جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة كربلاء
كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الكيمياء

دراسة إزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green من محاليلها المائية باستخدام صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور

رسالة مقدمة إلى
مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة – جامعة كربلاء
وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل

نور علي يزي الخزعلي

بكالوريوس تربية كيمياء – جامعة كربلاء 2015

بإشراف

أ. د. منير عبد العالي عباس الدعمي

1438 هـ 2017م

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَٰنِ الرَّحِيمِ

﴿ قَالَ رَبِّ اشْرَحْ لِي صَدْرِي ۞ وَيَسِّرْ لِي أَمْرِي ۞ وَاحْلُلْ عُقْدَةً مِّن لِّسَانِي ۞ يَفْقَهُوا قَوْلِي ۞ ﴾

صَدَقَ اللهُ العَلِيُّ العَظِيْم

سُورَةُ طه الآيات (25-28)

إقرار المشرف

أقر بأن إعداد الرسالة الموسومة :
(*دراسة إزالة صبغتي* Remazol Brilliant blue و Malachite green *من محاليلها المائية باستخدام صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور*) قد جرى تحت إشرافي في قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء (الكيمياء التحليلية).

التوقيع :
المشرف : أ.د.منير عبد العالي عباس الدعمي
المرتبة العلمية : أستاذ
التاريخ : / / 2017

إقرار رئيس لجنة الدراسات العليا ورئيس القسم

بناءً على التوصيات المقدمة من المشرف أرشح هذه الرسالة للمناقشة.

رئيس لجنة الدراسات العليا
ورئيس قسم الكيمياء

التوقيع :
الاسم :أ.د. حميدة عيدان سلمان
المرتبة العلمية : أستاذ
التاريخ : / /2017

إقرار المقوم اللغوي

أقــر بـأن رســالة الماجـستير الموســـومة :

دراسة إزالة صبغتي*Remazol Brilliant blue و Malachite green *من محاليلها المائية باستخدام صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور.

التي تقدمت بهـا الطالبــة نور علي يزي
قد جرى تقـويمها لغوياً بإشرافي وهي جزء من متطلبات نيل درجـة الماجستير في الكيميـــاء .

التوقيع :
الاسـم :
المرتبة العلمية :
العنوان :
التاريخ :

إقرار المقوم العلمي

أقــر بـأن رســالة الماجـستير الموســـومة :

دراسة إزالة صبغتي*Remazol Brilliant blue و Malachite green *من محاليلها المائية باستخدام صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور.

التي تقدمت بهـا الطالبــة نور علي يزي
قد جرى تقـويمها علمياً بإشرافي وهي جزء من متطلبات نيل درجـة الماجستير في الكيميـــاء .

التوقيع :
الاسـم :
المرتبة العلمية :
العنوان :
التاريخ :

إقرار المشرف

أقر بأن إعداد هذه الرسالة قد جرى تحت إشرافي في قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء (الكيمياء التحليلية).

التوقيع :
المشرف : أ.د.منير عبد العالي عباس الدعمي
المرتبة العلمية : أستاذ
التاريخ : / / 2017

إقرار رئيس لجنة الدراسات العليا ورئيس القسم

بناءً على التوصيات المقدمة من المشرف أرشح هذه الرسالة للمناقشة.

رئيس لجنة الدراسات العليا
ورئيس قسم الكيمياء

التوقيع :
الاسم : أ.د. حميدة عيدان
المرتبة العلمية : أستاذ
التاريخ : / /2017

إقرار المقوم اللغوي

أقـر بـأن رسـالة الماجستير الموسـومة :

دراسة ازالة بعض الاصباغ الملوثة من محاليلها المائية باستخدام صخور البورسلينات العراقية وشكلها المحور.

التي تقدمت بها الطالبـة نور علي يزي
قد جرى تقويمها لغويا ًبإشرافي وهي جزء من متطلبات نيل درجـة الماجستير في الكيميـاء .

التوقيع :
الاسـم :
المرتبة العلمية :
العنوان :
التاريخ :

إقرار المقوم العلمي

أقـر بـأن رسـالة الماجستير الموسـومة :

دراسة ازالة بعض الاصباغ الملوثة من محاليلها المائية باستخدام صخور البورسلينات العراقية وشكلها المحور.

التي تقدمت بها الطالبـة نور علي يزي
قد جرى تقويمها علميا ًبإشرافي وهي جزء من متطلبات نيل درجـة الماجستير في الكيميـاء .

التوقيع :
الاسـم :
المرتبة العلمية :
العنوان :
التاريخ :

إقرار لجنــة المناقشــة

نشهد بأننا أعضاء لجنة المناقشة إطلعنا على هذه الرسالة الموسومة (دراسة إزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green من محاليلها المائية باستخدام صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور) وقد ناقشنا الطالبة (نور علي يزي) في محتوياتها وفي ما له علاقة بها ووجدناها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في الكيمياء/كيمياء تحليلية وبدرجة (امتياز).

رئيس اللجنــة

التوقيع:
الاسم : د. شوكت كاظم جواد
المرتبة العلمية : أستاذ
العنوان : جامعة الكوفة / كلية التربية للبنات
التاريخ : / / 2017

عضواللجنــة

التوقيع:
الاسم : د. عبد الباري مهدي ماهود
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
العنوان : جامعة كربلاء / كلية الصيدلة
التاريخ : / / 2017

عضواللجنــة

التوقيع:
الاسم : د. محمد جاسم حمزة
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
العنوان : جامعة النهرين / كلية الصيدلة
التاريخ : / / 2017

عضواللجنــة (المشرف)

التوقيع:
الاسم : د. منيرعبد العالي عباس
المرتبة العلمية : أستاذ
العنوان : جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة
التاريخ : / / 2017

مصادقــة عمادة كليــة التربية للعلوم الصرفة

التوقيع:

الاسم : د. نجم عبد الحسين نجم
المرتبة العلمية : أستاذ
العنوان : كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء
التاريخ : / / 2017

الإهداء

إلى ..... أنوار عَرْش الله قبل خَلقِهم وٱحتارت الأنام في وَصْفِهم

محمد وآل بيته الطاهرين

إلى ..... مَـنْ رَبّاني طفلة صغيرة وحُبَه لي صافي السريـــرة

أبي الحبيب

إلى ..... التي نذرت شبابهـــا مــن أجلـــي ومن أجل إخوتـــي من غير كلمات لا توفيهـا حقها ولو كانت مِلئُ البحر

أمي الحبيبة

إلى ..... أفق الأخُوة والمَحبة الوضّـاء

أخواني و أخواتي

إلى ..... أسـاتذتي وكل القلوب المخلصة التي قدّمت لي يد العون والمساعدة

أهدي إليهم جميعاً جهدي المتواضع

نور

شكـــر وتقديـــر

الحمد لله حمداً يُبلِغني رضاه، والصلاة والسلام على عبده ورسوله محمد (ﷺ) خير من إصطفـــاه وعلى آله وصحبـــــه أجمعين.

لايطيب لي وأنا أضع اللمسات الأخيرة لرسالتي إلا أن أشكر الله (ﷻ) على كرمه وفضله وإحسانه في إتمام هذا العمل وأتقدم بالشكـر الجزيل والثناء الجميل الى الأستاذ المشرف على رسالتي الأستاذ الدكتـور منير عبد العالي عباس الدعمي لاقتراحهُ موضوع البحث ولإشرافه على الرسالـــة ولآرائه التي أغنت محتواها العلمي ولما أحاطاني به من توجيهات ونصائـح وتشجيع في كتابـــة البحث، ودعمه المتواصل لي لما كان له الأثر البالغ في الوصول إلى غايته، أسأل الله أن يجزيه عني خير الجزاء مع تمنياتي له دوام الموفـقية والعطاء المستمر.

كمـــا أتقدم بخالص شكري وتقديري إلى عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة ورئيس قسم الكيمياء أ.د.حميدة عيدان سلمان و أساتذة قسم الكيمياء لما أبدوه من مساعدة في توفير متطلبات إنجاز هذه الرسالة ولتوجيهاتهم السديدة خلال مدة الدراسة.

كمـــا أتقدم بخالص شكري وتقديري إلى الأستاذة الدكتورة الفاضلة ايمان طالب كريم في كلية الطب البيطري لدعمها العلمي المتواصل وتشجيعها ورعايتها فهي منبع لاينضب من العلم والمعرفة وفقها الله لكل خيروسدد خطاها.

كمـــا أتقدم بالشكر إلى جميع طلبة الدراسات العـــليا ولكل من ساندني وعلمّني فجزاهم الله عني كل خيـر.

ووفـــاءً وعرفاناً بالإمتنان لا أنسى فضل أسرتي التي ساندتني وتحمّلت أعبـاءً كثيرة من أجل أن توفر لـي الجو المناسب للدراسة والبحث.

وفي الختـــام ماكان لهذا البحث أن يتم لولا عـــــون الله سبحانه وتعالى فله الحمد أولاً وآخراً.

نور

الخلاصة :-

تتضمن الرسالة دراسة امتزاز صبغتي Remazol brilliant blue و Malachit green على سطح صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور . تمت معاملة صخور البورسيلينات العراقية مع الميلامين لتحضير معقد بورسيلينات – ميلامين ثم تمت عملية البلمرة للمعقد مع الفورمالديهايد لتحضير بوليمر بورسيلينات – ميلامين – فورمالديهايد . تم تشخيص صخور البورسلينات العراقية و شكلها المحور بأستخدام تقنيات الأشعة ما تحت الحمراء(FTIR) ،حيود الأشعة السينية (XRD) و تم تعيين المظهر الخارجي بأستخدام مجهر المسح الالكتروني (SEM)،بالأضافة الى التتشخيص بمجهر القوى الذرية AFM للشكل المحور للبورسيلينات.
إجريت سلسلة من التجارب تم تقييم متغيرات تجريبية عدة تضمنت :-

زمن الاتزان ، وزن السطح الماز ، الدالة الحامضية pH ،تأثير الشدة الايونية ، تأثير درجة الحرارة (الايزوثيرمات) .

أظهرت النتائج أن الاتزان يحصل لصبغة Remazol brilliant blue عند زمن اتزان 20 min. و 0.0600 g من وزن السطح الماز ودالة حامضية 6.7 بالنسبة لصخور البورسيلينات العراقية, بينما زمن الاتزان 10 min. و0.0100 g من وزن السطح الماز ودالة حامضية 6.7 بالنسبة للشكل المحور للبورسيلينات . اما بالنسبة لصبغة Malachit green أظهرت النتائج ان الاتزان يحصل عند زمن 30 min. و 0.0500 g من وزن السطح الماز و دالة حامضية 8.5 بالنسبة لصخور البورسيلينات العراقية ،بينما 10 min. و 0.0300 g من وزن السطح الماز و دالة حامضية 8.5 بالنسبة للشكل المحور للبورسيلينات. إما دراسة الشدة الايونية فتبين ان سعة الامتزاز تقل مع زيادة تركيز الشدة الايونية بالنسبة لصبغة Remazol brilliant blue على سطح صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور إما مع صبغة Malachit green تظهر سلوك معاكس.

تمت دراسة إزالة صبغتي Remazol brilliant blue وMalachit green باستخدام صخور البورسيلينات العراقية و شكلها المحور كسطوح مازة بدرجات حرارية مختلفة (328,318,308,298) كلفن لتعيين ايزوثيرمات الامتزاز و الدوال الثرموديناميكية.

أستخدم أنموذجي (موديل) ايزوثيرمات لانكماير وفريندلش لوصف الايزوثيرمات التجريبية وثوابت الايزوثيرمات إظهرت بيانات الاتزان لصبغتي Remazol brilliant blue و

Malachit green إنها تتفق بشكل جيد مع إنموذج إيزوثيرم فريندلش . وشكل الايزوثيرم للصبغة تأخذ شكل حرف S طبقا لتصنيف جيلز. أيضا تم التحليل الثرموديناميكي لنظام الصبغة – السطح الماز و تم حساب قيم الثوابت الثرموديناميكية وهي التغير في طاقة جبسΔG والتغير في الانثالبي ΔH والتغير في الانتروبي Δ S ومنه تبين إن عملية امتزاز صبغة Remazol brilliant blue على سطح البورسلينات العراقية وشكلها المحور هي عملية تلقائية ،باعثة للحرارة من قيم التغير في طاقة جبس الانثالبي السالبة . وإن قيمة Δ S السالبة تشير إلى نقصان في العشوائية عند التماس بين السطح و المحلول ، إما بالنسبة لقيمة Δ S الموجبة عند امتزاز صبغة Remazol brilliant blue على سطح صخور البورسيلينات المحور تشير الى زيادة في العشوائية عند التماس بين السطح و المحلول .

بينما تبين إن عملية امتزاز صبغة Malachit green على سطح البورسلينات العراقية وشكلها المحور هي عملية تلقائية ، ماصة للحرارة من قيم التغير في طاقة جبس السالبة وقيمة الانثالبي الموجبة . وإن قيمة Δ S الموجبة تشير إلى زيادة في العشوائية عند التماس بين السطح و المحلول .

تمت المقارنة بين افضلية استخدام كلا السطحين لامتزاز صبغتي Remazol brilliant blue وMalachit green وقد وجد ان امتزاز صبغتي Remazol brilliant blue و Malachit green على الشكل المحور لصخور البورسيلينات كانت اعلى من صخور البورسيلينات العراقية.

المحتويات

ت	الـعنوان	الصفحة
	قائمة المحتويات	I - III
	قائمة الجداول	V - IV
	قائمة الأشكال	VI - VIII
	قائمة الرموز و المختصرات	IX
	الفصـل الأول / الجزء النظري	
1-1	تمهيد	1
2-1	الامتزاز وانواع الامتزاز	2
1-2-1	الامتزاز الفيزيائي	3
2-2-1	الامتزاز الكيميائي	4
3-1	الامتزاز في المحلول	7
4-1	العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز	7
1-4-1	تركيز المادة الممتزة	7
2-4-1	السطح ألماز	7
3-4-1	طبيعة الممتز	8
4-4-1	الدالة الحامضية	8
5-4-1	درجة الحرارة	8
6-4-1	الشدة الايونية	9
7-4-1	المذيب و قاعدة تروبي	10
5-1	ايزوثيرمات الامتزاز	11
6-1	نظريات الامتزاز	13
1-6-1	معادلة لانكماير للأمتزاز	14
2-6-1	معادلة فرندلش للأمتزاز	16
7-1	السطح الماز	17
1-7-1	صخور البورسيلينات العراقية	17
8-1	التلوث بالصبغات	19
1-8-1	صبغة Remazol brillinat blue	21
2-8-1	صبغة Malachit green	22
9-1	المسح في الأدبيات	23
10-1	الهدف من الدراسة	29

الفصـل الثاني / الجزء العملي		
1-2	الأجهزة المستخدمة	30
2-2	المواد الكيميائية	31
3-2	الصبغات المستعملة في هذه الدراسة	32
4-2	تحضير المحاليل القياسية لصبغتي	32
5 –2	تحضير محاليل الأملاح	33
6-2	تعيين الطول ألموجي الأعظم ومنحني المعايرة لكل صبغة	33
7-2	السطح ألماز	35
1-7-2	صخور البورسيلينات العراقية	35
2-7-2	الصخور المحورة	36
1-2-7-2	تحضير معقد بورسيلينات – ميلامين	36
2-2-7-2	تحضير بوليمر (بورسيلينات – ميلامين – فورمالديهايد)	37
8-2	تعيين زمن الاتزان لأنظمة الامتزاز	37
9-2	ايزوثيرمات الامتزاز	37
10-2	العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز	39
1-10-2	تأثير وزن السطح ألماز	39
2-10-2	تأثير الدالة الحامضية	39
3-10-2	تأثير الشدة الأيونية	40
4-10-2	تأثير درجة الحرارة	40
الفصـل الثالث / النتائـج والمناقشـة		
3A	إزالـة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green من محاليلها المائية على سطح صخور البورسيلينات العراقية	41
1-3A	تشخيص صخور البورسيلينات العراقية	41
1-1-3A	تشخيص طيف الاشعة تحت الحمراء	41
2-1-3A	تشخيص حيود الاشعة السينية	42
3-1-3A	تشخيص مجهر المسح الالكتروني	43
2-3A	دراسـة العوامـل المؤثرة علـى إزالـة صـبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite greenمن المحاليل المائية باستخدام صخور البورسيلينات العراقية	44
1-2-3A	زمن الاتزان	44
2-2-3A	آيزوثيرمات الامتزاز	46
3-2-3A	تأثير وزن السطح ألماز	54
4-2-3A	تأثير الدالة الحامضية	56
5-2-3A	تأثير الشدة الأيونية	58
6-2-3A	تأثير درجة الحرارة	60
3B	إزالـة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green من محاليلها المائية على سطح صخور البورسيلينات المحور (*بوليمر بورسيلينات – ميلامين – فورمالديهايد*)	64
1-3B	تشخيص السطح	64

1-1-3B	تشخيص طيف الاشعة تحت الحمراء	64
2-1-3B	تشخيص حيود الاشعة السينية	65
3-1-3B	تشخيص مجهر المسح الالكتروني	66
4-1-3B	تشخيص مجهر القوة الذرية	66
2-3B	دراسة العوامل المؤثرة على إزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite greenمن المحاليل المائية باستخدام صخور البورسيلينات المحورة	67
1-2-3B	زمن الاتزان	68
2-2-3B	آيزوثيرمات الامتزاز	69
3-2-3B	تأثير وزن السطح ألماز	76
4-2-3B	تأثير الدالة الحامضية	78
5-2-3B	تأثير الشدة الأيونية	79
6-2-3B	تأثير درجة الحرارة	81
2-3	مقارنة بين سطح صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور (بوليمر بورسيلينات – ميلامين – فورمالديهايد) في ازالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green من محاليلها المائية .	84
3-3	الإستنتاجات	86
4-3	التوصيات	87
	المصادر	88
	الخلاصة باللغة الانكليزية	

قائمة الجداول

رقم الجدول	عناوين الجداول	الصفحة
1-1	مقارنة بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي	6
2-1	انواع الايزوثيرمات	13
3-1	مقارنة بين مكونات البورسلينات من مناطق مختلفة من العالم	18
4-1	تصنيف الصبغات	20
1-2	الأجهزة المستخدمة في هذة الدراسة	30
2-2	بعض صفات المواد الكيميائية	31
3-2	الخصائص الفيزيائية لصبغتي Malachit green and Remazol Brilliant blue)	32
4-2	التحليل الكيميائي لصخور البورسيلينات العراقية	36
1-3A	قيم النسب المئوية لإزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green من المحاليل المائية باستخدام سطح صخور البورسيلينات العراقية وعند أزمان مختلفة في درجة حرارة 298 K .	45
2-3A	قيم الامتزاز لصبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسيلينات العراقية في درجات حرارة ضمن المدى (328 - 298 K)	47
3-3A	البيانات الخاصة بأمتزاز صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسلينات العراقية بدرجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة لانكماير.	49
4-3 A	البيانات الخاصة بأمتزاز صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسلينات العراقية بدرجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة فريندلش.	51
5-3 A	قيم ثوابت لانكماير و فريندلش ومعاملات الارتباط لامتزاز صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة .	53
6-3 A	النسب المئوية لإزالة محاليل صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green من المحاليل المائية باستخدام أوزان مختلفة من سطح صخور البورسيلينات العراقية و عند درجة حرارة 298K.	55
7-3 A	تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي ال Remazol Brilliant blue و Malachite green عند درجة حرارة 298K	57
8-3 A	تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة Remazol Brilliant blue عند PH=6.7 و صبغة Malachite green عند PH=8.5 عند درجة حرارة 298K .	59
9-3 A	قيم ثابت التوازن لإزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green باستخدام صخور البورسيلينات العراقية في درجات حرارة مختلفة.	61

10-3 A	الدوال الثرموديناميكية ΔG، ΔH و ΔS لإزالة الصبغتين Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسيلينات العراقية في درجات حرارة مختلفة	62
1-3 B	النسب المئوية لإزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green من المحاليل المائية بأستخدام سطح صخور البورسيلينات العراقية المحورة وعند درجة حرارة 298 K .	68
2-3 B	قيم سعة الامتزاز للصبغتين Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسلينات المحور PMFP في درجات حرارة مختلفة.	70
3-3 B	البيانات الخاصة بأمتزاز صبغة Remazol Brilliant blue و صبغة Malachite green على سطح صخور البورسلينات المحورة PMFPبدرجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة لانكماير.	72
4-3 B	البيانات الخاصة بأمتزاز صبغة Remazol Brilliant blue و صبغة Malachite green على سطح صخور البورسلينات المحور PMFPبدرجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة فريندلش.	74
5-3 B	قيم ثوابت لانكماير و فريندلش ومعامل الارتباط لامتزاز صبغة Remazol Brilliant blue و صبغة Malachite green عند درجات حرارية مختلفة .	76
6-3 B	قيم النسب المئوية لإزالة محاليل صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green بأستخدام أوزان مختلفة من سطح البورسيلينات المحورPMFP عند درجة حرارة 298 K .	77
7-3 B	تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green عند درجة حرارة 298 K .	78
8-3 B	تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Remazol Brilliant blue عند PH=6.7 و Malachite green عند PH=8.5 و عند درجة حرارة 298 K .	80
9-3 B	قيم ثابت التوازن لازالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green باستخدام صخور البورسيلينات المحورة PMFP في درجات حرارة مختلفة	81
10-3 B	الدوال الثرموديناميكية ΔG، ΔH و ΔS لإزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green من محاليلها المائية باستخدام سطح البورسيلينات المحور PMFP في درجات حرارة مختلفة	82
2-3	مقارنة بين سطح صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحورفي ازالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green من محاليلها المائية .	85

قائمة الأشكال

رقم الشكل	عنـاوين الأشـكال	الصفحة
1-1	عملية الامتزاز والامتصاص	3
2-1	الامتزاز الفيزيائي	4
3-1	الامتزاز الكيميائي	4
4-1	تحول الامتزاز من الفيزيائي إلى الكيميائي عند ارتفاع درجات الحرارة.	5
5-1	توضيح قاعدة تروبي	11
6-1	يوضح الاصناف المختلفة من الايزوثيرمات حسب تصنيف Giles	12
7-1	(a) ايزوثيرم لانكماير (b) العلاقة الخطية لايزوثيرم لانكماير	16
8-1	الصورة الخطية لأيزوثيرم فرندلش للإمتزاز	17
9-1	**صخور البوسيلينات العراقية**	18
10-1	الصيغة التركيبية لصبغة Remazol Brilliant blue	21
11-1	الصيغة التركيبية لصبغة Malachit green	22
1-2	طيف الامتصاص للاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحلول صبغة Remazol Brilliant blue ذو تركيز $20.00\ \mu g\ .\ ml^{-1}$	33
2-2	طيف الامتصاص للاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحلول صبغة Malachit green ذو تركيز $4.00\ \mu g\ .\ ml^{-1}$	34
3-2	منحني المعايرة لتقدير صبغة Remazol Brilliant blue في المحلول المائي .	34
4-2	منحني المعايرة لتقدير صبغة Malachit green في المحلول المائي .	35
1-3 A	طيف الأشعة تحت الحمراءFT-IR لصخور البورسيلينات العراقية	42
2-3 A	طيف X-RD لصخور البورسيلينات العراقية	43
3-3 A	صورة SEM لصخور البورسيلينات العراقية	43
4-3 A	يوضح زمن الاتزان لصبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسيلينات العراقية .	45
5-3 A	آيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Remazol Brilliant blue عند PH=6.7 باستخدام (0.06g) من سطح صخور البورسيلينات العراقية وزمن اتزان 20 min. عند درجات حرارية مختلفة .	48
6-3 A	آيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Malachite green عند PH=8.5 باستخدام (0.05g) من سطح صخور البورسيلينات العراقية و زمن اتزان مقداره (20min.) وعند درجات حرارية مختلفة .	48
7-3 A	ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة Remazol Brilliant blue على سطح صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة .	50
8-3 A	ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة Malachite green على سطح صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة .	50

9-3 A	ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة Remazol Brilliant blue على سطح صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة .	51
10-3 A	ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة Malachite green على سطح صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة .	52
11-3 A	تأثير وزن سطح صخور البورسلينات العراقية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green عند درجة حرارة 298 K .	55
12-3 A	تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي ال Remazol Brilliant blue و Malachite green عند درجة حرارة 298K	57
13-3 A	تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة Remazol Brilliant blue عند PH=6.7 و صبغة Malachite green عند PH=8.5 عند درجة حرارة 298K .	59
14-3 A	قيم Ln Keq مقابل $1/T*10^{3}$ لامتزاز صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسيلينات العراقية.	61
1-3 B	طيف الأشعة تحت الحمراءFT-IR للسطح ألماز PMFP .	65
2-3 B	طيف X-RD للسطح ألماز PMFP	65
3-3 B	صورة SEM للسطح ألماز PMFP	66
4-3 B	صورة AFM للسطح ألماز PMFP.	67
5-3 B	يوضح زمن الاتزان لصبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح البورسيلينات المحور PMFP	69
6-3 B	آيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Remazol Brilliant blue عند PH=6.7 باستخدام (0.01g) من سطح صخور البورسيلينات المحور وزمن اتزان مقداره (10 min.) عند درجات حرارية مختلفة .	71
7-3 B	آيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Malachite green عند PH=8.5 باستخدام (0.03g) من سطح البورسيلينات المحور وزمن اتزان مقداره (10 min.) وعند درجات حرارية مختلفة .	71
8-3 B	ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة Remazol Brilliant blue على سطح صخور البورسيلينات المحور PMFP عند درجات حرارية مختلفة .	73
9-3 B	ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة Malachite green على سطح صخور البورسيلينات المحور PMFP عند درجات حرارية مختلفة .	73
10-3 B	ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة Remazol Brilliant blue على سطح صخور البورسيلينات المحورة PMFPعند درجات حرارية مختلفة .	74
11-3 B	ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة Malachite green على سطح صخور البورسيلينات المحورةPMFPعند درجات حرارية مختلفة .	75

12-3 B	تـأثير وزن سطح البورسلينات المحور فـي النسبة المئويـة لإزالـة صـبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green عند درجة حرارة K 298 .	78
13-3 B	تـأثير تغيـر الـدوال الحامضـية علـى نسـبة إزالـة صـبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسيلينات المحور PMFP وعند درجة حرارة K 298 .	79
14-3 B	تـأثير الشـدة الأيونيـة فـي النسـبة المئويـة لإزالـة صـبغتي Remazol Brilliant blue عنـد PH=6.7 و Malachite green عنـد PH=8.5وعند درجة حرارة K 298.	81
15-3 B	قيم LnKeqمقابل $1/T*10^{3}$لامتزاز صبغة Remazol Brilliant blue وصبغة Malachite green على سطح البورسيلينات المحور PMFP.	82

قائمة الرمـوز و المختصرات

التعـريف	
التغير في طاقة جبس الحرة	ΔG
التغير في الإنثالبي	ΔH
التغير في الإنتروبي	ΔS
صبغة Remazol Brillian Blue	RBB
صبغة Malchat Green	MG
التركيز	C
التركيز الابتدائي للمادة الممتزة	$C_\circ$
تركيز المادة الممتزة في المحلول عند الإتزان	C_e
الدالـة الحامضية	pH
جزء بالمليون جزء	ppm
السعة الوزنية للمادة الممتزة	Qe
ثابت العام للغازات	R
معامل الارتباط	r^2
دورة لكل دقيقـة	rpm
درجة الحرارة المطلقة	T
الزمـن	t
الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة	V_{sol}
النسبة المئوية للإزالة	R%
الطول الموجي الأعظم للإمتصاص	λ_{max}
بورسيلينات – ميلامين- فورماليهايد	PMF
ثوابت ايزوثيرم لانكماير	a , b
ثوابت ايزوثيرم فريندليش	n , k_f
ثوابت ايزوثيرم تمكن	A , B
ثوابت ايزوثيرم ريدلج بترسون	K_p ,a , P_g
درجة شدة اللون	C.I.No.
المواد المتبقية المحترقة	L.O.I
شحنة الايون	Z
الشدة الايونية	μ

الفصل الأول

المقدمة

الفصل الثاني

الجزء العملي

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

الفصل الرابع

الاستنتاجات والتوصيات

المصادر

(1-1) تمهيد Preface

لا يخفى على أحد أهمية الماء للإنسان وللكائنات الحية ، ولا يغفل أحد عن الحيز الكبير الذي يشغله الماء من الكرة الأرضية، حيث يشكل نسبة 71% من الأرض و 70% من جسم الإنسان ، وقد أثبتت الدراسات أن الخلية الصغيرة تعتمد في بنائها على الماء، فإذا تلوث الماء هذا يعني أنه أخطر أنواع التلوث على كافة المستويات [1] .

وبالرغم من أهمية الماء للحياة سواء للشرب أو للري أو توليد الطاقة و استخدامه في الصناعة ...الخ إلا أن الإنسان يقوم بتلويثه وجعله غير صالح للاستخدام وذلك بإلقاء النفايات والملوثات إلى مصادره [2] .

ويمكن تعريف التلوث المائي بأنه إضافة مواد ضاره من قبل الإنسان إلى البيئة المائية كافية لإحداث ضرر في صحة الإنسان والكائنات الحية [3] .

تعتبر مخلفات المصانع من اكبر مصادر تلويث مياه الأنهار والبحار والمحيطات وتحتوي هذه المخلفات على الكثير من المواد الكيميائية السامة والتي يتم تصريفها إلى المسطحات المائية مثل الأنهار والبحار أو المبازل الزراعية أو مجاري الصرف الصحي[4] .

وبسبب تفاقم مشكلة تلوث البيئة والاهتمام العالمي الذي تحظى به والضغوط التي تتعرض لها الصناعة من منظمات حماية البيئة أصبح من الواجب مساهمة الصناعة في حل هذه المشكلة فبدأت المشاريع الصناعية تخطط لإنشاء وحدات خاصة لمعالجة مياه الفضلات الصناعية بما يجعلها مناسبة لإعادة استعمالها مرة أخرى [5].

لقد شهدت مصادر المياه العذبة تدهوراً كبيراً في الآونة الأخيرة لعدم توجيه الاهتمام الكبير إليَها، فمثلاً نجد في بعض المناطق تتسرب بعض المعادن إلى المياه العذبة منها الحديد ، المنغنيز، الرصاص، الزئبق و الخارصين إلى جانب المبيدات الحشرية المستعملة في الأراضي الزراعية التي تؤدي إلى الإصابة بإمراض معدية مختلفة [6].

تتوفر العديد من التقنيات الكيميائية و الفيزيائية لمعالجة التلوث ومن أهمها الترسيب الكيميائي و الترسيب الكيميائي الكهربائي والاستخلاص والتبادل الأيوني و الازموزية العكسية (التنافذ العكسي) والترشيح والتبخير و الامتزاز و بالرغم من أهمية هذه التقنيات إلا إنها محدودة الاستخدام بسبب كلفتها العالية [8,7] .

تعد تقنية الامتزاز إحدى الطرائق المهمة في معالجة التلوث لأنها ذات كلفة قليلة بسبب توفر العديد من المصادر الطبيعية التي يمكن استخدامها كسطوح مازه ،مثل : (الأطيان و الكاربون والزيولايت والكتل العضوية والمخلفات الزراعية وغيرها) .[9-11]

(2-1) الامتزاز وانواع الامتزاز Adsorption and Types of Adsorption

يمكن تعريف الامتزاز على أنه ظاهرة تجمع المواد مثل الأيونات أو الجزيئات أو الذرات في حالتها الغازية او السائلة على سطح مادة صلبة تدعى المادة التي تعاني الامتزاز على السطح بالمادة الممتزة (Adsorbate or sorbate) ، ويدعى السطح الذي يحدث علية الامتزاز بالسطح الماز (Adsorbent) [12].

