



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة كربلاء

كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء

# دراسة هوكمية ثرموديناميكية لمتراز ايونات النترات والكبريتات على سطوح (Zn/Al) النانوية ثنائية الهيدروكسيد

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة – جامعة كربلاء

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء

تقدمت بها

نهلة جابر حسين

بكالوريوس كيمياء – جامعة كربلاء 2015

بإشراف

أ.د. حميدة عيدان سلمان

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(وَجَعَلْنَا مِنَ الْمَاءِ كُلَّ شَيْءٍ حَيٌّ)

صدق الله العلي العظيم

سورة الأنبياء الآية (٣٠)

## الإهداء

إلى من رزقني الوجود وامرني بالسجود

إلى الأحد المعبود..... إلى العدل الودود

إلى الذي لا يملك غيره الخلود ... (لهم إجليل وجهك).

إلى الذي جعل الأرض تتحنى للسماء ... إلى نبي الرحمة محمد (صلَّى اللهُ عَلَيْهِ وَسَلَّمَ وَبَرَّأَهُ).

إلى الذي سقى نبتة الصبر بدموع الشموخ ..... سيد البلغاء علي (صلَّى اللهُ عَلَيْهِ وَسَلَّمَ).

إلى الذي كفنته الحرية برداها وطرزت حروف عشقها بكبريائه.

إلى الذي سبقى حبه خالصاً فينا ..... سيد الشهداء (صلَّى اللهُ عَلَيْهِ وَسَلَّمَ).

إلى حملة الرسالة وغرس النبوة والإمامية ..... إلى الذين أقبلنا إليهم شوقاً

ن قبل ثراهم البهي ونمسح جروحنا بعطر آبائهم ..... إلى الذين تسامت فوق حدود

الخيال محبتهم ..... أئمتي الأطهار (صلَّى اللهُ عَلَيْهِ وَسَلَّمَ وَبَرَّأَهُ).

إلى من أضاء بعرق جبينه شموعاً تنير لي دروب الأيام.....

إلى الذي زرع في بذور العفة وتوجني بناتج نسجه من خيوط أحلامه... (أبي الغالي).

إلى التي لولاهما ماكنت هذا الإنسان .....

إلى التي أضاءت عمرها لتتير لي كل الزمان .....

إلى التي فرشت لي أيام عمرها طريقة لإيصالني ... واحتى الخضراء (أمي الحنونة).

إلى من ساهم في صعودي الى سلم المعرفة.....أساتذتي .

إلى ملامح طفولتي وعنوان شبابي ....

إلى من أحيا لأجلهم .....أخوتي وأخواتي.

إلى من هم خيمة الإخلاص في بيادء حياتي.....زميلاتي وزملائي.

## الشكر والتقدير

الحمد لله رب العالمين حمداً يبقى ولا يفني ، والصلوة وأزكي السلام على اشرف الخلق نبينا محمد وعلى آل بيته الطيبين الطاهرين .

يطيب لي وأنا أضع اللمسات الاخيرة لرسالتي هذه أن احمد الله (عز وجل) على كرمه وفضله في اتمام هذا العمل ، وأنقدم بالشكر والتقدير إلى أستاذتي الفاضلة الدكتورة حميدة عيدان سلمان لإشرافها على الرسالة وما بذلتُه من جهد وما قدمته من ملاحظات علمية قيمة أسأل الله أن تبقى لنا سراجاً للعلم والمعرفة . والى الأستاذ الدكتور عباس مطرود باشي لمساندته لي أسأل الله أن يجزيه عنِّي خير الجزاء .

وأنقدم بفائق الشكر والامتنان الى عمادة كلية التربية ورئاسة قسم الكيمياء والملك التدريسي في القسم لما أبدوه لي من المساعدة وأخص منهم بالذكر السيدة منال عبد محمد والأستاذ محمد علاء والاستاذ عبد المطلب بدر منهي أسأل الله لهم دوام التوفيق والعطاء المستمر.

كما أنقدم بشكري الى منتسبي قسم الكيمياء ولاسيما أستاذ زهير علي مهدي وأستاذ سمير هويدى جنح لمساهمتهما في اعطائي المواد الازمة للدراسة أسأل الله لهما دوام التوفيق.

