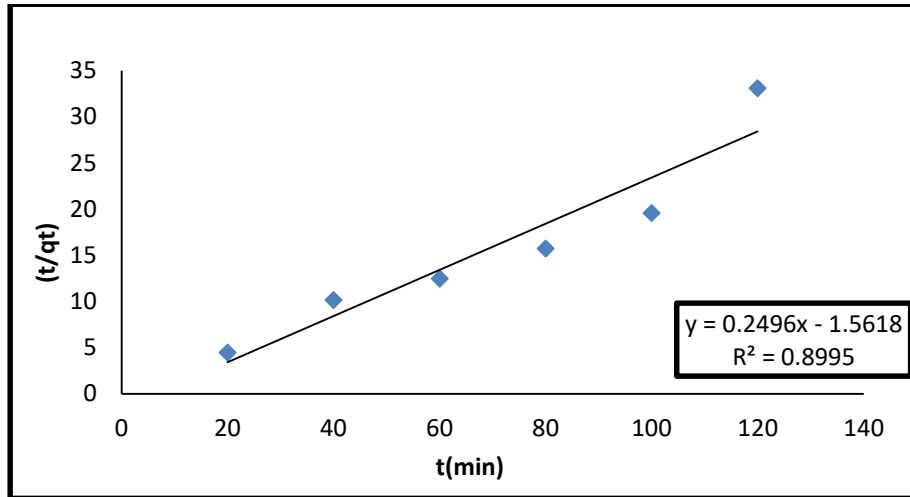
بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 بتركيز (16mg/L) باستعمال (0.01g) من

المادة المازة عند درجة حرارة (288K) من خلال المعادلة (14-1).

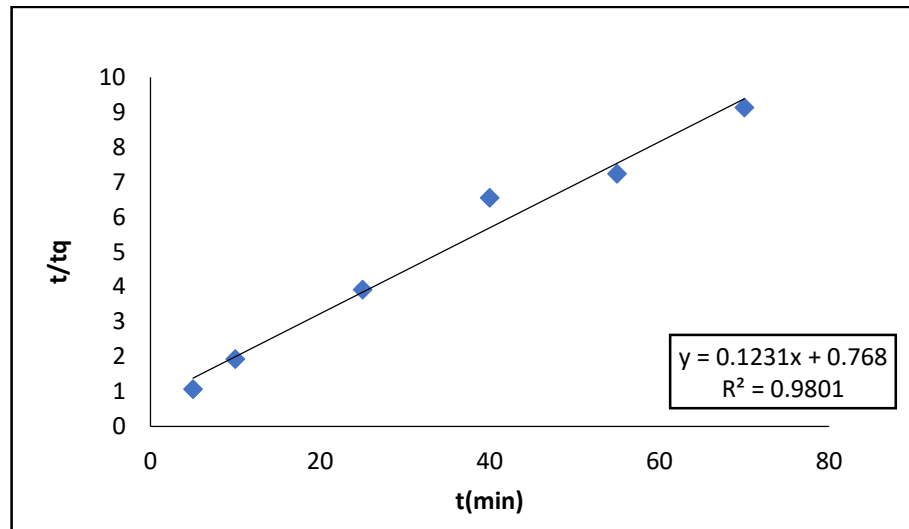
ومن الرسم البياني لهذه المعادلة كما في الأشكال (5-22) و(5-23) تم الحصول على كل من ثابت

السرعة للامتزاز (k_2) وكمية الامتزاز النظرية (q_e) عند التوازن باستخدام الميل والتقاطع مع المحور الصادي

لهذه الأشكال ، النتائج أدرجت بالجدول (5-15).



الشكل (5-22) حركية الامتزاز للمرتبة الثانية لامتزاز صبغة المثلين الازرق (MB) على CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة (288K).



الشكل (5-23) حركية الامتزاز للمرتبة الثانية لامتزاز صبغة المثلين الازرق (MB) على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة (288K).

الجدول (5-15) يوضح الثوابت الحركية للمرتبة الثانية لامتزاز صبغة (MB) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة (288K) .

Adsorbent	288K		
	$K_2(L.mg^{-1}min^{-1})$	q_e (mg/g)	R^2
AC-MNP	10.277	4.0064	0.8995
TSC-MNP	85.926	8.1235	0.9801

نلاحظ من الجدول (5-15) ان قيم ($R^2 = 0.899$) لامتزاز صبغة (MB) على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP و ($R^2 = 0.980$) على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم سترات TSC-MNP عند الدرجة الحرارية المعطاة ، ومن ناحية اخرى نلاحظ هناك تقارب بين قيم كمية الامتزاز العملية المدونة بالجدول (5-15) وكمية الامتزاز النظرية المدونة في الجدول (5-12) عند درجة الحرارة قيد الدراسة ، كذلك نلاحظ ان قيم ثابت السرعة للمرتبة الثانية (k_2) تكون اكبر من قيم ثابت السرعة للمرتبة الاولى (k_1) لكلا السطحين قيد الدراسة ، ولذلك نستنتج ان النموذج الحركي للمرتبة الثانية يكون اكثر انطباقا من النموذج الحركي للمرتبة الاولى على عملية امتزاز صبغة (MB) على كلا السطحين قيد الدراسة.

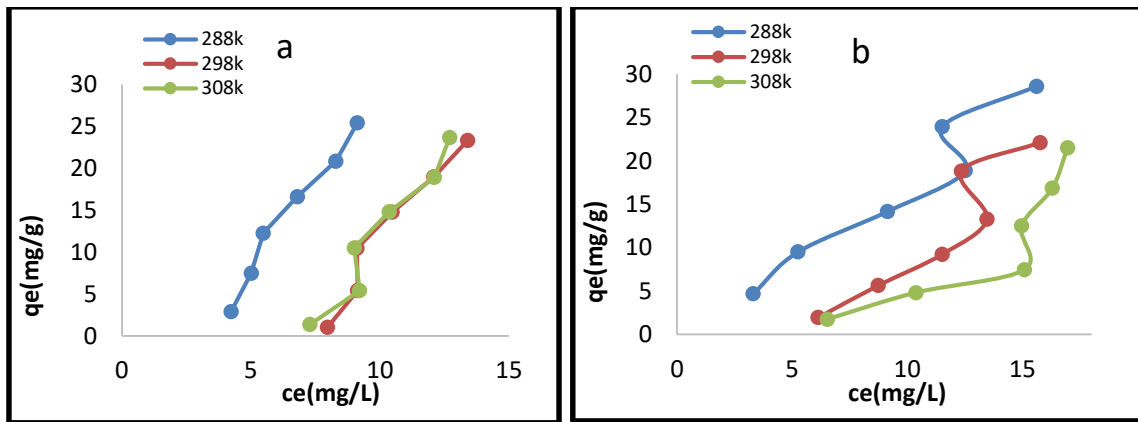
كما تم حساب السرعة الابتدائية (R_i) ($\text{mg. g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) لعملية امتزاز صبغة (MB) على سطح
 اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و سطح اوكسيد الحديد
 النانوي المغلف بثلاثي صوديوم سترات TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة (288K) ، من
 خلال المعادلة الأتية التي تم ذكرها مسبقا^[110].

وقد وجد ان سرعة عملية امتزاز صبغة (MB) على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض
 الستريك CA-MNP تساوي ($164.967 \text{ mg. g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ، سرعة عملية امتزاز صبغة (MB) على سطح
 اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم سترات TSC-MNP تساوي ($5670.307 \text{ mg. g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
 ،اي ان سرعة عملية الامتزاز على سطح TSC-MNP اكبر منها على سطح CA-MNP . وهذا يتفق
 مع النتائج السابقة حيث ان النسبة المئوية لامتزاز صبغة (MB) تكون على سطح TSC-MNP اكبر منها
 على سطح CA-MNP .

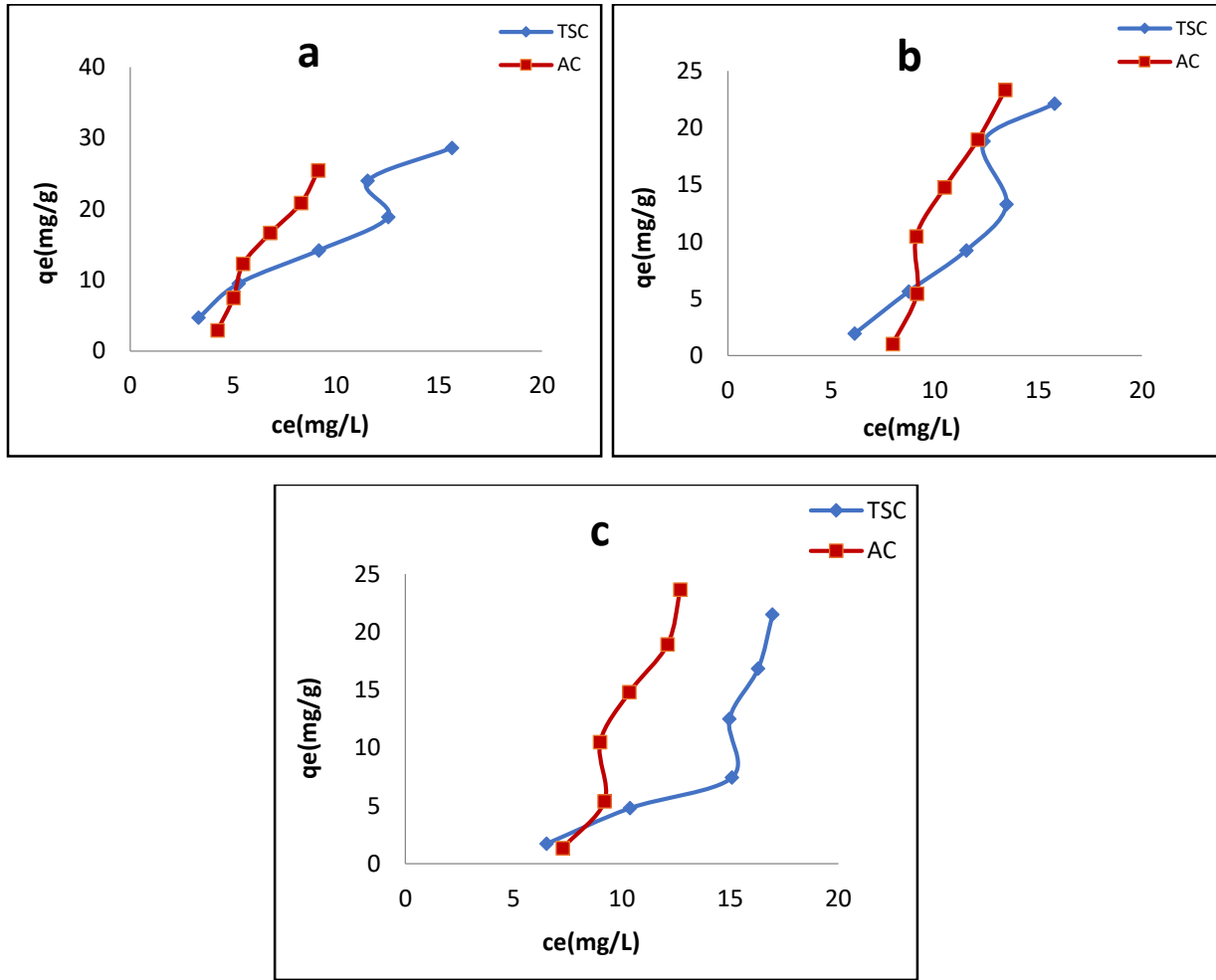
The Adsorption Isotherms

3-2-5 ايزوثيرمات الامتزاز

درس امتزاز لصبغة الميثيلين الازرق (MB) من المحاليل المائية لها باستعمال السطوح CA-MN ، و TSC-MNP ضمن مدى التراكيز (10,20,30,40,50,60 ppm) عند مختلف الدرجات الحرارية (288,298,308K) و النتائج أدرجت في الجدول (5-16) اما الشكل (5-24) يمثل منحنيات الامتزاز الناتجة من العلاقة البيانية بين مقدار المادة الممتز q_e ضد تركيز الاتزان C_e .