إن السبب في حدوث ظاهرة الامتزاز هو وجود بعض قوى غير مشبعة على المادة الممتزة بسبب عدم اكتمال التناسق إو العدد الغير كافي لجسيمات مادة السطح ، إذ إن الامتزاز يعمل على اشباع تلك القوى على السطح وهذا قد يسبب انخفاضاً في الطاقة (الطاقة الحرة) (ΔG) للسطح الذي يحدث علية الامتزاز . وبالتالي ، فإن الامتزاز هو عملية تلقائية يرافقها إنخفاض في الانتروبي (ΔS) .

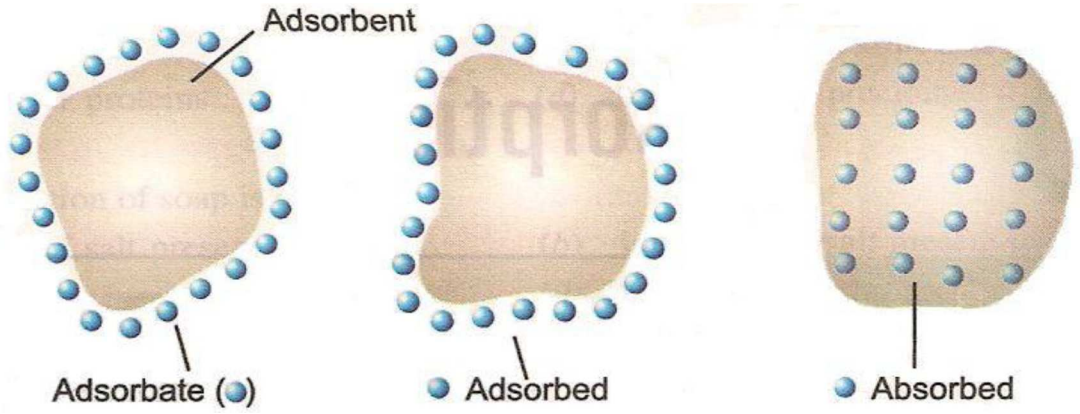
لأن الجزيئات التي تعاني امتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بالسطح وبذلك يؤدي إلى إنخفاض في درجات حريتها (Degree of Freedom) و زيادة في الانتظام[13] .

وكذلك فان انخفاض كل من الطاقة الحرة والانتروبي في وقت واحد يؤدي الى انخفاض الانثالبي (ΔH) تكون قيمة سالبه وعموما ،فان معظم عمليات الامتزاز تكون باعثة للحرارة (Exothermic) , حساب الدوال الثرموديناميكية حسب العلاقة الآتية[13] :-

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1\text{-}1)$$

إن العملية المعاكسة لعملية الأمتزاز هي الابتزاز (Desorption) وهي عملية انفصال الدقائق الممتزة على سطح ألماز وعودتها إلى الطور الذي كانت فيه قبل عملية الامتزاز، وتحدث هذه العملية عادة عند ارتفاع درجة الحرارة إلى حد يكفي لكسر قوه الترابط بين السطح ألماز والمادة الممتزة [14] .

إما عملية تغلغل الدقائق الممتزة في السطح ألماز وانتشارها فيه تدعى بعملية المص (Absorption) وكثيرا ما تحدث عمليتي الامتزاز والامتصاص معا فتدعى بعملية التشرب (Sorption)[15]. وغالباً ما تحدث هذه العملية على سطح ألمازات المسامية ويكون انثالبي هذه العملية موجباً على الأكثر لحاجة عملية الانتشار داخل السطح ألماز إلى الطاقة فتكون العملية ماصة للحرارة (Endothermic) [16]، يتضح إن عملية الامتصاص تختلف عن عملية الامتزاز حيث الامتصاص يخترق إلى داخل الجسم لكن الامتزاز يتجمع على سطح الجسم ،وكما في الشكل (1-1) الذي يوضح مفهومي الامتزاز والامتصاص [17].



شكل(1-1) عملية الامتزاز والامتصاص

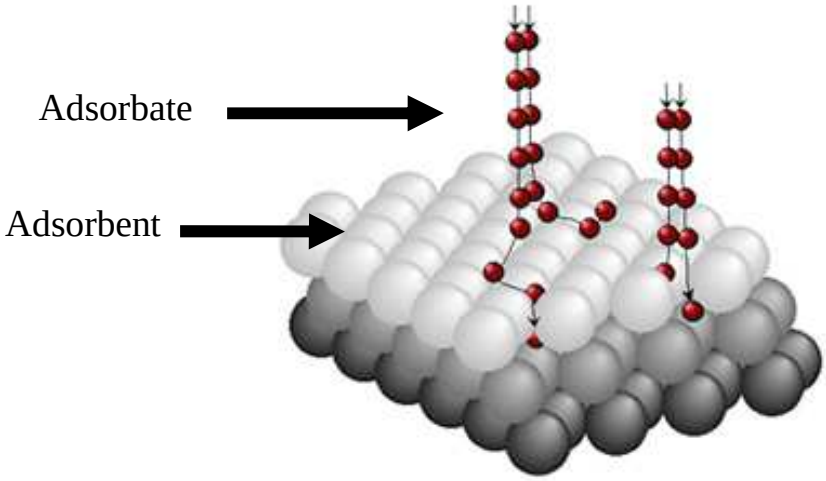
يصنف الامتزاز اعتماداً على نوع القوى الرابطة بين السطح ألماز و المادة الممتزة إلى نوعين:-

1- الامتزاز الفيزيائي (Physisorption) Physical adsorption

2- الامتزاز الكيميائي (Chemisorption) Chemical adsorption

(1-2-1) الامتزاز الفيزيائي Physical Adsorption (Physisorption)

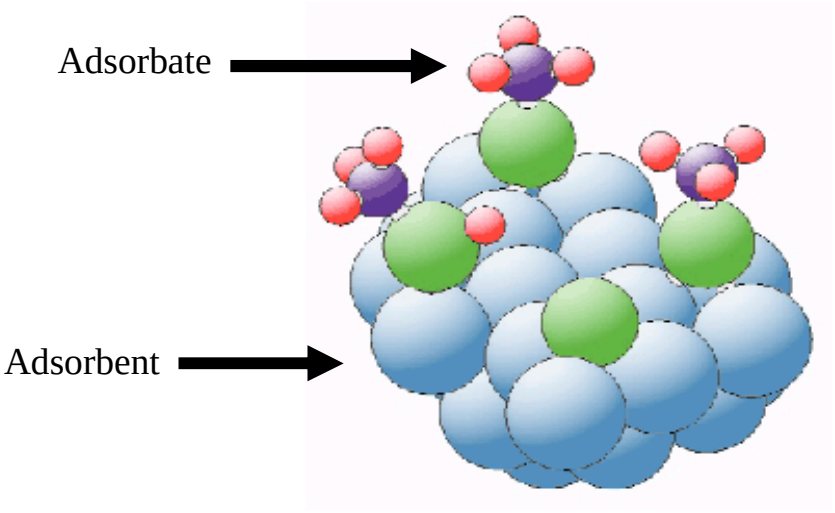
ويطلق عليه عادة بالامتزاز الطبيعي او امتزاز فاندر فالز(Vander waal Adsorption) وهو عبارة عن قوى تجاذب طبيعية تحدث بين السطح المـاز والذي يكون غير مشحون بسبب تشبع ذراتها الكترونيا ، وذلك نتيجة للاواصر التي ترتبط بها تلك الذرات مع الذرات المجاورة للمادة نفسها [18] . هذا النوع من الامتزاز لايعتمد على الطبيعة الكيميائية للمادة الممتزة مثلاً يمكن لغاز النتروجين ان يعاني امتزازاً فيزيائياً على سطح أي مادة صلبة شرط ان تكون درجة الحرارة اقل من درجة غليان النتروجين . ويمكن ان يكون بشكل احادي او متعدد الطبقات وهو غير انتقائي (non-selective) ويشبة عملية تكاثف الابخرة على سطوح السوائل كما في الشكل التالي[19,13]:



شكل (1-2) الامتزاز الفيزيائي

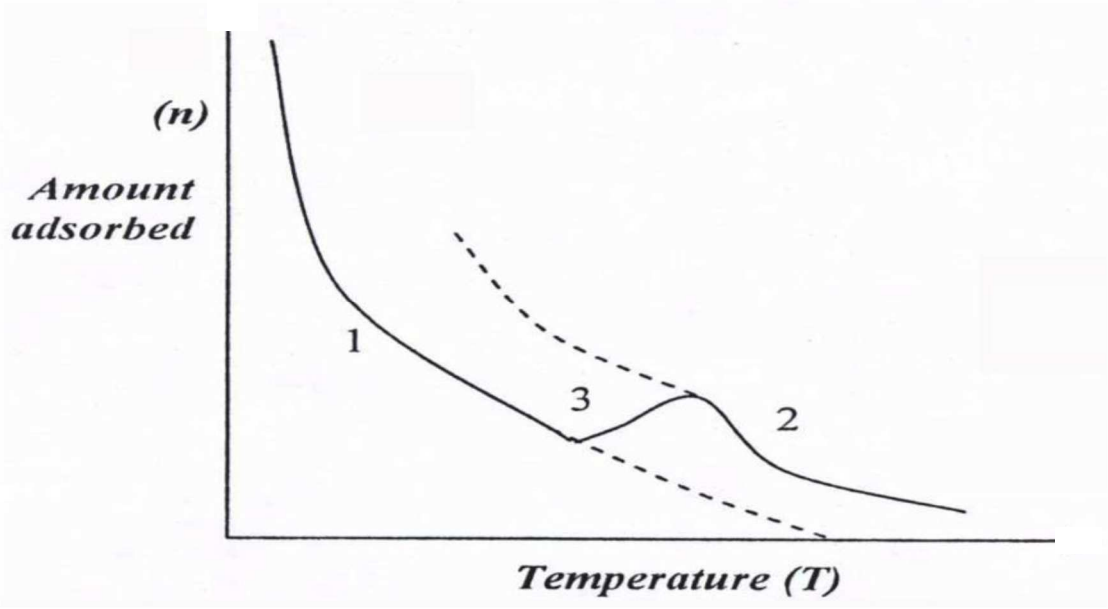
(2-2-1) الامتزاز الكيميائي Chemical Adsorption (Chemisorption)

يحدث هذا النوع من الامتزاز على السطوح النشطة غير المشبعة الكترونيا ،إذ تميل فيه السطوح الى تكوين اواصر كيميائية مع الذرات او الجزيئات او الايونات التي يتم امتزازها على السطح ، ويمتاز الامتزاز الكيميائي بكونه أكثر خصوصيه (Specific) اذ انه قد لايحدث في ظروف معينه ولا يحدث على سطح اخر عند الظروف نفسها او انه قد لا يحدث على السطح نفسه عند تغير هذه الظروف . لذلك يعد امتزازاً إنتقائياً والشكل (1-3) يوضح الامتزاز الكيميائي[19].



شكل (1-3) الامتزاز الكيميائي

أن لدرجة الحرارة دوراً مهماً في حدوث عملية الامتزاز ونوع الامتزاز اذ يمكن ان يحدث امتزاز فيزيائي في درجة حرارة واطئة يتبعه حدوث امتزاز كيميائي عند درجات الحرارة العالية . كما في حالة امتزاز الهيدروجين على سطح النيكل [20]، الموضح في الشكل (1-4)



الشكل (1-4) تحول الامتزاز من الفيزيائي إلى الكيميائي عند ارتفاع درجات الحرارة.

المنحني (1): نقصان الامتزاز الفيزيائي مع درجة الحرارة ، المنحني (2): الامتزاز الكيميائي
المنحني (3): يوضح منطقة التحول من الامتزاز الفيزيائي إلى الكيميائي .

ويمكـــن اجـــراء مقارنـــة بـــين عمليتـــي الامتـــزاز الفيزيـــائي والكيميـــائي وكمـــا موضح في الجدول (1-1) [21,13].

جدول (1-1) مقارنة بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي

ت	الامتزاز الفيزيائي	الامتزاز الكيميائي
1	طبيعة الرابطة هي قوى فاندرفالز .	طبيعة القوى الرابطة هي إواصر كيميائية.
2	حرارة الامتزاز أقل من $40KJ\ mol^{-1}$.	حرارة الامتزاز أقل من $80KJ\ mol^{-1}$.
3	لا يحدث مثل هذا الانتقال الالكتروني او المشاركة الالكترونية.	إنتقال الكتروني إو مشاركة بين المادة الممتزة و السطح الماز.
4	لا يحتاج إلى طاقة تنشيط .	يحتاج إلى طاقة تنشيط .
5	لا يمتلك الامتزاز الفيزيائي مثل هذه الخصوصية .	يتميز الامتزاز الكيميائي بالخصوصية (Specifity).
6	يؤدي هذا النوع من الامتزاز إلى تكوين طبقات جزيئية عديدة على السطح الماز ويطلق عليه الامتزاز متعدد الجزيئات Multi molecular Adsorption .	يؤدي هذا النوع من الامتزاز إلى تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز ويطلق عليه حينئذ بالامتزاز احادي الجزيئة Unimolecular Adsorption .
7	يحدث الامتزاز الفيزيائي في درجات حرارة تقترب او تقل من درجة غليان المادة الممتزة .	يحدث الامتزاز الكيميائي في درجات حرارة عالية تزيد على درجة غليان المادة الممتزة.
8	تكون العملية عكسية .	تكون العملية غير عكسية قد تؤدي إلى حصول تفاعل كيميائي .
9	تعتمد درجة الحرارة على نقطة غليان المادة الممتزة وعادة ماتكون منخفضة .	تعتمد درجة الحرارة على طاقة التنشيط وعادة ماتكون عالية.

(3-1) الامتزاز في المحلول Adsorption In Solution

الحالة الصلبة والحالة السائلة هي حالات المادة التي تمتلك سطوحاً محددة في الفضاء ، لذلك فأن أشكال الأنظمة التي تؤدي إلى حصول الامتزاز هي (صلب- سائل ، صلب- غاز ،سائل- سائل ، سائل- غاز و صلب- صلب) .

أن عملية الامتزاز في النظام (صلب- سائل) تتضمن تماساً لسطحي الطورين الصلب والسائل مع بعضهما والطور السائل أما أن يكون نقياً أو يحوي مادة واحدة أو أكثر مذابة فيه [22].

(4-1) العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز

Factors Influencing of Adsorption Process

(1-4-1) تركيز المادة الممتزة Concentration of Adsorbate

بصورة عامة تزداد كمية المادة الممتزة من المحلول بزيادة تركيزها. وفي بعض الحالات تتوقف عملية الامتزاز عندما تتكون طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح إلاّ أنه قد يستمر في حالات أخرى ليكون عدة طبقات من المادة الممتزة على سطح المادة المازة وعندها تكون كمية المادة الممتزة أكبر من الإمتزاز أحادي الطبقة [23]. إن الشكل الذي يوضح العلاقة بين كمية المادة الممتزة وتركيز الإتزان يسمى آيزوثيرم الإمتزاز (Adsorption Isotherm) ومن شكل الآيزوثيرم نستطيع التنبؤ بعلاقة كمية الإمتزاز مع تركيز المادة الممتزة في المحلول [24].

(2-4-1) السطح ألماز The Adsorbent

كمية المادة الممتزة تعتمد على ثلاث خصائص للسطح الماز التي تشمل الطبيعة الكيميائية للسطح، ومساحة السطح المحددة ، ومسامية السطح [25]. حيث تؤثر السطوح المسامية على الكمية وكذلك الانتقائية ، إن السطوح المسامية توفر مساحة سطحية اكبر للامتزاز مقارنة بالسطوح الغير مسامية وهذا يعتمد على حجم الجزيئة الممتزة ، وأشكال المسام ومقاساتها وتجانسها مما يجعل ايزوثيرمات الامتزاز أكثر إنطباقاً مع النماذج النظرية المقترحة للامتزاز على عكس السطوح الغير متجانسة [26-28].

(3-4-1) طبيعة الممتز Nature of Adsorbate

لخصـائص المـادة الممتـزة دورا هامـاً فـي عمليـة الامتـزاز مثـل القطبيـة و الشـكل و وجـود مجاميع فعالة و الوزن الجزيئي و الذوبانية الذي يحكم قدرة الجزيئات للامتزاز على سطح معين (امتزاز انتقائي لأحد مكونات المحلول دون الاخر)[29] .إن قطبية المواد الممتزة وتعدد الحلقات الأروماتية وشكلها و مجاميعها الفعالة تعمل على رفع سعة امتزازها على السطوح المختلفة ومن امثلـة هـذة المـواد اصـبغات الأدويـة و المبيـدات و يعـود السـبب فـي ذلـك إلـى حالـة الـرنين لالكترونات (π) للحلقة الاروماتية إذ لاحظ إن لمبيد الباراكوت (Baraqut) قابلية امتزاز عالية علـى الأطيـان مقارنـة بغيرهـا مـن المبيـدات و قـد اتضـح أن البـاراكوت يعطـي ايونـات عضـوية موجبـة (Organic Cation) يكـون لهـا ميـلاً عاليـاً للارتبـاط مـع سـطوح الأطيـان ذات الشـحنة السالبة [30] . إذ تميل السطوح القطبية إلى أمتزاز المكونات القطبية أكثر في المحلول. فضلاً عن ذلك، تزداد كمية الامتزاز مع زيادة الوزن الجزيئي للمادة الممتزة ، وتنخفض، مع زيـادة الـذوبان [32,31].

(4-4-1) الدالة الحامضية pH Value

قـد يـزداد مـدى الامتـزاز أو يـنخفض أو يبقـى دون تغييـر نتيجـة لتغييـر الـرقم الهيدروجيني(pH). ويمكن أن تشارك العديد من المتغيرات في هذه العملية مثل طبيعة الحالة الكيميائية للسطح الماز ، والمادة الممتزة ، والمذيب. ومن المتوقع أن تحدث المنافسة نتيجة تفاعل أيونـات H^+ أو OH^- مـع المـذاب أو السـطح أو المـذيب. مثـل هـذا التفاعـل يمكـن أن يغيـر الحالـة الكيميائية، والتي قد تؤدي إلى زيادة أو نقصان سعة الامتزاز [34,33].

(5-4-1) درجة الحرارة Temperature

تأثير درجة الحرارة على سعة الامتزاز يعتمد على نوع الامتزاز وطبيعة كل من الممتزات و السطح الماز [35]. عادة ما تكون عملية الامتزاز هي عملية باعثة للحرارة وبالتالي، وفقا لمبدأ لي شاتلي (Le-Chatelier ُs)، فإن انخفاض درجة حرارة النظام يؤدي إلى زيادة في سعة الامتزاز [36] مثلاً ، في الامتزاز الفيزيائي حيث ان الانخفاض في درجة الحرارة تزيد من سعة الامتزاز. اما في الامتزاز الكيميائي، سعة الامتزاز قد تزداد أو تنخفض مع ارتفاع درجة الحرارة اعتمادا على نوع التفاعل والترابط بين السطح والجزيئات الممتزة. من ناحية أخرى، فإن زيادة الامتزاز مع ارتفاع درجة الحرارة يعني أن العملية هي ماص للحرارة [37].

(6-4-1) الشدة الايونية Ionic Strength

تؤثر الشدة الأيونية للأملاح الالكتروليتية على عملية الامتزاز، حيث يعتمد تأثير الشدة الايونية على طبيعة كل من السطح الماز والمادة الممتزة[38] ،اذا كانت الزيادة في الشدة الايونية للمادة المضافة تعمل على زيادة في ذوبانية المادة الممتزة فأن ذلك يؤدي الى انخفاض في سعة الامتزاز (قاعدة تروبي) ،و من المتوقع حدوثة عند وجود ايونات مماثلة لأحد ايونات المادة الممتزة والتي بسبب تأثير الايون المشترك تقلل من ذوبانية الممتز وتزيد من امتزازه [39].إذ ان تأثير زيادة الشدة الايونية للمواد الممتزة غير الايونية قد يؤدي الى حدوث عملية التمليح (Salting out) سوف يؤدي الى تقليل من ذوبانية الممتز و زيادة في عملية امتزازها [40].

اما عند تكوين معقداً تناسقياً بين المادة الممتزة وبين عدد من الايونات المضافة في المحلول فإنه يؤثر في عملية الامتزاز ويعتمد على ذوبانية وشحنة المعقد المتكون [41] .وبذلك لن يكون هناك أي تأثير للشدة الايونية على الاسطح غير القطبية في حين قد يكون هناك احتمال تأثير على السطوح القطبية يتجة التنافس الحاصل بين الايونات الممتزة و الايونات المضافة على المواقع الفعالة الموجدودة على الاسطح المازة مما يقلل من الامتزاز ،و في حالة السطوح المازة المشحونة بشحنة مشابهة لشحنة المادة الممتزة فأن زيادة الشدة الايونية سوف يؤدي الى تغطية السطح الماز بطبقة من الايونات المخالفة بالشحنة لشحنة المادة الممتزة مما يزيد من سعة عملية الامتزاز و العكس صحيح [42] . و بأستخدام المعادلة الاتية يمكن حساب القوة الايونية[43]

$$\mu = 1/2 \sum C Z^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1\text{-}2)$$

حيث ان : μ :- تمثل الشدة الايونية ، **C :-** التركيز ، **Z:-** شحنة الايون.

(7-4-1) المذيب و قاعدة تروبي Solvent and Traube, s Rule

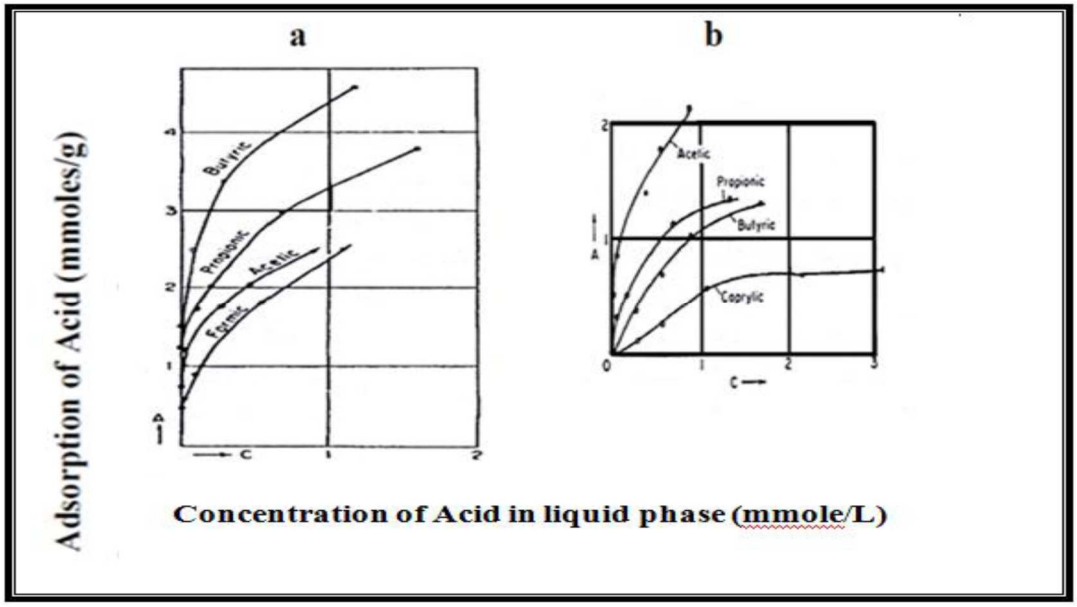
تتنافس جزيئات المذيب مع الجزيئات المذابة في عملية الامتزاز لاحتلال مواقع الامتزاز الموزعة على الممتزات. وتعتمد هذه المنافسة على التفاعل بين كل من المذاب والمذيب والسطح الماز ، وكذلك على المذيب مع المذاب في الطبقة الممتزة على السطح [44]. ولذلك، فإن نتيجة هذه التفاعلات تكون أكبر كلما كانت الفصائل المتفاعلة متشابهه بالقطبية ،وكلما كان الممتز (المذاب) قليل الذوبان في المذيب ازدادت قوة أمتزازه على السطح الماز .و عموماً فأن الذوبانية الواطئة للممتز (المذاب) في المذيب تؤدي إلى سعة امتزاز أكبر، ومن اهم الدراسات الاولية التي اشارت الى تاثير نوعية المذيب فضلاً عن تأثير السطح الماز هي دراسة تروبي والقاعدة التي سميت بأسمه (Troube,s Rule) وتنص على أنه " تزداد كمية الامتزاز للمواد العضوية من محاليلها المائية زيادة منتظمة بزيادة طول السلسلة الهيدروكاربونية "[25]

و يوضح الشكل (a5-1) علاقة كمية الامتزاز لسلسلة من الحوامض الكاربوكسيلية والتي تعتبر تطبيقاً عملياً لقاعدة تروبي (Troube,s Rule) امتزاز سلسلة من الحوامض الكاربوكسيلية من محاليلها المائية على سطح فحم حيواني (كاربون)، و وجد ان سعة امتزازها تزداد على النحو الآتي :

Butyric >Propionic >Acetic >Formic acid

بينما يوضح الشكل (b5-1) امتزاز سلسلة من الحوامض الكاربوكسيلية على سطح هلام السليكا من التلوين ،فيظهر العكس من ذلك بأستخدام مذيب لا قطبي وسطح قطبي فوجد ان سعة الامتزاز للحوامض الكاربوكسيلية تترتب على النحو الآتي [25] :

Acetic >Propionic> Butyric>Caprylic



الشكل (1-5) قاعدة تروبي

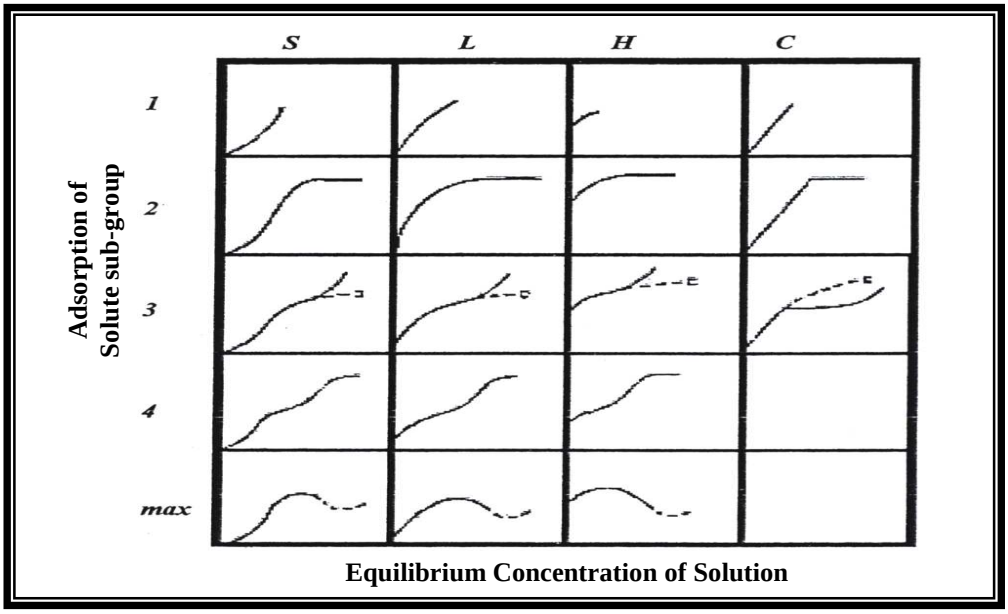
(a)امتزاز احماض كابوكسيلية من محاليل مائية على سطح الفحم الحيواني .

(b)امتزاز احماض كاربوكسيلية من التلوين على سطح هلام السليكا .

(5-1) ايزوثيرمات الامتزاز Adsorption Isotherms

يمكن تعريف الايزوثيرم (بأنه العلاقة بين كمية المادة الممتزة(Qe) على غرام واحد من المادة المازة و بين تركيز المادة الممتزة عند حالة الاتزان (Ce) ،كما يعرف انه العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح ما وتركيز الاتزان للمادة الممتزة عند درجة حرارة ثابتة[45] .

وقد قام (Giles)[46] وجماعتة على وضع تصنيف للايزوثيرمات يعتمد على هيئة المقاطع الابتدائية للايزوثيرمات للمساعدة في فهم عمليات الامتزاز واعطى هذا التصنيفات رموزا هي (S, L, H, C) و توجد ضمن ألاصناف الرئيسية أصناف ثانوية يشار إليها بـ (1,2,3,4,and max) و كما موضح في الشكل (1-6).



الشكل (1-6): الاصناف المختلفة من الايزوثيرمات حسب تصنيف Giles .

1) **الصنف S :-** يكون فية الايزوثيرم متخذا شكل S- shape الذي يكون توجة الجزيئات الممتزة على السطح الماز مائلاً او عمودياً بالإضافة الى ان المذيب قد يعاني امتزازاً شديداً على السطح .

2) **الصنف L :-** هو خاص بنوع ايزوثيرمات لانكماير(Langmuir) ويكون توجة الجزيئات على الطبقة السطحية للمادة المازة افقيا كما ان الامتزاز يكون احادي الطبقة .

3) **الصنف H :-** يخص الامتزاز ذو الانجذاب العالي (High Adsorption Affinity) ويمكن ملاحظه هذا الايزوثيرم في المحاليل المخففة جداً وكذلك عند امتزاز جزيئات كبيرة جدا مثل البوليمرات .

4) **الصنف C :-** يشير الى وجود معامل التوزيع (Partition constant) بين المادة الممتزة من جهة والمحلول مع السطح الماز من جهة اخرى .كما يدل على احتمالية عالية لحدوث الامتزاز الكيميائي .

(6-1) نظريات الامتزاز Theories of Adsorption

لوصف عملية الامتزاز وشكل الايزوثيرم الناتج اقترحت فرضيات واشكال عدة كما موضحة في الجدول (1-2) .

جدول (1-2) انواع الايزوثيرمات

Isotherm	Application	Equetion
Langmuir [47]	Physical and chemical Adsorption	$Q_e = \frac{a\,b\,Ce}{1+b\,Ce}$
Freundlich[48]	Physical and chemical Adsorption	$\log Qe = \log K_f + \frac{1}{n}\log Ce$
Temkin[49]	Chemical adsorption	Q_e =B ln A (ACe)
Redlich-Peterson[50]	Physical and chemical Adsorption	$Q_e = \frac{Kp}{1+apg}$
Toth[51]	Multimolecular Physical Adsorption	$Q_e = \frac{m_t P}{(b_t + P^{t_t})^{1/t_t}}$

يعد ايزوثيرم لانكماير وفريندلش أكثر أنواع الايزوثيرمات استعمالاً لذلك سنتحدث بشيء من التفصيل عن هذه الايزوثيرمات.

(1-6-1)معادلة لانكماير للإمتزاز (Langmuir adsorption equations)

شهدت هذه المعادلة انتشارا واسعا بعد أن طورت من قبل (Irving langmuir) عام (1918) لوصف امتزاز جزيئات الغاز على سطح صلب مستوي. و قد افترض لانكماير حدوث الامتزاز لطبقة جزيئية واحدة على سطح المادة المازة حيث يستبعد حدوث تفاعلات بين الدقائق الممتزة في التغطية الواطئة للسطح. و هكذا تزداد كمية المادة الممتزة سريعا بداية الامتزاز ثم تبدا بالثبات تدريجيا بسبب عملية الابتزاز (Desorption) [52].

إذ يمكن التوصل إلى معادلة لانكماير التي تعبر عن عملية الامتزاز من المحاليل بالمعادلة الآتية [47]:

B	+	A	⇆	B	+	A	
مذيب في المحلول N_1		مذاب يعاني امتزاز N^S_2		مذيب يعاني امتزاز N^S_1		المذاب في المحلول N_2	

إذ ان :

N_1 وN_2 : التراكيز بدلالة الكسر المولي للمذيب و المذاب على التوالي .

N^S_1 وN^S_2 : التراكيز (الفعالية) في طبقة الامتزاز بدلالة الكسر المولي للمذيب و المذاب على التوالي .

الحرف S : الامتزاز على السطح .

يمكن التعبير عن ثابت الاتزان (K) بالمعادلة الآتية :

$$\mathbf{K} = \frac{N_1\ N_2^S}{N_2\ N_1^S} = \frac{a_1\ N_2^S}{a_2\ N_1^S} \Longrightarrow \frac{K}{a_1} = \frac{N_2^S}{a_2\ N_1^S} \quad \textbf{.....(1- 3)}$$

a_1 و a_2 : فعالية المذيب و المذاب على التوالي.