وأنقدم بالشكر الجليل الى الدكتور الفاضل علي عبد الكاظم جاسم في كلية العلوم واستاذ زياد طارق لمساعدتهمما لي في اجراء قياسات AFM و X-ray diffraction .

وأنقدم بالشكر الى جميع من قدم ليعون المساعدة من زملاء ولاسيما سرى ستار ومها جاسم وغيرهم وسائل الله أن يوفقهم ويسدد خطاهم .

وأخيراً الشكر والامتنان الى أسرتي ولاسيما والدتي ووالدي الذين لهم الفضل الكبير في تقديم المساعدة لي وبفضلهم ارتقيت سلم المعرفة والعلم .

وآخر دعوانا أن الحمد لله رب العالمين.

## الخلاصة

يعد تلوث المياه من الأسباب المهمة التي تؤثر على صحة الإنسان، وللحد من هذه الظاهرة تم تحضير مركبات نانوية(طبقات ثنائية الهيدروكسيد) لها القدرة على احتجاز الأيونات السالبة مثل  $(NO_3^-)$ ,  $(SO_4^{2-})$  (80). حيث تناولت هذه الدراسة امتراز بعض الايونات اللاعضوية الملوثة للمياه على سطح المركبات النانوية ثنائية الهيدروكسيد. و تم تشخيص هذه المركبات النانوية من خلال تقنية طيف الأشعة تحت الحمراء لطبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد(Zn/Al-LDH). كما أستخدم ايضا مجهر القوة الذرية (AFM) لمعرفة التجمعات الذرية للطبقات.

عُزِّزَتِ أَيْزُوَثِيرَمَاتِ الْامْتَرَازِ بِاستِعْمَالِ مَطِيقِيَّةِ الْاَشْعَةِ الْمَرِئِيَّةِ / فَوْقِ الْبَنْفَسِجِيَّةِ، وَأُوْضِحَتِ النَّتَائِجُ أَنَّ أَيْزُوَثِيرَمَاتِ الْامْتَرَازِ عَلَى سَطُوحِ الْمَرْكَبَاتِ النَّانِيَّةِ ثَنَائِيَّةِ الْهِيَدْرُوكَسِيدِ تَتَبعُ مَعَادِلَةِ فَرِنْدَلْشِ.

تم دراسة تأثير درجة الحرارة على الامتراز ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318K)، وأوضحت النتائج إن كمية الامتراز تزداد بزيادة درجة الحرارة لаниونات  $NO_3^-$  و  $SO_4^{2-}$ . و من خلال احتساب قيم الدوال термодинамيكية ( $\Delta G_{ad}$ ,  $\Delta S_{ad}$ ,  $\Delta H_{ad}$ ) بينت النتائج أن قيم  $\Delta H_{ad}$  تكون موجبة عند ارتفاع درجة الحرارة مما يدل على ان التفاعل ماص للحرارة (Endothermic)، وكانت قيم  $\Delta G_{ad}$  موجبة (1197.4 J/mol،  $MR=2$ ، 1766.0 J/mol)، وهذا يشير الى ان عملية الامتراز تكون غير تلقائية، وكانت  $\Delta G_{ad}$  سالبة  $MR=3,4$  (17.638 J/mol. K) وهذا يدل على أن امتراز ايونات النترات يكون اقل انتظاماً. أما بالنسبة لقيمة  $\Delta G_{ad}$  كانت سالبة (-3523.6 J/mol)،  $MR=2$  عند امتراز ايونات الكبريتات أي أن عملية امتراز كانت تلقائية، وكانت  $\Delta G_{ad}$  غير تلقائية  $MR=3,4$  (3312.5 J/mol)،  $MR=2,3,4$  (2815.2 J/mol. K) ، أما قيمة  $\Delta S_{ad}$  عند امتراز ايونات الكبريتات كانت موجبة  $MR=2,3,4$  (27.372 J/mol.K)،  $MR=2,3,4$  (30.366 J/mol.K)،  $MR=2,3,4$  (7.130 J/mol.K) أي أن الامتراز كان أقل انتظاماً.