الشكل (5-24) ايزوثيرمات الامتزاز لصبغة الميثيلين الازرق (MB) (a) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و (b) على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل (5-25) ايزوثيرمات الامتزاز لصبغة المثلين الازرق (MB) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 (a) درجة حرارة (288K) ، (b) درجة حرارة (308K) ، (c) درجة حرارة (398K).

الجدول (5-16) الكمية الممتزة من صبغة (MB) عند التوازن (q_e) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارة مختلفة.

Adsorbents	C_0 mg/L	288K		298K		308K	
		C_e	q_e	C_e	q_e	C_e	q_e
		mg/L	mg/g	mg/L	mg/g	mg/L	mg/g
CA-MNP	10	4.231	2.884	7.964	1.018	7.277	1.361
	20	5.012	7.494	9.135	5.432	9.205	5.397
	30	5.478	12.261	9.100	10.449	9.002	10.499
	40	6.794	16.603	10.475	14.765	10.358	14.821
	50	8.291	20.855	12.076	18.962	12.111	18.945
	60	9.123	25.438	13.393	23.304	12.699	23.650
TSC-MNP	10	3.311	4.672	6.129	1.935	6.526	1.737
	20	5.256	9.505	8.739	5.635	10.381	4.809
	30	9.147	14.171	11.523	9.238	15.087	7.456
	40	12.519	18.881	13.457	13.272	14.971	12.515
	50	11.523	23.967	12.350	18.825	16.298	16.851
	60	15.623	28.615	15.775	22.113	16.963	21.519

بصورة عامة نلاحظ من الشكل (5-24) وحسب تصنيف (Giles) ان الشكل العام لايزوثيرمات امتزاز صبغة (MB) على السطوح المازة المستعملة في هذه الدراسة يشير الى انها من نوع (S). والذي يبين ان هذا النوع من الامتزاز هو امتزاز غير كيميائي^[111]، أي يعطي دلالة إلى وجود قوى التشتت أو التأصر الهيدروجيني بين السطح الماز والمادة الممتزة أما طاقة التشييط فهي تعطي دلالة على إمكانية التداخلات،

فإذا كانت قوى التداخلات ذات أهمية تناسبية مع تلك التي بين المادة الممتزة والمادة المازة فان طاقة التنشيط سوف تكون أعلى وأن الامتزاز يحدث طبقا للصنف (S) أو طبقا لايزوثيرم فريندلش أي ان جزيئات المادة الممتزة تميل الى ان تتراص (Packed) في صفوف أو عناقيد على السطح ، وهذا ما يؤكد شكل الايزوثيرم حيث يزداد الامتزاز كلما يزداد تركيز الاتزان. كما نلاحظ ان كمية المادة الممتزة من ايونات الرصاص على السطح المازة تكون كبيرة وهي تزداد مع زيادة التراكيز الابتدائية للايونات المطلوب امتزازها وذلك لزيادة عدد الجزيئات التي تمتلك شحنات موجبة وبالتالي يزداد التجاذب الألكتروستاتيكي بين جزيئات الايونات الموجبة الشحنة مع المواقع الفعالة السالبة الشحنة على السطح المازة، كما نلاحظ من الشكل (5-25)^[112] ان كمية صبغة (MB) الممتزة على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم سترات -TSC MNP اعلى من كمية صبغة (MB) الممتزة على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستري CA-MNP وفي جميع درجات الحرارة المستعملة في هذه الدراسة، اي ان الانتقائية لامتزاز صبغة (MB) على السطح TSC-MNP اعلى من السطح CA-MNP . وهذا يتطابق مع النتائج التي تم الحصول عليها من النسبة المئوية لامتزاز صبغة (MB) على السطح اعلاه. من جهة اخرى نلاحظ زيادة كمية المادة الممتزة مع زيادة درجة الحرارة مما يدل على الطبيعة الماصة لدرجة الحرارة (Endothermic processes) لعملية الامتزاز وهذا يدل على حدوث عملية امتصاص فضلا عن عملية الامتزاز ومع زيادة درجة الحرارة تزداد سرعة انتشار جزيئات الممتزة على السطح وداخل مسامات السطح الماز ومن ثم إن عملية امتزاز امتزاز صبغة (MB) على السطح قيد الدراسة تفضل الدرجات العالية ^[113] ، تم تطبيق عدة نماذج لامتزاز صبغة (MB) من محاليلها المائية على كلا السطحين قيد الدراسة.

اولا: نموذج فريندلش

Freundlich model

عند تطبيق معادلة فريندلش على القيم التجريبية لامتزاز صبغة الميثيلين الزرقاء (MB) من المحاليل

المائية على السطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 والسطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند

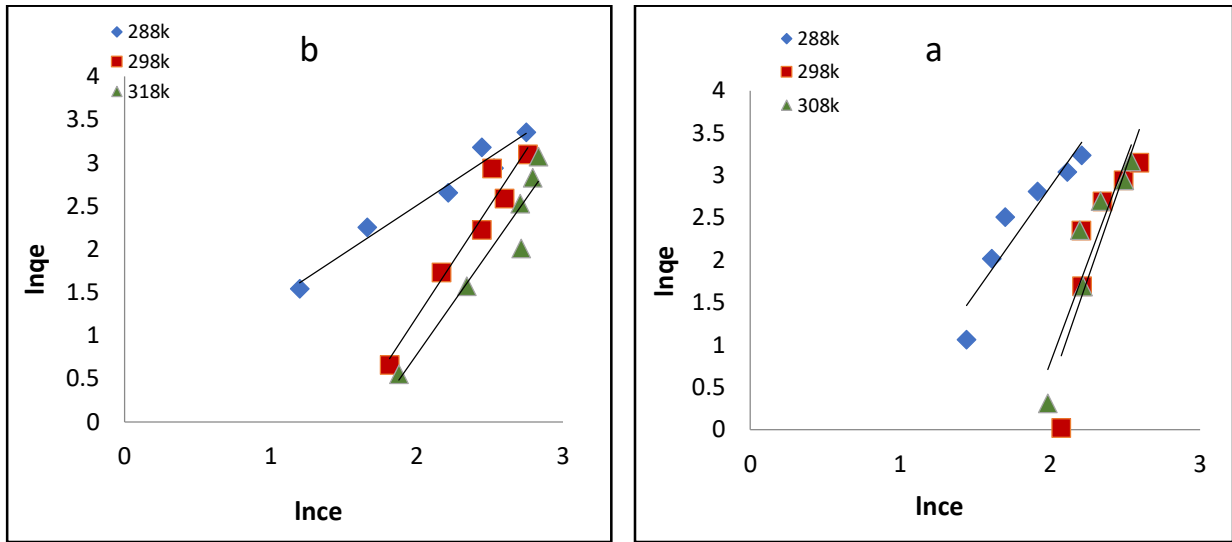
درجات حرارة مختلفة تم الحصول على الشكل (5-26) ، ومنه تم ايجاد ثوابت فريندلش K_f ويمثل مقياسا

لسعة الامتزاز و n يمثل شدة الامتزاز من ميل الخط المستقيم والتقاطع مع المحور الصادي والنتاج من رسم

$\ln q_e$ ضد $\ln C_e$ والنتائج أدرجت في الجدول(5-17).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

العلاقة لهذه الخطية الصيغة فهي :



الشكل (5-26) ايزوثيرمات فريندلش لامتزاز صبغة المثلين الازرق (MB) على سطح CA-

MNP بالنسبة الوزنية 2:1 (b) وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارة

مختلفة.

الجدول (5-17) ثوابت فريندلش التجريبية وقيم معامل الارتباط لامتزاز صبغة (MB) على CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.

Adsorbent	288K			298K			308K		
	k_f (L/mg)	n	R^2	k_f (L/mg)	n	R^2	k_f (L/mg)	n	R^2
CA-MNP	0.116	0.398	0.876	5.555	0.194	0.747	0.007	0.211	0.8663
TSC-MNP	1.318	0.897	0.962	0.019	0.387	0.945	0.01	0.415	0.919

من الجدول (5-17) نلاحظ ان قيم معامل الارتباط (R^2) تبين انطباق نسبي لنموذج فريندلش على السطوح المازة المستخدمة في هذه الدراسة عند الدرجات الحرارية (288,298K) وانطباق كبير عند درجة الحرارة (308K) وهذا يؤشر على ان عملية امتزاز صبغة (MB) على السطوح اعلاه عند كل الدرجات الحرارية وخاصة الاعلى حصلت على سطوح غير متجانسة اي لها مواقع مختلفة من طاقات الامتزاز^[114].

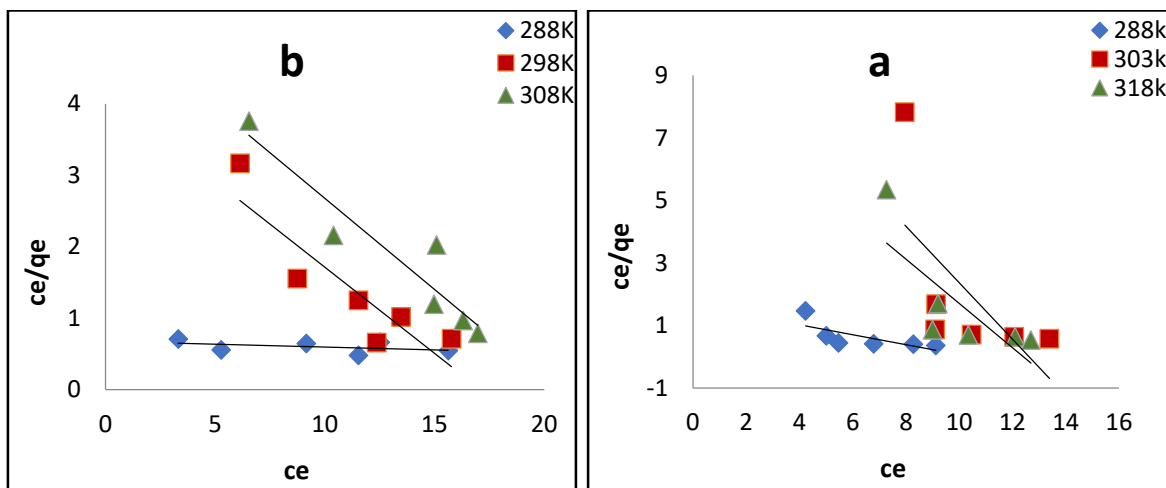
Langmuir model

ثانيا: نموذج لانكماير

عند تطبيق معادلة لانكماير على البيانات التجريبية المحصلة لامتزاز صبغة (MB) على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم سترات TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارة مختلفة ، تم الحصول على الشكل (5-27) وذلك من رسم C_e مقابل C_e/q_e ، ومنه تم الحصول على ثوابت لانكماير من ميل وتقاطع الخط المستقيم الناتج مع المحور الصادي ، النتائج ادرجت في الجدول (5-18)^[115].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

الصيغة الخطية لهذه العلاقة الآتية :



الشكل (5-27) ايزوثيرمات لانكماير لامتزاز صبغة المثلين (MB) (a) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و (b) على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.

الجدول (5-18) ثوابت لانكماير التجريبية وقيم معامل الارتباط لامتزاز صبغة (MB) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.