و بما ان الامتزاز يحدث عادةً في المحاليل المخففة لذلك من الملائم التعبير عن التركيز عند الاتزان بـ (Ce) بدلاً من (a_2) و اعتبار فعالية المذيب (a_1) ثابتة .فإذا عُدَ $b=K / a_1$

و $N^S_1 + N^S_2 = 1$ و بإدخال هذه العلاقات على المعادلة رقم (3 -1) تصبح :

$$N_2^S = \frac{b\ Ce}{1 + b\ Ce} \quad \textbf{.....(1- 4)}$$

و لما كان

$$N_2^s = \frac{n_2^s}{n_1^s} = \theta \qquad \text{.....(1- 5)}$$

إذ ان n^S يمثل عدد مولات مواقع الامتزاز للغرام الواحد وإن (θ) هي جزء السطح المشغول بوساطة الجزيئات الممتزة فإن المعادلة (5- 1) تصبح :

$$\theta = \frac{b\,Ce}{1+b\,Ce} \qquad \text{.....(1- 6)}$$

يمثل مصطلح سعة الامتزاز (Adsorption Capacity) الذي يرمز له(Q_e) النسبة بين كمية المادة الممتزة بوحدات (mg) الى وزن المادة المازة بوحدات (g) وهو يتناسب مع جزء السطح المشغول أي ان :

$$Q_e = \frac{X}{m}\alpha \quad \theta \longrightarrow \frac{X}{m} = a\,\theta$$

إذ ان:

X: كمية المادة الممتزة بوحدة (mg)

m:وزن المادة المازة بوحدة (g)

a: ثابت التناسب

و بتعويض هذه العلاقة في المعادلة (6 -1) تصبح

$$Q_e = \frac{X}{m} = \frac{a\,b\,Ce}{1+b\,Ce} \qquad \text{.....(1- 7)}$$

المعادلة (7 -1) تمثل معادلة لانكماير للامتزاز من المحلول [25].

إذ ان :

Q_e : السعة الوزنية للامتزاز بوحدات (mg/g).

Ce : تركيز المذاب (الممتز) عند الاتزان بوحدات (mg/L).

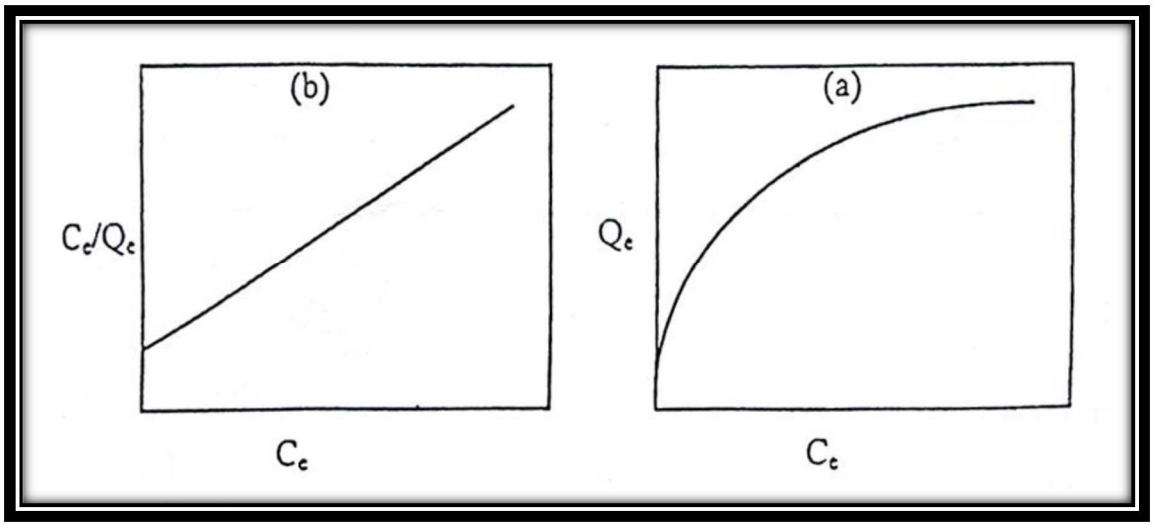
a : سعة الامتزاز العظمى عندما يتشبع سطح الامتزاز كلياً بوحدات (mg/g) .

b : ثابت لانكماير يرتبط بطاقة الامتزاز أو ثابت الاتزان بوحدات (mg/L) كما مشار في المعادلة (7-1).

ويمكن كتابة المعادلة (7 -1) بالصورة الخطية لتصبح على النحو الأتي :

$$\frac{Ce}{x/m} = \frac{Ce}{Qe} = \frac{1}{ab} + \frac{Ce}{a} \qquad \text{.....(1- 8)}$$

وعند رسم Ce/Q مقابل Ce فان الميل يساوي 1/a و تقاطعه يساوي القيمة 1/ab، كما في الشكل (1-7) [47].



شكل (1-7) (a) ايزوثيرم لانكماير b) العلاقة الخطية لايزوثيرم لانكماير

(1-6-2): معادلة فرندلش للإمتزاز **Freundlich adsorption Equation**

وضع العالم الألماني (Freundlich) عام (1926 م) معادلة تعد من أهم المعادلات المستعملة بنجاح في حالة الإمتزاز من المحلول فقد تكون السطوح معظمها غير متجانسة (Heterogeneous) أي إن تغيرات الطاقة الكامنة غير منتظمة بسبب وقوع مواقع الإمتزاز عند مستويات متباينة من الطاقة[48] وهذا يؤدي إلى تغير في أيزوثيرم الإمتزاز ، وبذلك وضعت معادلة فرندلش لتمثيل التغير في مقدار المادة الممتزة (Qe) في وحدة المساحة أو كتلة المادة المازة مع تركيز الاتزان (Ce)، والصيغة الرياضية لمعادلة فرندليش تكون كالأتي:

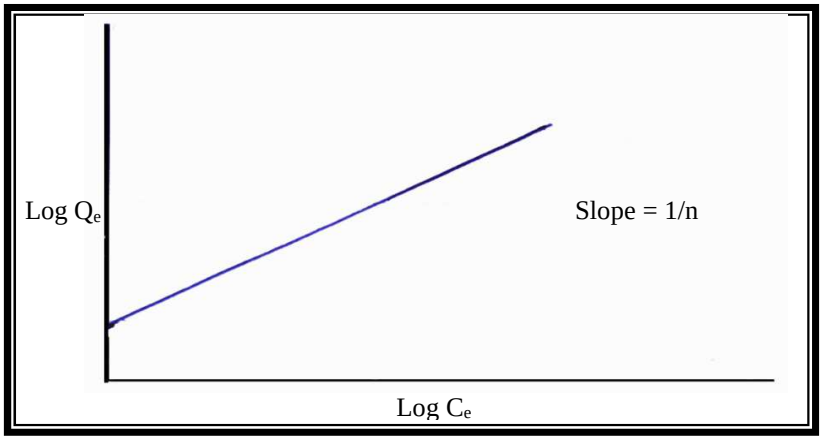
$$Qe = K_f Ce^{\frac{1}{n}} \text{..... ....}(1-9)$$

وبأخذ لوغارتم المعادلة (9 -1) نحصل على

$$\log Qe = \log K_f + \frac{1}{n}\log Ce \quad \textbf{.....(1- 10)}$$

حيث (kf , n) ثوابت فرندلش التجريبية (n مقياس لشدة الإمتزاز، بينما kf مقياس لكمية الإمتزاز) التي يمكن الحصول عليها من رسم العلاقة بين (log Qe) مقابل (log Ce) حيث نحصل على خط مستقيم ميله ($\frac{1}{n}$) وتقاطعة (log kf) ، وقيم هذه الثوابت تعتمد على

طبيعة كل من المادة الممتزة و السطح الماز ودرجة الحرارة .



الشكل (1-8) أيزوثيرم فرندلش للإمتزاز

(7-1) السطح الماز Adsorbent surface

(1-7-1)صخور البورسيلينات العراقية Iraqi Porcelanite Rocks

البورسيلينات هي عبارة عن صخور سيليكاتية دقيقة الحبيبات ذات نسيج ومقطع عرضي يشبه الخزف غير المتزجج.حيث تتألف صخور البورسيلينات من معدني الكريستوبولايت والتريدمايت تعتبر نوع من أنواع السيليكا (SiO_2) تستخدم معادن التريدمايت والكريستوبولايت لصناعة المرشحات بسبب تركيبها البلوري ونفاذيتها العالية حيث تتميز بتركيب بلوري مفتوح يحتوي على قنوات بلورية تسمح باستيعاب ايونات كبيرة الحجم [53]

هذه الصخور موجودة في العراق في أماكن مختلفة . ولقد بينت الدراسات السابقة [54] أن صخور البورسيلينات العراقية تحتوي على نسبة من السليكا تصل الى أكثر من 70 % ، وتوجد في مساحات واسعة في غربي العراق في مناطق عكاشات و الرطبة ، تنافس الصخور العراقية الأنواع الأخرى من الجزائرية والألمانية والتركية و الامريكية و الروسية على الرغم من احتوائها على نسبة عالية من الكاربونيت . وتمتاز الصخور العراقية أيضا" باحتوائها على نسب أقل من أكاسيد الحديد مقارنة مع الأمريكية والجزائرية .

جدول (1-3) مقارنة بين مكونات البورسيلينات من مناطق مختلفة من العالم[55]

Constituent %	IRAQ	R.S.S.	U.S.A	ALGERIA
SiO_2	74.03	79.92	89.70	58.4
Al_2O_3	3.65	6.58	3.72	1.66
TiO_2	0.17	0.48	0.10	0.10
P_2O_5	1.16	0.01	0.10	0.20
CaO	5.62	1.43	0.30	13.80
Na_2O	0.06	0.65	0.31	0.96
K_2O	0.17	0.71	0.41	0.51
Fe_2O_3	0.97	3.56	1.09	0.79
Others	10.42	4.91	3.70	17.48

الشكل (1-9) صخور البوسيلينات العراقية[55].

بالنظر لأهمية البورسيلينات بوصفها أكثر المواد أستعمالا" في المرشحات الصناعية بسبب امتلاكها خصائص فيزياوية ، وكيمياوية منها تركيبها المعدني الذي يغلب عليه معدن الكريستوبلايت ، والمسامية البلورية والصخرية العالية ، وخفة الوزن ، إذ تعطيها قابلية عالية على الامتصاص ، وعزل الشوائب الدقيقة عن السوائل. أجريت دراسة [56] لمعرفة مدى صلاحية هذه الصخور لآستخدامها كمرشحات صناعية منها تنقية الكبريت وتصفية السوائل الغذائية (الخل، والعصائر) وقد شملت الدراسة فحص التركيب الكيمياوي ، والمعدني ، والكثافة ، والقابلية على الامتصاص والترشيح ، وجرت مقارنتها مع المواد المستوردة المسماة تجاريا" سيلايت (Celite) ثم آستخدمت للاغراض المذكورة أعلاه . إذ اعطت نتائج ناجحة و مطابقة للمواصفات المعتمدة واثبتت كفاءة عالية . وتمت دراسة [57]عن تأثير نوعية السيليكا في الصفات الفيزياوية ، والميكانيكية للاجسام السيراميكية ، وذلك لاهميتها الكبيرة في الصناعات والاستخدامات السيراميكية . وتم أختيار هذه الصخور كإحدى أنواع السيليكا المستخدمة في صناعة السيراميك ، وقد أعطت العينات المستخدمة نتائج معدنية ، ونتائج فيزيائية وميكانيكية جيدة جدا" في درجات الحرق الواطئة نسبيا"($1100C^{\circ}$) من دون الحاجة الى حرقها في درجات أقل مثل سائر عينات الانواع الاخرى ، إذ يؤدي ذلك الى فائدة اقتصادية عالية في تقليل كلفة عملية الحرق باستخدام درجات حرارة عالية . كذلك استخدمت هذة الصخور في صنع القواشط و الصواقل والملمعات الخاصة بالتنظيف ؛ لامتلاكها المواصفات الفيزياوية والكيمياوية التي تجعلها صالحة لهذة الاغراض[58] فضلاً عن وجودها بكميات كبيرة في منطقة الصحراء الغربية لذا تم دراسة البورسيلينات تقنياً ؛ لمعرفة مدى صلاحيتها كمواد صاقلة وملمعة ، وبكلفة أقل بكثير من مثيلاتها المستوردة التي تكلف مبالغ طائلة .

(8-1) التلوث بالصبغات The Pollution by Dyes

ان وجود الصبغات في البيئة المائية يدعو الى القلق الشديد لان معظم هذة الصبغات ضارة في حياة الانسان والحياة المائية[59] .هنالك انواع متعددة من الصبغات واسعة الاستعمال في صناعات متعددة مثلا الاقمشة والجلود والادوية...الخ [60,59] .أن استهلاك كميات كبيرة من الصبغات في الصناعات النسيجية انتجت كمية كبيرة من النفايات في البيئة[61].

وقد تم تطوير عدد من التكنولوجيات على مر السنين لإزالة الملوثات المختلفة الموجودة في المياه [59] . وعموما ، فإن التخلص من الصبغات في موارد المياه توفرت بطرق معالجة مختلفة .

الصبغات هي عبارة عن مواد ملونة تستطيع أن ترتبط بطريقة ما بالمواد المراد صبغها وتكسبها الواناً زاهية بحيث لا تتاثر بالغسل والضوء والاوكسجين والحوامض والقواعد . وتمتاز هذه الصبغات باعطائها امتصاصات شديدة في المنطقة المرئية بسبب توفر الانظمة الاقترانية وعدم تمركز الكترونات π في تركيبها [62,52]. وعموما تستعمل الصبغات لتلوين الأقمشة ولصبغ أنواع من الخلايا والأنسجة لكي تصبح أكثر وضوحا ، وكذلك تعد ملوثات مائية ويمكن التخلص منها بطرائق متعددة ومنها طريقة الإمتزاز .و تصنف الصبغات الى عدة انواع من الصبغات بالاعتماد على التركيب الكيميائي للصبغة كما موضح في الجدول (1-4) :-

الجدول (1-4) تصنيف الصبغات [63]

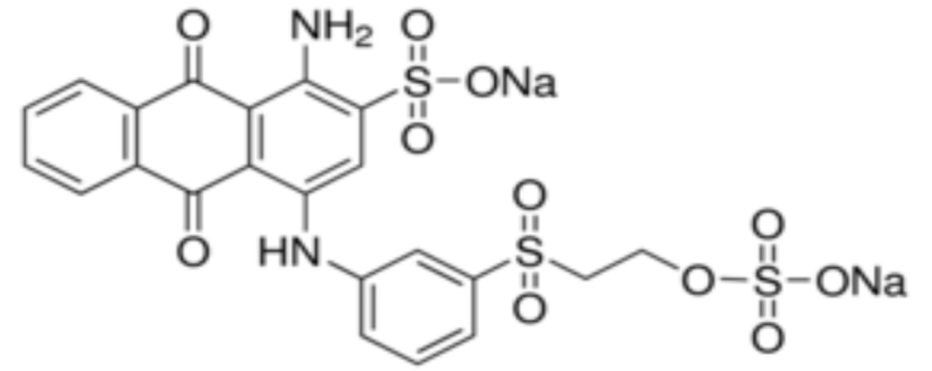
نوع الصبغة	مثال	التطبيقات
الصبغات الحامضية	Methyl orange, Methyl red, and Congo red	الصوف ،الحرير،الياف البولي يورثين ،النايلون .
الصبغات القاعدية	Aniline yellow, Butter yellow, and Malachite green	البولي استرات الصيدلانية ، القطن ،الورق .
الصبغات المباشرة	Martius yellow and Congo red	القطن ،الصوف ،الحرير ،النايلون
الصبغات الفعالة	Procion dye (2,4,6-tri chloro 1,3,5-triazine)	القطن ، الصوف ،الحرير .
الصبغات الدهنية	Indigo ,Benzanthro and Tyrian purple	الصوف ، عامل تلوين في الغذاء

ان وجود مجموعات وظيفية معينة في المركب تؤدي إلى جعله ملونا وقد أطلق عليها بالمجموعات الكروموفورية (Chromophores) وتعني المجموعات الحاملة للون (Colour bearing groups) وتشمل على مجموعات-N=O, -C=O, -C=S, -C=C– ,-N=N- ,NO_2،وهناك مجموعات تعمل على زيادة شدة اللون الذي تحمله المجموعة الكروموفورية وسميت هذه بالمجموعات المساعدة أو الأكسوكرومات (Auxochromes) وتعني معمقات اللون وهي مجموعات دافعة للالكترونات فضلا عن أهميتها في زيادة شدة اللون

فأنها تمنح الجزئية صفة الحامضية أو القاعدية وبذلك تزيد قدرتها على الارتباط بالسطوح المازة [38] .

(1-8-1) صبغة Remazol brillinat blue

هي صبغة أنثراكينون تستخدم في الصناعات النسيجية ، الصيغة التركيبية للصبغة الموضحة في الشكل (1-10) [64]. وتعتبر صبغة ضارة ويمكن أن تضر الحياة المائية وأيضا الحياة النباتية إذا تم استخدام المياه الملوثة للري[65]. وقد شهدت السنوات الأخيرة نهجا بيولوجيا لحل هذه المشكلة.



الشكل (1-10)الصيغة التركيبية لصبغة Remazol Brilliant blue

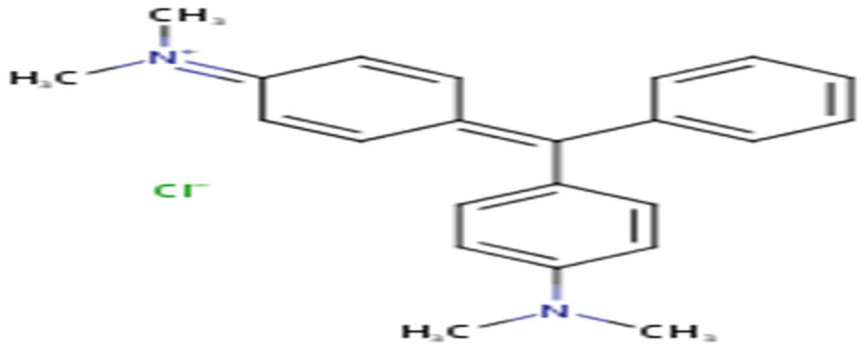
تعتبر صبغة Remazol brilliant blue من الصبغات الحامضية التي تتميز باحتوائها على مجموعة حامضية أو أكثر ومعظمها مجموعة السلفونيل الحامضية (-SO_3H) أو مجموعة الكاربوكسيل الحامضية (-COOH) هذه الصبغات تذوب بالماء أو الكحولات أو في كليهما وجزيئة الصبغة قد تكون من نوع الآزو، والانثراكوينون ، وثلاثي أريل ميثان ، والازين ، والزانثين ، والنترو، و النتروزو ،وتتضمن صبغات لها الوانُ مشرقة ولها مدى واسع من خصائص الثبات وتستعمل لصباغة الأنسجة المحتوية على مجموعات قاعدية كالصوف، والحرير، والبولي أميدات، والصباغة تتم في وسط حامضي بسبب منح البروتون للمجموعة القاعدية في النسيج ويمكن توضيح عملية الصباغة كالآتي[62] :

$$Dye^- + H^+ + Fibre \longleftrightarrow Dye^-H^+ \quad Fibre$$

يلاحظ هنا أنّ هذه العملية عكسية ، وعموماً يمكن إزالة الصبغات الحامضية من الأنسجة بواسطة الغسيل .

(2-8-1) صبغة Malachit green

هي عبارة عن ثلاثي فينيل ميثان الأساسية قابلة للذوبان في الماء، الصيغة التركيبية للصبغة الموضحة في الشكل (1-11) التي تستخدم لتلوين المواد مثل الحرير والصوف والجلود والقطن والورق وغيرها من الصناعات. في الاستزراع المائي، تعمل كعامل مضاد للفطريات، و مضاد للبكتيريا و مضاد للطفيليات. وقد صنفت على أنه لها مخاطر صحية من الفئة الثانية، ولكنها لا تزال تستخدم في بعض البلدان بسبب انخفاض كلفتها. من الصعب تحللها وإزالتها من الماء. وأفادت بعض الدراسات أنها تسبب التسرطن، الطفرات، والكسور الكروموسومية، وسمية الجهاز التنفسي[66].



الشكل (1-11) الصيغة التركيبية لصبغة Malachit green

تعتبر صبغة Malachit green من الصبغات القاعدية التي تتميز باحتوائها على كروموفورات (حاملات الألوان) تكون جزء من الأيون الموجب (عادة ملح أميني أو مجموعة أمين متأينة) و هي تستعمل لصباغة ألياف الأكريليك و الصوف و الحرير، على الرغم من أن لديها ثبات معتدل مع تلك المواد [67]. هذه الصبغات تذوب بالماء أو الكحولات أو في كليهما[62].

(1-9): المسح في الأدبيات The Literature Survey

أصبح الإمتزاز اليوم علماً واسع التطبيق ، إذ فتح أفاقاً جديدة في مختلف العلوم ومجالات الحياة وهو في تقدم مستمر،إذ استعملت طريقة الأمتزاز كإحدى الحلول الناجحة في معالجة مشكلات تلوث المياه الناتجة من مخلفات المياه الصناعية ولاسيما مخلفات مصانع الصباغة، والنسيج.

قام كل من G. B. Marg و G.B. Bhavnagar بدراسة كفاءة استخدام بولي المنيوم كلورايد مادة غير عضويه لامتزاز صبغة Remazol Brilliant blue من المياة الملوثة بالصبغة ، وتم تشخيص السطح ألماز بواسطة X-RD. وتم تحديد تركيز الصبغة بواسطة الاشعة فوق البنفسجية / المرئية .و أظهرت النتائج كفاءة ممتازة بستخدام بولي المنيوم كلوريد لامتزاز صبغة Remazol Brilliant blue.[68]

كما قام Ù.Gecgel و Kolancilar. H بدراسة امتزاز صبغة Remazol Brilliant blue على سطح الكاربون المنشط المحضر من الصنوبر ،امكانية استخدامهُ كمادة مازة لإزالة صبغة Remazol Brilliant blue من المحلول المائي .تمت دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز تضمنت تركيز الصبغة الاولي ، زمن الاتزان ،درجة الحرارة ،كمية السطح الماز ، الدالة الحامضية ،حيث أظهرت النتائج زيادة نسبة امتزاز صبغة Remazol Brilliant blue من المحلول المائي مع زيادة كل من (تركيز الصبغة الاولية ، زمن الاتزان ، درجة الحرارة ،كمية السطح الماز)[69] .

تمكن M.R. Mafra و L. I. Mafra من دراسة امتزاز صبغة Remazol Brilliant blue بواسطة استخدام قشور البرتقال كسطح ماز ،وقد تميزت قشور البرتقال المازة الجديدة التي تم تطويرها واستخدامها لإزالة Remazol Brilliant blue من المحلول المائي . تمت دراسة الدوال الثرموديناميكية الحرارية و قد بينت النتائج ان امتزاز صبغة Remazol Brilliant blueعلى سطح قشور البرتقال الى تلقائية التفاعل ،كان زمن الاتزان لهذه الدراسة 15ساعة ،أظهرت النتائج أن زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى الانخفاض في سعة الامتزاز .كما اظهرت بيانات الامتزاز انطباقها على كلاً من معادلة لانكماير وفريندلش [70] .

قام الباحث Bayrak و جماعتة باستخدام الكاربون المنشط المحضر من قشور البرتقال لإزالة صبغة Remazol Brilliant blue من المحلول المائي تم تحديد الظروف

الفضلى لعملية الامتزاز تأثير الدالة الحامضية ،كمية السطح الماز ،تركيز الصبغة الاولي ، درجة الحراة ، وتم حساب الدوال الثرموديناميكيه الحرارية للامتزاز [71] .

استطاع A. F. Alkaim و جماعتة من دراسة ازالة صبغة Remazol Brilliant blue من المحاليل المائية باستخدام الكاربون المنشط ، تم امتزاز صبغةRemazol Brilliant blue على سطح الكاربون المنشط المحضر من قشور جوز الهند . تم دراسة قابيلة الامتزاز من خلال دراسة تاثير وزن المادة المازة ,تركيز المادة الممتزة ,درجة الحرارة , وكذلك الدالة الحامضية . ان نتائج الامتزاز تم تطبيقها على كل من معادلة لانكماير Langmuir و معادلة Freundlich و معادلة تمكن Tempkin, ووجد ان نتائج الامتزاز تنطبق بصورة جيدة مع معادلة فرنديلش Freundlich . بالإضافة الى ذلك تمت دراسة التغيرات الثرموديناميكية في الطاقة الحرة (ΔG) و الانثالبي (ΔH) والانتروبي (ΔS) ومن خلال قيم الانثالبي وجد بان التفاعل هو ماص للحرارة [72] .

استطاع كل من M.A. Ahmad و O. S. Bello دراسة ازالة صبغة Remazol Brilliant blue على سطح الكاربون المنشط المحضرة من الذرة .اجريت تجارب عدة لمعرفة التركيز الابتدائي للصبغة ، زمن الاتزان ، الحد الاقصى لسعة الامتزاز هي 333.3 mg/g .و أظهرت نتائج ايزوثرمات الاتزان انطباقها على نموذج فريندلش [73] .

استخدم M. A. Ahmad و جماعتة الكاربون المنشط لازالة صبغة Remazol Brilliant blue كسطح ماز الذي يمتاز باحتوائة على مسامات كبيرة ،اعلى نسبة ازالة للصبغة Remazol Brilliant blue تصل الى 87.6% بستخدام تركيز 50mg/L و40%عند تركيز ابتدائي للصبغة 500mg/L. واشارت النتائج الى كفاءة استخدام هذا السطح لازالة صبغة Remazol Brilliant blue من المحاليل المائية[74] .

قام الباحث ,A. S. Mahmoud وجماعته بدراسة ازالة صبغة Remazol Brilliant blue من محاليلها المائية باستخدام عمليات الأكسدة المتقدمة H_2O_2 نظام الأشعة فوق البنفسجية لإزالة الصبغة. تمت دراسة الظروف الفضلى لإزالة الصبغة في مفاعلين (لفائف وتقليدية) coil and conventional)). وأظهرت النتائج أن مفاعل الملف كان أعلى درجة حرارة من المفاعل التقليدي. عندما تم اضافة الصبغة في المفاعلات عند 25 درجة مئوية، فإن الإشعاع

(الأشعة فوق البنفسجية) وحده لم يكن كافياً لازالة الصبغة نظرا لتفاوت كفاءة إزالة الصبغة في المفاعل التقليدي من 0.0 إلى ٪12.3 ، في حين أن المفاعل الفائف متنوعة من 0.0 إلى٪ 7.3، اعتمادا على زمن البقاء .زيادة تركيز H_2O_2 يؤدي الى زيادة كفاءة إزالة الصبغة من كلا المفاعلين الأشعة فوق البنفسجية. اظهرت النتائج ان قيمة النسبة مئوية للازالة تصل الى 93% عند زمن البقاء .56min و ازالة الصبغة٪ 100 التي تحققت في .65 min باستخدام H_2O_2 تركيز $12.50\ ml.\ L^{-1}$ [75] .

تمكن الباحث A. Markadeh و جماعته من تحسين عملية امتزاز صبغة Remazol Brilliant blue من المحاليل المائية باستخدام انابيب الكاربون متعددة الجدران (MWCNTS) . يهدف هذا العمل الى تحديد الظروف الفضلى من اجل الوصول إلى أقصى ازالة لصبغة Remazol Brilliant blue و أقصى سعة امتزاز في عملية الامتزاز من محلول مائي باسسخدام انابيب الكاربون متعددة الجدران .تم تحسين ثلاثة عوامل بما في ذلك التركيز الابتدائي للصبغة ، الدالة الحامضية ، كمية الانابيب المستخدمة . وكانت اعلى نسبة إزالة لصبغة Remazol Brilliant blue هي 96% ، وتم استخدام المعادلات الثلاثة لانكماير وفريندلش و تمكين لوصف ايزوثيرمات الامتزاز أظهرت بيانات الاتزان انها تتفق بشكل جيد مع انموذج ايزوثيرم لانكماير بالاعتماد على قيم معامل الارتباطية[76] .

استطاع الباحث R. Alrozi و جماعته دراسة امتزاز صبغة Remazol Brilliant blue من محلول مائي باستخدام السطح الماز المحور(كلينوبتيلوليتس الخام) (Clinoptilolite) (R –Cl) مع $Zn(NO_3)_2$ بوجود الايثانول لتحضير كلينوبتيلوليت الزنك Zn – Cl . اجريت تجارب الامتزاز في ظروف مختلفة التراكيز المستخدمة ضمن المدى (250-25)mg/L ، زمن الامتزاز (2-0h) ، درجة الحرارة (353 – 300 K) لتحديد الظروف الفضلى لاعلى نسبة ازالة لصبغة Remazol Brilliant blue . أشارت النتائج الى ان الدالة الحامضية عامل رئيسي في عملية امتزاز صبغة Remazol Brilliant blue ، كان اقصى امتزاز للصبغة على سطح (Zn - Cl) عند الدالة الحامضية ~ 6 وكانت سعة الامتزاز المقابلة 42.2 mg/g . بينما انخفضت سعة الامتزاز لصبغة Remazol Brilliant blue على سطح Zn – Cl عند الدالة الحامضية 12, 8 مقارنة مع السطح Cl-R التي أظهرت زيادة في سعة الامتزاز ضمن نفس

درجة الحموضة .أثبتت النتائج ان سطح كلينوبتيلوليت (Zn - Cl) هو سطح جيد لازالة صبغة Remazol Brilliant blue من المحلول المائي [77].

قام الباحث **P.S.Syed** بتنشيط النفايات الصلبة الزراعية بواسطة حامض الكبريتيك (نسبة 1: 1) من أجل ازالة صبغة Malachit green من المحاليل المائية . وقد أجريت التجارب الحركية و إيزوثيرمات الامتزاز لتحديد امتزاز صبغة Malachit green من المحاليل المائي باستخدام الكربون المنشط.العوامل التي تؤثر على معدل الامتزاز تشارك في إزالة الصبغة (تركيز الصبغة الابتدائي ،وقت الاتزان ، كمية السطح الماز(الكربون المنشط) ، حجم الجسيمات و الدالة الحامضية تمت دراستها في درجات حرارية مختلفة تتراوح ما بين K (300 – 330) . تم تحليل البيانات التجريبية ووجده انها تتفق مع ايزوثيرمات امتزاز لانكماير و فرويندلش .تم تشخيص هيكلية ومورفولوجية السطح (الكربون المنشط) باستخدام XRD و SEM على التوالي [78] .

استطاع كل من M. N. Idrisa و جماعته في هذه الدراسة استخدام الكاربون المنشط المحضر من الياف البذور المطاطية كسطح ماز لامتزاز صبغة Malachit green من محاليلها المائية. اجريت سلسلة من التجارب تم تقييم متغيرات تجريبية عدة تضمنت الصبغة التركيز الابتدائي للصبغة، زمن الاتزان ، درجة حرارة و الدالة الحامضية . أظهرت النتائج أن امتزازصبغة Malachit green كان عند الرقم الهيدروجيني 6 ، اما دراسة تأثير كل من التركيز الابتدائي للصبغة ، زمن الاتزان ،درجة الحرارة لوحظ زيادة في سعة الامتزاز مع زيادة كل منها. تم تحليل البيانات التجريبية حسب انموذج المعادلات مثل ايزوثيرمات لانكماير، فريندليش و تمكين ، اظهرت بيانات الاتزان انها تتفق بشكل جيد مع إيزوثيرم لانكماير [79].