تم دراسة تأثير حامضية محلول على انيونات  $NO_3^-$  و  $SO_4^{2-}$  وأوضحت النتائج أن كمية المادة الممتزرة تزداد مع زيادة حامضية محلول حسب الترتيب الآتي:

$$pH = 2 > 4 > 7 > 9 > 12$$

وكانَت النَّتَائِجُ عَنْدِ اَمْتَرَازِ اِيُونَاتِ النَّتَرَاتِ كَمَا يَأْتِي:

$$MR=2 \quad 4.492 > 4.389 > 4.318 > 3.905 > 3.754$$

$$MR=3 \quad 12.280 > 11.796 > 10.306 > 9.638 > 9.276$$

$$MR=4 \quad 7.817 > 7.673 > 6.903 > 6.734 > 6.544$$

والنتائج عند امتراز ايونات الكبريتات ايضا كما يأتي:

$$MR=2 \quad 15.420 > 13.775 > 12.530 > 12.017 > 11.458$$

$$MR=3 \quad 12.408 > 11.936 > 8.482 > 8.144 > 7.861$$

$$MR=4 \quad 7.366 > 6.931 > 5.143 > 4.936 > 4.806$$

تم دراسة حركية امتراز ايونات النترات ( $NO_3^-$ ) والكبريتات ( $SO_4^{2-}$ ) على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد عند استعمال تراكيز مختلفة وأوزان ثابتة من السطح الماز وعند  $pH=7$  و درجة حرارة (298K) ووجد أن قيم ثابت معدل الامتراز ( $K_{ad}$ ) تزداد كلما كان تركيز المحلول قليلاً حسب الترتيب الآتي:

$$C_o(ppm) = 5 > 10 > 15 > 20 > 25$$

حيث كانت قيم  $K_{ad}$  بتراكيز مختلفة لمحلول النترات كما يأتي :

$$MR=2 \quad 9.672 > 9.212 > 8.981 > 8.751 > 8.060$$

$$MR=3 \quad 2.625 > 2.349 > 1.934 > 1.381 > 1.289$$

$$MR=4 \quad 4.513 > 4.168 > 2.072 > 2.026 > 1.589$$

وايضاً قيم  $K_{ad}$  بتراكيز مختلفة لمحلول الكبريتات كما يأتي :

$$MR=2 \quad 1.621 > 1.566 > 1.128 > 1.105 > 1.059$$

$$MR=3 \quad 1.635 > 1.566 > 1.473 > 1.450 > 1.427$$

$$MR=4 \quad 1.773 > 1.750 > 1.681 > 1.635 > 1.612$$

ويزداد  $K_{ad}$  ايضاً عند زيادة درجة الحرارة وبثبوت التراكيز للمادة الممتازة حسب الترتيب الآتي:

$$T(K) = 318 > 308 > 298$$

قيم ثابت معدل سرعة الامتراز عند امتراز ايونات النترات بدرجات حرارة مختلفة كما يأتي:

$$MR=2 \quad 4.882 > 4.744 > 3.178$$

$$MR=3 \quad 3.178 > 3.132 > 2.533$$

$$MR=4 \quad 3.546 > 3.062 > 2.210$$

وقيم ثابت معدل سرعة الامتاز عند امتزار ايونات الكبريتات بدرجة حرارة مختلفة:

MR=2                            1.473>1.450 >1.427

MR=3                            1.013> 0.990 > 0.690

MR=4                            1.473> 1.427> 1.381

وبالإضافة إلى ذلك، وتبينت قيم طاقة التنشيط (Ea) للنسب المولية عند امتزار ايونات النترات والكبريتات ، حيث كانت  $Ea = 7.572 \text{ J/mol}$  عند امتزار ايونات النترات أفضل نسبة لامتزار حيث كانت قيمة طاقة التنشيط لها  $1.093 \text{ J/mol}$  بينما كانت أفضل نسبة لامتزار ايونات الكبريتات هي  $Ea = 1.093 \text{ J/mol}$ .

تم متابعة حيود الاشعة السينية (XRD) للمركبات النانوية ثنائية الهيدروكسيد ووجد إن هذه المركبات النانوية بلورية التركيب.