Adsorbent	288K			308K			318K		
	K (L/mg)	a	R ²	K (L/mg)	a	R ²	K (L/mg)	a	R ²
CA-MNP	-0.264	-6.274	0.518	-10.302	-1.107	0.419	-6.239	-1.410	0.600
TSC-MNP	-0.005	-12.457	0.190	-0.994	-4.149	0.790	-1.334	-3.918	0.885

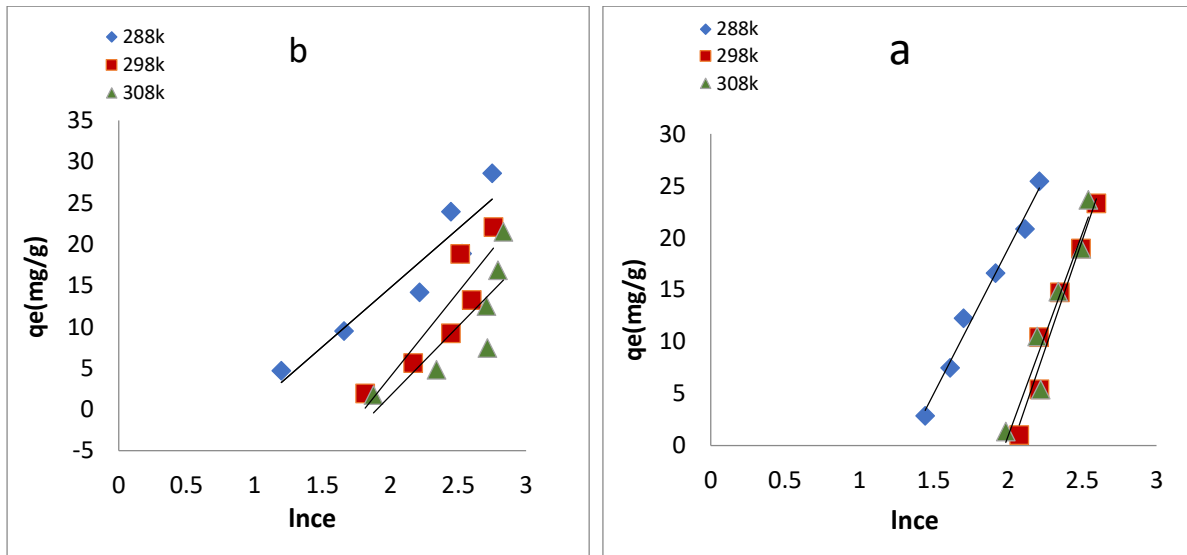
C- نموذج ايزوثيرم تمكّن

Temkin Isotherm mod

تم تطبيق معادلة تمكّن على القيم التجريبية لامتزاز صبغة (MB) من محلولها المائي على سطح
اوكتيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و سطح اوكتيد الحديد
النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية , تم الحصول
على الشكل (5-28) من رسم $\ln C_e$ مقابل q_e ومنه تم ايجاد ثوابت تمكّن من الميل والتقاطع مع المحور
الصادي, النتائج أدرجت في الجدول (5-19) [116].

$$q_e = b_T \ln k_T + b_T \ln C_e$$

الشكل الخطي لمعادلة تمكّن فهو:



الشكل (5-28) ايزوثيرمات تمكّن لامتزاز صبغة المثلين الازرق (MB) (a) على سطح CA-MNP
بالنسبة الوزنية 2:1 (b) وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.

الجدول (5-19) ثوابت تمكّن التجريبية وقيم معامل الارتباط لامتزاز صبغة المثلين الأزرق (MB) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة .

Adsorbent	288K			298K			308K		
	K_T (L/mg)	b (J/mol)	R^2	K_T (L/mg)	b (J/mol)	R^2	K_T (L/mg)	b (J/mol)	R^2
AC-MNP	0.2668	27.849	0.985	0.1316	41.878	0.952	0.1386	38.918	0.926
TSC-MNP	0.378	14.338	0.888	0.164	20.53	0.815	0.149	16.834	0.686

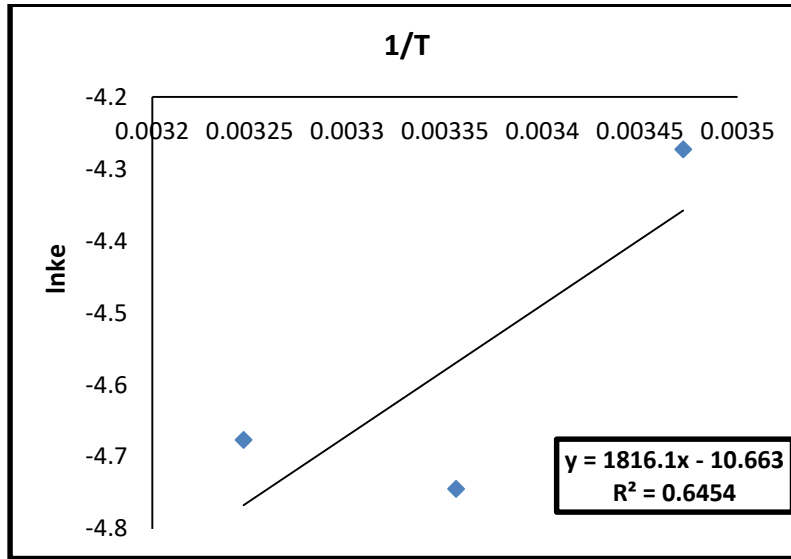
Thermodynamic functions

4-2-5 حساب الدوال الترموديناميكية

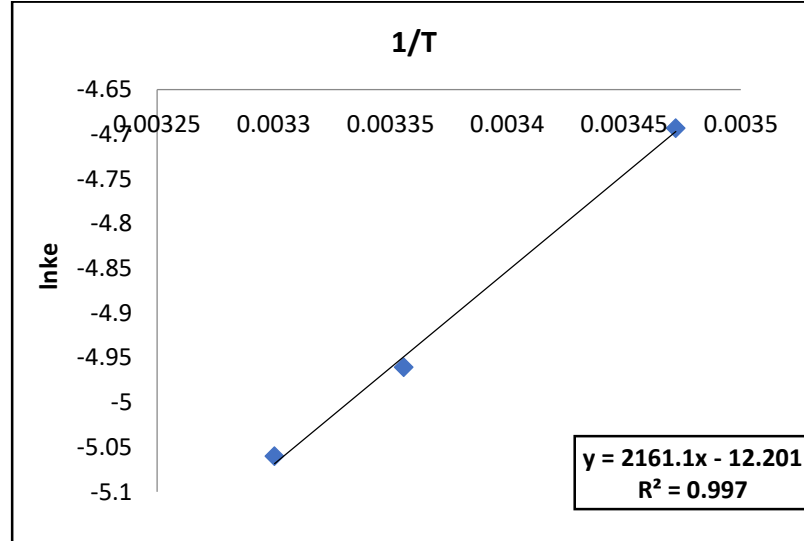
تم بحث تأثير درجة الحرارة لامتزاز صبغة المثلين الأزرق (MB) على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند الدرجات الحرارية المختلفة وهي (288,303,318K) وقد دونت النتائج في الجدول (5-21)، وذلك بتعيين قيم الدوال الترموديناميكية الثلاث (الطاقة الحرة ΔG° ، التغير في الانثالبي ΔH° ، التغير في الانتروبي ΔS°) لعملية الامتزاز. حيث وجد التغير في الطاقة كسب الحرة (ΔG°) من المعادلة (1-12).

الجدول (5-20) يبين قيم ثابت التوازن ، q_m و C_e لامتزاز صبغة المثلين الازرق (MB) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.

Adsorbent	T(K)	1/T(K)	C_e (mg/L)	q_m (mg/g)	$\ln K_e$
Citric acid	288	0.003472	9.124	25.438	-4.273
	298	0.003355	13.393	23.304	-4.744
	308	0.003300	12.699	23.650	-4.677
Tri-soduim citrate	288	0.003473	15.623	28.615	-4.963
	298	0.003355	15.775	22.113	-4.960
	308	0.003300	16.963	21.519	-5.060



الشكل (5-29) منحنى فانن هوف لامتزاز صبغة المثلين الازرق (MB) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.



الشكل (5-30) منحنى فانن هوف لامتزاز صبغة المثلين الازرق (MB) على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجات حرارية مختلفة.

الجدول (5-21) قيم الدوال الترموديناميكية لامتزاز صبغة المثلين الازرق على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعلى سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند التركيز الاعظم وعند درجات حرارية مختلفة.

T(K)	CA-MNP			
	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	k_e
288	-150.0554	1023.2001	-151.5804	0.0139
298		1136.1486	-151.5003	0.0087
308		1119.5705	-151.9358	0.0093
T(K)	TSC-MNP			
	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	k_e
288	-150.0554	1023.2001	-180.4042	0.0092
298		1136.1486	-180.6276	0.0070
308		1119.5705	-180.4576	0.0063

ان قيم الدوال الترموديناميكية (الطاقة الحرة ΔG° ، الانثالبي ΔH° ، الانتروبي ΔS°) لعملية امتزاز صبغة المثلين الازرق (MB) على السطوح قيد الدراسة المدونة في الجدول (5-22) والمستنتجة من الشكلين (5-14) و (5-15) ، تبين الاتي:

اولاً: من ملاحظة التغير في الطاقة كيبس (ΔG°) نلاحظ ان قيم (ΔG°) لعملية امتزاز صبغة المثلين الازرق (MB) على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP تكون سالبة وتزداد قيمتها (اي تصبح اقل سالبية) مع زيادة درجة الحرارة هذا يدل على ان عملية الامتزاز تلقائية (spontaneous) وسهلة الحدوث مع ازدياد الحرارة . لكن نلاحظ ان قيم (ΔG°) تكون موجبة لعملية امتزاز صبغة المثلين الازرق (MB) على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP في درجة الحرارة الاوطأ ثم تتحول لتصبح اكثر سالبية مع زيادة درجات الحرارة هذا يدل على ان عملية الامتزاز تصبح اكثر تلقائية او سهلة الحدوث لهذا النظام ارتفاع درجات الحرارة^[117].

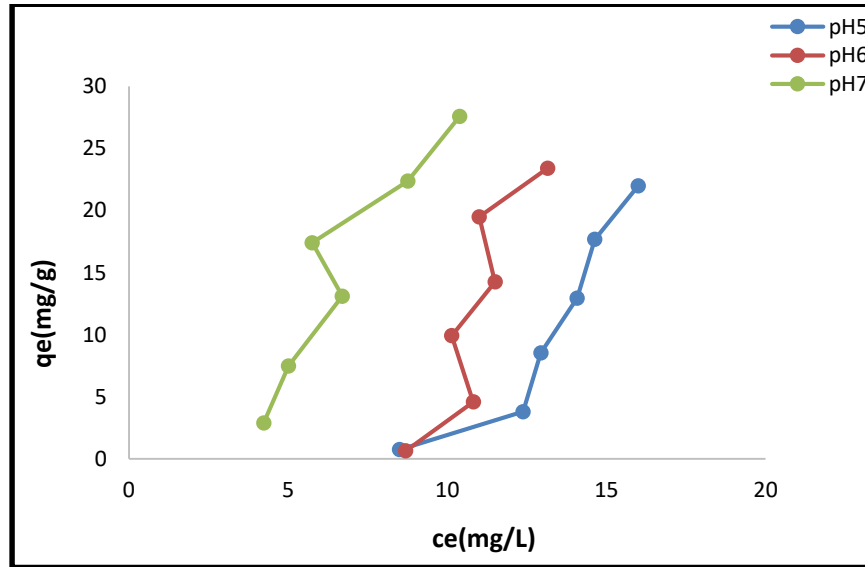
ثانياً: من ملاحظة التغير في المحتوى الحراري او الانثالي (ΔH°) لعملية امتزاز صبغة المثلين الازرق (MB) على السطوح المدروسة تكون موجبة مما يدل على الطبيعة الماصة للحرارة (Endothermic process) لعملية الامتزاز على كل السطوح المفحوصة , كما نلاحظ ان قيمة التغير بالانثالي تكون اكبر لعملية امتزاز صبغة المثلين الازرق (MB) على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP من سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP وهذا يدل على ان عملية الامتزاز على هذا السطح تكون اكبر واكثر سهولة من السطح الاخر وتزداد سرعة انتشارا ونفوذ الدقائق الممتزة داخل فجوات السطح الماز بزيادة درجة الحرارة وهذه النتيجة متوافقة مع النتائج السابقة^[118].