قام كل من Y.C.Uma و Y.C. Sharma باستخدام نشارة الخشب كسطح ماز لإزالة صبغة Malachit green من المحاليل المائية. تمت دراسة العوامل المؤثرة على عملية الإزالة مثل التركيز الابتدائي للصبغة ، زمن الاتزان ، الدالة الحامضية ، كمية السطح الماز ، ودرجة الحرارة. النتائج التجريبية تشير إلى أن g 5 من نشارة الخشب كان قادرا على إزالة 93٪ من الصبغة من تركيز الأبتدائي 20mg/L عند زمن اتزان .100 min . اظهرت النتائج انخفاض نسبة الإزالة مع زيادة درجة الحرارة . تم استخدام انموذجي لانكماير و فريندلش لوصف

الايزوثيرمات التجريبية اظهرت بيانات الاتزان انها تتفق بشكل جيد مع انموذج ايزوثيرم فريندلش [80] .

استطاع L. Zhang تنشيط وتحميض الطين الأحمر المحور باعتباره سطح ماز لإزالة صبغة Malachit green من المحاليل المائية . تمت دراسة سلوكيات امتزاز الصبغة في التجارب من حيث زمن التماس ،وpH ،وتركيزالصبغة الأبتدائي ودرجة الحرارة. وكان pH للمحلول المثالي هو 3.2 لامتزاز (Malachit green) . بيانات الامتزاز تستخدم ايزوثيرم لنكماير،وتم حساب سعات الامتزاز القصوى 336.4 mg/g عند 298 k . تم تحليل الدوال الثرموديناميكية ،والتي تشير إلى أن عملية امتزاز Malachit green كانت ماصة للحرارة ، وتتبع المعادلة الثانية الكاذبة [81].

قام الباحث D. Wang و جماعته بتحضير وتشخيص المركب النانوي β-سايكلودكسترين الجرافين (Fe_3O_4/β-CD/GO) والذي استخدم كسطح ماز لامتزاز صبغة Malachit green من محاليلها المائية وقد تم دراسة زمن الامتزاز ودرجة حرارة الامتزاز وpH .واشارت النتائج التي حصلوا عليها الى أن للمركب المحضر سعة امتزاز عالية جدا تبلغ 990 mg/g في درجة حرارة 308K وpH 7.ومعدل الازالة وصل الى 98%بعد ثلاث مرات من الامتزاز وان الإمتزاز يتبع معادلة لانكماير .وكانت العملية تلقائية وماصة للحرارة [82].

قام كل من F. Hemmati وجماعته بدراسة امكانية استخدام عوالق الطحالب (SPM) التي تعتبر مادة بيولوجية منخفضة التكلفة عوملت باستخدام حامض الهيدروكلوريك لإزالة (Malachit green) من المحلول المائي لأول مرة. في تجارب الامتزاز بطريقة الوجبة الواحدة، وتمت دراسة آثار زمن التماس، جرعة المواد الممتزة، وpH، تركيز الصبغة الابتدائي ودرجة الحرارة على سعة امتزاز SPM . وأشارت النتائج إلى أن الامتزاز يحصل في pH 6.5. وقد تم تشخيص المادة الممتزة على السطح بواسطة SEM، BET، و FT-IR. تم تحليل بيانات التوازن بدقة على معادلة لانكماير، فروندليتش و تمكن. وأظهرت نتائج بيانات أيزوثيرم الامتزاز تتبع معادلة لانكماير .وقد حسبت سعة الامتزاز ألاقصى وبلغت 121.90 mg/g عند 293 K. وكان أفضل وصف لحركية الامتزاز من الدرجة الثانية الكاذبة. الى جانب ذلك،

حسبت ايضا الدوال الثرموديناميكية ، مثل ΔG ، ΔH ، وأشارت القيمة السالبة لكل من ΔH و ΔG الى أن عملية الامتزاز هي تلقائية وباعثة للحرارة، على التوالي [83] .

اجرى E.Bulut وجماعتة دراسة لامتزاز صبغة Malachit green على سطح البنتونيت واجريت الدراسة تحت تاثير ظروف متباينة من تركيز والدالة الحامضية .ودراسة ايضا تاثير كل من زمن التماس،والدالة الحامضية الابتدائي وتركيز الصبغة الابتدائية .ولاحظ الباحثون أن ازالة صبغة Malachit green تزداد مع زيادة زمن التماس حتى الوصول الى حالة التوازن عند التركيز الابتدائي للصبغة . كما تم في هذه الدراسة حساب الدوال الثرموديناميكية ، مثل ΔS،وΔG،وΔH [84] .

وقد درسB. Ali Fil امتزاز صبغة malachite green على طين المونتموريلونيت.ودرس في هذه العملية الدالة الحامضية pH وكمية الامتزاز، وسرعة التفاعل ،والشدة الأيونية ،وتركيز Malachit green الأبتدائي ،ودرجة الحرارة . ووجد أن Montmorelite clay لدية سعة امتزاز عالية ويتبع معادلة لانكماير .ووجدت أن سعة الامتزاز أحادي الطبقة (الحدالأقصى) ليكون Montmorelite clay 262،494 mg/g . و تم تحليل البيانات الحركية التجريبية باستخدام الدرجة الأولى ،الدرجة الثانية ، Elovich، والنماذج الحركية intraparticle [85].

قام الباحث S. A. Zulkepli وجماعته بدراسة ازالة صبغة Malachit green بواسطة استخدام انابيب الكاربون النانوية متعددة الجدران . تم تحديد الظروف الفضلى لامتزاز صبغة Malachit green بواسطة أنابيب الكاربون النانوية ، وهي (تركيز الصبغة الابتدائي ، وزن السطح الماز ، الدالة الحامضية ودراسة الاتزان . تم تحقيق أقصى امتزاز لصبغة Malachit green عند الظروف الفضلى : تركيز الصبغة الأولي ($\mu g \cdot ml^{-1}$ 20)، ووزن السطح الماز (0.03g)، الدالة الحامضية (7) و زمن الاتزان (17 min.) . وكانت القيمة التجريبية للامتزاز بواسطة الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران ($r^2 = 0.922$). وكانت أفضل نتائج التوازن التجريبي هي إيزوثيرم نموذج (لانكماير) . الحد الأقصى لامتزاز صبغة Malachit green بواسطة أنابيب الكاربون النانوية كانت سعة امتزاز الصبغة 112.36 mg/g [86] .

وقد قام C. Pradeep Sekhar وجماعتة بوضع طرائق منهجية بسيطة واقتصادية وخضراء لامتزاز Malachit green باستخدام مسحوق السليلوز كسطح ماز . وقد أجريت العملية بطريقة الوجبة الواحدة للتحقيق من قدرة امتزاز البوليمر لإزالة Malachit green من الوسط المائي. امتزاز الصبغة على السليلوز يحدث بشكل فوري ومراقبة الامتزاز بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) تم ضبط المعاملات التحليلية المختلفة مثل تأثير زمن التماس ،والدالة الحامضية ، ودرجة الحرارة ،الخ. وكان الامتزاز المثالي في الدالة الحامضية (7.2) وكلا من نماذج الايزوثيرم لانكماير وفروندليش أظهر تتناسبا في البيانات التجريبية. حركية الامتزاز بينت بان الامتزاز يحدث وفقا لنموذج المرتبة الثانية الكاذبة للنظام. وقد وجد أن الامتزاز exothermic ومصحوبا بنقصان في الانتروبي[87] .

(10-1) الهدف من الدراسة Aim of Study

يهدف العمل في هذه الرسالة إلى إمكانية استخدام صخور البورسيلينات العراقية و شكلها المحور (بوليمر بورسيلينات– ميلامين – فورمالديهايد) في إزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachate green في محاليلها المائية و دراسة الظروف الفضلى لعملية الإزالة و المتمثلة بـ (زمن الاتزان Contact time ، كمية السطح ألماز Weight of adsorbant ، الدالة الحامضية PH ، درجة الحرارة Temperature و الشدة الأيونية Ionic strength). و ثم حساب الدوال الثرموديناميكية لعملية الإزالة (انثالبي عملية الإزالة ΔH ، انتروبي عملية الإزالة ΔS و الطاقة الحرة لعملية الإزالة ΔG) ، وكذلك دراسة ايزوثيرمات الامتزاز و مدى انطباقها مع معادلتي لانكماير و فريندلش .

2. الجزء العملي Experimental Part

(1-2) الأجهزة المستخدمة Instruments Used

تضمنت هذة الدراسة استخدام الأجهزة الموضحة في الجدول (2-1)

جدول (2-1) الأجهزة المستخدمة في هذه الدراسة .

ت	اسم الجهاز	الشركة	مكان الجهاز
1	**مطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية ثنائي الحزمة** UV – Visible Spectrophotometer Double Beam -1650	Shimadzu ,Japan	جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
2	**مجهر القوى الذرية AFM** Atomic force microscopy –spam AA3000,USA2008	Shimadzu ,Japan	جامعة بغداد/ كلية العلوم
3	**مطياف الاشعة تحت الحمراء FT-IR** Fourier Transform Infrared Spectrophotometer– 8900s	Shimadzu ,Japan	جامعة بغداد/ كلية التربية ابن الهيثم
4	**جهاز حيود الاشعة السينية X-Ray** X-Ray Diffraction Spectroscopy – Lab XRD -6000	Shimaduz, Japan	جامعة بغداد/ كلية التربية ابن الهيثم
5	**مجهر المسح الالكتروني SEM** Scanning electron microscopy	Shimaduz, Japan	جامعة بغداد/ كلية العلوم
6	**ميزان الكتروني حساس ذو اربع مراتب عشرية** Electronic Balance BL 210S	Germany	جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
7	**فرن تجفيف كهربائي** Oven Memort LOD – 080+N	Labtech, Korea	جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
8	**جهاز الطرد المركزي** Centerifuge – Hettich	Universal Germany	جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
9	**حمام مائي** Water Bat	Korea	جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
11	**حمام مائي هزاز** Thermo stated shaker GFL(D-3006	Germany	جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
12	**طاحونة كهربائية** Blender	Chine	جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
13	**منخل ذو قطر 75 µm** Sieves	Chine	جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة

(2-2) المواد الكيميائية Chemicals

استعملت في هذه الدراسة المواد الكيميائية الموضحة في الجدول (2-2) الذي يبين نقاوتها و الشركة المصنعة لها و الصيغة الجزيئية لكل مادة .

الجدول (2-2) بعض صفات المواد الكيميائية .

ت	المادة	الصيغة الجزيئية	الشركة	النقاوه
1	صخور البورسيلينات العراقية Porcelanite rock Iraqi		دائرة المسح الجيلوجي	90%
2	صبغة Remazol Brilinat blue	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$	B.D.H	90%
3	صبغة Malachit green	$C_{23}H_{25}ClN_2$	B.D.H	90%
4	هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	B.D.H	98%
5	حامض الهيدروكلوريك	HCl	B.D.H	37%
6	فورمالديهايد	CH_2O	B.D.H	37%
7	ميلامين	$C_3H_6N_6$	B.D.H	98%
8	كلوريد البوتاسيوم	KCl	B.D.H	99%
9	كلوريد الصوديوم	NaCl	B.D.H	99%
10	كلوريد المغنيسوم	$MgCl_2$	B.D.H	98%
11	كلوريد الكالسيوم	$CaCl_2$	B.D.H	99%

(3-2) الصبغات المستعملة في هذه الدراسة :Dyes Used in this Study

استعملت في هذه الدراسة صبغتي ال (Remazol Brillinat blue و Malchat green) ، الجدول (2-3) يوضح بعض الخصائص الفيزيائية لصبغتي ال (Remazol Brillinat blue و Malchat green)

جدول (2-3) الخصائص الفيزيائية لصبغتي

(Malachit green and Remazol Brilliant blue)

الخصائص	Remazol Brilliant blue	Malachit green
الصيغة الجزيئية	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$	$C_{23}H_{25}ClN_2$
الصنف	صبغة حامضية	صبغة قاعدية
الذوبان في الماء	قابلة للذوبان	قابلة للذوبان
الوزن الجزيئي (g/mol)	626.54	364.92
محتوى الصبغة	90%	90%
λ_{max} (nm)	605	617.5
C.I.No.	61200	42000

(4-2) تحضير المحاليل القياسية لصبغتي (Remazol Brilliant blue و Malachit green)

Preparation of Standard Solutions For(Remazol Brilliant blue and Malachit green).

حضر محلول صبغة Remazol Brilliant blue بتركيز ($100.0000\ \mu g\ .\ ml^{-1}$) بإذابة (0.0200 g) من الصبغة في (200 ml) من الماء المقطر ومن هذا المحلول تم تحضير المحاليل المخففة للصبغة بتراكيز تتراوح مابين $\mu g\ .\ ml^{-1}$ (1.0000 – 80.0000) وذلك بعملية التخفيف بلماء المقطر وبستخدام قناني حجمية قياسية.

و بنفس الطريقة تم تحضير محلول صبغة Malachit green بتركيز ($100.0000\ \mu g\ .\ ml^{-1}$) بإذابة (0.0100 g) من الصبغة في (100 ml) من الماء المقطر ومن هذا المحلول تم تحضير المحاليل المخففة للصبغة بتراكيز تتراوح مابين $\mu g\ .\ ml^{-1}$ (0.5000-10.0000) وذلك بعملية التخفيف بالماء المقطر باستعمال قناني حجمية قياسية .

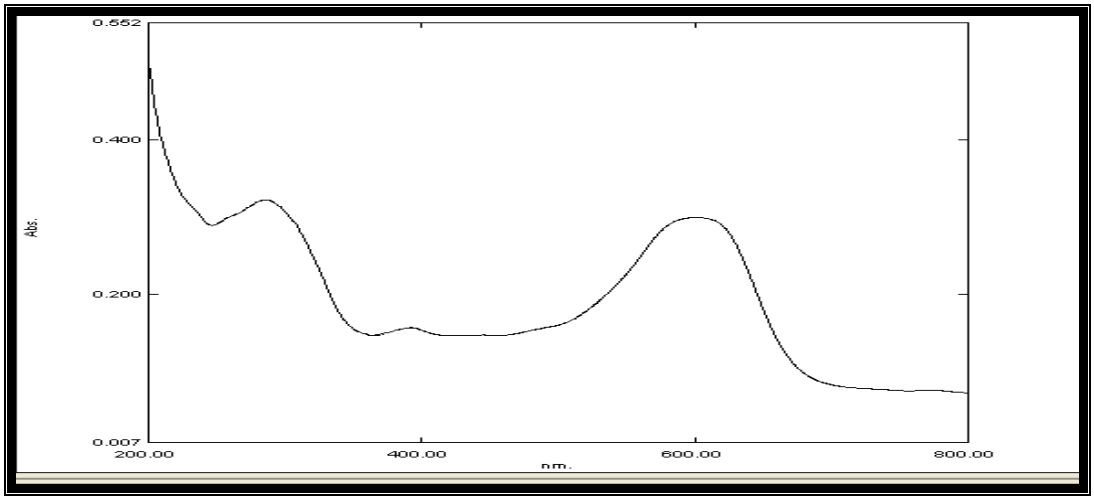
(5-2) تحضير محاليل الاملاح Preparation of Salt Solution

حضرت محاليل الاملاح لقياس و دراسة تأثير الشدة الأيونية وبتركيز (0.5000 M) لكل ملح من خلال إذابة (1.3873, 1.1901, 0.9319, 0.7305 g) من املاح كلوريد الصوديوم NaCl و كلوريد البوتاسيوم KCl و كلوريد المغنيسوم $MgCl_2$ و كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ على التوالي في (25 ml) من الماء المقطر ومن هذه المحاليل تم تحضير التراكيز (0.0200 M – 0.0700) وذلك بأخذ حجم معين من المحلول الأصلي وتخفيفه بالماء المقطر للحجم المحدد.

(6-2) تعيين الطول الموجي الأعظم ومنحني المعايرة لكل صبغة :-

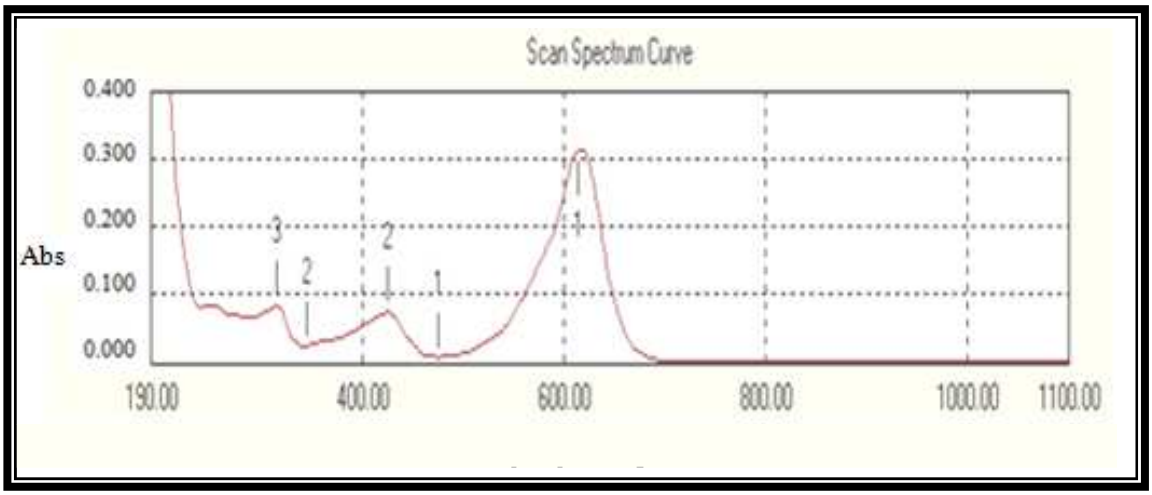
Determination of λ_{max} and Calibration curves for each dye

لتعيين الطول الموجي الاعظم الذي يحصل عنده اعلى امتصاص (λ_{max}) للمحاليل المائية لصبغتي Remazol Brilliant blue و Malachit green عن طريق تسجيل طيف الامتصاص بأُستعمال مطياف الأشعة (فوق البنفسجية – المرئية) وضمن المدى nm(200-800) وبأُستعمال خلايا من الزجاج سمك (1cm) لوحظ ان قيمة (λ_{max}) لصبغة Remazol Brilliant blue هي 605nm كما موضحة في الشكل (2-1) .أما قيمة (λ_{max}) لصبغة Malachit green هي 617.5nm كما موضحة في الشكل (2-2).



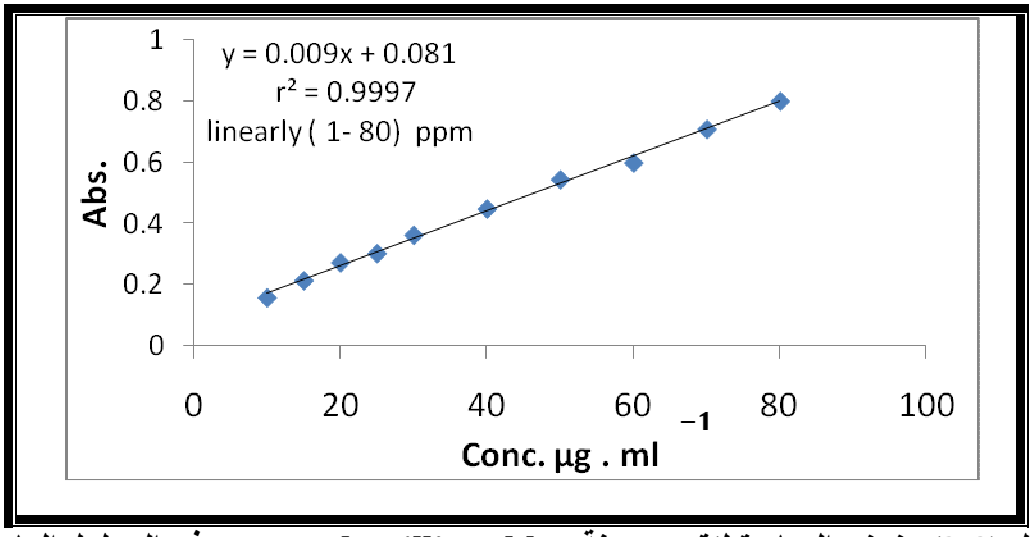
شكل (2-1):طيف الامتصاص للاشعة فوق البنفسجية – المرئية

لمحلول صبغة Remazol Brilliant blue ذو تركيز $20.0000\ \mu g\ .\ ml^{-1}$

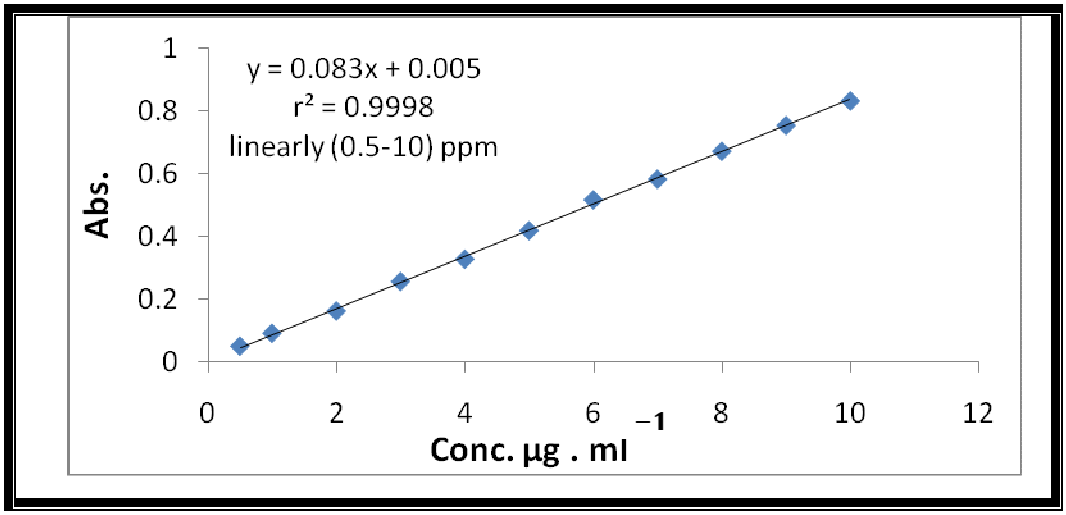


شكل (2-2): طيف الامتصاص للاشعة فوق البنفسجية – المرئية
لمحلول صبغة Malachit green ذو تركيز $4.0000\ \mu g\ .\ ml^{-1}$

تم تعيين منحني المعايرة الذي يمثل العلاقة بين الأمتصاصية والتركيز إذ تم تحضير تراكيز مختلفة لصبغة Remazol Brilliant blue و لصبغة Malachit green وتم قياس الأمتصاصية لهذه التراكيز عند الطولين الموجيين 605 nm و 617.5 nm لصبغتي Remazol Brilliant blue و Malachit green على التوالي، و عند تطبيق قانون لامبرت – بير لرسم منحني المعايرة القياسي بين قيم الامتصاصية (Absorbance) مقابل قيم التركيز (Concentration) ، حيث يمثل الشكل (2-3) منحني المعايرة لتقدير صبغة Remazol Brilliant blue، أما الشكل (2-4) فهو يمثل منحني المعايرة لتقدير صبغة Malachit green وبدرجة حرارة 298 K .



الشكل (2-3) منحني المعايرة لتقدير صبغة Remazol Brilliant blue في المحلول المائي



الشكل (2-4) منحني المعايرة لتقدير صبغة Malachit green في المحلول المائي .

(7-2) السطح ألماز *Adsorbent Surface*

(1-7-2) صخور البورسيلينات العراقية *Iraqi Porcelanite rocks*

تم الحصول على نماذج البورسيلينات العراقية الطبيعية من وزارة الصناعة والمعادن/الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين ، غسلت هذه النماذج بالماء المقطر لإزالة الشوائب والتخلص من المواد القابلة للذوبان في الماء من الأملاح وغيرها ، جففت العينات لمدة ثلاث ساعات في فرن حرارته (110 C°) ، طحن المسحوق المجفف لغرض الحصول على دقائق ناعمة بوساطة طاحونة كهربائية إلى دقائق ناعمة ونخل المسحوق المطحون باستخدام منخل مختبري ذو حجم (75.0000 µm) وحفظت بأوعية محكمة الغطاء لغرض الاستفادة منها في البحث. كما يظهر في الجدول(2-4) التحليل الكيميائي لصخور البورسيلينات العراقية .

جدول (2-4)التحليل الكيميائي لصخور البورسيلينات العراقية [88] .

No.	Chemical Composition	X-Ray Analyzer%
1	SiO_2	74.03
2	CaO	5.62
3	MgO	3.65
4	Al_2O_3	3.65
5	P_2O_5	1.16
6	Fe_2O_3	0.97
7	TiO_2	0.17
8	K_2O	0.17
9	Na_2O	0.06
10	Cr_2O_3	0.02
11	SO_3	0.009
12	MnO	0.004
13	L.O.I	11.20
Sum		100.76

(2-7-2) الصخور المحورة *Modification of the Rock*

(2-7-2-1) *تحضير معقد بورسيلينات – ميلامين*

Preparation of Porcelanite- Melamine Complex(PMC)

تم تحضير معقد بورسيلينات ميلامين من خلال مزج (3.4500 g) من الميلامين مع (1.3800 g) من صخور البورسيلينات في هاون خزفي و إضافة ثلاث قطرات من الماء المقطر إلى المزيج (لمدة نصف ساعة) ، ثم وضع المزيج في قنينة مغلقة وتركه لمدة 15 يوم من أجل إتمام عملية توزيع جزيئات الميلامين في البورسيلينات المسامية[89] .

(2-2-7-2) تحضير بوليمر (بورسيلينات –ميلامين – فورمالديهايد)

Preparation of Porcelanite-Melamine-Formaldehyde Polymer(PMFP)

حضر البوليمر PMFP وذلك بأخذ وزن (4.7448 g) من (PMC) و وضع في دورق مخروطي و أضيف إلية (1.5 ml) فورمالديهايد ترك المزيج لمدة نصف ساعة .ثم وضع المزيج في حمام مائي 90C° لمدة ساعتين ، لإتمام عملية الترابط بين PMC والفورمالديهايد[89] .

(2-8) تعيين زمن الاتزان لأنظمة الامتزاز

Equilibrium Time of Adsorption System

لتحديد الزمن اللازم لحصول الاتزان بين السطح الماز والمادة الممتزة تم استخدام ثمان قناني حجمية سعة 25 ml و وضع فيها تركيز $40.0000\ \mu g\ .\ ml^{-1}$ و $6.0000\ \mu g\ .\ ml^{-1}$ و وزن من السطح (صخور البورسيلينات العراقية) مقداره 0.0500 g لكلا الصبغتين Remazol Brilliant blue و Malachate green و تم استخدام أزمان رج مختلفة تراوحت بين (.min 10 – 120) و في درجة حرارة المختبر (298 K) . بعدها تم فصل المحاليل باستخدام جهاز الطرد المركزي و من ثم رشحت المحاليل و تم قياس الأمتصاصية عند الطول ألموجي الأعظم 605 nm و 617.5 nm لكل من صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachate green على التوالي . إما باستخدام صخور البورسيلينات المحورة فقد تم استخدام نفس الطريقة أعلاه مع الأخذ بنظر الاعتبار تغيير وزن السطح ألماز (بوليمر بورسيلينات – ميلامين – فورمالديهايد) حيث تم استخدام وزن مقداره 0.0200 g لكلا الصبغتين .

(2-9) ايزوثيرمات الامتزاز Adsorption Isotherm

للحصول على ايزوثيرم الامتزاز لكل صبغة مع السطح ألماز فقد تم استخدام تراكيز مختلفة تراوحت بين $\mu g\ .\ ml^{-1}$ (60.0000-10.0000) و $\mu g\ .\ ml^{-1}$ (70.0000-10.0000) من صبغة Remazol Brilliant blue مع وزن مقداره 0.0600 g و 0.0100 g من صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور على التوالي مع ضبط الدالة الحامضية بحدود (pH=6.7) و باستخدام زمن رج مقداره

(.min 20 و .min 10) باستخدام صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور على التوالي و درجات حرارية ضمن المدى (328 - 298K)

أما بالنسبة لصبغة Malachate green فقد تم استخدام تراكيز تراوحت بين $\mu g .ml^{-1}$ (12.0000-2.0000) و $\mu g . ml^{-1}$ (14.0000 – 2.0000) مع وزن مقداره 0.0500 g و 0.0300 g من صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور على التوالي مع ضبط الدالة الحامضية بحدود pH = 8.5 وعند درجات حرارية ضمن المدى (298 K- 328) مع استخدام زمن رج مقداره 30 min. و 10 min. باستخدام صخور البورسيلينات العراقية و شكلها المحور على التوالي . بعد ذلك تم فصل هذه المحاليل باستخدام جهاز الطرد المركزي ثم رشحت هذه المحاليل وقيس الامتصاص عند الطول ألموجي الأعظم لكل صبغة باستخدام جهاز الأشعة فوق البنفسجية – المرئية بعدها تم إيجاد تركيز كل صبغة عند الاتزان (Ce mg / L) بالاعتماد على منحنيات المعايرة المعدة مسبقاً و كما موضح في المعادلة الآتية:

$$A=m C_e + b \quad \text{.....(2-11)}$$

A= الامتصاص

m= الميل (Slope)

C_e= التركيز عند الاتزان (mg/L)

b= التقاطع (Intercept)

وبعد تعيين قيم Ce تم استخراج قيم السعة الوزنية للامتزاز(Qe) من المعادلة الآتية[25]:-

$$Qe=V(C_o-C_e)/ m \quad \text{.....(2-12)}$$

إذ إن :-

Qe= السعة الوزنية للامتزاز بوحدات (mg/g)

C_e= التركيز عند الاتزان لمحلول المادة الممتزة بوحدات (mg/L)

C_o = التركيز الابتدائي لمحلول المادة الممتزة بوحدات (mg/L)

V= الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة بوحدات (L)

m= وزن المادة المازة بوحدات (g)

تم ايضاً حساب النسبة المئوية لإزالة الصبغتين (Re%) وذلك بستخدام المعادلة الأتية:-

$$Re\%=C_o-C_e/C_o * 100 \quad \text{.....(2-13)}$$

حيث أن :

Re % = النسبة المئوية للإزالة .

(2-10) العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز

Factors Influencing on Adsorption Process

(2-10-1) تأثير وزن السطح ألماز

Effect of The Weight of Surface Adsorbent

تم دراسة تأثير تغير وزن السطح الماز على الامتزاز باستخدام تراكيز مقدارها 40.0000 $\mu g.ml^{-1}$ و 6.0000 $\mu g.ml^{-1}$ و باستخدام زمن رج مقداره (20 min و 10) و (30 min. و 10) لصبغتي Brilliant blue و Remazol و Malachate green على التوالي . وباستخدام اوزان مختلفة من السطوح ألمازة تراوحت بين (0.0800 -0.0100g) و (0.0600 - 0.0050g) لصخور البورسيلينات العراقية و شكلها المحور PMFP على التوالي . مع ضبط درجة حرارة المختبر بحدود (298 K) . بعد ذلك تم فصل هذه المحاليل باستخدام جهاز الطرد المركزي ثم رشحت وقيس الامتصاص عند الطول ألموجي الأعظم لكل صبغة باستخدام جهاز الأشعة فوق البنفسجية – المرئية بعدها تم إيجاد تركيز كل صبغة عند الاتزان (Ce mg / L) بالاعتماد على منحنيات المعايرة المعدة مسبقاً ومن ثم تم حساب النسبة المئوية للإزالة

.

(2-10-2) تأثير الدالة الحامضية *Effect of pH*

أجريت تجارب عديدة لبيان تأثير تغير الدالة الحامضية على نسبة الإزالة و عملية الامتزاز من خلال استخدام تراكيز مقدارها $\mu g .ml^{-1}$ 40.0000 و $\mu g .ml^{-1}$ 6.0000 من صبغتي Brilliant blue و Remazol Malachate green على التوالي وباستخدام الظروف الفضلى لعملية الامتزاز مع تغير الدالة الحامضية ضمن المدى (PH= 10-2) بعد ذلك تم فصل هذه المحاليل باستخدام جهاز الطرد المركزي ثم رشحت وقيس الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم لكل صبغة باستخدام جهاز الأشعة فوق البنفسجية – المرئية بعدها تم إيجاد تركيز كل صبغة عند الاتزان (C_e mg / L) بالاعتماد على منحنيات المعايرة المعدة مسبقاً ومن ثم تم حساب النسبة المئوية للإزالة .