ثالثاً: قيم التغير في الإنتروبي (ΔS°) لعملية الامتزاز صبغة المثلين الأزرق (MB) على السطحين المدروسة تكون موجبة مما يدل على إن جزيئات الصبغة الممتزة وكذلك المتداخلة تكون اقل انتظاماً على السطح عند حصول الامتزاز والامتصاص معاً مما هي عليه في المحلول والتي تكون مترافقة مع كمية المادة الممتزة على هذه السطح ، مما يؤدي الى انه عند زيادة تركيز الجزيئات على السطح الماز تزداد احتماليات الترتيب لها ومن ثم فان عشوائية الجزيئات الموجودة على السطح سوف تزداد ، كذلك نلاحظ ان قيم التغير في الإنتروبي (ΔS°) تكون اكبر لعملية امتزاز الصبغة على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP مما هي عليه للسطح الاخر، اي ان عملية الامتزاز لهذا السطح تكون اكثر عشوائية [119].

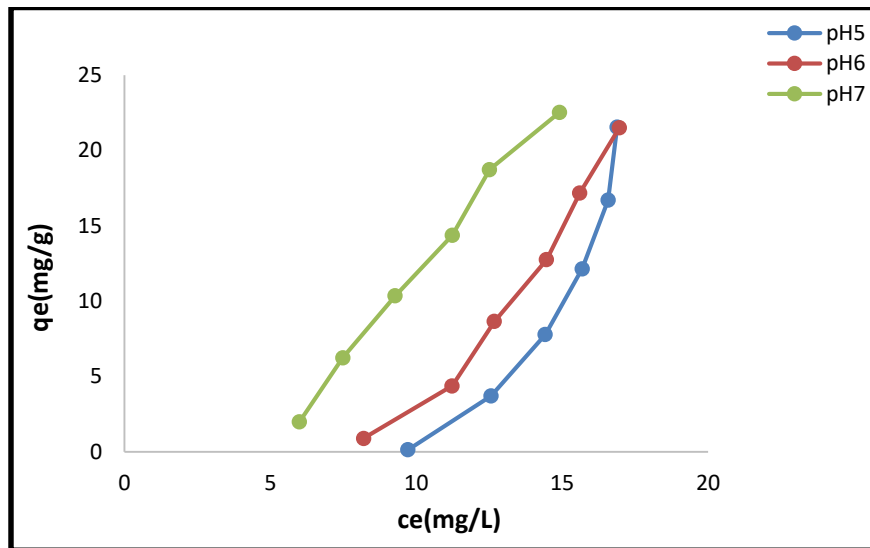
Effect of pH

5-2-5 تأثير الدالة الحامضية

لايجاد تأثير الدالة الحامضية على عملية الامتزاز، فقد تم دراسة امتزاز صبغة المثلين الأزرق (MB) على سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و سطح اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 وعند دوال حامضية مختلفة عند تركيز ثابت ودرجة حرارة (298K) وقد ادرجت النتائج في الجدول (5-22) والاشكال (5-31) و (5-32) .



الشكل (5-31) ايزوثيرمات الامتزاز صبغة المثلين الازرق (MB) على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 في دوال حامضية مختلفة وعند درجة حرارة (298K) .



الشكل (5-32) ايزوثيرمات الامتزاز صبغة المثلين الازرق (MB) على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 في دوال حامضية مختلفة وعند درجة حرارة (298K) .

الجدول (5-22) يبين قيم ثابت التوازن ، q_m و C_e لامتزاز صبغة المثلين الازرق (MB) لامتزاز على سطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و على سطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند دوال حامضية مختلفة و تركيز ثابت ودرجة حرارة (298K) .

Surface	C_0 (mg/L)	pH	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
CA-MNP	20	5	16.0017	21.9991
		6	13.1538	23.4231
		7	10.3896	27.5931
TSC-MNP	20	5	16.8870	21.5564
		6	16.9627	21.5186
		7	14.9184	22.5407

نلاحظ ان المادة الممتزة لكلا السطحين قيد الدراسة تكون واطئة في الوسط الاقل حامضية (pH=7) ومن ثم تزداد في الوسط الاكثر حامضية (pH=5) . ويعود ذلك الى انه نقصان الدالة الحامضية اي زيادة تركيز الحامضي اي ازدياد عدد ايونات الهيدروجين في المحلول والتي تعمل على منافسة المواقع الموجبة الشحنة للصبغة بالامتزاز و الارتباط مع المواقع سالبة الشحنة الموجودة على كلا السطحين قيد الدراسة ، بمعنى اخران تغير الحامضية يؤدي الى تغير ذوبانية المادة الممتزة في محلولها الذي يزيد من كمية الامتزاز . [120]



الفصل السادس

الأستنتاجات والطرق المستقبلية



Conclusions

1-6 الاستنتاجات

1- تم تحضير اوكسيد الحديد النانوي المغناطيسي المغناطيت بطريقة الترسيب المشترك ، ثم حضر منه متراكبان نانوية مع كل من حامض الستريك وثلاثي صوديوم ستريت لتحضير اوكسيد الحديد النانوي المغلف حامض الستريك و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت، على التوالي.

2- شخصت النماذج قيد الدراسة بعدة تقنيات وهي مطياف الاشعة تحت الحمراء , حيود الاشعة السينية, المجهر الالكتروني الماسح ذو الانبعاث الضوئي ومجهر القوى الذرية،

ا- بينت النتائج ارتباط ايون الستريت لحامض الستريك وملح ثلاثي صوديوم ستريت بسطح المغناطيت عن طريق الامتزاز الكيميائي بين ايونات الكربوكسيل و سطح اوكسيد الحديد النانوي.

ب- يلاحظ من نتائج حيود الاشعة السينية عدم ظهور القمم التي تعود الى المجاميع الفعالة لحامض الستريك وملح ثلاثي صوديوم ستريت مع القمم التي تعود للمغناطيت, وهذا يعود الى المساحة السطحية الكبيرة للمغناطيت.

ج- يلاحظ من خلال تحليل المجهر الالكتروني الماسح ذو الانبعاث الضوئي ان المغناطيت والمتراكبان المحضران تكون في حالة القياس النانوي وان قياسها حوالي (12nm)

(29.45,26.70,18,21 nm) لكل من اوكسيد الحديد النانوي المغناطيسي المغناطيت، اوكسيد الحديد النانوي المغلف حامض الستريك و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت، على التوالي، كذلك فإن التفريقية للابعاد صغيرة.

د- مجهر القوى الذرية يلاحظ من الصور لهذا التحليل حالة القياس النانوي والتفريعية الصغيرة للابعاد, كما يلاحظ حصول التغليف لحمض الستريك وملح ثلاثي صوديوم ستريت على سطح المغناتيت في المتراكبان المحضران .

3- تم دراسة العديد من الخواص الفيزيائية للمواد والمتراكبات النانوية المحضرة, وتشمل الخواص المغناطيسية ، الخواص الكهربائية وكذلك تحليل المساحة السطحية.

ا- تم دراسة الخواص المغناطيسية او الحساسية المغناطيسية لكل من اوكسيد الحديد النانوي(Fe₃O₄ MNP (Magnetite), حامض الستريك Citric Acid CA, اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 , ثلاثي صوديوم ستريت Trisodium Citrate TSC و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسبة الوزنية 2:1 TSC-MNP، باستخدام طريقة الاهتزاز المغناطيسي Vibrating sample magnetometer (VSM) عند درجة حرارة الغرفة واعظم مجال مسلط, حيث يلاحظ من نتائج الخواص المغناطيسية المستنبطة من حلقة الهستيرة, ان قيم (Ms) (Mr) و(Hc) تزداد مع زيادة كمية اوكسيد الحديد النانوي في النماذج المفحوصة ، لذا نجد ان قيم هذه الخواص لاوكسيد الحديد النانوي اكبر بكثير من بقية النماذج، يليه اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسب الوزنية 2:1 TSC-MNP، ثم اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسب الوزنية 2:1، يليه TSC ثم CA.

ب- تم تعيين المساحة السطحية، والحجم النوعي لكل من اوكسيد الحديد النانوي Fe₃O₄ MNP (Magnetite) ، وكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسب الوزنية 2:1 ، و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم ستريت بالنسب الوزنية 2:1 TSC-

MNP، تم اجراء القياسات واستخراج العوامل المطلوبة باستخدام عدة طرائق وهي BET method, Langmuer method, t-method, BHJ method. يلاحظ من النتائج ان قيم جميع المعاملات التي تم حسابها بالطرق البيانية المذكورة في اعلاه تكون متباينة وتتبع الترتيب الاتي:

$$* \text{ بالنسبة لترتيب الحجم النوعي لكل نموذج } V_{m,Lan} > V_{m,BET}$$

$$* \text{ بالنسبة لترتيب المساحة السطحية لكل نموذج } a_{BHJ} > a_{Lan} > a_{BET} > a_t$$

* اما بالنسبة للمعاملات المحسوبة حسب الطرائق المذكورة اعلاه للنماذج المفحوصة فنجد ان جميع هذه المعاملات تتبع الترتيب الاتي:

$$Fe_3O_4MNP > TSC-MNP > CA-MNP$$

* اما عرض منتصف مساحة القمة فيكون الترتيب كالاتي

$$Fe_3O_4 MNP < TSC-MNP < CA-MNP$$

ج- تم قياس التوصيلية الكهربائية لكل من اوكسيد الحديد النانوي (Fe_3O_4 MNP (Magnetite)، و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسب الوزنية 2:1 ، ثلاثي صوديوم سترات Trisodium Citrate TSC و اوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم سترات بالنسب الوزنية 2:1 TSC-MNP، بأستخدام جهاز (LCR) ،

عند الترددات (50-106Hz) و اظهرت القياسات اختلاف في قيم التوصيلية الكهربائية باختلاف تركيب المواد، ويلاحظ وجود زيادة منتظمة لقيم التوصيلية بزيادة التردد وخاصة في الترددات العالية التي اجريت فيها القياسات، فالتوصيلية الكهربائية لهذه المواد تتبع الترتيب الاتي:

$$TSC > TSC-MNPs > MNPs > CA-MNPs$$

وان قيم ثابتي العزل الكهربائي الحقيقي وكذلك الخيالي تبدأ مرتفعة في منطقة الترددات المنخفضة اي عند (50-100Hz) ثم تتناقص تدريجيا مع الزيادة في الترددات ، ثم تستقر عند الترددات (1000-1000000Hz) . كما نلاحظ من الاشكال البيانية المذكورة ان قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي اكبر منها للخيالي. ويلاحظ كذلك من النتائج بأن قيمة ثابت العزل الكهربائي الحقيقي (النفوذية) (ε) لملح TSC اقل من باقي النماذج لان الاملاح مركبات ايونية فهي موصلة جيدة للكهربائية ، وبالتالي فانها تعتبر مواد ضعيفة العزل الكهربائي، ثم يزداد قيم النفوذية في حالة المترابك TSC-MNPs ثم يليه بقية المركبات ومنها اوكسيد الحديد النانوي ،اي ان وجود المادة النانوية في النماذج ساعد على الزيادة في قيم ثابت العزل الكهربائي.

4- تم دراسة الفعالية المضادة للبكتريا باستخدام نوعين من البكتريا وهي بكتريا موجبة Staphylococcus aureus وبكتريا سالبة Escherichia coli وكانت النتائج (18)&(23)

3- تم استخدام السطوح المحضرة في هذه الدراسة كسطوح مازة لازالة الملوثات العضوية والمتمثلة بصبغة المثلين الزرقاء ، والملوثات اللاعضوية والمتمثلة بايونات الرصاص، وتحت مختلف الظروف من درجات حرارة ودالة حامضية والتي تشمل اوكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 ، واوكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم سترات بالنسبة الوزنية 2:1 TSC-MNP ايضا .

اولا: تم دراسة امتزاز ايونات العناصر الثقيلة من محاليلها المائية والمتمثل بايونات الرصاص على السطوح المحضرة في هذه الدراسة، وكانت النتائج كما يأتي:

1- أن النسبة المئوية لامتزاز ايونات الرصاص على كل من السطح CA-MNP وكذلك السطح TSC-MNP تتزايد بشكل كبير في الدقائق الأولى لحدوث عملية الامتزاز اي سرعة حصول

هذه العملية بعدها تكون الزيادة بشكل بطيء حتى الوصول إلى التشبع او مرحلة التذبذب للنسبة المئوية لعملية الامتزاز. كذلك نلاحظ أن هذه النسبة تزداد مع زيادة الدرجات الحرارية مما يعطي دليل على ان الامتزاز من النوع الماص للحرارة (Endothermic Process) ، كما نلاحظ من النتائج أن النسبة المئوية لعملية امتزاز ايونات الرصاص على TSC-MNP تكون اكبر منها على السطح CA -MNP وذلك يعود لوجود ثلاثة مواقع اوكسجينية سالبة في كل جزيئة TSC تتكون بعد فقدان ايونات الصوديوم الثلاث في المحلول بسهولة نتيجة تكسر الاصرة الايونية ، وبالتالي تصبح جزيئة TSC باحثة عن الايونات الموجبة المتواجدة في المحلول ، اما في حالة جزيئة CA فتاينها اصعب لان فقدان ايون الهايدروجين اصعب وبالتالي فان كفاءة امتزاز ايون الرصاص وكل الايونات الموجبة على السطح TSC-MNP تكون اكبر منها على السطح، CA -MNP كذلك نلاحظ ان الانتقائية لامتزاز ايونات الرصاص على السطح TSC-MNP و السطح CA -MNP تكون اكبر بكثير من الايونات الموجبة الاخرى المتواجدة في المحلول وذلك يعزى الى نصف القطر الكبير لايونات الرصاص مقارنة مع الايونات الاخرى المتواجدة في المحلول.

ب- يوجد العديد من النماذج الحركية التي تم تطبيقها على النتائج العملية لعملية امتزاز ايونات الرصاص على السطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و السطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 293K لتفسير الية عملية الامتزاز والتي يستفاد منها في اختيار الظروف المثلى لهذه العملية ، حيث يلاحظ ان قيم ثابت السرعة للمرتبة الثانية (k_2) تكون اكبر من قيم ثابت السرعة للمرتبة الاولى (k_1) لكلا السطحين قيد الدراسة ، وبالتالي نستنتج ان النموذج الحركي للمرتبة الثانية يكون اكثر انطباقا من النموذج الحركي

للمرتبة الاولى على عملية امتزاز ايونات الرصاص على كلا السطحين قيد الدراسة, وان سرعة عملية الامتزاز على سطح TSC-MNP اكبر منها على سطح CA-MNP . وهذا يتفق مع النتائج السابقة, حيث ان النسبة المئوية للامتزاز تكون على سطح TSC-MNP اكبر منها على سطح CA-MNP .

ج- درس امتزاز ايونات الرصاص من المحاليل المائية لها باستعمال السطوح CA-MNP , و TSC-MNP ضمن مدى التراكيز (25,50,100,200ppm) عند مختلف الدرجات الحرارية (288,303,318K) , والذي يعطي ايزوثيرمات امتزاز حسب تصنيف (Giles) , من النوع (S). مما يشير الى انه امتزاز غير كيميائي, أي يعطي دلالة الى ان الترابط بين السطح الماز والمادة الممتزة يكون عن طريق قوى التشتت أو الاصرة الهيدروجيني, ويلاحظ من الايزوثيرمات ان كمية المادة الممتزة من ايونات الرصاص على السطوح المازة تكون كبيرة وهي تزداد بزيادة تركيز الاتزان للمحلول. وبزيادة التراكيز الابتدائية لمحاليل الايونات المطلوب امتزازها, كما نلاحظ من النتائج ان كمية ايون الرصاص الممتزة على السطح TSC-MNP اعلى منها للسطح CA-MNP وفي مختلف الدرجات الحرارية. وهذا يتطابق مع النتائج التي تم الحصول عليها من النسبة المئوية لامتزاز ايونات الرصاص على السطوح اعلاه. من جهة اخرى نلاحظ من ايزوثيرمات عملية الامتزاز زيادة مقدار المادة الممتزة بزيادة الدرجات الحرارية وهذا يشير للطبيعة الماصة للحرارة (Endothermic processes) لحصول عملية الامتزاز اي انه تحصل عملية امتصاص بالاضافة الى حدوث الامتزاز وبزيادة درجات الحرارة فأن سرعة انتشار الدقائق الممتزة على السطح وداخل مسامات السطوح المازة تزداد , اي ان عملية الامتزاز تفضل

الحصول في الدرجات الحرارة المرتفعة ، تم تطبيق عدة نماذج لامتزاز ايونات الرصاص من محاليلها المائية على كلا السطحين المدروسة.

* عند تطبيق نموذج فريندلش لامتزاز ايونات الرصاص على السطوح قيد الدراسة عند مختلف الدرجات الحرارية يلاحظ ان قيم معامل الارتباط (R^2) توضح انطباق قليل نسبيا لنموذج فريندلش على السطح CA-MNP وخاصة عند الدرجات الحرارية ($288,303K$) وانطباق كبير على السطح TSC-MNP عند كل الدرجات الحرارية المستخدمة وهذا يؤشرعلى ان عملية امتزاز ايونات الرصاص على هذا السطح وفي جميع الدرجات الحرارية حصلت على سطوح غير متجانسة اي انها تمتلك مواقع مختلفة من طاقات الامتزاز

* عند تطبيق نموذج لانكماير لامتزاز ايونات الرصاص على السطوح قيد الدراسة عند مختلف الدرجات الحرارية يلاحظ ان قيم معامل الارتباط (R^2) توضح انطباق كبير نسبيا لنموذج لانكماير على السطح CA-MNP وخاصة عند الدرجات الحرارية المرتفعة وانطباق قليل على السطح TSC-MNP عند كل اغلب الدرجات الحرارية المستخدمة.

* عند تطبيق نموذج تمكن لامتزاز ايونات الرصاص على السطوح قيد الدراسة عند مختلف الدرجات الحرارية يلاحظ ان قيم معامل الارتباط (R^2) توضح قليل لنموذج لانكماير على السطح CA-MNP وخاصة عند الدرجات الحرارية المرتفعة وانطباق كبير نسبيا على السطح TSC-MNP عند كل اغلب الدرجات الحرارية المستخدمة.

ثانيا: تم دراسة امتزاز صبغة الميثيلين الازرق (MB) على السطوح المحضرة في هذه الدراسة ويتبين من النتائج ما يلي:

أ- أن النسبة المئوية لامتماز الصبغة على السطح CA-MNP و السطح TSC-MNP تتزايد بشكل كبير في الدقائق الأولى لحدوث عملية الامتماز اي سرعة حصول هذه العملية بعدها تكون الزيادة بشكل بطيء حتى الوصول إلى التشبع او مرحلة التذبذب للنسبة المئوية لعملية الامتماز. كذلك نلاحظ أن هذه النسبة تزداد مع زيادة الدرجات الحرارية مما يعطي دليل على ان الامتماز من النوع الماص للحرارة (Endothermic Process), كما نلاحظ من النتائج أن النسبة المئوية لعملية امتماز الصبغة على TSC-MNP تكون اكبر منها على السطح-CA MNP وذلك يعود لوجود ثلاثة مواقع اوكسجينية سالبة في كل جزيئة TSC تتكون بعد فقدان ايونات الصوديوم الثلاث في المحلول بسهولة نتيجة تكسر الاصرة الايونية , وبالتالي تصبح جزيئة TSC باحثة عن الايونات الموجبة المتواجدة في المحلول, وهذه المواقع الموجبة متواجدة على سطح الصبغة, اما في حالة جزيئة CA فتاينها اصعب لان فقدان ايون الهايدروجين اصعب وبالتالي فان كفاءة امتماز الصبغة على السطح TSC-MNP تكون اكبر منها على السطح CA -MNP .

ب- يوجد العديد من النماذج الحركية التي تم تطبيقها على النتائج العملية لعملية امتماز صبغة الميثيلين الازرق (MB) على السطح CA-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 و السطح TSC-MNP بالنسبة الوزنية 2:1 عند درجة حرارة 293K لتفسير الية عملية الامتماز والتي يستفاد منها في اختيار الظروف المثلى لهذه العملية , حيث يلاحظ ان قيم ثابت السرعة للمرتبة الثانية (k_2) تكون اكبر من قيم ثابت السرعة للمرتبة الاولى (k_1) لكلا السطحين قيد الدراسة , وبالتالي نستنتج ان النموذج الحركي للمرتبة الثانية يكون اكثر انطباقا من النموذج الحركي للمرتبة الاولى على عملية امتماز الصبغة على كلا السطحين قيد الدراسة, وان سرعة عملية

الامتزاز على سطح TSC-MNP اكبر منها على سطح CA-MNP . وهذا يتفق مع النتائج السابقة, حيث ان النسبة المئوية للامتزاز تكون على سطح TSC-MNP اكبر منها على سطح CA-MNP .

ج- درس امتزاز صبغة الميثيلين الازرق (MB) من المحاليل المائية لها باستعمال السطوح CA-MNP, و TSC-MNP ضمن مدى التراكيز (25,50,100,200ppm) عند مختلف الدرجات الحرارية (288,298,308K)والذي يعطي ايزوثيرمات امتزاز حسب تصنيف (Giles) ، من النوع (S). مما يشير الى انه امتزاز غير كيميائي، أي يعطي دلالة الى ان الترابط بين السطح الماز والمادة الممتزة يكون عن طريق قوى التشتت أو الاصرة الهيدروجيني، ويلاحظ من ايزوثيرمات ان كمية المادة الممتزة من الصبغة على السطوح المازة تكون كبيرة وهي تزداد بزيادة تركيز الاتزان للمحلول. وبزيادة التراكيز الابتدائية لمحاليل الايونات المطلوب امتزازها ، كما نلاحظ من النتائج ان كمية الصبغة الممتزة على السطح TSC-MNP اعلى منها للسطح CA-MNP وفي مختلف الدرجات الحرارية. وهذا يتطابق مع النتائج التي تم الحصول عليها من النسبة المئوية لامتزاز الصبغة على السطوح اعلاه. من جهة اخرى نلاحظ من ايزوثيرمات عملية الامتزاز زيادة مقدار المادة الممتزة بزيادة الدرجات الحرارية وهذا يشير للطبيعة الماصة للحرارة (Endothermic processes) لحصول عملية الامتزاز اي انه تحصل عملية امتصاص بالاضافة الى حدوث الامتزاز وبزيادة درجات الحرارة فان سرعة انتشار الدقائق الممتزة على السطح وداخل مسامات السطوح المازة تزداد ، اي ان عملية الامتزاز تفضل الحصول في الدرجات الحرارة المرتفعة ، تم تطبيق عدة نماذج لامتزاز الصبغة من محاليلها المائية على كلا السطحين المدروسة.