(2-10-3) تأثير الشدة الايونية *Effect of Ionic Strength*

أجريت تجارب عديدة لمعرفة مدى تأثير الشدة الأيونية على سعة الامتزاز ونسبة الإزالة من خلال استخدام تراكيز مختلفة تراوحت بين (0.0700 - 0.0200 M) من الاملاح (NaCl ,KCl ,$MgCl_2$,$CaCl_2$) حيث تم استخدام تراكيز مقدارها $40.0000\ \mu g\ .\ ml^{-1}$ و 6.0000 $\mu g\ .\ ml^{-1}$ من صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachate green على التوالي مع تثبيت الظروف الفضلى لعملية الامتزاز . بعدها تم فصل هذه المحاليل باستخدام جهاز الطرد المركزي ثم رشحت و تم قياس الامتصاصية لكلا الصبغتين عند الطول ألموجي الأعظم باستخدام جهاز الأشعة فوق البنفسجية–المرئية بعدها تم حساب التركيز عند الاتزان ($C_e$mg /L) بالاعتماد على منحنيات المعايرة المعدة مسبقاً ومن ثم تم حساب النسبة المئوية للإزالة .

(2-10-4) تأثير درجة الحرارة *Effect of Temperature*

جرت دراسة تأثير درجة الحرارة على عملية الإزالة وسعة الامتزاز باستخدام تراكيز مقدارها $40.0000\ \mu g\ .ml^{-1}$ و $6.0000\ \mu g\ .ml^{-1}$ لصبغتي Remazol Brilliant blue و Malachate green على التوالي مع تثبيت الظروف الفضلى لعملية الإزالة مع تغيير درجات الحرارة ضمن مدى الدرجات الحرارية (298K- 328) . باستخدام صخور البورسيلينات العراقية و شكلها المحور كسطح ماز . بعدها تم فصل هذه المحاليل باستخدام جهاز الطرد المركزي ثم رشحت و تم قياس الامتصاصية عند الطول ألموجي الأعظم لكلا الصبغتين باستخدام جهاز الأشعة فوق البنفسجية–المرئية بعدها تم حساب التركيز عند الاتزان($C_e$mg/L) بالاعتماد على منحنيات المعايرة المعدة مسبقاً ، إذ تم حساب الدوال الثرموديناميكية لعملية الإزالة.

3.النتائج والمناقشة Results and Discussion

3A - إزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green من محاليلها المائية على سطح صخور البورسيلينات العراقية .

Removal of Remazol Brilliant blue and Malachite green Dyes from aqueous solutions On Iraqi Porcelanite Rocks .

(3A- 1) تشخيص صخور البورسيلينات العراقية

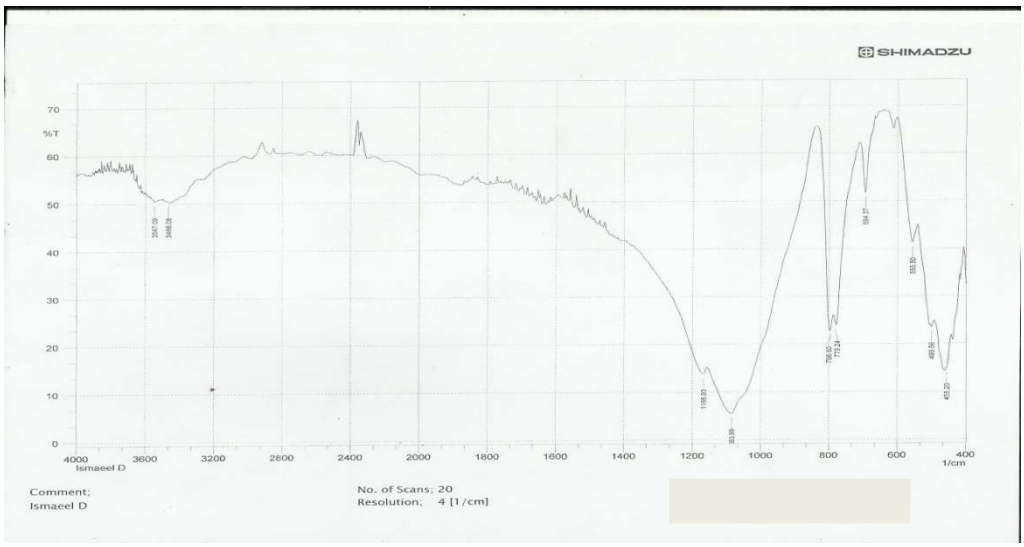
Characterization of Iraqi Porcelanite Rocks

تم تشخيص سطح صخور البورسيلينات العراقية بواسطة جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء FT-IR ومجهر المسح الالكتروني SEM وجهاز حيود الاشعة السينية X-RD .

(3A-1-1)تشخيص طيف الاشعة تحت الحمراء

Characterization of FT-IR

أظهرت نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR ، الشكل (3-1) وجود حزم الامتصاص الرئيسة ، إذ نلاحظ حزماً محصورة ما بين ($3547-3466\ cm^{-1}$) ناتجة من الاهتزاز المطاطي لمجاميع الهيدروكسيل. و حزمة الامتصاص عند ($1183\ cm^{-1}$) تعود إلى الآصرة في المجموعة (Si-O). كذلك اظهر الطيف حزمة امتصاص عند ($455\ cm^{-1}$) وتمثل امتصاص المجموعة (Fe-O). و أظهر الطيف حزمة امتصاص عند ($796\ cm^{-1}$) وتمثل امتصاص المجموعة (Al-O) ، أن هذه المجاميع الكيميائية تمثل مواقع فعالة تحدث عليها عملية الامتزاز بسبب شحنتها السالبة التي تعطي قابلية لهذه المجاميع على تكوين أواصر كيميائية أو ارتباطات فيزيائية لاحتوائها على زوج الكتروني أو شحنة الكتروستاتيكية ممكن إن تشترك لتكوين رابط فيزيائي أو أصرة كيميائية [90].

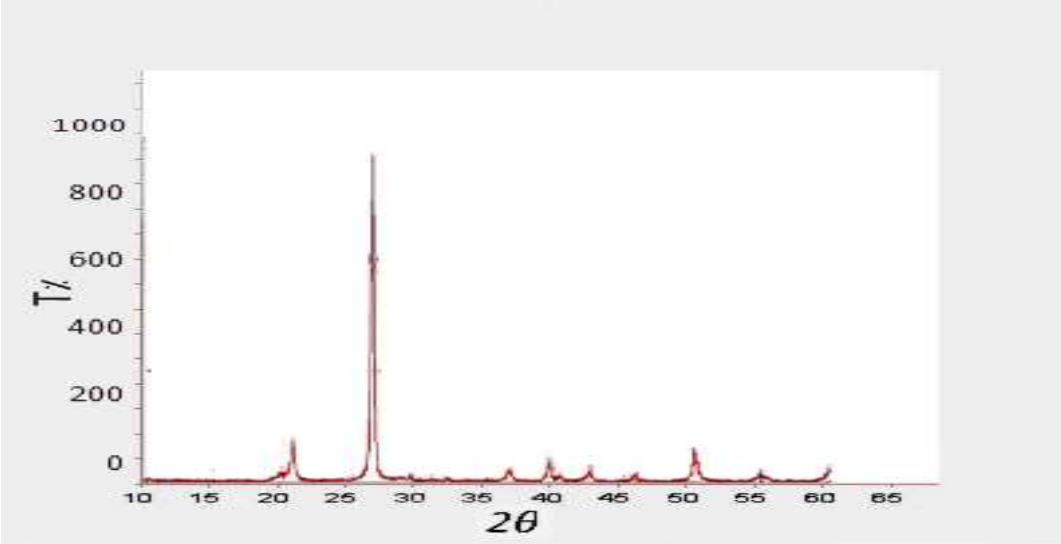


الشكل (1-3A) طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لصخور البورسيلينات العراقية .

(2-1-3A) تشخيص حيود الاشعة السينية

Characterization of X - RD

لقد اظهرت التحاليل الكيميائية للصخور بأنها تتكون من خليط من الكوارتز، والاوبال سي تي (Opal – CT) الذي يعرف بانه تداخل غير منتظم بين طوري الكرستوبلايت و الترايدامايت – الفا ، وكذلك وجود بعض الاطوار الطينية (الكاؤلين ، الاليات والسمكتايت) التي توجد متداخلة مع السيليكا الدقيقة الحجم[91]. كذلك توجد في هذة الصخور السيليكا وبنسبة عالية قد تصل الى % 74.0300 ويمثل اوكسيد الكالسيوم الجزء الرئيسي من المركبات الثانوية المرافقة في تركيب هذة الصخور إذ يبلغ المعدل العام لها 5.6200% كما توجد مركبات أُخرى ، ولكن بنسب اقل هي ثاني أوكسيد التيتانيوم TiO_2 و أوكسيد المغنسيوم MgO وأوكسيد الالمنيوم AL_2O_3 و بعض الأكاسيد الأخرى[88] . يوضح الشكل (2-3A) نتائج تحليل الاشعة السينية X-RD .

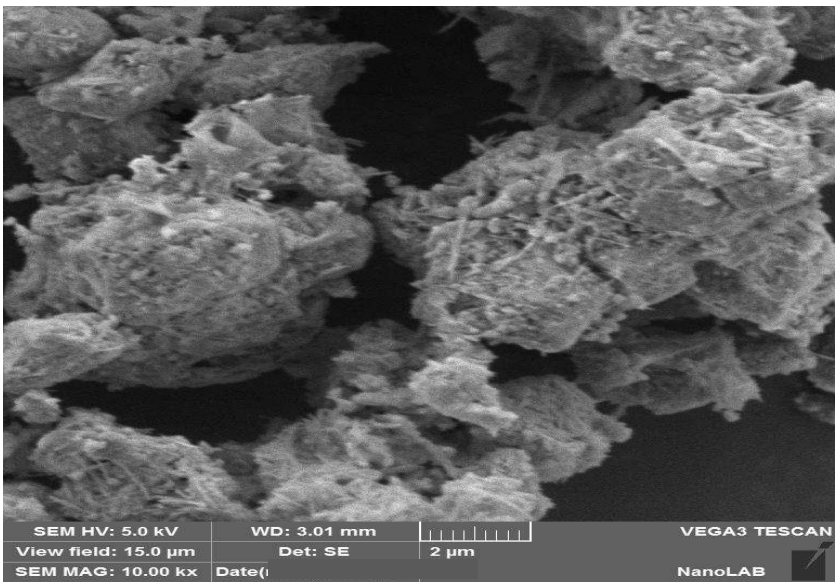


شكل (2-3 A) طيف X-RD لصخور البورسيلينات العراقية .

(3-1-3A) تشخيص مجهر المسح الالكتروني

Characterization of SEM

تم تصوير المورفولوجي لسطح صخور البورسيلينات العراقية باستخدام مجهر المسح الإلكتروني (SEM) . حيث اظهر الشكل (3-3A) الطبيعة المسامية للسطح و المساحة السطحية الواسعة .



شكل (3-3A) صورة SEM لصخور البورسيلينات العراقية

(2-3A) دراسة العوامل المؤثرة على إزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite gree من المحاليل المائية باستخدام صخور البورسيلينات العراقية .

Study Factors influencing on Removal of Remazol Brilliant blue and Malachite green Dyes from aqueous solution using the Iraqi Porcelanite Rocks .

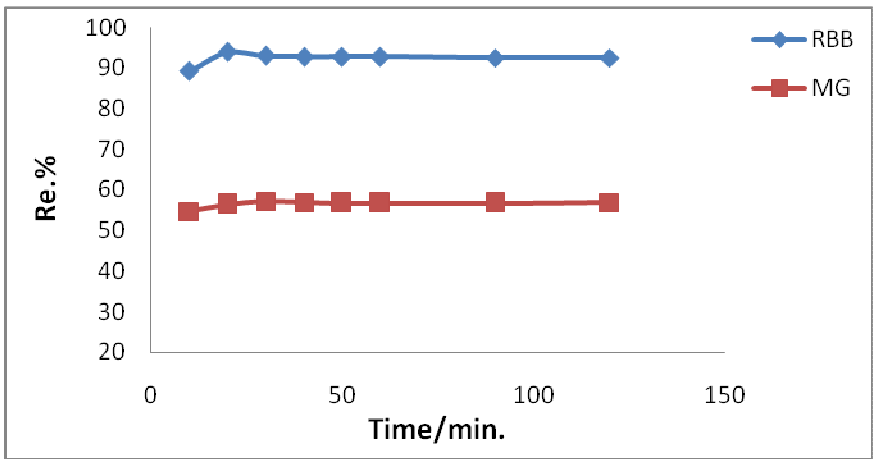
ويشمل هذا الجزء مختلف التحقيقات التي يمكن أن توضح جميع العوامل التي تؤثر على استخدام صخور البورسيلينات العراقية في إزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green الملوثة للماء . وعلاوة على ذلك يتضمن العمل إيزوثيرمات الامتزاز، والنماذج النظرية التي تصف إلايزوثيرمات والدوال الثرموديناميكية لعملية الامتزاز.

(1-2-3A) زمن الاتزان Equilibrium time

ان زمن الاتزان من العوامل المؤثرة على كمية الامتزاز وسعة الامتزاز لذلك تمت دراسة زمن الاتزان بين السطح ألماز (صخور البورسيلينات العراقية) و صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green باستخدام وزن مقداره 0.0600 g و 0.0500 g من السطح ألماز وتركيز مقداره $40.0000\ \mu g\ .\ ml^{-1}$ و $6.0000\ \mu g\ .\ ml^{-1}$ من الصبغتين على التوالي وعند درجة حرارة مقدارها 298 K وباستخدام ازمان مختلفة ضمن المدى (10-120) min. . تبين النتائج الموضحة في الجدول (1- 3 A) و الشكل (4-3 A) ان الزمن 20 min. و 30 min. هو أفضل زمن اتزان لصبغتي Remazol Brilliant blue وMalachite green على التوالي حيث أعطى أفضل نسبة إزالة لذلك تم تثبيتها في التجارب اللاحقة .

جدول (A 3-1): قيم النسب المئوية لإزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green من المحاليل المائية باستخدام سطح صخور البورسيلينات العراقية وعند أزمان مختلفة في درجة حرارة 298 K .

Adsorbate	Time/min.	Removal% =($\frac{Co-Ce}{Co}$ × 100)
RBB	10	89.16
	20	93.83
	30	93.00
	40	92.72
	50	92.72
	60	92.72
	90	92.44
	120	92.44
MG	10	54.74
	20	56.34
	30	57.15
	40	56.94
	50	56.74
	60	56.74
	90	56.74
	120	56.94



شكل (4-3A) تأثير زمن الاتزان على إزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسيلينات العراقية .

(2-2-3A)آيزثيرمات الامتزاز The Adsorption Isotherms

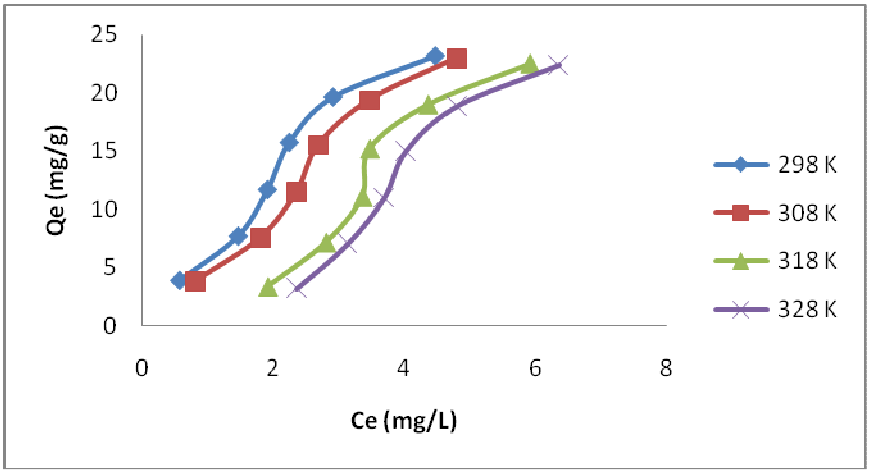
تم دراسة امتزاز صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسيلينات العراقية ضمن مدى التراكيز (ml^{-1} . µg 10.0000 - 60.0000) و (ml^{-1} . µg 2.0000 - 12.0000) لكل من صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite greenعلى التوالي . و تم الحصول على ايزوثيرمات الامتزاز كما موضحة في الجدول (2-3A) عند درجات حرارية مختلفة ضمن المدى (K 298- 328) وعند الظروف الفضلى لكل من الصبغتين .

تم حساب السعة الوزنية للامتزاز (Qe) من المعادلة التي سبق ذكرها في الفقرة (2-9) .

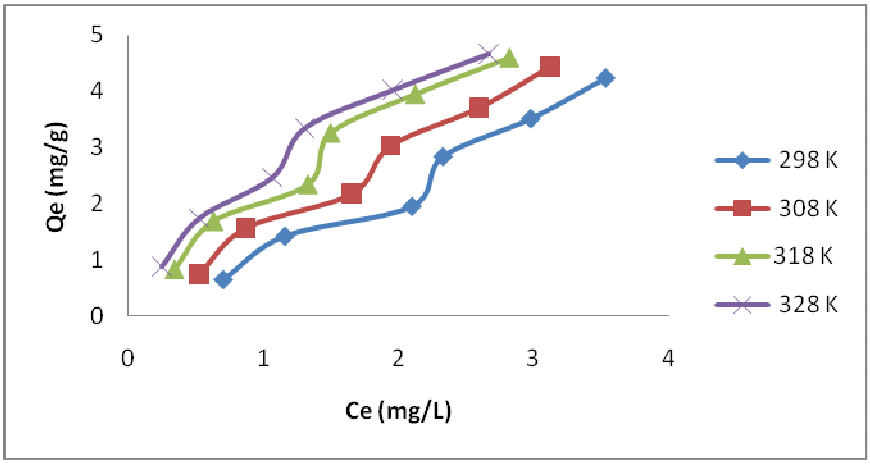
ان رسم العلاقة بين السعة الوزنية (Qe) و التركيز عند الاتزان (Ce) للمادة المازة يعطي الاشكال العامة لايزوثيرمات الامتزاز عند الاتزان كما مبين في الشكلين (5-3A) و (6-3A) و التي تبين ايزوثيرمات امتزاز صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على التوالي على سطح صخور البورسيلينات العراقية .

جدول (2-3A) قيم الامتزاز لصبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسيلينات العراقية في درجات حرارة ضمن المدى (298 K - 328) .

Tem.	298 K			308 K		318 K		328 K	
Adsorbate	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)
RBB	10	0.57	3.92	0.80	3.83	1.91	3.37	2.35	3.18
	20	1.46	7.72	1.80	7.58	2.80	7.16	3.13	7.02
	30	1.91	11.70	2.35	11.51	3.35	11.10	3.68	10.96
	40	2.24	15.73	2.68	15.54	3.46	15.22	4.02	14.99
	50	2.91	19.62	3.46	19.38	4.35	19.01	4.80	18.83
	60	4.46	23.13	4.80	23.00	5.91	22.53	6.35	22.35
MG	2	0.70	0.64	0.52	0.73	0.34	0.82	0.24	0.87
	4	1.16	1.41	0.87	1.56	0.63	1.68	0.52	1.73
	6	2.10	1.94	1.65	2.17	1.33	2.33	1.06	2.46
	8	2.33	2.83	1.87	3.06	1.46	3.26	1.30	3.34
	10	2.98	3.50	2.59	3.70	2.12	3.93	1.95	4.02
	12	3.53	4.23	3.12	4.43	2.82	4.58	2.66	4.66



شكل (5-3A) آيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Remazol Brilliant blue عند PH=6.7 باستخدام (0.0600 g) من سطح صخور البورسيلينات العراقية وزمن اتزان 20 min. عند درجات حرارية مختلفة .



شكل (6-3A) آيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Malachite green عند PH=8.5 باستخدام (0.0500 g) من سطح صخور البورسيلينات العراقية و زمن اتزان مقداره (30min.) وعند درجات حرارية مختلفة .

إن دراسة آيزوثيرمات الامتزاز تعطي معلومات مهمة في وصف عملية الامتزاز وظروفها ومعرفة سعة الامتزاز للمادة الممتزة مع تركيزها عند حصول عملية الامتزاز.

إن الشكل العام لايزوثيرم الصبغتين Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسيلينات العراقية في الشكلين (5-3A) و (6-3 A) ، يتوافق بصورة عامة مع الصنف (S_4-Type) حسب تصنيف (Giles) والذي يشير الى أن توجه المواقع الفعالة

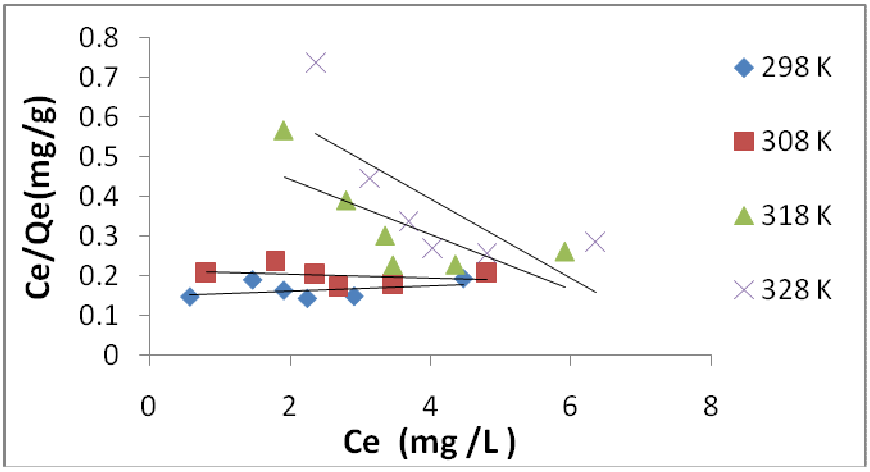
على سطح صخور البورسيلينات العراقية يكون مائلاً أو عمودياً والى انجذاب عالي للصبغتين على السطح .

طبقت البيانات التجريبية لازالة صبغة Remazol Brilliant blue و صبغة Malachite green على معادلة لانكماير ومعادلة فريندلش لمعرفة مدى انطباقها على افتراضات هاتين المعادلتين .

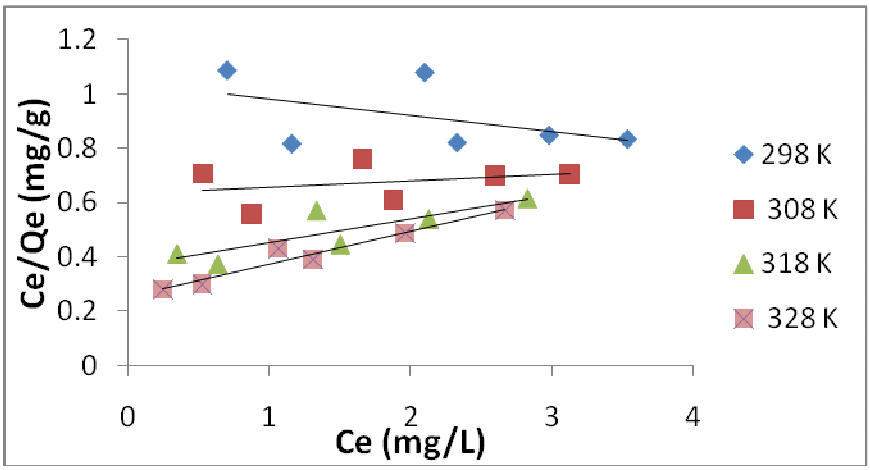
يظهر من بيانات الجدول (A 3-3) و الشكلين (A 3-7) و(A 3-8) أن استبعاد معادلة لانكماير في ميكانيكية الامتزاز لعدم وجود علاقة خطية بين (Ce/Qe) وقيم (Ce) في حين ان بيانات الاتزان اظهرت انطباق معادلة فريندلش بشكل واضح عند رسم log Qe مقابل قيم log Ce الجدول (A 3-4) مقارنة مع معادلة لانكماير وكما موضح في الشكلين (A 3-9) و (A 3-10).

جدول (3A-3) البيانات الخاصة بإمتزاز صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسلينات العراقية بدرجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة لانكماير.

Temp.	298 K		308 K		318 K		328 K	
Adsorbate	Ce (mg/L)	Ce/Qe (g/L)	Ce (mg/L)	Ce/Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Ce/Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Ce/Qe (mg/g)
RBB	0.57	0.14	0.80	0.20	1.91	0.56	2.35	0.73
	1.46	0.18	1.80	0.23	2.80	0.39	3.13	0.44
	1.91	0.163	2.35	0.20	3.35	0.30	3.68	0.33
	2.24	0.14	2.68	0.17	3.46	0.22	4.02	0.26
	2.91	0.14	3.46	0.17	4.35	0.22	4.80	0.25
	4.46	0.19	4.80	0.20	5.91	0.26	6.35	0.28
MG	0.70	1.08	0.52	0.70	0.34	0.41	0.24	0.28
	1.16	0.81	0.87	0.55	0.63	0.37	0.52	0.30
	2.10	1.07	1.65	0.76	1.33	0.57	1.06	0.43
	2.33	0.82	1.87	0.61	1.46	0.44	1.30	0.39
	2.98	0.84	2.59	0.70	2.12	0.53	1.95	0.48
	3.53	0.83	3.12	0.70	2.82	0.61	2.66	0.57



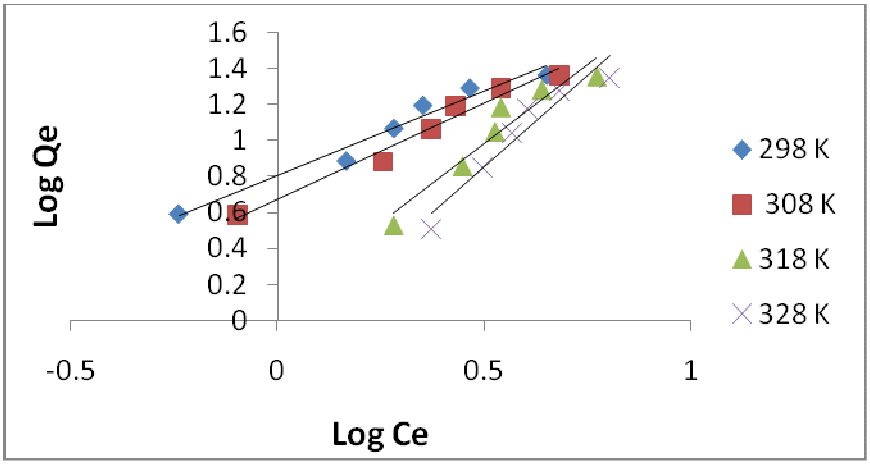
شكل (A 3-7) ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة Remazol Brilliant blue على سطح صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة .



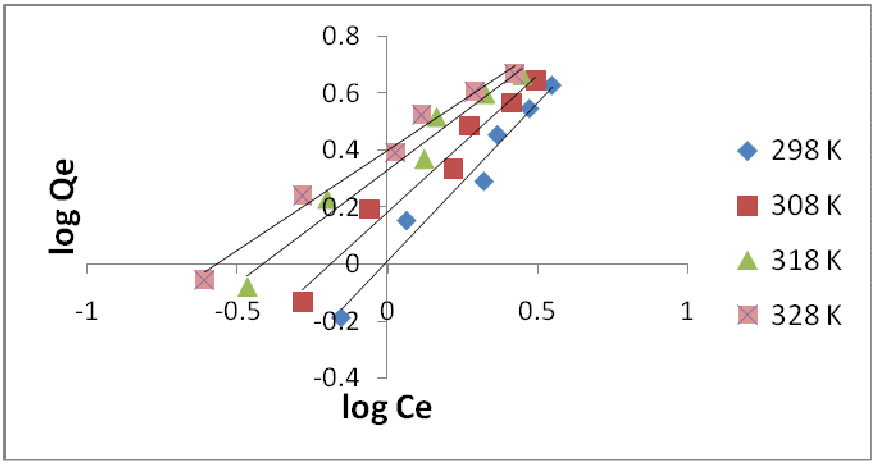
شكل (A 3-8) ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة Malachite green على سطح صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة .

جدول (4-3A) البيانات الخاصة بأمتزاز صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسلينات العراقية بدرجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة فريندلش.

Temp.	298 K		308 K		318 K		328 K	
Adsorbate	LogCe	LogQe	LogCe	LogQe	LogCe	LogQe	LogCe	LogQe
RBB	-0.23	0.59	-0.09	0.58	0.28	0.52	0.37	0.50
	0.16	0.88	0.25	0.87	0.44	0.85	0.49	0.84
	0.28	1.06	0.37	1.06	0.52	1.04	0.56	1.03
	0.35	1.19	0.42	1.19	0.53	1.18	0.60	1.17
	0.46	1.29	0.53	1.28	0.63	1.27	0.68	1.27
	0.64	1.36	0.68	1.36	0.77	1.35	0.80	1.34
MG	-0.15	-0.18	-0.28	-0.13	-0.46	-0.08	-0.05	-0.60
	0.06	0.15	-0.05	0.19	-0.19	0.22	0.24	-0.28
	0.32	0.28	0.21	0.33	0.12	0.36	0.39	0.02
	0.36	0.45	0.27	0.48	0.16	0.51	0.52	0.11
	0.47	0.54	0.41	0.56	0.32	0.59	0.60	0.29
	0.54	0.62	0.49	0.64	0.45	0.66	0.66	0.42



شكل (9-3 A) ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة Remazol Brilliant blue على سطح صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة .



شكل (10-3A) ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة Malachite green على سطح صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة .

ويمكن التعبير عن المعاملات الأساسية لإيزوثيرم لانكماير من حيث عامل الفصل المستمر الخالي من الوحدات يرمز لة بالرمز (R_L) الذي تم تعريفه من قبل العالمين (ويبر وتشاكرافورتي)Webber and Chakkravorti [92] يمكن تمثيلها على النحو التالي:

$$R_L = 1 / (1 + bC_o) \quad .....(3.14)$$

يلاحظ ان انخفاض قيمة RL يبين أن الامتزاز هو أكثر ملاءمة. في تفسير أعمق ، تشير قيمة RL إلى أن طبيعة الامتزاز تكون إما ملائم ($0 < R_L < 1$)، غير ملائم ($R_L > 1$)، خطية ($R_L = 1$) أو غير عكسي ($R_L = 0$) [93].

تم حساب ثوابت الايزوثيرمات (a,b,R_L) لأنموذج لانكماير و (n,kf) لأنموذج فريندلش مع معاملات الارتباط الخطية (R^2) وثبتت في الجدول (5-3A).

جدول (5-3A) قيم ثوابت لانكماير و فريندلش ومعاملات الارتباط لامتزاز صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة .

Adsorbate RBB and MG dyes								
	Temp. K	Langmuir isotherm				Freundlich isotherm		
		a (mg/g)	b (mg/L)	(r^2)	RL	(Kf)	Slope (n)	(r^2)
RBB	298	140.8450	0.0560	0.1767	0.3084	0.8074	0.9317	0.9644
	308	-196.078	-0.0273	0.0925	-10.8695	0.6738	1.065	0.9734
	318	-14.3266	-0.1681	0.537	-0.1746	0.0963	1.7679	0.9205
	328	-10.0704	-0.1487	0.5566	0.2973	-0.1572	2.0246	0.9189
MG	298	-0.0597	-16.750	-0.0490	0.2414	0.0116	1.1131	0.9708
	308	44.8430	0.0307	0.0867	0.8444	0.1810	0.9586	0.9714
	318	11.3895	0.1933	0.7183	0.4630	0.3274	0.7948	0.9685
	328	8.3472	0.3939	0.9485	0.2973	0.3991	0.6998	0.9841

ان قيم الثابت kf في معادلة فريندلش هي مؤشر تقريبي لسعة الامتزاز/ التشرب و ان ميل معادلة فريندلش الخطية 1/n يشير الى شدة الامتزاز و هي ثوابت تتضمن جميع العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز.

اما قيم الثابت (a mg/g) لمعادلة لانكماير فتمثل ثابت يرتبط بسعة الامتزاز / التشرب العظمى و كلما ازدادت قيمته فيعني سعة افضل في الامتزاز / التشرب . وقيم الثابت (b mg/L) فترتبط بطاقة الامتزاز / التشرب .

نلاحظ من قيم الميل (Slope) و معامل الارتباط (r^2) من النتائج العملية السابقة أن معادلة فريندلش هي الأكثر انطباقا من معادلة لانكماير على عملية امتزاز الصبغتان(Remazol

Brilliant blue و Malachite green) بسبب الإنطباق الخطي الظاهري الافضل لايزوثيرم فريندلش في الاشكال السابقة .

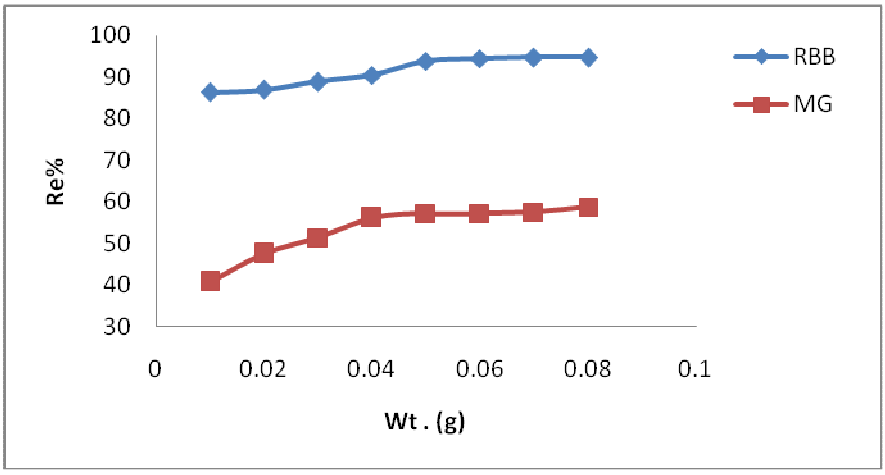
اذ ان قيمة n في معادلة فرندلش كلما كانت اعظم كانت المفضلة في الامتزاز وذلك لانها تتعلق بطريقة ارتباط جزيئات الصبغة على السطح ألماز.

(3-2-3A) تأثير وزن السطح ألماز Effect of surface Weight

تم دراسة تأثير تغير وزن السطح الماز (صخور البورسيلينات العراقية) على عملية امتزاز صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green باستخدام تركيز معين مقداره 40.0000 µg . ml^{-1} و 6.0000 µg . ml^{-1} و زمن اتزان مقداره 20 min. و 30 min. لصبغتي ال Remazol Brilliant blue و Malachite green على التوالي و عند درجة حرارة 298 K مع استخدام اوزان مختلفة من السطح الماز تراوحت بين (0.010-0.0800 g) يتضح من النتائج المبينة في الجدول(6-3A) والشكل (11-3A) ، ان نسبة الإزالة للصبغتين تزداد مع زيادة وزن السطح الماز ويرجع ذلك الى توفر مساحة سطحية اكبر مع زيادة في عدد المواقع الفعالة (Active Sites) المهيأة للامتزاز ومن ثم تزداد كمية الامتزاز للصبغتين من المحلول و بالتالي تزداد نسبة الإزالة [94] ، حتى تصل إلى قيمة محددة و ثابتة تمثل كمية المادة ألمازة في مرحلة الاشباع اي ان السطح تشبع بالمادة الممتزة وبالتالي لا تتأثر بزيادة وزن السطح الماز (صخور البورسيلينات العراقية) ، لذا فأن الوزن 0.0600g و 0.0500g أعطى أفضل نسبة امتزاز لصبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على التوالي لذا تم استخدام هذه الاوزان في التجارب اللاحقة.

جدول(6-3A) النسب المئوية لإزالة محاليل صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green من المحاليل المائية باستخدام أوزان مختلفة من سطح صخور البورسيلينات العراقية و عند درجة حرارة 298K .

Adsorbate	Wt. (g)	Removal%= $(\frac{Co-Ce}{Co} \times 100)$
RBB	0.0100	86.33
	0.0200	86.89
	0.0300	88.83
	0.0400	90.5
	0.0500	93.80
	0.0600	94.39
	0.0700	94.66
	0.0800	94.66
MG	0.0100	40.68
	0.0200	47.51
	0.0300	51.32
	0.0400	56.14
	0.0500	57.14
	0.0600	57.55
	0.0700	57.55
	0.0800	58.75



شكل (11-3 A) تأثير وزن سطح صخور البورسلينات العراقية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green عند درجة حرارة 298 K .

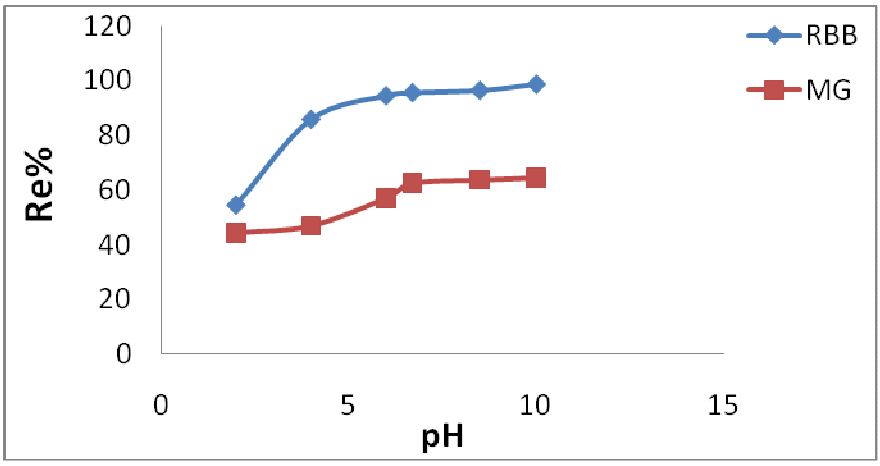
(4-2-3A) تأثير الدالة الحامضية Effect of pH

أجريت دراسة ازالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green باستخدام صخور البورسيلينات العراقية من خلال استخدام تركيز معين مقداره . 40.0000 µg ml^{-1} و 6.0000 µg . ml^{-1} و زمن اتزان مقداره .20 min و .30 min و وزن السطح الماز (صخور البورسيلينات العراقية) 0.0600 g و 0.0500 g لصبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على التوالي وعند درجة حرارة 298K و استخدام محاليل ذات دوال حامضية تراوحت بين (2-10). تبين النتائج الموضحة في الجدول (3A-7) و الشكل (3A-12) ان الدالة الحامضية 6.7 و 8.5 هي افضل دالة حامضية حيث اعطت افضل نسبة ازالة لصبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على التوالي . لذلك تم استخدامها في التجارب اللاحقة و إن اثر الدالة الحامضية ينبغي أن ينظر إليه من ناحية تأثيرها في كل من السطح الماز والمادة الممتزة والتداخلات التي تحدث بينهما . وهذه الدراسة توصلت إلى أن الدالة الحامضية لها تأثير كبير على السطح وعلى الصبغات ويختلف تأثيرها من صبغة لأخرى إذ أظهرت النتائج أن كمية إمتزاز صبغة Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسيلينات العراقية تقل في الوسط الحامضي وتزداد في الوسط القاعدي حيث نلاحظ زيادة قليلة في كمية الامتزاز لصبغة Remazol Brilliant blue في الوسط القاعدي لذالك تم اختيار الدالة الحامضية للصبغة بدون اضافة (pH=6.7) وقد اعتمدت هذه القيمة كدالة حامضية لأنظمة الامتزاز في عموم تجارب الرسالة ، بينما نلاحظ زيادة ملحوضة في كمية الامتزاز بزيادة الدالة الحامضية للصبغة Malachite green تصل النسبة المئوية للإزالة الى 63.77%عند pH=8.5 وقد اعتمدت هذة القيمة كدالة حامضية لأنظمة الامتزاز في عموم تجارب الدراسة .

والسبب في ذلك أن الـ pH للوسط الذي تجري فيه عملية الامتزاز له تأثير على كل من السطح ألماز والمادة الممتزة ، وان الحامضية تؤثر على مواقع الامتزاز الفعالة في المادة المازة وان لنوعية الشحنة السائدة على السطح الماز دوراً في كيفية تأثير الأس الهيدروجيني على عملية الامتزاز [95].

جدول (6-3A) تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي ال Remazol Brilliant blue و Malachite green عند درجة حرارة 298K

Adsorbate	pH	Removal%= $(\frac{Co-Ce}{Co} \times 100)$
RBB	2	54.66
	4	85.78
	6	94.39
	6.7	95.50
	8	96.33
	10	98.83
MG	2	44.29
	4	46.90
	6	57.14
	7	62.57
	8.5	63.77
	10	64.59



شكل (12-3A) تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي ال Remazol Brilliant blue و Malachite green عند درجة حرارة 298K .

(5-2-3 A) تأثير الشدة الأيونية Effect of Ionic Strength

تشير نتائج دراسة تأثير الشدة الأيونية في محاليل صبغة Remazol Brilliant blue وصبغة Malachite green على سطح صخور البورسيلينات العراقية إلى نقصان سعة الامتزاز مع زيادة الشدة الأيونية التي ربما تعزى إلى أن ذوبانية الصبغة أعلى من ذوبانية الملح المستخدم في زيادة الشدة الأيونية [96] وهذا العامل بدورة يجعل من منافسة ايونات الأملاح المستخدمة على الارتباط مع السطح أكثر مما هو للصبغة وبذا تقل سعة امتزاز الصبغة.

وكذلك تشير نتائج الدراسة إلى اختلاف تأثير الأملاح المستخدمة المختلفة في الشحنة و الحجم على الصبغتين حيث نلاحظ كلما يكون الايون أكبر شحنة وأكبر حجم يتداخل أكثر في الامتزاز مع صبغة Remazol Brilliant blue حسب الترتيب التالي :

$$Ca^{+2} > Mg^{+2} > K^{+1} > Na^{+1}$$

حيث تكون النسبة المئوية للإزالة الصبغة Remazol Brilliant blue مع ملح كلوريد الصوديوم أعلى من النسبة المئوية مع ملح كلوريد الكالسيوم ، بينما يكون تأثير هذة الأملاح مع

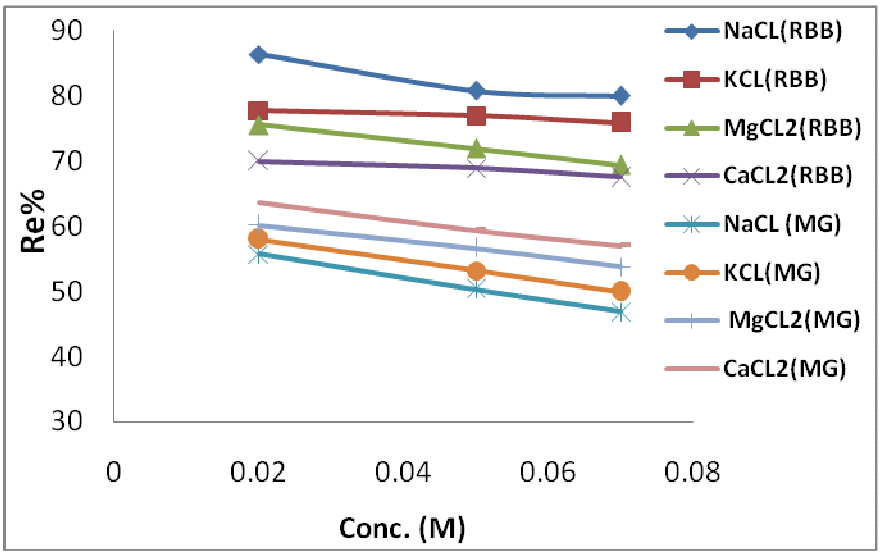
صبغة Malachite green على العكس تماما من صبغة Remazol Brilliant blue ويكون ترتيب تأثير الايونات على النحو التالي :

$$Na^{+1} > K^{+1} > Mg^{+2} > Ca^{+2}$$

ويكون تأثير تركيز هذة الأملاح على الصبغتين حيث كلما كانت زيادة في تركيز الملح يقابلها نقصان في النسبة المئوية للإزالة كما موضح في الجدول (3A-8) و الشكل (3A-13).

جدول (3A-8) تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة Remazol Brilliant blue عند pH=6.7 و صبغة Malachite green عند pH=8.5 عند درجة حرارة 298K.

RBB	التركيـــــــــز المولاري للملح	النسب المئوية للإزالة			
		NaCl	KCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$
	0.02	86.33	77.72	75.50	69.94
	0.05	80.78	76.89	71.89	68.83
	0.07	79.94	75.78	69.39	67.44
MG	0.02	55.74	57.95	60.16	63.57
	0.05	50.32	53.13	56.54	59.35
	0.07	46.90	49.92	53.73	56.94



شكل (3A-13) تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة Remazol Brilliant blue عند pH=6.7 و صبغة Malachite green عند pH=8.5 عند درجة حرارة 298K.

(6-2-3A) تأثير درجة الحرارة Effect of Temperature

ان دراسة تأثير درجة الحرارة في عملية الامتزاز يمكن من خلالها تعيين قيم الدوال الثرموديناميكية (الطاقة الحرةΔG , الانثالبي ΔH، الانتروبي ΔS) لأهمية هذه الدوال في فهم عملية الامتزاز. يمكن حساب قيم الطاقة الحرة ΔG بستخدام المعادلة الاتية :-

ΔG=-RT ln Keq ……..…..…(3-15)

حيث أن :

ΔG : هو تغيير الطاقة الحرة بوحدات ($kJ.mol^{-1}$)

R : هو ثابت العام للغاز (8.314 $J. mol^{-1}. K^{-1}$)

Keq: ثابت التوازن .

تم حساب ثابت التوازن (Keq) لعملية الامتزاز عند كل درجة حرارة من المعادلة [97]

$$K_{eq} = \frac{Qe\ m}{Ce\ V} \qquad \text{…..……(3-16)}$$

حيث إن :

m : وزن السطح ألماز (صخور البورسيلينات) (0.0600 g مع محاليل صبغة Remazol Brilliant blue و0.0500 g مع محاليل صبغة Malachite green)

الجدول (9-3 A) يعطي قيم LnKeq في درجات حرارة مختلفة

نستطيع حساب ΔH عن طريق رسم قيم LnKeq مع 1/T نحصل على خط مستقيم من تقاطع وميل هذا الرسم نستخرج قيم حرارة الامتزاز طبقا لمعادلة فانت هوف Vent Hoff :Arrhenius Equation

ln Keq=(-ΔH/RT) +con. .....(3-17)

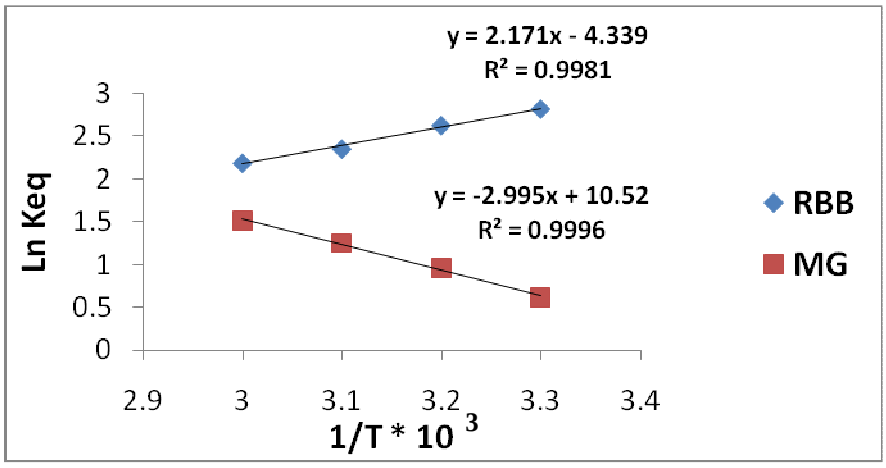
ويمكن حساب قيم التغير في الانتروبي ΔS من خلال المعادلة رقم (1-1).

العلاقة (LnKeq) مقابل (1/T) يجب أن تنتج خط مستقيم مع الميل =(R / ΔH-)

كما هو مبين في الشكل (14-3 A)

جدول (3A-9) قيم ثابت التوازن لإزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green باستخدام صخور البورسيلينات العراقية في درجات حرارة مختلفة.

Adsorbate	Ln K_{eq}	T (K)	1/T (K^{-1})
RBB	2.82	298	0.0033
	2.63	308	0.0032
	2.35	318	0.0031
	2.19	328	0.0030
MG	0.61	298	0.0033
	0.96	308	0.0032
	1.25	318	0.0031
	1.53	328	0.0030



شكل (14-3A) قيم Ln Keq مقابل $1/T*10^3$ لامتزاز صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسيلينات العراقية.

ويبين الجدول (10-3 A) الدوال الثرموديناميكية الحرارية ΔG و ΔH و ΔS ولإزالة الصبغتين Remazol Brilliant blue و Malachite green من محاليلها المائية باستخدام صخور البورسينات العراقية عند درجات حرارة مختلفة.

جدول (3A-10) الدوال الثرموديناميكية ΔG، ΔH و ΔS لإزالة الصبغتين Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسيلينات العراقية في درجات حرارة مختلفة

298 K			
Adsorbate	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol. k)
RBB	-6.9917	-18.0496	-37.10
MG	-1.5313	0.0249	5.22
308 K			
Adsorbate	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.k)
RBB	-6.7346	-18.0496	-36.70
MG	-2.4705	0.0249	8.10
318 K			
Adsorbate	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.k)
RBB	-6.2262	-18.0496	-37.10
MG	-3.3201	0.0249	10.50
328 K			
Adsorbate	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.k)
RBB	-5.9721	-18.0496	-36.80
MG	-4.1812	0.0249	12.80

نلاحظ من الجدول (A 3-10)ان قيم ΔG السالبة عند مدى درجات الحرارة(K 298- 328)، يدل على أن امتزاز صبغة Remazol Brilliant blue و صبغة Malachite green على السطح الماز هي عملية تلقائية و ان قيمة انثالبي الامتزاز ΔH السالبة عند امتزاز صبغة Remazol Brilliant blue والتي تشير الى ان نوع الامتزاز باعث للحرارة Exothermic اما القيمة الموجبة لانثالبية الامتزاز ΔH لامتزاز صبغة (Malachite green) على السطح الماز والتي تشير الى ان نوع الامتزاز ماص للحرارة Endothermic في بداية الامتزاز ثم تتغلغل المادة الممتزة داخل مسام السطح بزيادة درجة الحرارة .

ان قيمة الانتروبي السالبة تشير إلى نقصان في العشوائية عند التماس بين السطح ألماز والمحلول ،اما قيمة الانتروبي الموجب تشير إلى زيادة اضطراب النظام بسبب فقدان الماء الذي يحيط بجزيئات الصبغة عند امتزاز صبغة Malachite green على سطح صخور البورسيلينات العراقية . ويمكن أن يقترح أن القوة الدافعة لعملية الامتزاز هذه تأثير الانتروبي والتفاعل بين الجزيئات تسبب عشوائية من النظام الكلي [98].

3B- إزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green من محاليلها المائية على سطح صخور البورسيلينات المحور (*بوليمر بورسيلينات – ميلامين – فورمالديهايد*)

Removal of Remazol Brilliant blue And Malachite green Dyes from aqeous solutions by on *Porcelanite-Melamine-Formaldehyde Polymer (PMFP)*

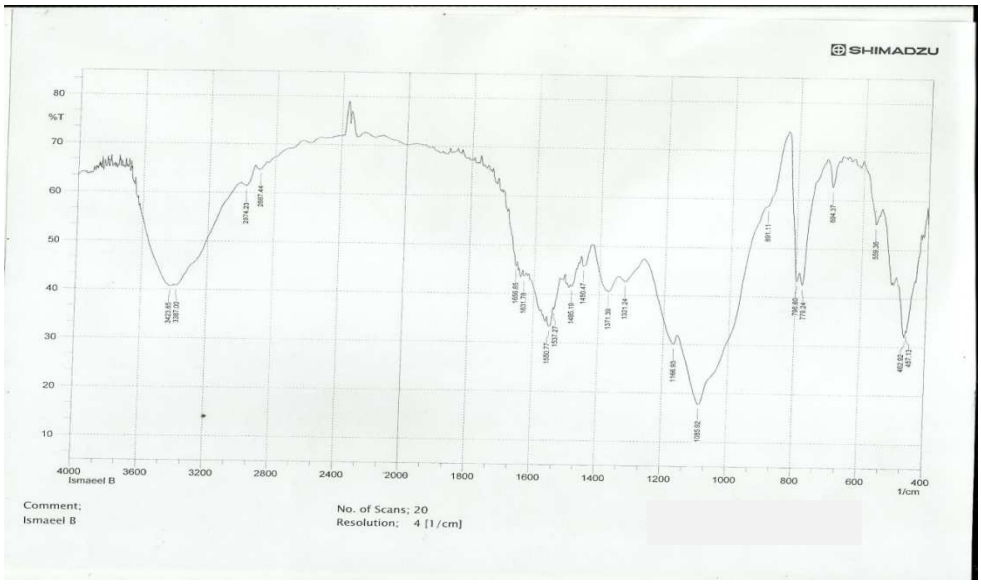
(1-3B) تشخيص السطح Characterization Adsorbent

تم تشخيص سطح صخور البورسيلينات المحور PMFP بواسطة جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء FT-IR وجهاز حيود الاشعة السينية X-RD ومجهر الماسح الالكتروني SEM ومجهر القوى الذرية AFM .

(1-1-3B) تشخيص طيف الاشعة تحت الحمراء

Characterization of FT-IR

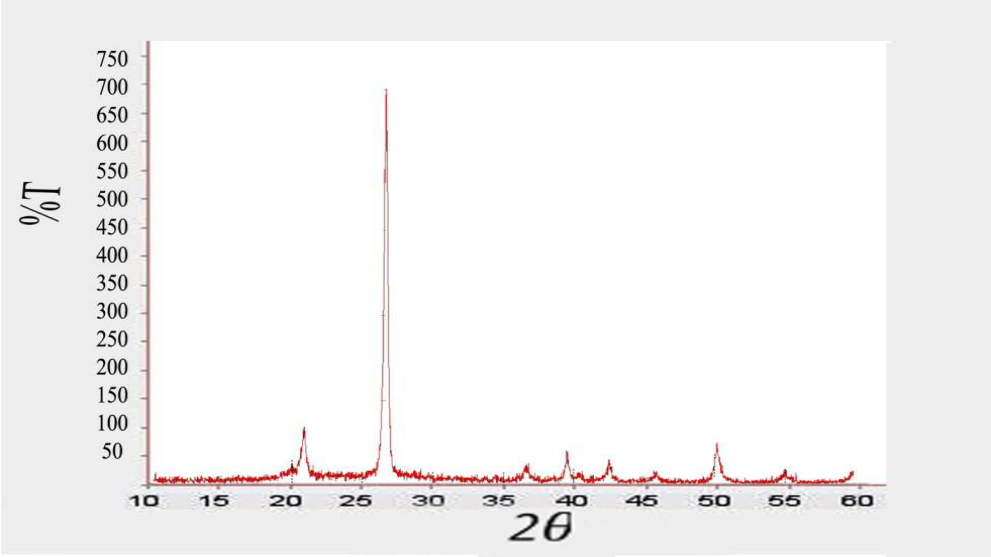
ويبين الشكل (1-3B)أطياف الأشعة تحت الحمراء للسطح ألماز PMFP ظهور حزمتين ضعيفتين للاصرة ضمن المدى (cm^{-1} 3132-3407) يعزى إلى التمد الاهتزازي الغير متماثل والمتماثل من مجموعة (-NH2) و ظهور الحزمة الواسعة في cm^{-1} 3423 بسبب تمدد الاهتزاز لمجموعة الهيدروكسيل والحزمة الأخرى في cm^{-1} 3387 تنتمي إلى تمتد الاهتزاز لمجموعة (-NH) ، من هذه الحقيقة يمكن القول أن هناك رد فعل حدث بين المركبين الميلامين والفورمالديهايد [102]، نتيجة ظهور حزمتين الأولى في cm^{-1} 2979 المخصصة للاهتزاز غير المتماثلة لمجموعة الميثيلين (CH2) والحزمة الثانية في cm^{-1} 2887 المخصصة لتمدد الاهتزازي المتماثل لهذه المجموعة. الحزمة فيcm^{-1} 1631 تعزى إلى الانحناء اهتزازي لمجموعة (NH) ، في حين أن الاصرتين عندة cm^{-1} 1550 و cm^{-1} 1537 المخصصة لتمتد اهتزاز (C = N) داخل حلقة الميلامين. الحزمة الضعيفة في cm^{-1} 1450 (CH2) والحزمة الضعيفة الأخرى عند cm^{-1} 1371 تنتمي إلى الانحناء المتماثل لهذه المجموعة [103] .



الشكل (1-3B) طيف الأشعة تحت الحمراءFT-IR للسطح ألماز PMFP .

(2-2-3B) تشخيص حيود الاشعة السينية Characterization of X-RD

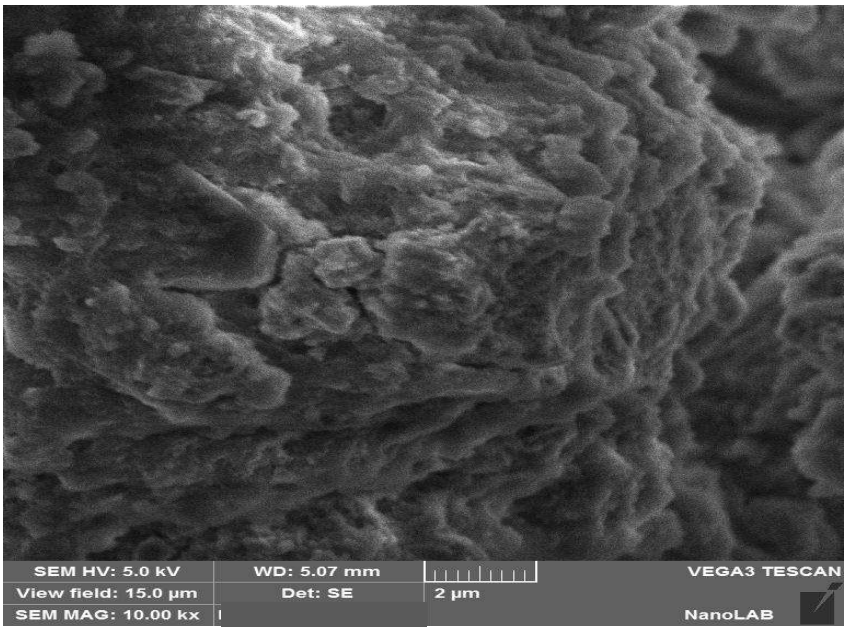
طيف X-RD الموضح في الشكل (2-3B) يظهر الحفاظ على الهيكل بعد التحوير لأن جميع القمم في عينة السطح المحور أوسع وكثافاتها أقل عند مقارنتها مع سطح صخور البورسيلينات العراقية ، التي قد تشير إلى تغيير في حجم البلورة لعينة السطح المحور.



شكل (2-3 B) طيف X-RD للسطح ألماز PMFP

(3-1-3B) تشخيص مجهر المسح الالكتروني Characterization of SEM

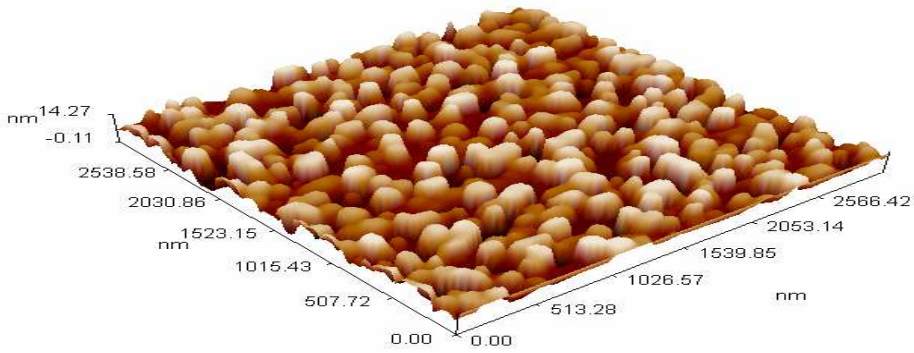
تم تصوير مورفولوجيا السطح (PMFP) باستخدام مجهر المسح الالكتروني (SEM) . يظهر الشكل (3-3B) وجود بلورات صغيرة جدا نانو التي ترتبط معاً لتشكيل جزيئات كبيرة ذات مساحة سطحية كبيرة ومسامية كبيرة تسهم بشكل فعال في زيادة نسبة الإزالة للامتزاز .



شكل (3-3B) صورة SEM للسطح ألماز PMFP

(4-1-3 B) تشخيص مجهر القوة الذرية Characterization of AFM

هو ميكروسكوب ذو قدرة تحليلية عالية تصل إلى اجزاء من النانومتر حيث انه يفوق حد تكبير الميكروسكوبات الضوئية بأكثر من 1000 مرة ويظهر صورة ثنائية وثلاثية الابعاد .[99] وكما موضح في الشكل (4-3 B) صورة ثلاثية الابعاد لسطح صخور البورسيلينات المحورة (بوليمر بورسيلينات – ميلامين –فورماليهايد) يتضح ان عملية البلمرة للسطح المحور تزيد من تجانس السطح مما يؤدي الى تقليل التشتت و زيادة المساحة السطحية للامتزاز مما يزيد من نسبة الازالة للصبغات الملوثة .



شكل (B 3-4) صورة AFM للسطح ألماز PMFP.

(2-3B) : دراسة العوامل المؤثرة على إزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite gree من المحاليل المائية باستخدام صخور البورسيلينات المحورة .

Study the Factors Influencing on Removal of Remazol Brilliant blue and Malachite green Dyes from aqueous Solutions using the PMFP .

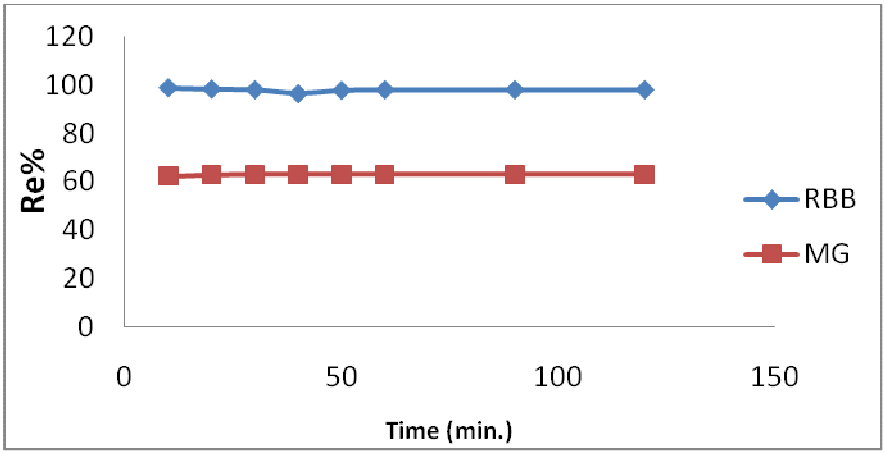
ويشمل هذا الجزء مختلف التحقيقات التي يمكن أن توضح جميع العوامل التي تؤثر على استخدام السطح الماز PMFP في إزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green من المحاليل المائية . و كذلك دراسة إيزوثيرمات الامتزاز، والنماذج النظرية التي تصف الإيزوثيرمات والدوال الثرموديناميكية لعملية الامتزاز.