* عند تطبيق نموذج فريندلش لامتزاز صبغة الميثيلين الازرق (MB) على السطوح قيد الدراسة عند مختلف الدرجات الحرارية يلاحظ ان قيم معامل الارتباط (R^2) توضح انطباق قليل نسبيا لنموذج فريندلش على السطح CA-MNP وخاصة عند الدرجات الحرارية (288,298K) وانطباق كبير على السطح TSC-MNP عند كل الدرجات الحرارية المستخدمة وهذا يؤشر على ان عملية امتزاز الصبغة على هذا السطح وفي جميع الدرجات الحرارية حصلت على سطوح غير متجانسة اي انها تمتلك مواقع مختلفة من طاقات الامتزاز

* عند تطبيق نموذج لانكماير لامتزاز صبغة الميثيلين الازرق (MB) على السطوح قيد الدراسة عند مختلف الدرجات الحرارية يلاحظ ان قيم معامل الارتباط (R^2) توضح انطباق كبير نسبيا لنموذج لانكماير على السطح CA-MNP وخاصة عند الدرجات الحرارية المرتفعة وانطباق قليل على السطح TSC-MNP عند كل اغلب الدرجات الحرارية المستخدمة.

* عند تطبيق نموذج تمكن لامتزاز صبغة الميثيلين الازرق (MB) على السطوح قيد الدراسة عند مختلف الدرجات الحرارية يلاحظ ان قيم معامل الارتباط (R^2) توضح انطباق قليل لنموذج لانكماير على السطح CA-MNP وخاصة عند الدرجات الحرارية المرتفعة وانطباق كبير نسبيا على السطح TSC-MNP عند كل اغلب الدرجات الحرارية المستخدمة.

Recommendations

6-2 الأعمال المستقبلية

- 1- تحضير ودراسة متراكبات نانوية مغناطيسية جديدة اخرى، وتطبيقها كسطوح مازة في عملية تنقية المياه من الملوثات العضوية واللاعضوية.
- 2- استخدام طرائق الكيمياء الخضراء قدر الامكان لتحضير المغناتيت والمتراكبات النانوية المحضرة منه.
- 3- استخدام المتراكبات النانوية المغناطيسية المحضرة ، وتطبيقها كسطوح مازة في عملية تنقية المياه من باقي الملوثات العضوية واللاعضوية.
- 4- استخدام المتراكبات النانوية المغناطيسية المحضرة ، في عملية تنقية المياه من الملوثات باستخدام تقنيات اخرى مثل الضغط التنافذي الرجوعي، والتحلل الضوئي.
- 5- دراسة الخواص الفيزيائية الاخرى للمواد قيد الدراسة، مثل الخواص الحرارية والخواص الضوئية ، وتفسير الاختلاف في هذه الخواص نتيجة التغليف.
- 6- دراسة الفعالية الحياتية للمواد قيد الدراسة بشكل مستقيض بأستخدام عزلات لانواع اخرى من البكتريا، وكذلك الفطريات.
- 7- استخدام مواد نانوية اخرى مع المغناتيت وتفعيله لتحضير المتراكبات النانوية المغناطيسية، واستخدامها في عملية تنقية المياه من الملوثات باستخدام وباقي تقنية الامتزاز التقنيات.



المصادر



- 1- Ge, Q., Ling, M. M. and Chung, T. –S., (2013). “Draw Solutions for Forward Osmosis Processes: Developments, Challenges, and Prospects for the Future”. *Journal of Membrane Science*. 442, 225–237.
- 2- Mohammed H. K. ,(2016). “Osmotic Membrane Bioreactor (OsMBR) for Refinery Wastewater Treatment” .Ph.D. thesis, University of Baghdad.
- 3- Low K.S, Lee C.K ,And Liew S.C., ,(2000). "Sorption Of Cadmium And Lead From Aqueous Solution By Spent Grain", *Process Biochemistry* ,36:59-64.
- 4- Valdman, E.L. et al., (2001). "Continuous Biosorption Of Cu And Zn By Immobilized Waste Biomass *Sargassum* " , *Process Biochemistry*, 36:869-873.
- 5- Ajmal M.A. et al., (1998). "Adsorption Behavior Of Cadmium , Zinc , Nickel , And Lead From Aqueous Solution By *Mangifera India* Seed Shell". *India J . Environ Hlth* .40:15-26.
- 6- Marques Pass, Rosa MF, Pinhero HM ., (2000). "PH Effect On The Removal Of Cu^{+2} , Cd^{+2} and Pb^{+2} From Aqueous Solution By Waste Brewery waste " , *Bio Process Eng* ,23:135-141.
- 7- Nur-Nadia, A., Mohammad, S., and Suzylawati, I., (2017). "Formulation study for softening of hard water using surfactant modified bentonite adsorbent coating" *Applied science*, V:137, PP:168-175
- 8- Matlock MM. et al., (2002). "Chemical Precipitation Of Heavy Metals From Acid Mine Drainage " , *Water Resources*, 36(19):4757-4764.
- 9- Feng D .et al., (2000). "Treatment OF Acid Mine Water By Use Of Heavy Metal Precipitation And Ion Exchange", *Miner. Eng.* 13(6):623-642.
- 10 – Mohammadi, T .et al., (2005). "Modelling Of Metal Ion Removal From Waste Water By Electrodialysis", *Separate . Purif. Technol.*, 41(1):73-82.
- 11- Feifei, w. Xiaolin, Yu. Maofa, Ge. Sujun, Wu. Juan, G. Junwang, Tang. Xiao, Wu and Robert, O. (2019), "Facile self-assembly synthesis of γ - Fe_2O_3 /graphene oxide for enhanced photo-Fenton reaction " *Environmental Pollution*, 248.229-237.

- 12-** Liapis A.I. and Rippin. ,(1978). “.D.W.T simulation of binary adsorption in activated carbon columns” Chem .Eng Sci .,33(5).593–600.
- 13-** Atkin P.W., (2014). "Physical Chemistry".6thedition,Oxford University Press,Oxford,PP:857-864.
- 14-** P. Atkins, and J. D. Paula, (2010) . “Physical Chemistry” 9th ed., oxford University press, 888-892.
- 15-** Warren, V. and Hammer, M. J., ,(2005). “Water supply and pollution control” 7th ed. Prentice-hall, ISBN 0-13- 140970-0,USA,.42.
- 16-** Vindo. V.P. and Anirudham. T.S., (2001). “Sorption Of Tannic Acid On Zirconium pillared clay” J, Chem. Technol. Biotechnol., 77:92-101.
- 17-** Alberty. R. A.,(1987). “Physical Chemistry” 7th ed, John wiley and Sons: New york,16053-16059.
- 18-** Freundlich. H.,(1926)."Colloid and capillary chemistry” Methuen, 1885-1964.
- 19-** Tempkin .M. I. and Pyzhev .V.,(1940). “Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst” Acta Phys. Chem. USSR 12, 327-356
- 20-** Mall I. D., Srivastava V. C., Agarwal N. K. and Mishra I. M. ,(2005). “removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly and activated carbon : kinetic study and equilibrium isotherm analyses” Chemosphere, 61(4): 492-501
- 21-** Barrow. G.M.,(1973). “ Physical Chemistry” 3rd ed., McGraw- HillCo., New York,459.
- 22-** Gaikwad R. W., (2004). “Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry (EJEAFChe)” 3 (4), 702-709.
- 23-** Robert .L. , and Pecsok , (1976) . “Modern Methods of Chemical Analysis” 2nd edition , John Wiley and Sons , New York , P:54-55.
- 24-** Kutarov, V.V. YU. I. Tarasevich., E. V. and Dlubovskiy. R. M., (2013). “Adsorption Equilibrium and Hysteresis in Open Slit- like Micropores” Хімія, фізика та технілогія Поврхні., 4(4), 351- 357 (Ukrainian)
- 25-** Gupta, G.S. , Prasad, G. and Singh, V.N. , (1990). Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: fly ash and coal, Water Research Pages45-50.

- 26- Lim, S. C. and Kadir, (2015). “M. Z. A. Ab.Int.J.Electrochem Behaviour of backfill materials for electrical grounding systems under high voltage conditions” Journal of Engineering Science and Technology. 10. 6.811 – 826.
- 27- Babu B.V.and Gupta S., (2005). “Modeling And Simulation of Fixed bed Adsorption Column”:Effect Of Velocity Variation, J.Eng. Technol,1(1):60-66.
- 28- Jianlong W., inXmin, Z., and Yi,Q. ,(2000). “Removal Of Cr From Aqueous Solution by Macroporous Resin Adsorption”,Journal of Environmental Science & Health Part A, 35(7), 1211-1230.
- 29- Kefala M. I., Zouboulis , A. I., and Matis ,K. A.,(1999)."Biosorption Of CadmiumIonsByActinomycetesandSeparationflotation",Environmental.Pollution, 104(2), 283-293.
- 30- 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.
- 31- Hong, R. Y., Li, J. H., Li, H. Z., Ding, J., Zheng, Y., & Wei, D. G. ,(2008). “Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles without inert gas protection used as precursors of magnetic fluids. Journal of Magnetism and Magnetic Materials” 320(9), 1605-1614.
- 32- Bucak, S., Yavuztürk, B., & Sezer, A. D. ,(2012). “Magnetic nanoparticles: Synthesis, surface modifications and application in drug delivery” In Recent Advances in Novel Drug Carrier Systems.
- 33-Cornell, R. M., & Schwertmann, U. ,(1996). “The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrence and uses” New York, NY: VCH, Weinheim.
- 34- Sun, J., Zhou, S., Hou, P., Yang, Y., Weng, J., Li, X., & Li, M. ,(2006). “Synthesis and characterization of biocompatible Fe₃O₄ nanoparticles” Journal of Biomedical Materials Research, Part. A, 80(2), 333-341.

- 35-** Ling, M. M., & Chung, T. -S. ,(2011). “Desalination process using super hydrophilic nanoparticles via forward osmosis integrated with ultrafiltration regeneration” *Desalination*, 278(1-3), 194-202
- 36-** Kadhima R.M., Al-Abodib E. E. Al-Alawy A. F., (2018). " Citrate-coated magnetite nanoparticles as osmotic agent in a forward osmosis process" *Desalination and Water Treatment*,115,45-52.
- 37-**Hassanjani-Roshan, A., Vaezi, M. R., Shokuhfar, A., and Rajabali, Z. ,(2011). “Synthesis of iron oxide nanoparticles via sonochemical method and characterization” . *Particuology*, 9(1), 95-99.
- 38-**Kayani. Z.N., Arshad, S., Riaz, S., and naseem, S.,(2014). “Sesynthesis of iron oxide nanoparticles by sol-gel technique and their characterization” *IEEE Transactions on Magnetics*, 50(8), 1-4.
- 39-** Ge, Q. C., Su, J. C., Chung, T. -S., & Amy, G. ,(2011). “Hydrophilic superparamagnetic nanoparticles: Synthesis, characterization, and performance in forward osmosis processes”*Industrial & Engineering Chemistry Research*,50(1), 382-388.
- 40-** Park, S.Y., Ahn, H.-W., Chung, J.W. and Kwak S.-Y., (2016). “Magnetic core-hydrophilic shell nanosphere as stability-enhanced drawsolute for forward osmosis (FO) application”. *Desalination*. 397, 22-29.
- 41-** Massart, R. ,(1981). “Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media” *IEEE Transactions on Magnetics*, 17, 1247-1248.
- 42-** Vayssie`res, L., Chane´ac, 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, 205-212.
- 43-** 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), 152–157Khan,
- 44--** Kim, D. K., Zhang, Y., Voit, W., Rao, K. V., & Muhammed, M. J. ,(2001). “Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*” 225, 30-36.