(1-2-3B) زمن الاتزان Equilibrium time

ان زمن الاتزان من العوامل المؤثرة على كمية الامتزاز وسعة الامتزاز لذلك تمت دراسة زمن الاتزان بين السطح ألماز (صخور البورسيلينات المحورة) و صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green باستخدام وزن مقداره 0.0100 g و 0.0200 g من السطح ألماز وتركيز مقداره 40.0000 µg . ml^{-1} و 6.0000 µg . ml^{-1} من الصبغتين على التوالي وعند درجة حرارة مقدارها 298 K وباستخدام ازمان مختلفة ضمن المدى (10-120) min. تبين النتائج الموضحة في الجدول (1- 3B) و الشكل (5-3 B) ان الزمن 10 min. هو أفضل زمن اتزان لصبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green حيث أعطى أفضل نسبة إزالة لذلك تم تثبيتها في التجارب اللاحقة .

جدول (1-3B) النسب المئوية لإزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green من المحاليل المائية بأستخدام سطح صخور البورسيلينات العراقية المحورة وعند درجة حرارة 298 K .

Adsorbate	Time/min.	Removal%= $(\frac{Co-Ce}{Co} \times 100)$
RBB	10	98.88
	20	98.33
	30	98.05
	40	96.38
	50	97.77
	60	98.05
	90	98.05
	120	98.05
MG	10	62.37
	20	62.77
	30	62.97
	40	62.97
	50	62.97
	60	62.97
	90	62.97
	120	62.97



شكل (5-3B) يوضح زمن الاتزان لصبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح البورسيلينات المحور PMFP

(2-2-3B)آيزوثيرمات الامتزاز The Adsorption Isotherms

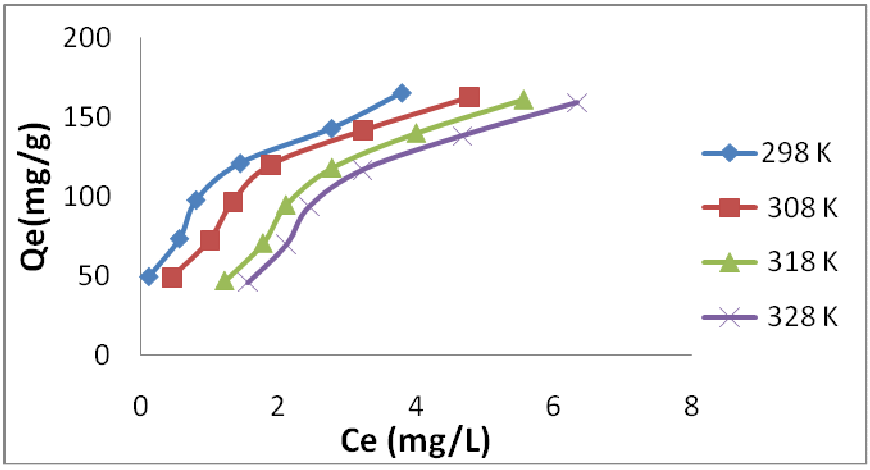
تم دراسة امتزاز صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسيلينات المحور . و تم الحصول على ايزوثيرمات الامتزاز كما موضحة في الجدول (2-3B) عند درجات حرارية مختلفة ضمن المدى (K 298- 328) وعند الظروف الفضلى لكلا الصبغتين .

تم حساب السعة الوزنية للامتزاز (Qe) من المعادلة التي سبق ذكرها في الفقرة (2-9) .

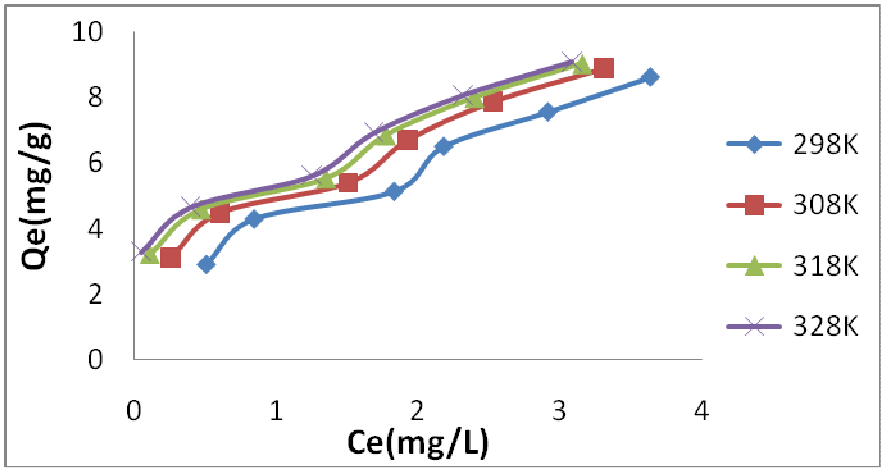
ان رسم العلاقة بين السعة الوزنية (Qe) و التركيز عند الاتزان (Ce) للمادة المازة يعطي الاشكال العامة لايزوثيرمات الامتزاز عند الاتزان كما مبين في الشكلين (6-3B) و (7-3B).

جدول (2-3B) قيم سعة الامتزاز للصبغتين Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسلينات المحور PMFP في درجات حرارة مختلفة.

Tem.	298 K			308 K		318 K		328 K	
Adsorbate	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)
RBB	20	0.11	49.72	0.44	48.89	1.22	46.94	1.55	46.11
	30	0.55	73.61	1.00	72.50	1.66	70.83	2.11	69.72
	40	1.00	97.50	1.33	96.66	1.77	95.55	2.44	93.89
	50	1.44	121.39	1.88	120.27	2.55	118.61	3.22	116.94
	60	2.77	143.05	3.22	142.50	4.00	140.00	4.66	138.33
	70	3.80	165.50	4.77	164.44	5.55	161.11	6.33	159.16
MG	4	0.51	2.90	0.25	3.11	0.11	3.23	0.05	3.28
	6	0.84	4.29	0.65	4.45	0.47	4.60	0.40	4.66
	8	1.83	5.13	1.51	5.40	1.35	5.53	1.25	5.61
	10	2.18	6.51	1.93	6.72	1.77	6.85	1.69	6.92
	12	2.92	7.56	2.53	7.88	2.40	7.99	2.31	8.06
	14	3.64	8.63	3.31	8.90	3.16	9.03	3.08	9.09



شكل (6-3 B) آيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Remazol Brilliant blue عند PH=6.7 باستخدام (0.0100 g) من سطح صخور البورسيلينات المحور وزمن اتزان مقداره (10 min.) عند درجات حرارية مختلفة .



شكل (7-3B) آيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Malachite green عند PH=8.5 باستخدام (0.0300 g) من سطح البورسيلينات المحور وزمن اتزان مقداره (10 min.) وعند درجات حرارية مختلفة .

إن دراسة آيزوثيرمات الامتزاز تعطي معلومات مهمة في وصف عملية الامتزاز وظروفها ومعرفة سعة الامتزاز للمادة الممتزة مع تركيزها عند حصول عملية الامتزاز.

إن الشكل العام لايزوثيرم الصبغتين Remazol Brilliant blue و Malachite green على السطح ألماز PMFP في الشكلين (6-3B) و (7-3 B) ، يتوافق بصورة عامة مع الصنف

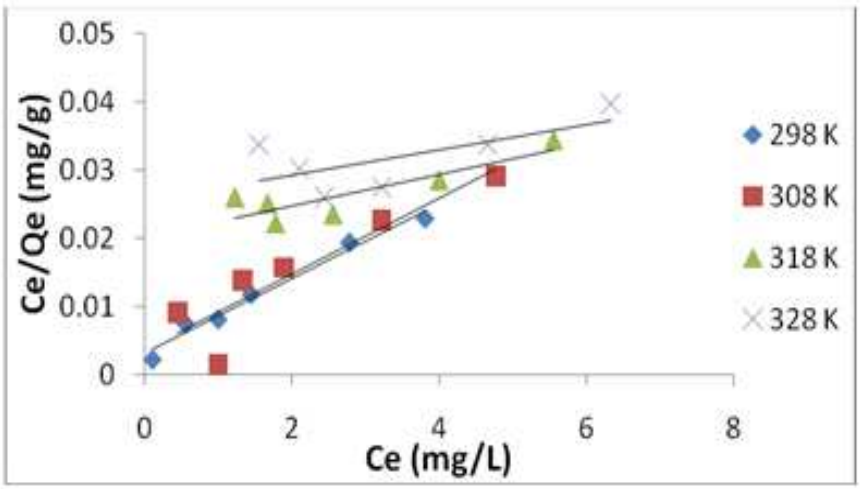
(S_4-Type) حسب تصنيف (Giles) والذي يشير الى إن توجه المواقع الفعالة على سطح صخور البورسيلينات العراقية يكون مائلاً أو عمودياً والى انجذاب عالي للصبغتين على السطح .

طبقت البيانات التجريبية لازالة صبغة Remazol Brilliant blue و صبغة Malachite green على معادلة لانكماير ومعادلة فريندلش لمعرفة مدى انطباقها على افتراضات هاتين المعادلتين .

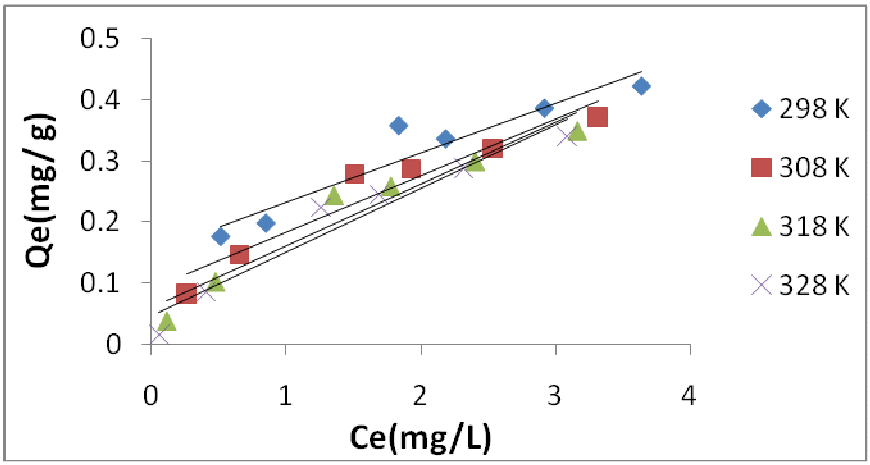
يظهر من بيانات الجدول (3-3 B) و الشكل (8-3B) استبعاد معادلة لانكماير في ميكانيكية الامتزاز لعدم وجود علاقة خطية (Ce/Qe) وقيم (Ce) في حين ان بيانات الاتزان اظهرت انطباق معادلة فريندلش بشكل واضح عند رسم log Qe مقابل قيم log Ce الجدول (4-3 B) مقارنة مع معادلة لانكماير وكما يظهره الشكل (9-3 B).

جدول (3-3B) البيانات الخاصة بإمتزاز صبغة Remazol Brilliant blue و صبغة Malachite green على سطح صخور البورسلينات المحورة PMFPبدرجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة لانكماير.

Temp.	298 K		308 K		318 K		328 K	
Adsorbate	Ce (mg/L)	Ce/Qe (g/L)	Ce (mg/L)	Ce/Qe (g/L)	Ce (mg/L)	Ce/Qe (g/L)	Ce (mg/L)	Ce/Qe (g/L)
RBB	0.111	0.002	0.444	0.009	1.222	0.026	1.555	0.033
	0.555	0.007	1.000	0.001	1.666	0.025	2.111	0.030
	1.000	0.008	1.333	0.013	1.777	0.022	2.444	0.026
	1.444	0.011	1.888	0.015	2.555	0.023	3.222	0.027
	2.777	0.019	3.222	0.022	4.000	0.028	4.666	0.033
	3.800	0.022	4.777	0.029	5.555	0.034	6.333	0.039
MG	0.510	0.175	0.257	0.082	0.113	0.039	0.053	0.016
	0.848	0.197	0.655	0.147	0.474	0.103	0.402	0.086
	1.836	0.357	1.510	0.279	1.354	0.244	1.257	0.223
	2.185	0.335	1.932	0.287	1.775	0.259	1.691	0.244
	2.920	0.385	2.534	0.321	2.402	0.300	2.318	0.287
	3.643	0.422	3.318	0.372	3.161	0.350	3.089	0.339



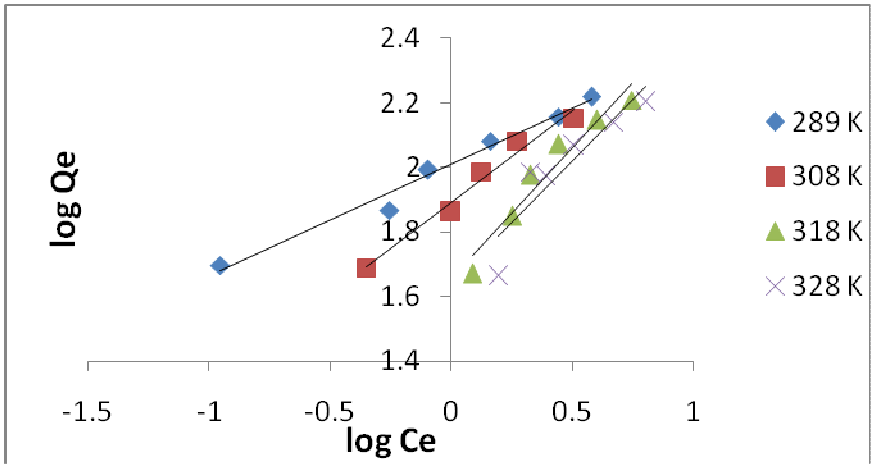
شكل (3B-8) ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة Remazol Brilliant blue على سطح صخور البورسيلينات المحور PMFP عند درجات حرارية مختلفة .



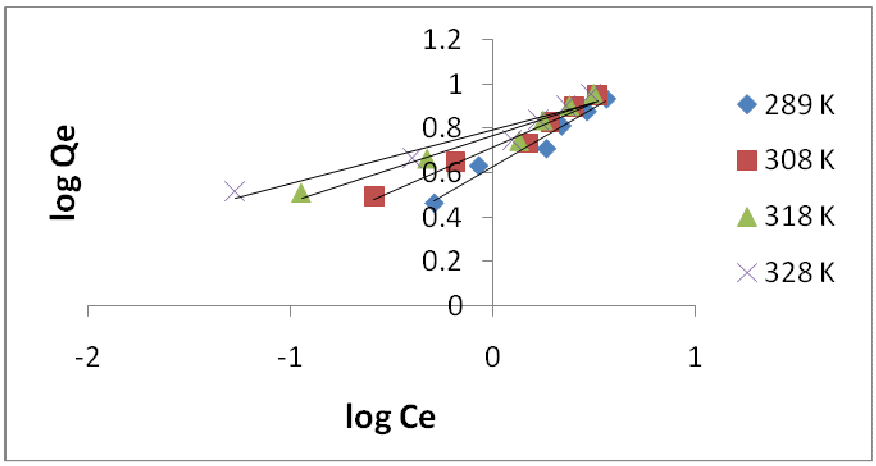
شكل (3B-9) ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة Malachite green على سطح صخور البورسيلينات المحور PMFP عند درجات حرارية مختلفة .

جدول (4-3B) البيانات الخاصة بإمتزاز صبغة Remazol Brilliant blue و صبغة Malachite green على سطح صخور البورسلينات المحور PMFP بدرجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة فريندلش.

Temp.	298 K		308 K		318 K		328 K	
Adsorbate	LogCe	LogQe	LogCe	LogQe	LogCe	LogQe	LogCe	LogQe
RBB	-0.954	1.696	-0.352	1.689	0.087	1.671	0.191	1.663
	-0.255	1.866	0.000	1.860	0.249	1.848	0.324	1.985
	-0.096	1.991	0.124	1.985	0.324	1.976	0.388	1.972
	0.159	2.081	0.276	2.080	0.443	2.07	0.508	2.067
	0.443	2.155	0.508	2.152	0.602	2.146	0.668	2.140
	0.579	2.218	0.679	2.212	0.744	2.207	0.801	2.201
MG	-0.291	0.463	-0.588	0.493	-0.946	0.510	-1.275	0.517
	-0.071	0.632	-0.183	0.648	-0.323	0.663	-0.395	0.668
	0.263	0.710	0.179	0.733	0.131	0.743	0.099	0.749
	0.339	0.813	0.286	0.827	0.249	0.835	0.228	0.840
	0.465	0.878	0.403	0.896	0.380	0.902	0.365	0.906
	0.561	0.936	0.520	0.949	0.499	0.955	0.489	0.958



شكل (B 3-10) ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة Remazol Brilliant blue على سطح صخور البورسيلينات المحورة PMFPعند درجات حرارية مختلفة .



شكل (11-3 B) ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة Malachite green على سطح صخور البورسيلينات المحورةPMFPعند درجات حرارية مختلفة .

حسبت ثوابت الايزوثيرمات (a,b,RL) لأنموذج لانكماير و (n,kf) لأنموذج فريندلش مع معاملات الارتباط الخطية (r^2) كما يظهره الجدول (5-3B).

جدول (5-3B) قيم ثوابت لانكماير و فريندلش ومعامل الارتباط لامتزاز صبغة Remazol Brilliant blue و صبغة Malachite green عند درجات حرارية مختلفة .

Adsorbate RBB , MG dyes								
	Temp. K	Langmuir isotherm				Freundlich isotherm		
		a (mg/g)	b (mg/L)	(r^2)	RL	(Kf)	Slope (n)	(r^2)
RBB	298	200	1.21	0.97	0.02	2.00	0.34	0.97
	308	200	0.69	0.82	0.03	1.89	0.56	0.97
	318	500	0.11	0.75	0.17	1.65	0.80	0.93
	328	1000	0.04	0.45	0.37	1.63	0.76	0.83
MG	298	12.34	0.62	0.90	0.20	0.62	0.52	0.96
	308	10.86	1.05	0.92	0.13	0.71	0.40	0.97
	318	10.00	1.80	0.93	0.08	0.76	0.29	0.95
	328	9.61	2.34	0.93	0.06	0.79	0.23	0.93

نلاحظ من قيم الميل (Slope) و معامل الارتباط (r^2) من النتائج العملية السابقة يفترض أن معادلة فريندلش هي الأكثر انطباقا من معادلة لانكماير على عملية امتزاز الصبغتان (Malachite green, Remazol Brilliant blue) بسبب الإنطباق الخطي الظاهري الافضل لايزثيرم فريندلش في الاشكال السابقة .

اذ ان قيمة (n) في معادلة فرندلش كلما كانت اعظم كانت المفضلة في الامتزاز وذلك لانها تتعلق بطريقة ارتباط جزيئات الصبغة على السطح ألماز

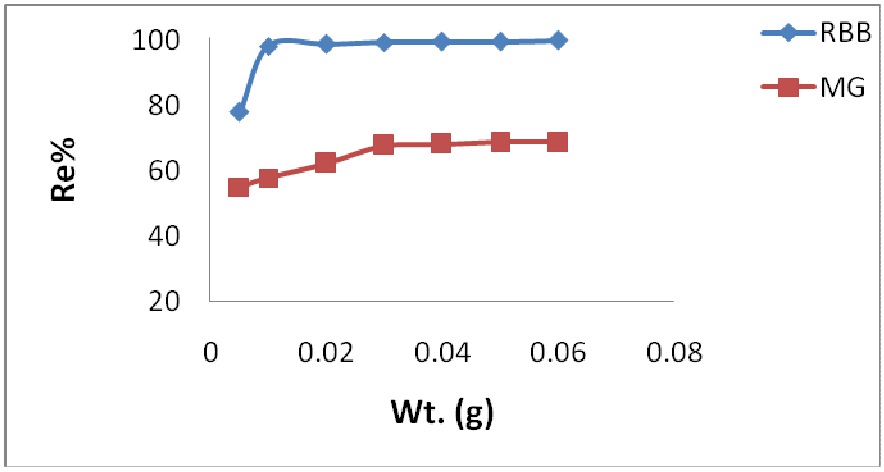
(3-2-3) تأثير وزن السطح ألماز Effect of surface Weight

تم دراسة تأثير تغير الكمية الممتزة على عملية امتزاز صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على السطح ألماز PMFP باستخدام تركيز ثابت $40.0000\ \mu g\ .\ ml^{-1}$ من صبغة Remazol Brilliant blue و $6.0000\ \mu g\ .\ ml^{-1}$ من صبغة Malachite green كمادة ممتزة وأوزان مختلفة تراوحت ما بين (0.0100 g - 0.0300) من سطح البورسيلينات

المحور PMFP عند 298 K . الجدول (6-3B) و الشكل (12-3B) يبين تأثير تغير وزن السطح ألماز على كمية الامتزاز للصبغتين Remazol Brilliant blue و Malachite green. زادت نسبة الامتزاز مع زيادة كميات السطح ألماز . الزيادة في نسبة إزالة الصبغات مع زيادة في كمية الممتزات ويرجع ذلك إلى توافر مساحة أكبر مع زيادة عدد المواقع الفعالة (Active Sites) المهيأة لامتزاز الصبغة على السطح ومن ثم تزداد كمية الصبغة الممتزة من المحلول فتزداد النسبة المئوية للإزالة ،حتى تصل إلى قيمة محددة تمثل كمية المادة ألمازة في مرحلة الاشباع ولا تتأثر بزيادة وزن السطح ألمازPMFP ، ان الوزن (0.0100 g، 0.0300) يعطي أفضل نسبة إزالة لصبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على التوالي لذلك تم استخدامها في التجارب اللاحقة .

جدول(3-6):قيم النسب المئوية لإزالة محاليل صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green بأستخدام أوزان مختلفة من سطح البورسيلينات المحورPMFP عند درجة حرارة 298 K .

Adsorbate	Wt. (g)	Removal%= $(\frac{Co-Ce}{Co} \times 100)$
RBB	0.0050	78.05
	0.0100	98.33
	0.0200	98.88
	0.0300	99.44
	0.0400	99.72
	0.0500	99.72
	0.0600	99.72
MG	0.0050	55.14
	0.0100	57.95
	0.0200	62.37
	0.0300	67.79
	0.0400	68.19
	0.0500	68.79
	0.0600	68.79



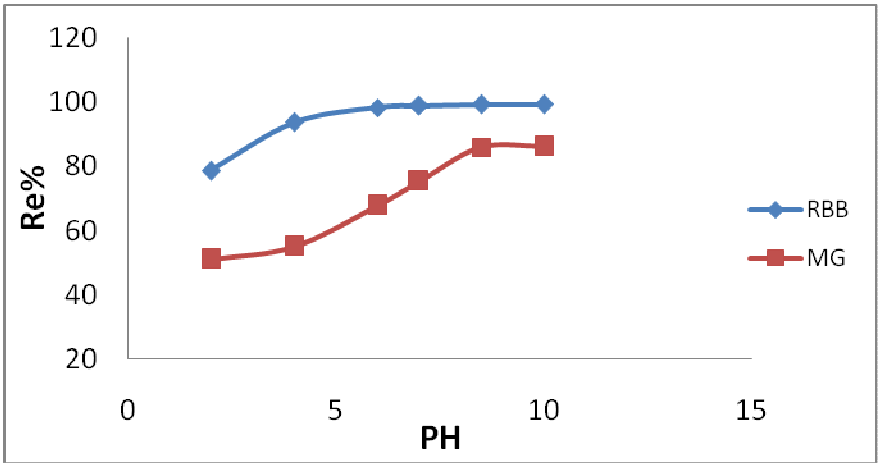
شكل (12-3 B): تأثير وزن سطح البورسلينات المحور في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green عند درجة حرارة 298K .

(4-2-3B) تأثير الدالة الحامضية Effect of pH

جرت دراسة إزالة الصبغتان Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسيلينات العراقية المحورة في دوال حامضية ضمن المدى (2-10) مختلفة باستعمال تراكيز ثابتة ml^{-1} . µg (40.0000, 6.0000) على التوالي عند درجة حرارة 298K , نتائج الدراسة مبينة في الجدول (7-3B) وممثلة بالشكل (13-3B).

جدول (7-3B) تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green عند درجة حرارة 298 K .

Adsorbate	pH	Removal%= $(\frac{Co-Ce}{Co} \times 100)$
RBB	2	78.61
	4	93.61
	5	98.33
	6.7	98.89
	9	99.16
	10	99.16
MG	2	50.93
	4	54.95
	6	67.80
	7	75.23
	8.5	85.86
	10	86.08



شكل (13-3B): تأثير تغير الدوال الحامضية على نسبة إزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسيلينات المحور PMFP وعند درجة حرارة 298 K .

إذ أظهرت النتائج أن كمية أمتزاز صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسيلينات المحور PMFP تقل في الوسط الحامضي وتزداد في الوسط القاعدي كما هو الحال على سطح صخور البورسيلينات العراقية لكن بنسب مئوية اعلى حيث نلاحظ زيادة قليلة في كمية الامتزاز لصبغة Remazol Brilliant blue في الوسط القاعدي لذالك تم اختيار الدالة الحامضية للصبغة بدون اضافة (pH=6.7) وقد اعتمدت هذه القيمة كدالة حامضية لأنظمة الامتزاز في عموم تجارب الرسالة ، بينما نلاحظ زيادة ملحوظة في كمية الامتزاز بزيادة الدالة الحامضية للصبغة Malachite green تصل النسبة المئوية للإزالة الى 85.86% عند pH=8.5 وقد اعتمدت هذة القيمة كدالة حامضية لأنظمة الامتزاز في عموم تجارب الرسالة.

(5-2-3B) تأثير الشدة الأيونية Effect of Ionic Strength

تشير نتائج دراسة تأثير الشدة الأيونية على امتزاز صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسيلينات العراقية المحورة إلى نقصان سعة الامتزاز مع زيادة الشدة الأيونية والتي ربما تعزى إلى أن ذوبانية الصبغة أعلى من ذوبانية الملح المستخدم في زيادة الشدة الأيونية وهذا العامل بدورة يجعل من منافسة ايونات الأملاح المستخدمة على الارتباط مع السطح أكثر مما هو للصبغة وبذا تقل سعة امتزاز الصبغة.

وكذلك تشير نتائج الدراسة إلى اختلاف تأثير الأملاح المستخدمة المختلفة في الشحنة و الحجم على الصبغتين اذ نلاحظ أنه كلما يكون الايون أكبر شحنة وأكبر حجم يتداخل أكثر في الامتزاز

مع صبغة Remazol Brilliant blue حسب الترتيب التالي :

$$Ca^{+2} > Mg^{+2} > K^{+1} > Na^{+1}$$

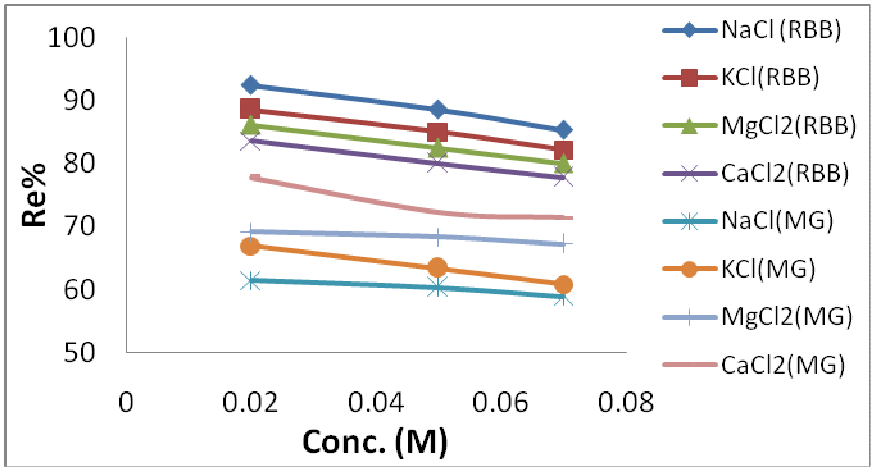
حيث تكون النسبة المئوية للإزالة لصبغة Remazol Brilliant blue مع ملح كلوريد الصوديوم أعلى من النسبة المئوية مع ملح كلوريد الكالسيوم ، بينما يكون تأثير هذة الأملاح مع صبغة Malachite green على العكس تماما من صبغة Remazol Brilliant blue ويكون ترتيب تأثير الايونات على النحو التالي :

$$Na^{+1} > K^{+1} > Mg^{+2} > Ca^{+2}$$

ويكون تأثير تركيز هذة الأملاح على الصبغتين حيث كلما كانت زيادة في تركيز الملح يقابلها نقصان في النسبة المئوية للإزالة كما موضح في بيانات الدراسة في الجدول (8-3B) و الشكل (14-3B).

جدول (8-3B): تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Remazol Brilliant blue عند pH=6.7 و Malachite green عند pH=8.5 و عند درجة حرارة 298 K .

	التركيز المولاري للملح	النسب المئوية للإزالة			
		NaCl	KCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$
RBB	0.02	92.50	88.61	86.11	83.61
	0.05	88.61	85.00	82.50	80.00
	0.07	85.27	82.22	80.00	77.77
MG	0.02	61.39	66.94	69.16	77.78
	0.05	60.28	63.33	68.33	72.22
	0.07	58.89	60.83	67.22	71.39



شكل (14-3B): تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Remazol Brilliant blue عند pH=6.7 و Malachite green عند pH=8.5 وعند درجة حرارة 298 K.

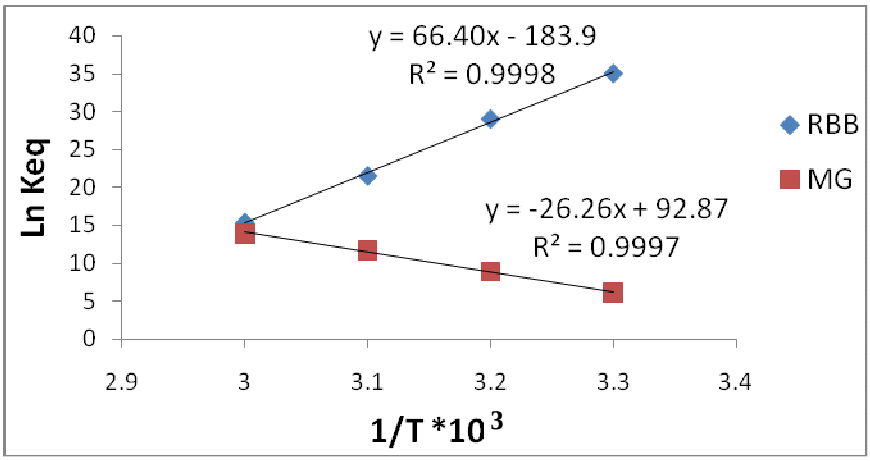
(6-2-3) تأثير درجة الحرارة Effect of Temperature

ان دراسة تأثير درجة الحرارة في عملية الامتزاز يمكننا من تعيين قيم الدوال الثرموديناميكية (الطاقة الحرةΔG , الانثالبي ΔH، الانتروبي ΔS) لاهمية هذه الدوال في فهم عملية الامتزاز.

العلاقة (LnKeq) مقابل (1/T) يجب أن تنتج خط مستقيم مع الميل =(-ΔH / R) كما هو مبين في الشكل (15-3B)

جدول (3B-9): قيم ثابت التوازن لازالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green باستخدام صخور البورسيلينات المحورة PMFP في درجات حرارة مختلفة .

Adsorbate	Ln K_{eq}	T (K)	1/T (K^{-1})
RBB	3.55	298	0.0033
	3.36	308	0.0032
	3.06	318	0.0031
	2.73	328	0.0030
MG	1.80	298	0.0033
	2.18	308	0.0032
	2.45	318	0.0031
	2.63	328	0.0030



شكل (3B-15):قيم LnKeq مقابل $1/T*10^3$ لامتزاز صبغة Remazol Brilliant blue وصبغة Malachite green على سطح البورسيلينات المحور PMFP .

ويبين الجدول (10-3B) الدوال الثرموديناميكية الحرارية ΔG و ΔH و ΔS لإزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green من سطح البورسيلينات المحورة PMFP عند درجات حرارة مختلفة التي تم حسابها من خلال المعادلات المذكورة في الفقرة (6-2-3A) .

جدول (10-3B): الدوال الثرموديناميكية ΔG، ΔH و ΔS لإزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green من محاليلها المائية باستخدام سطح البورسيلينات المحور PMFP في درجات حرارة مختلفة .