- 45--** Bai, H., Liu, Z., & Sun, D. D. ,(2011). “Highly water soluble and recovered dextran coated fe₃o₄ magnetic nanoparticles for brackish water desalination” Separation and Purification Technology, 81, 392-399.
- 46-** Predoi, D. ,(2007).” Astudy on iron oxide nanoparticles coated with dextrin obtained by coprecipitation. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures” 2,169 – 173.
- 47-** Salway, J.G., (2006). “Biochemistry at a Glance”. Malden, M. A. (Blackwell Publishing), Second Edition, page 66.
- 48-**Ahmad, I., and Aqil, F. (Eds.) ,(2008). “New strategies combating bacterial infection” John Wiley & Sons.
- 49-** Bishara S.A , Michel.C, Hayeka, N.S, Saad A.D.(2007), “Effect of silver on burn wound infection control and healing: Review of the literature" Burns Pages 139-148.
- 50-**Methylene Blue,(2017). "The American Society of Health-System Pharmacists" Pages 2033–2034.
- 51-** Moldenhauer Brooks,M.,(1936). “Methylene blue as an antidote for cyanide and carbon monoxide poisoning”. The Scientific Monthly. 43 (6): 585-586.
- 52-** Alwash,N.H. ,(2009). " The effect of sintering time on the magnetic properties (Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄) for the syntheses", The Iraqi Journal For Mechanical And Material Engineering, Special Issue, 0, 499-511.
- 53-** Ferroxcube,(2013)." Soft Ferrites and Accessories", Printed in Taiwan,2-10.
- 54-** Hua.T, Shuxin.O, Yingpu.Bi,Naoto.U, Mitsutake.O, Jinhua.Y. ,(2012). "Nanotechnolog and advanced Materials"Research Unit pages 229-251.
- 55-** Fei Wang and Akhlesh Lakhtakia ,(2006). “Selected papers on Nanotechnology theory & Modeling (Milestone Volume 182)” .SPIE press ,Bellingham ,WA ,USA ,ISBN 0-8194-6354-X
- 56-**Langmuir,I. ,(1918).” Particle size Measurement“ 3rd ,J.AM.Chem. Soc.,40,1361.

- 57-** Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E., (1938). "Particle size Measurement" 3rd, *ibid.*, 60, 309.
- 58-** Harkins, W.D. and Jura, G., (1943). "Particle size Measurement" 3rd, *J. Chem. Phys.*, 11, 430, 431.
- 59-** Barret, E.P., Joyner, L.G. and Halenda, P.P., (1951). "Particle size Measurement" 3rd, *ibid.*, 73, 373.
- 60-** Lippens, B.C., Linsen, B.G. and de Bore, J.H., (1964). "Particle size Measurement" 3rd, *ibid.*, 3, 32.
- 61-** Kang, S. Y. Risbud, S. Rabolt J.F. and Stroeve P., (1996). "Synthesis and characterization of nanometer-size Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ particles", *Chem. Mater.*, 8, 2209-2211.
- 62-** Babes, L., Denizot, B., Tanguy, G., Le Jeune, J. J. and Jallet, P., (1999). "Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Used as MRI Contrast Agents: A Parametric Study", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 212, PP. 474-482.
- 63-** Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Elst, L. V. and Muller, R. N., (2008). "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization", *Physicochemical Characterizations, and Biological Applications*, *Chemical Reviews*, Vol. 108, PP. 2064–2110.
- 64-** Jiang, C. Z., and Wu, W., He, Q. G., (2008). "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies" *Nanoscale Research Letters*, Vol. 3, PP. 397–415.
- 65-** Yang, Y., Na, S. and Lee, S., (2014). "Evaluation of Citrate-Coated Magnetic Nanoparticles as Draw Solute for Forward Osmosis", *Desalination*, Vol. 347, PP. 34-42.
- 66-** A. Goodarzi, Y. Sahoo, M.T. Swihart and P.N. Prasad., (2004). "Aqueous ferrofluid of citric acid coated magnetite particles", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 789, 129-134.

- 67-** Singh K., Kula Kamal Senapati, Kanak Chandra Sarma Volume., (2018). Article ID 6249821, 16 pages Journal of Research Article Chemistry.
- 68-** Khayat Sarkar, Z., & Khayat Sarkar, F. ,(2013). “Selective removal of lead (II) ion from wastewater using superparamagnetic monodispersed iron oxide (Fe_3O_4) nanoparticles as a effective adsorbent”. International Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 9(2), 109-114.
- 69-** Giraldo, L., Erto, A., & Moreno-Piraján, J. C. ,(2013). “Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: synthesis and characterization. Adsorption”, 19(2-4), 465-474.
- 72-** Fan, L., Song, J., Bai, W., Wang, S., Zeng, M., Li, X., ... & Lu, H. ,(2016). “Chelating capture and magnetic removal of non-magnetic heavy metal substances from soil”. Scientific reports, 6, 21027.
- 73-** Bagbi, Y., Sarswat, A., Mohan, D., Pandey, A., & Solanki, P. R. ,(2016). “Lead (Pb^{2+}) adsorption by monodispersed magnetite nanoparticles: Surface analysis and effects of solution chemistry”. Journal of Environmental Chemical Engineering, 4(4), 4237-4247.
- 74-** Wang, p., Wang, X., Yu, Zou, Y., Wang, J., Chen, Z., Njud, S., Hayat, T., Chen, Y., Wang, X., (2016). “Silica coated Fe_3O_4 magnetic nanospheres for high removal of organic pollutants from wastewater”. Chemical Engineering Journal, 306, 280-288.
- 75-** Goher, M. E. S., Emara, M. M., Abdo, M. H., Refaat Mah, N. M., Abdel-Sata, A. M., & El-Shamy, A. S. (2017), “Cadmium Removal from Aqueous Solution Using Superparamagnetic Iron Oxide Nanosorbents on Amberlite IR 120 H Support. Journal of Applied Sciences, 17, 296-305.
- 76-** Angela M. Gutierrez, b Thomas D. Dziubla, a, b and J. Zach Hilta ,(2017). “Synthesis of superparamagnetic Fe_3O_4 Nanoparticles coated with green tea polyphenols and their use for removal of dye pollutant from aqueous solution”. Journal of Environmental Chemical Engineering 5(3).
- 77-** Khan, S. H., Pathak, B., and Fulekar, M. H. ,(2017). “Spherical Surfaced Magnetic (Fe_3O_4) Nanoparticles as Nano Adsorbent Material for Treatment of Industrial Dye Effluents”. International Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 13(2), 169-175.

- 78-** Muntean, S. G., Nistor, M. A., Muntean, E., Todea, A., Ianos, R., and Păcurariu, C., (2018). "Removal of Colored Organic Pollutants from Wastewaters by Magnetite/Carbon Nanocomposites: Single and Binary Systems". *Journal of Chemistry*.
- 79-** Sahoo. Y, Goodarzi. A, Swihart, M.T. Ohulchansky, T.Y. Kaur, N. Furlani, E.P. and Prasad, P.N., (2005). "Aqueous ferrofluid of magnetite nanoparticles: fluorescence labeling and magnetophoretic control", *J. Phys. Chem. B*, 109, 3879-3885.
- 80-** Arias, L. S. Pessan J. P. Ana Paula. M. V, Taynara M.T. de L. Alberto C. B. D and Douglas R. M, (2018). "Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications: A Perspective on Synthesis, Drugs, Antimicrobial Activity, and Toxicity" *Antibiotics* 10.3390/antibiotics.7020046
- 81-** Kadhim, R. M. , (2018). "Coated Magnetic Nanoparticles as Osmotic Agent in Forward Osmosis Syntheses and Characterization" MSc Thesis, University of Baghdad.
- 82-** Musab.L and Alabodi.E , (2019). "Preparation and Characterization Composites Contain of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles with Different Weight Ratios of Dextrin , and Using it to Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions", *Energy Procedia* .
- 83-** Musab. L, (2018). "Preparation and physical properties study of Magnetic Iron Oxid Nanocompsites and using them to Adsorption of heavy Metals and dyes from their Aqueous Solutions", *Desalintion and Water Treatment*.
- 84-** Kadhim, R.M. Alabodi,E. Alalawy,A.F., (2018). "Citrate-coated Magnetite Nanoparticles as Osmotic Agent in Forward Osmosis Process" , *Desalintion and Water Treatment*.
- 85-** AL-Kazazz, F.F., AL-Hakeim, H. k. and AL-Aobaid, H. K., (2016). "study the Interaction Between LH, FSH, and TSH with New synthesized Magnetic Nanoparticles Coated with Dextran" *Medical Journal of Babylon*, Vol. 132, PP. 421-434.
- 86-** Kadhim,R.M. Alabodi,E. Alalawy,A.F.(2018), "Synthesis and Characterization of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles by CO-Precipitation method at Different Conditions" *Journal of Engineering*.

- 87-**Kruyt; H. R. and J. T. G. Over Book, .(1964), "Introduction to Physical Chemistry". Hott, Rinehart and Winston, Inc, 91.
- 88-**Biasini, J. Ge, Y. Hu, M. Dong, C. Guo, W.p. Beyermann and Yin, Y.,(2007). "One-step synthesis of highly water-soluble magnetite colloidal nanocrystals" Chem, Eur. J., 13, 7153-7161.
- 89-**Cai .W. and ,Wan.J.Q.,(2007). "Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols" J. Colloid Interface Sci.,305.366-370.wih
- 90-**Sahoo. Y .Goodarzi, A. Sauwihart, M.T. Ohulchansky, T.Y. Kaur, N. Furlani E.P. and Prasad,P.N .,(2005). "Aqueous ferrofluid of magnetite nanoparticles: fluorescence labeling and magnetophoretic control" J. Phys. Chem. B, 109,3879-3885.
- 91-**Răcuciu.,(2009). "Snthesis protocol influence on aqueous magnetic fluid properties" Curr. Appl. Phys., 9.1062-1066.
- 92-**Goodarzi,A. Sahoo,Y. Swihart,M.T. and Prasad,Pn.N.,(2004). "Aqueous ferrofluid of citric acid coated magnetiten particles, Mater. Res. Soc. Symp. Proc.,789.129-134.
- 93-**YangY. Na, S. and Lee,S.,(2014). "Evaluation of citrate-coated magnetic nanoparticles as draw solute for forward osmosis" Desalination, 347,34-42.
- 94-**Al-Hakeim, H.K. Al-Kazaz. F.F.M. and Alobaid,H.K.A.,(2015). "Adsorption of LH FSH, and TSH on magnetic nanoparticles" Journal of Bionanoscience, 9,1-9.
- 95-**Kang,Y.S. Risbud,S. Rsbolt,J.F. and stroeve,P.,(1996). "Synthesis and characterization of nanometer-size Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles, Chem. Mater., 8,2209-2211.
- 96-**Alwash,N.H.,(2009). "The effect of sintering time on the magnetic properties($\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) for the syntheses", The Iraq Journal For Mechanical And Material Engineering, Special Issue, 0, 499-511.
- 97-**Ferroxcube, (2013). "Soft Ferrites and Accessories" ,Printed in Taiwan , 2-10.
- 98-** Fei. W, and Akhlesh, L. (2006), "Selected papers on Nanotechnology –theory and Modeling" (Milestone Volume 182) .SPIE press ,Bellingham ,WA ,USA ,ISBN 0-8194-6354-X.