298 K			
Adsorbate	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
RBB	-9.6422	-0.5520	3.05
MG	-4.4695	0.2183	1.57
308 K			
Adsorbate	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
RBB	-8.6233	-0.5520	2.62
MG	-5.3736	0.2183	1.81
318 K			
Adsorbate	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
RBB	-7.6338	-0.5520	2.22
MG	-6.4895	0.2183	2.10
328 K			
Adsorbate	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
RBB	-7.4506	-0.5520	2.10
MG	-7.1790	0.2183	2.25

نلاحظ من الجدول اعلاه ان قيم ΔG السالبة عند مدى درجات الحرارة (298-328 K)، يدل على أن امتزاز صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على السطح الماز PMFP هي عملية تلقائية وأن قيمة انثالبي الامتزاز ΔH لسطح البورسيلينات المحور قيمة سالبة عند امتزاز صبغة Remazol Brilliant blue التي تشير الى ان نوع الامتزاز باعث للحرارةExothermic ،اما القيمة الموجبة لانثالبية الامتزاز ΔH لامتزاز صبغة (Malachite green) على السطح الماز والتي تشير الى ان نوع الامتزاز ماص للحرارة Endothermic في بداية الامتزاز ثم تتغلغل المادة الممتزة داخل مسام السطح بزيادة درجة الحرارة .

اما قيمة الإنتروبي الموجب تشير الى زيادة اضطراب النظام بسبب فقدان الماء الذي يحيط بجزيئات الصبغة عند امتزاز صبغتيRemazol Brilliant blue و Malachite green على سطح PMFP. ويمكن أن يقترح أن القوة الدافعة لعملية الامتزاز هذه تأثير الانتروبي والتفاعل بين الجزيئات تسبب عشوائية من النظام الكلي .

(2-3) مقارنة بين سطح صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور (بوليمر بورسيلينات – ميلامين – فورمالديهايد) في ازالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green من محاليلها المائية .

Comparison between Iraqi Porcelanite rocks and modified form o f this rocks(porcelanite – melamine – formaldehyde polymer) for removing Remazol Brilliant blue and Malachite green dyes from aqueous solution

تمت دراسة إزالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green على سطح صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور ، تمت المقارنة بين العوامل المؤثرة لعملية الامتزاز على أفضلية استخدام كلا السطحين لامتزاز صبغتي Remazol brilliant blue و Malachit green وقد وجد أن امتزاز صبغتي Remazol brilliant blue و Malachit green على الشكل المحور لصخور البورسيلينات كانت أفضل من صخور البورسيلينات العراقية وذلك من خلال استخدام زمن اتزان اقل و كمية السطح ألماز المستخدمة اقل ويعطي

نسبة إزالة أعلى لكلا الصبغتين مما يوفر ظروف اقتصادية أفضل مقارنة بسطح صخور البورسيلينات العراقية كما موضح في الجدول (B 3-11) .

جدول (11-3B): مقارنة بين سطح صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحورفي ازالة صبغتي Remazol Brilliant blue و Malachite green من محاليلها المائية .

العوامل المؤثرة	صخور البورسيلينات العراقية		الشكل المحور PMFP	
	صبغة RBB	صبغة MG	صبغة RBB	صبغة MG
زمن الاتزان	20	30	10	10
وزن السطح الماز	0.0600g	0.0500g	0.0100g	0.0300g
الدالة الحامضية	6.7	8.5	6.7	8.5
الشدة الايونية	تقل سعة الامتزاز بزيادة تركيز وحجم وشحنة الايون	تزداد سعة الامتزاز بزيادة تركيز و حجم وشحنة الايون	تقل سعة الامتزاز بزيادة تركيز وحجم وشحنة الايون	تزداد سعة الامتزاز بزيادة تركيز وحجم وشحنة الايون
درجة الحرارة	التفاعل تلقائي باعث للحرارة	التفاعل تلقائي ماص للحرارة	التفاعل تلقائي باعث للحرارة	التفاعل تلقائي ماص للحرارة
ΔG at 298K (kJ/mol)	-6.9917	-1.5313	-9.6422	-4.4695
ΔH at 298K (kJ/mol)	-18.0496	0.0249	-0.5520	0.2183
ΔS at 298K (J/mol.K)	-37.1000	5.2000	3.0500	1.5700
شكل الايزوثيرم	شكل S	شكل S	شكل S	شكل S
نموذج الايزوثيرم	نموذج فريندلش	نموذج فريندلش	نموذج فريندلش	نموذج فريندلش
أعلى نسبة ازالة	94.39%	88.67%	98.33%	93.29%

3-3 الاستنتاجـــات Conclusion

استنادا الى البيانات التجريبية للدراسة يمكن وضع الاستنتاجات الاتية :-

1. إمكانية استخدام سطح صخور البورسيلينات العراقية المتوفرة بكميات كبيرة اقتصادية وشكلها المحور في ازالة صبغتي RBB و MG من محاليلها المائية .
2. كفاءة الازالة للصبغتين RBB وMG تتأثر بالعوامل (زمن الاتزان ،تركيز الصبغة ،كمية السطح الماز ،الدالة الحامضية ،الشدة الايونية ،درجة الحرارة)
3. أظهرت بيانات الاتزان للصبغتين انها تتفق بشكل جيد مع ايزوثيرمات فرندلش . وشكل الايزوثيرم للصبغة يأخذ شكل حرف S طبقا لتصنيف جيلز.
4. عملية الازالة للصبغة تلقائية باعثة للحرارة ونقصان في العشوائية بدلالة قيم الدوال الثرموديناميكية .
5. عملية الازالة لصبغة Remazol brilliant blue تلقائية باعثة للحرارة ونقصان في العشوائية بدلالة قيم الدوال الثرموديناميكية . منه تبين إن عملية امتزاز صبغة Remazol brilliant blueعلى سطح البورسلينات العراقية وشكلها المحور هي عملية تلقائية ،باعثة للحرارة من قيم التغير في طاقة جبس الانثالبي السالبة . وإن قيمة Δ S السالبة تشير إلى نقصان في العشوائية عند التماس بين السطح و المحلول ، إما بالنسبة لقيمة Δ S الموجبة عند امتزاز صبغة Remazol brilliant blue على سطح صخور البورسيلينات المحور تشير الى زيادة في العشوائية عند التماس بين السطح و المحلول .

بينما تبين إن عملية امتزاز صبغة Malachit greenعلى سطح البورسلينات العراقية وشكلها المحور هي عملية تلقائية ، ماصة للحرارة من قيم التغير في طاقة جبس السالبة وقيمة الانثالبي الموجبة . وإن قيمة Δ S الموجبة تشير إلى زيادة في العشوائية عند التماس بين السطح و المحلول .

6. وجد ان امتزاز صبغتي Remazol brilliant blueوMalachit green على الشكل المحور لصخور البورسيلينات كانت اعلى من صخور البورسيلينات العراقية.

3 -4 التوصيـــــات Recommendatio

1. نظراً لزيادة مستوى التلوث في العالم سوف يكون من المفيد إجراء دراسات بشكل واسع لقابلية إمتزاز صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور المستعملة في البحث لكثير من الملوثات العضوية وغير العضوية التي تتواجد في مياه الأنهار ومخلفات المصافي والمعامل.

2. إن المياه الملوثة الخارجة من الوحدات الصناعية تحتوي على انواع اخرى من الاصباغ الملوثة لذا فإن دراسة إمتزاز الانواع الاخرى على سطح صخور البورسيلينات العراقية و شكلها المحور ستكون ذات أهمية في مجالات تنقية المياه.

3. يمكن إستعمال صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور في دراسة قابليتها لإمتزاز أيونات المعادن الثقيلة السامة وعمل مقارنة في إمتزاز صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور لأيونات المعادن الثقيلة السامة.
4. دراسة إمكانية استخدام سطوح جديدة ودراسة قابليتها لإزالة هذه الصبغات .

References

1. S.N. Irving **(*Industrial Pollutiob*),** Van Nostrand, Reinhold Company, 203-204 (1974).
2. محمد عبد القادر الفقي ،البيئة مشاكلها وقضاياها وحمايتها من التلوث، الهيئة المصرية العامة للكتاب ، القاهرة ص 58، 2006 .
3. G. R. Peyton and W. H. Glaz, **(*Biochar for Environmental Management*),** *Sci. Environ. Technol* , 2nd ed. , London, (2015).
4. محمد إسماعيل عمر كيمياء البيئة – دار الكتب العلمية القاهرة،ص 440، 2009
5. A. K. Mashhood and M. G. Arsalan , **(*Environmental Pollution: Its Effect on Life and its Remedies*)** , *International Refereed Research Journal* , 2, (2), p 276-285, (2011).
6. B. Zhang , X. Zeng , P. Xu,J.Chen, Y. Xu, G. Luo, M. Xu, and H. Yao,**(*Using the Novel Method of Nonthermal Plasma To Add Cl Active Sites on Activated Carbon for Removal of Mercury from Flue Gas*)** , Articles ASAP (As Soon As Publishable), 37(24),(2016)
7. J. Ren, Q. Zho, D. D. Goe, L. Tao and M. W. Zhang., **(*Advanced Material Research*)**,1065, 1867-1870 (2015).
8. M .Benadjemia, L.Milliere, L.Reinert,N. Benderdouche and L.Duclaux.**(*Preparation, Characterization and Methylene Blue adsorption of Phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves*)**. Fuel Process Tech.92(6), 1203-1212,(2011).
9. R.S.Al-khalisy , A.A.Al-Haidary and A.H.Al-Dujaili **,*(Aqueous phase Adsorption of Cephalexin on to Bentonite and Activated Carbon)*** Separation Science and Technology , 45 (9) , 1286-1294 ,(2010).

10. Y. k.kova , A.M.Strömvall and B.M Steenari (Adsorption of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn on Sphagnum peat from Solutions with low metal concentration) ,*Journal of Hazardous Materials, Sweden* , 885-891 (2007) .

11. J.Osick and I.Cooper ,(Adsorption), Journal wiley and Son ,New yourk , 126 ,(1982).

12. C.Bellmann, "Surface Modification by Adsorption of Polymers and Surfactants", Polymer surfaces and Interfaces, Springer-Verlag, Berlin, 235–259 , (2008).

13. P.W. Atkins, (Physical Chemistry), 9th ed., Oxford University Press, Oxford, 2010.O.

14. G. M. Barrow, "***Physical Chemistry***", 5th ed. , Mc Graw-Hill Inc. , New York, 418-424 (1988).

15. N. F. Hasan (***Adsorption-Desorption of paraquat herbicide from aqueous solution by Mg-Bentonite, Mg-Kaolinite and Polyelectrolyte Complex, Cation Exchange Polymer***) M.Sc., Thesis, Babylon university 2014 **.**

16. A. H. ALmosawe ***(Seath(leef) Powder of Iraqi date palm -New Surface for Removal of lithium(I),Iron(III)and P- ChloroPhenol from their Aqueous Solutions*****) ,** M.Sc., Thesis, Baghdad university 2011 **.**

17. D.S.Alessandro, *J.Phys.Chem.* ,30(1),2001.

18. Y. Liu and Y. J. Liu, ***(Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, Separation and Purification Technology),*** 61, 229–242, (2008).

19. O .K .Nagim ,(***Kinetic and thermodynamic study for adsorption of some organic compounds on modified Iraqi clay***), M.Sc., Thesis, **,** Badhdad University, 2016.

20. L. Lian, L. Guo and C.Guo, ***(Adsorption of congo red from aqueous solution on Ca-bentonite)***,*J. Hazardous Materials,* 161, 126-131, 2009.

21. R.A .Al-Myali , ***(Removal of Azure Dyes Using Iraqi Porcelanite Rocks and Novel PMF Polymer)*** M.Sc., Thesis, Kerbala university 2014 **.**

22. G.D.tuli, A. Bahl and B.S.Bahl, ***(Essentials physical chemistry*****)** , *S.Chand company LtD printed in India* ,843-853,(2012).

23. M. Ladd, ***(Introduction to physical Chemisry)***, 3rd ed. , London, `439, 1998.

24. A.W. Adamson and A.P. Gast, **(*Physical Chemistry of Surfaces*)**, 6th ed., *John Wiley and Sons, Inc, NewYork,* 370-430, 599-632,2001.

25. M.I. El-Khaiary,**(*Least-squares regression of adsorption equilibrium data: comparing the options*)**, *J. Hazard. Mater*. 158 , 73–87 (2008).

26. D. Mohan and Jr.C.U. Pittman, **(*Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water*)**, *J. Hazard Mater*. 137 , 762–811 (2006).

27. S.J.Allen, G.Mckay and J.F. Porter, **(*Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems*)**, *J. Colloid Interface Sci.*, 280, 322–333 (2004).

28. A.S.Abdel Salam , G. Al-Zhrania , **(*Simultaneous removal of copper(II), lead(II), zinc(II) and cadmium(II) from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes*)**, *Comptes Rendus Chimie*, 398–408 ,(2012).

29. N. Dave, N. manyam and S. Sharma , **(*Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from aqueous solution by use of activated cha rcoal*)**, *Indian Journal of Chemical Technology* , 234-239 ,(2009).

30. B. Prasanna, B. Praveen, N. Hebbar, T. Venkatesha, H. Sachin, K. Chandrappa and S. Abd Hamid , **(*The inhibition effect of hydralazine hydrochloride on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution*),** *International Research Jounal of Chemistry and Chemical Sciences*, 2(2), 21-25(2015).

31. M.C.S.Reddy,L.Sivaramakrishna and A.V.Reddy,(***The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removel of anionic dye (Congo red) from aqueous medium***),*J. Hazardous Materials* ,203,118-127, 2012.

32. G. Anaduria, R.S. Juang and D.J. Lee, **(*Adsorption of Rhodamine 6G from aqueous solutions on activated carbon*)**. *Environ.Sci.Health*,36 715-725, 2001.

33. K. S.Knaebel,**(*Adsorbent Selection*)**, Adsorption Research, *Inc., Dublin, Ohio*, 43016, 1- 23, (2003)

34. Q. U. Jiuhui, **(*Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review*)**. *J. Environ. Sci.*, 20, 1-13,2008.

35. J. A.Schramke, S. F.Murphy, W. J. Doucctte and W. D.Hintze, Chemosphere 38(10) , 2381(2001).

36. F.A. Uday, **(*Scavenging of Organic and Inorganic Water Pollutants by Iraqi Clay Minerals*)** Ph.D. Thesis, University of Baghdad, 2009.

37. V. V. Kutarov, I. Yu, E. V. Tarasevich and R. M. Dlubovskiy, **(*Adsorption Equilibrium and Hysteresis in Open Slit-like Micropores*),** ХімiЯ, ФiЗика Та ТехНологiЯ ПОВерхНi., 4(4), 351-357 (2013) (Ukrainian).

38. Skoog, D. A., and D. M. West, **(*Fundamentals of Analytical Chemistry*)**, 8th ed, Rinehart and Winstone, Inc., California (2004).

39. K.Sumanjit, R. Seema and K. M.Rakesh, **(*Adsorption Kinetics for the Removal of Hazardous Dye Congo Red by Biowaste Materials as Adsorbents*)** *Journal of Chemistry*,2013, 1- 12, (2012).

40. M. Raty, T. Stanton Kenneth, B.K.Hodnett and L.Mitch, Calcite In The Mud Washing Circuit Of The Bayer Process: Experimental solubility And Adsorption., *TMS* **(***The Minerals, Metals & Materials Society***)**, (2004).

41. Z.Reddad, C.Gerente, I.Andres, and P. Le Cloirec, **(*Adsorption of Several Metal Ions onto a Low-Cost Biosorbent: Kinetic and Equilibrium Studies*)**, Environmental Science & Technology, 36, 2067-2073, (2002).

42. B. H.Hameed, M. I.El-Khaiary**,*(Kinetics and Equilibrium Studies of Malachite Green Adsorption on Rice straw-derived char*)**, *J.Hazard. Mater.*,153, 701- 708, (2008).

43. P.Panya, O.Aquero, G. V.Franks, and E. J.Wanless,**(*Dispersion Stability of a Ceramic Glaze Achieved Through Ionic Surfactant Adsorption*)** *J. Colloid Interface Sci.*, 279, 23–35 (2004).

44. V. P. Vindo and T. S.Anirudham, **(*Sorption of Tannic Acid on Zirconium Pillard Clay*)** *J. Chem. Technol. Biotechnol*, (77) 92-101 (2001).

45. W. N. Mohammad ,**(*Thermodynamic and Kinetic Study Of Adsorption (Cr^{+3}, Fe^{+3}, Co^{+2}, Ni^{+2}) Ions From Aqueous Solutions On Titanium Phosphate*),** M.Sc. Thesis, Kerbala University (2009).

46. D. M. Murtadha ,(***Thermodynamic Study of the Adsorption of the Ligand(2-[(2- Thiazolyl)azo]-4-benzyl phenol) some complex on nuclei dates coal surfase*** **)**, M.Sc. Thesis, Kufa University (2009).

47. I.Langmu. **(*The Adsorption of gases on plan surfaces of glass*)**, mica &platinum. Ame. Chem. Soc.(40), 1361-1403 (1918).

48. H.Frenudlich, J.Phys .chem .57,385-470 (1906).

49. M.Temkin and V. Pyzhev. Acta Physicochim. URSS. 12, 217-225 (1940).

50. O. Redlich and D. Peterson. *J. Phys. Chem.* 63, 1024-1026 (1959).

51. L. Toth , *J. Acta Chim Acad Sci Hung*. 69, 311-328 (1961).

52. J. Oscik, and I.L.Cooper, **(*Adsorption*)**, *John Willy and Sons* , *New York* , 33 , (1982) .

53. D. U. Derr and R. P. Miller , ***(Engineering classification and index properties for in tract rock)***, Technical report No. AFWL - TR - 65 -116 Air Force weapons lab. Kentland , New Mexico , (1966).

54. A.Y. Alshmery ,**(*Estimation of some heavy metals inclams, sediments and water from Shatt Al-Arab and treatment rocksporcellanite*)**, M.Sc. Thesis, Basrah University (2013).

55. K.S. Al-Bassam, A.A. Saleh, N.A. Rashid, M.M. Shaker, and S.Korkess,**(*The Use of Iraqi rocks as filter aids for sulfer refining and food products as substitute for celite*)**. Internal report. Som. (1993).

56. A. Patterson, ***(The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination)***, Phys.Rev.56 (10): 978-982,1939

57. النعيمي ، محمد احمد، ***تأثير نوعية السليكا في الصفات الفيزياوية و الميكانيكية للاجسام السيراميكية المستخدمة كمواد بناء*** **(** أطروحة ماجستير ، جامعة بغداد ، 95 ، (1996)**)**.

58. سليم بطو، سلام متي ، ***تقييم صلاحية البورسيلينات لا ستخدامها كمساحيق حرة لصقل الفلزات الرخوة، أطروحة ماجستير*** **)** ، جامعة بغداد ، 1997 .

59. M. Abul Hossain and Md. Lokman Hossain, (Kinetic study of Malachite Green adsorption on used black tea leaves from aqueous solution),J . Advanced Research , 2(4) , 360-374 , 2014 .

60. H. Chen and J.Zhao ,(Adsorption Study for Removal of Congo Red Anionic Dye using OrganoAttapulgite) , 15 , 381 – 389 , (2009).

61. S.P.Buthelezi, A.O.Olaniran, and B. Pillay ,Textile dye removal from wastewater effluents using bioflocculants produced by indigenous bacterial isolates. Molecules, 17(12) , 14260 – 14274 ,(2012).

62. رمضان ،عمر موسى،(***الكيمياء الصناعية والتلوث الصناعي***)، جامعة الموصل صـ152- ،(1991).

63. E. Forgacs, T. Cserhati and G.Oras, **(*Removal of synthetic dyes from wastewater: a review*)**,J.Environ.International., 30, 953-971,2004.

64. N. K. Trivedi, B. Arvind Boricha, C. H. Bajaj and V. R. Jasra **(** ***Adsorption of Remazol Brilliant Blue R Dye From Water By Polyaluminum Chloride*)** *J.Chem.RAYAN* , 2, 2, 379-385 (2009).

65. B. T. Pelosi, L. K. S. Lima and M. G. A. Vieira **(*Removal of The Synthetic Dye Remazol Brilliant Blue R From Textile Industry Wastewaters by Biosorption on The Macrophyte Salvinia Natans*)** , *Brazilian Journal of Chemical Engineering* , 31 (04), 1035 - 1045, 2014.

66. M.K. Dwivedi, I.P. Tripathi and A. K. Dwivedi, **(*Sorption studies on removal of malachite green from wastewater by coal fly ash*)**, *Int. J. Scientific Research*, 3(11) , 57-60,(2014).

67. جواد كاظم الخفاجي ، الكيمياء الصناعية ، جامعة الموصل ، صـ456-167–225 ،(1999).

68. G.B.Marg andG. B. Bhavnagar **(*Adsorption of Remazol Brilliant Blue from Dye Containing Water has been investigated)***RASAYAN j.Chem., 2(2), 379-385, (2009).

69. Ù. Gecgel and H. Kolancilar **(*Adsorption of Remazol Brilliant Blue on activated Carbon Prepared from apine Cone),***Journal (Natural Product Research), 26(7),(2012).

70. M. R. Mafra and L.I. Mafra , **(*Adsorption of Remazol Brilliant Blue on an orange Peel Adsorbent),*** Brazilian Journal of chemical Engineering ,30(3),657-665, (2013).

71. Bayrak, Yuksel , Uzgor and Resmiye **(*Kinetic and Thermodynamics of Remazol Brilliant Blue Adsorption***),Asian Journal of Chemistry ,25(9),(2013).

72. A. F. Alkaim , Z. S. Abd and A. Y. Talib Mouared*(**Study the adsorption of remazol brilliant blue dye from aqueous solutions using bioresource activated carbon**) Iraqi National Journal of Chemistry*, 52,369-381, 2013.

73. M. A. Ahmad and O. S. Bello ,**(*Adsorption Studies of Remazol Brilliant Blue Dye on Activated Carbon Prepared from Corncob)*** Columbia International Publishing American journal of Modern Chemical Engineering ,1(1),1-12, (2014).

74. M. A. Ahmad , S. G. Herawan and A.A. Yusof ,**(*Effect of Activation Time the Pinang Frond Based Activated Carbon For Remazol Brilliant Blue Removal),*** Journal of Mechanical Engineering and Scienes, 7,1085-1093,(2014).

75. A. S. Mahmoud, M. S. Brooks and A. E. Ghaly (**Decolorization of Remazol Brilliant Blue Dye Effluent by Advanced Photo Oxidation Process (H_2O_2/UV system)** , *American Journal of Applied Sciences* 4 (12): 1054-1062, 2015.

76. A. Markadeh , A. Rezaee , S. Rastegar , H. Hossini , S. Ahmadi and E. Hoseinzadeh, (***Optimization of Remazol Brilliant Blue adsorption process from aqueous solutions using multi – walled carbon nanotube)***, *Journal Desalination and water Treatment* , 57(28), 2016 .

77. R. Alrozi , N. Anuar , F. Senusi and M. Kamaruddin(***Ehancement of Remazol Brilliant Blue R Adsorption Capacity by using Modified Clinoption)***, *Iranica Journal of Energy and Environment* , 7(2),129-136,2016.

78. P.S.Syed **(*Study of the Removal of Malachite Green from Aqueous Solution by using Solid Agricultural Waste***) , *Res.J.Chem.Sci*., 1 (1) ,(2011).

79. M. N. Idrisa , Z. A. Ahmada and M. A. Ahmadb***,(Adsorption equilibrium of malachite green dye onto rubber seed coat based activated carbon)*** , *International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS* 11(3), 2011.

80. Y.C. Uma and Y.C. Sharma , **(*Removal of Malachite Green from Aqueous Solutions by Adsorption on to Timber Waste)***, *International Journal of Environmental Engineering and Management*,4(6) , 631-638, 2013.

81. L. Zhang (***Removal of malachite green from wastewater by activating and improving the modified red clay)***, *Int. J. Scientific Research*, 4(11) , 56-70,(2014).

82. D. Wang , A. Gurses and N. Wang ,(***Preparation and diagnosis of β-cyclodecastrin-nano-galaphene (Fe_3O_4 / β-CD / GO) as a surface of the adsorption of the Malachite Green from Aqueous Solution***) , *Brazilian Journal of Chemical Engineering* , 31(4), 1035 – 1045 ,(2014).

83. F.Hemmati , N. Trivedi , B. Boricha , C. Bajaj and V. Jasra ***(Study of the removal of the malachite green dye from aqueous solutions using algae plankton***) ,*Rasayan J. Chem.*,2(2) 379-385 (2015) .

84. E.Bulut, D. Gonzalez, A. Keegan and P. Dillon ,**(*Adsorption of Malachite Green 19 from Water using Polyaniline/Bentonite*),***Journal of Water Reuse and Desalination*** ,6(1),30-39,(2016).

85. B. Ali Fil (***Adsorption of malachite green dye on Montmorelite clay)***, *International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS* 11(3),2016.

86. S. A. Zulkepli, M. P. Abdullah1, W. M. Afiq and W. M. Khalik**,** ***(Removal of Malachite Green Dye From Aqueous Solution Using Multi-Wallwd Carbon Nanotubes: An Application of Experimental Design)***,*Malaysian Journal of Analytical Sciences*,11(10), 1394 – 2506 ,2016 .

87. C. Pradeep Sekhar, V. Nirmala Devi, P. Saraswathi and M. Makeswari**(*Study the removal of Malachite Green dye from aqueous solutions using cellulose powder*)**, *ejpmr*,3(7), 395-398, 2016 .

88. S.Z. Jassim and J.C. Goff, ***(Geology of Iraq)***, Published by Dolin, Prague and Moravian Museum, Brno 1st ed., 299, 2006.

89. A.Özcan, C.Ömeroğlu, Y.Erdoğan and A. S., Özcan, ***(Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue)***,J. Hazard.Mater.,19,140, 173-179, 2007.

90. H.W. Van Der Marcel and H. Beutelspacher, ***(Atlas of Influenced Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixture)***, Elevier Scientific Amsterdam 7th ed., 34-35, 1976.

91. B.D. Culllity and S.R. Stock, ***(Element of X-Ray Diffraction)***, 3rd ed., Prentice-Hall Inc., 167-171, 2001.

92. T.W. Webber and R.K. Chakkravorti, ***(Pore and Solid Diffusion Mode for Fixed- Adsorbers)***, *AlchE.J.*20,228-238, 1974.

93. J. Raffiea Baseri, P.N. Palanisamy and P. Siva Kumar,(Adsorption of Basic Dyes from Synthetic Textile Effluent by Activated Carbon Prepared from Thevetia Peruviana),Indian J. of Chem.Technol. ,19,311-321, 2012.

94. A.K. Jain, V.K. Gupta, A. Bhatnagar, S. Jain and I.A. Suhas, ***(A Comparative Assessment of Adsorbents Prepared from Industrial Wastes for the Removal of Cationic Dye),*** J. Indian Chem. Soc.;80, 267-270, 2003.

95. Gill, R. C. O.*" Chemical thermodynamic".* Longman Scientific and Technical, 305. (1993).

96. Egozy, Yair., ***"Adsorption of cadmium and cobalt on montmorillonite as a function of solution composition. Clays and clay minerals"***, 28. 4. 311. (1980).

97. CRC " **Hand book of chemistry and physics** " 57th edition, (1976-1977).

98. R.W. Gaikwad, ***(Remoal of Cd(II) from Aqueous Solution by Activated Charcoal Derived from Coconut Shell)***, Electronic Journal of Environmental ,ASgricultural and Food Chemistry (EJEAF Che), 3(4),702-709, 2004.

99. S.P. Raghuvanshi, A.K. Raghav, R.Singh and A. Chandra, (Investigation of Sawdust as Adsorbent for the Removal of Methylene Blue Dye in Aqueous Solution. Proceedings of international Conference for Water and Wastewater Perspectivesin Developing Countries (NAPDEC) International Water Association, U.K.;99, 1053-1062, 2002.

Abstract

This Thesis is concerned with the study of adsorption of Remazol Brilliant blue and Malachite green dyes on Iraqi Porcelanite rocks and modified form of this rocks . In this study Iraqi Porcelanite rocks was treated with melamine to prepare porcelanite - melamine complex.The complex was then polymerized with formaldehyde to obtain porcelanite – melamine – formaldehyde polymer (PMFP).

Iraqi porcelanite rocks and novel PMF polymer were characterized by FT-IR, XRD, and SEM techniques , as well as the characterized by AFM for modified form of this rocks .

Experiment were carried out to investigate the possible use of the Iraqi porcelanite rocks and prepared polymer (PMFP)for the removal of Remazol Brilliant blue and Malachite green dyes from aqueous solutions. UV – Visible spectrophotometry technique has been applied to study the adsorption isotherm and the factors influencing on it, such as contact time, adsorbent dose, pH, ionc Strength and temperature.

The results showed of the Remazol Brilliant blue dye that the equilibrium time reached within 20 min and (0.06g) of adsorbent dose at pH (6.7)of operation for Iraqi porcelanite rocks, but regarding Malachite green dye the results showed that the equilibrium time reached within 30 min and (0.05g) of adsorbent dose at pH (8.5)of operation for Iraqi porcelanite rocks. while 10 min and (0.01g) of adsorbent dose at pH (6.7) of the Remazol Brilliant blue dye for PMFP, but regarding Malachite green dye the results showed that the equilibrium time reached within 10 min and (0.03g) of adsorbent dose at pH (8.5) of operation for PMFP. The study of ionc Strength revealed that the adsorption capacity decrease with the increase of the concentration of ionic Strength for the Remazol Brilliant blue dye on the surface of the Iraqi porcelanite rocks and modified form either with Malachite green dye of the opposite behavior.

The removal of Remazol Brilliant blue and Malachite green dyes using Iraqi porcelanite rocks and modified form has been studied at different temperatures (298.15, 308.15, 318.15, and 328.15)K to determine the adsorption isotherms and thermodynamic functions.

The experimental isotherms data were analyzed using Freundlich and Langmuir isotherm models. The data was found that Freundlich isotherm model fits the data very well for all dyes on both adsorbents. The shapes of the isotherms obtained from the experimental data were found to be comparable in all cases to the (S- curve) type according to Giles classification .

Thermodynamic analysis was carried out for all dyes – adsorbent systems. According to the results the thermodynamic functions (ΔG, ΔH, and ΔS) were calculated. It was found that the adsorption processes of Remazol Brilliant blue dye on Iraqi porcelanite rocks or PMFP were spontaneous and exothermic in nature from the negative values of ΔG and ΔH .The negative value of entropy over the temperature range characterize on Iraqi porcelanite rocks an decreases disorder of the system and the driving force for adsorption is an entropy effect , As for the positive values of entropy when adsorption of Remazol Brilliant blue dye on the surface PMFP over the temperature range characterize an increase disorder of the system and the driving force for adsorption is an entropy effect .While the process of adsorption of Malachite green dye on on the surface of the Iraqi porcelanite rocks and modified form were spontaneous in nature from the negative values of ΔG and endothermic in nature from the negative values of ΔH.The positive values of entropy over the temperature range characterize an increase disorder of the system and the driving force for adsorption is an entropy effect.

The performance of both adsorbents to adsorb Remazol Brilliant blue and Malachite green dyes was also compared . It was found that the adsorption capacity of PMFP was higher than Iraqi porcelanite rocks. From the work, it was clearly shown that modified form of Iraqi porcelanite rocks has good adsorption capacity on Remazol Brilliant blue and Malachite green dyes.

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education&
Scientific Research
University of Kerbala
College of Education
for pure science
Department of Chemistry

Study Removal Remazol Brilliant blue and Malachite Green Dyes from aqueous solutions using Iraqi Porcelanite rocks and Modified Form

A Thesis Submitted to
Council of College of Science – University of Kerbala
In Partial Fulfilment of Requirements for the Degree of
Master of Science in Chemistry

By

Noor Ali Yazi AL-Khazali

B.Sc. in Chemistry – University of Kerbala 2015

Supervisors

***Prof. Dr. Muneer Abdul aly Abbas AL-* Da'amy**

2017 A.D *1438 A.H*