- 99-** McGinnis, R. L., and Elimelech, M. ,(2008). "Global challenges in energy and water supply: The promise of engineered osmosis" *Environmental Science and Technology*, 42, 8625-8629.
- 100-** Shannon, M. A., Bohn, P. W., Elimelech, M., Georgiadis, J. G., Mariñas, B. J., and Mayes, A. M. ,(2008). "Science and technology for water purification in the coming decades".in *Nanoscience and Technology:A Collection of Reviews from Nature Journals*, 452, 301-310.
- 101-** Bailey, S.E., Olin, T. J., Bricka, R. M., and Adrian, D. D. (1999),"A review of Potentially low-cost sorbents for heavy metals", *Water Res.* , 33(11):2469-2479.
- 102-** Al-khalisy, S., Al-Haidary, Abdul M, A. and Al-Dujaili, H. (2010), "Aqueous Phase Adsorption of Cephalexin on to Bentonite and Activated Carbon" *Separation Science and Technology*,. 45(9), 1286-1294.
- 103-** Babarinde N.A, Babalola J.O., and Adegboye K.A. (2008), "Kinetic ,isotherm and thermodynamic studies of the biosorption of cadmium(II) by snail"(*lymnaea rufescens*) shell,*J. Appl. Sci. Res.*, 4(11): 1420-1427.
- 104-** Onundi Y. B., Mamun A. A., Alkhatib M. F., and Ahmed Y. M.(2010), "Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbo",*Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 7(4): 751-758.
- 105-** Jensen. K, Mickelson W, Kis .A. and Zettl. A.(2007), "Buckling and kinking force measurements on individual multiwalled carbon nanotubes". *Phys. Rev. B* 76, 195436 .
- 106-** Manpreet Kaur and Monika, (2014). "adsorption behavior of reactive red 2(RR2) textile dye onto clays : equilibrium and kinetic studie", *Eur. Chem Bull.*,3(8), 838-849.
- 107-** Kalavathy, M. H.,Karthikeyan, T., Rajgopal, S. and Mianda, L. R.(2005), "Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust", *Journal of Colloid and Interface Science*, 292(2): 354-362.
- 108-** Amrhar O., H. and M. S.(2015), "Adsorption of a cationic dye, Methylene Blue" onto Moroccan Illitic Clay , *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (11), 3054-3065.

- 109-** Daniela, Ş., Carmen, Z., and Gabriela, R.(2010), "Reactive Dye Removal From Aqueous Solution by Sorption on Modified Ash", *Cercetări Agronomice în Moldova*, vol. 43, no. 1 (141),. 59-65.
- 110-** Mylsamy. S, and Theivarasu .C.(2012), "Adsorption of Reactive Dye Using Low Cost Adsorbent: Cocoa (Theobroma Cacao)" Shell , *World Journal of Applied Environmental Chemistry* , 1, (1) 22-29.
- 111-** Giles, C. H.(1960), "studies In Adsorption, part XI:A System Of Classification Of Solution Adsorption Isotherm Mechanisms And In Measurement Of Specific Surface Area Of Solids", *J. Chem. Soc.*, 786,3973-3993.
- 112-** Welder. G.(1976), "Chmisorption; An experimental approach, Butterworth and Co". publishers. London.,8. 196-200.
- 113-** Giles C.H. and Smith D.(1974), "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm" *J. Colloid and Interface Science*, 47(3), 755-765.
- 114-** Mourabet M., El Boujaady H., El Rhilassi A., Ramdane H., Bennani-Ziatni M., El Hamri R., and Taitai A.(2011), "Defluoridation of water using brushite Desalination" , 278, 1–9.
- 115-** Basma,(2011), "Clay-polymer Nanocomposites as Adsorbent for Some Organic Pollutants" ,M.Sc. Thesis -University of Baghdad.
- 116-** Kumar, P. S. , Senthamarai S., Niranjana C., Vijayalakshmi M.P. and Sivanesan. S.(2010), "Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions" *Desalination*, 261, 52.
- 117-** Melichova,Z. Hromada,L. Luptakova. A. (2014),"removal of pb²⁺ ions from aqueous solutions by slovak bentonites" *Rev. Roum.Chim*, 59(3-4), 165-171.
- 118-** Vinod V.P., and Anirudhan T.S.(2001), "Sorption of Tannic Acids on Zirconium Pillared Clay" *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77:92-101.
- 119-** Amrhar, O. Nassali H, Elyoubi,MS. (2015), "Adsorption of a cationic dye, Methylene Blue" onto Moroccan Illitic Clay , *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (11) 3054-3065.
- 120-** Hussein H. K., Jassim S. M. Isa S. A., Frank P. M , and Gates, L. (2001), "Left Medial Temporal Cytosolic Choline in Early Onset Depression" *The Canadian Journal of Psychiatry*, 959-964.

الخلاصة

في هذه الرسالة تم وصف طريقة تحضير دقائق أكسيد الحديد النانوية المغناطيسية MNPs باستخدام طريقة الترسيب المشترك (co-precipitation)، ثم حضرت مترابكات لأكسيد الحديد النانوي المغناطيسي مع حامض الستريك ومع ثلاثي صوديوم ستريت وقد شخّصت هذه المركبات وهي كل من أكسيد الحديد النانوي (Magnetite) Fe_3O_4 MNP، حامض الستريك Citric Acid CA، وأكسيد الحديد النانوي المغلف بحامض الستريك CA-MNP بالنسب الوزنية 2:1، ثلاثي صوديوم سترات Trisodium Citrate TSC وأكسيد الحديد النانوي المغلف بثلاثي صوديوم سترات بالنسب الوزنية 2:1 TSC-MNP، باستخدام العديد من التقنيات وهي طيف الأشعة تحت الحمراء Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR) والذي يشير الى ان حامض الستريك وملح ثلاثي صوديوم ستريت يغلفان سطح المغناتيت بواسطة امتزاز كيميائي لايونات الكربوكسيلات (الستريت) على سطح المغناتيت تقنية حيود الأشعة السينية (x-ray diffraction XRD)

تم حساب الحجم لحبيبات Magnetite باستعمال علاقة (Debye–Scherrer) وكان بحدود (12nm) كما انه يؤكد حدوث ارتباط وتكون المترابكات CA-MNP و TSC-MNP. تحليل مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscopy (AFM) والذي يعطي صور لدقائق السطح مع تعيين معدل حجم الدقائق لكل من (Magnetite) , CA-MNP , TSC-MNP على التوالي. اما المجهر الإلكتروني الماسح ذو مجال الانبعاث الضوئي (FESEM) Field Emission Scanning Electron Microscope طيف كاشف الاشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) Dispersive X-Ray Detection Energy حيث يقوم بفحص السطوح المدروسة والاختلافات التي تطرا عليها نتيجة التغليف بمختلف المواد.

قيست العديد من الخواص الفيزيائية للنماذج قيد الدراسة وشملت الخواص المغناطيسية حيث وجد ان حلقة الهستيرة تكون عريضة وغير منتظمة للمواد الغير نانوية وتكون منتظمة وضيقة للمواد العالية المغناطيسية. كما نلاحظ ان قيم (Ms) (Mr) و(Hc) لأكسيد الحديد النانوي اكبر بكثير من بقية النماذج يليه TSC-MNP ثم TSC ثم CA.

كما تم قياس المساحة السطحية للمركبات قيد الدراسة باستخدام عدة طرائق وهي

BET method, Langmuir method, t-method, BHJ method.

اما بالنسبة للمعاملات الحجم النوعي V_m والمساحة السطحية a والمحسوبة حسب الطرائق المذكورة اعلاه للنماذج المفحوصة فنجد ان جميع هذه المعاملات تتبع الترتيب الاتي:

Fe_3O_4 -MNP > TSC-MNP > CA-MNP

ما عدا عرض منتصف مساحة القمة فيكون الترتيب كالاتي:

Fe_3O_4 -MNP < TSC-MNP < CA-MNP

اما الخواص الكهربائية فقد تم اجراء القياسات عند درجة حرارة الغرفة (25C) وان قيم ثابتي العزل الكهربائي الحقيقي وكذلك الخيالي تبدأ مرتفعة في منطقة الترددات المنخفضة ثم تتناقص تدريجيا مع الزيادة في الترددات، ثم تستقر عند الترددات (1000-1000000Hz).

كذلك نلاحظ بأن قيمتي ثابت العزل الكهربائي الحقيقي (النفوذية) (ϵ') و ثابت العزل الكهربائي الخيالي (ϵ'') لملح TSC اقل من باقي النماذج، ثم يزداد قيم النفوذية في حالة المتراكب TSC-MNPs ثم يليه بقية المركبات ومنها اوكسيد الحديد النانوي .

كما تم قياس الفعالية المضادة للبكتريا باستخدام نوعين من البكتريا وهي بكتريا موجبة وهي *Staphylococcus aureus* وبكتريا سالبة وهي *Escherichia coli*، باستخدام طريقة inhibition zone وقيس التثبيط للبكتريا الحاصل بعد 24 ساعة بواسطة القياس بوحدة المليمتر.

طبقت المركبات اعلاه كسطوح مازة في عملية الامتزاز لازالة الملوثات العضوية (بصبغة الميثيلين الزرقاء)، وكذلك لازالة الملوثات اللاعضوية (ايونات الرصاص)، تم اجراء عملية الامتزاز باستخدام ظروف مختلفة. والذي يعطي حسب تصنيف (Giles) ايزوثيرمات امتزاز للأيونات الممتزة على السطح CA-MNP والسطح TSC-MNP عند مختلف الدرجات الحرارية، من النوع (S). مما يشير الى انه امتزاز غير كيميائي كما نلاحظ تزايد بشكل كبير في الدقائق الأولى لحدوث عملية الامتزاز اي سرعة حصول هذه العملية بعدها تكون الزيادة بشكل بطيء حتى الوصول إلى التشبع او مرحلة التذبذب للنسبة المئوية لعملية الامتزاز. كذلك نلاحظ أن هذه النسبة تزداد مع زيادة الدرجات الحرارية مما يعطي دليل النوع الماص للحرارة (Endothermic Process) لحصول عملية الامتزاز. كما نلاحظ أن النسبة المئوية لعملية امتزاز الايونات الموجبة على TSC-MNP تكون اكبر منها على السطح CA-MNP وبالتالي فإن كفاءة

امتزاز المراكز الموجبة على السطح TSC-MNP تكون اكبر منها على السطح CA-MNP. من جهة اخرى نلاحظ من الايزوثيرمات لعملية الامتزاز زيادة مقدار المادة الممتزة بزيادة الدرجات الحرارية وهذا يشير للطبيعة الماصة للحرارة (Endothermic processes) لحصول عملية الامتزاز. كذلك نجد ان النموذج الحركي للمرتبة الثانية يكون اكثر انطباقا من النموذج الحركي للمرتبة الاولى على عملية امتزاز المراكز الموجبة على كلا السطحين قيد الدراسة. كذلك تم حساب قيم الدوال الترموديناميكية (ΔG°), (ΔH°), (ΔS°) لعملية الامتزاز الايونات الموجبة على السطوح قيد الدراسة. كما لوحظ ان كفاءة الامتزاز للأنظمة اعلاه تقل بزيادة الحامض

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



Synthesis and study of physical properties and biological effect of magnetic nano composite and their use as adsorbent surfaces for some organic and inorganic pollutants

A Thesis

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

Ammar Jawad Taher

B.Sc. Chemistry, University of Baghdad 2016

Supervised By

Asst. Prof. Dr.

Entisar Eliwi Alabodi

2019 AD

1441 AH