## المحتويات

الصفحة	العنوان	ت
VIII	الجداول	
XII	الأشكال	
XVI	الرموز العلمية	

### الفصل الأول / الجزء النظري

الصفحة	العنوان	الترتيب
1	المقدمة	1-1
2	الامتزاز	2-1
3	أنواع الامتزاز	3-1
4	الامتزاز من المحلول	4-1
5	أيزوثيرمات الامتزاز	5-1
6	معادلة لانكمایر للامتزاز	1-51
8	معادلة فرندلش للامتزاز	2-5-1
9	حركات الامتزاز	6-1
9	تقنية النانو	7-1
10	مركبات النانو	8-1
11	النترات	9-1
11	الكبريتات	10-1
12	الطبقات ثنائية الهيدروكسيد (LDH)	11-1
14	المسح في الأدبيات	12-1
17	الهدف من البحث	13-1

## المحتويات

### الفصل الثاني / الجزء العملي

الصفحة	العنوان	الترتيب
18	الأجهزة المستعملة	1-2
19	المواد الكيميائية المستعملة	2-2
19	تحضير المركبات النانوية	3-2
19	طريقة تحضير المركبات النانوية	1-3-2
20	تحضير مزيج النسب المولية من الملحين $ZnCl_2/AlCl_3 \cdot 6H_2O$ في وسط مائي	2-3-2
22	تحضير المحاليل القياسية	4-2
22	تعيين منحني المعايرة	5-2
25	تحديد وزن المادة المازة والزمن اللازم لحدوث الاتزان	6-2
25	تعيين ايزوثيرمات الامتزاز	7-2
26	تأثير درجة الحرارة في الامتزاز	8-2
26	تأثير الدالة الحامضية في الامتزاز	9-2
26	دراسة حركية التفاعلات	10-2
27	تشخيص المركبات	11-2
27	طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR	1-11-2
27	طيف حيود الاشعة السينية (XRD)	2-11-2
27	مجهر القوة الذرية (AFM)	3-11-2

## المحتويات

### الفصل الثالث / النتائج والمناقشة

الصفحة	العنوان	الترتيب
28	تشخيص المركبات	1-3
28	طيف الاشعة تحت الحمراء لطبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-LDH)	1-1-3
28	طيف الاشعة تحت الحمراء عند امتراز ايونات التترات والكبريتات على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-LDH)	2-1-3
30	X-Ray diffraction (XRD)	3-1-3
32	مجهر القوة الذرية (AFM)	4-1-3
34	الامتراز على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-LDH)	2-3
34	ايزوثيرم الامتراز على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد	1-2-3
43	تأثير درجة الحرارة في الامتراز على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-LDH)	2-2-3
47	تأثير الدالة الحامضية في ايزوثيرم الامتراز على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-LDH)	3-2-3
52	حركية الامتراز على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-LDH)	4-2-3
65	تأثير درجة الحرارة في سرعة الامتراز على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-LDH)	5-2-3
77	حساب طاقة التنشيط	6-2-3
81	حساب قيم الدينمية الحرارية $\Delta H, \Delta G, \Delta S$	7-2-3

## **المحتويات**

### **الفصل الرابع / الاستنتاجات والتوصيات**

الصفحة	العنوان	الترتيب
86	الاستنتاجات	1-4
87	التوصيات	2-4
88	المصادر	
	الخلاصة باللغة الانكليزية	

## قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
18	يبين الاجهزه المستعملة في الدراسة	1-2
19	المركبات الكيميائية المستعملة وبعض خصائصها الفيزيائية	2-2
25	يبين وزن المادة المازة والزمن اللازم لحدوث الاتزان لأيونات النترات والكبريتات	3-2
30	يوضح بيانات قياس طيف حيود الاشعة السينية XRD للطبقات النانوية ثنائية الهيدروكسيد	1-3
34	امتازن النترات على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد pH=7 (Zn/Al-LDH) بدرجة حرارة 298K	2-3
35	امتازن الكبريتات على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد pH=7 (Zn/Al-LDH) بدرجة حرارة 298K	3-3
36	قيم لوغاريتيم كل من Qe,Ce لنترات الصوديوم بدرجة حرارة 298K	4-3
38	قيم ثوابت فرندلش لنترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد	5-3
38	قيم لوغاريتيم كل من Qe,Ce لكبريتات الصوديوم بدرجة حرارة 298K	6-3
40	قيم ثوابت فرندلش لكبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد	7-3
40	امتازن نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH=7	8-3
41	امتازن كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد pH=7 298K و	9-3
43	تأثير درجة الحرارة في امتازن نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318K)	10-3
45	تأثير درجة الحرارة في امتازن كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318K)	11-3
48	تأثير حامضية محلول في امتازن نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد	12-3
50	تأثير حامضية محلول في امتازن كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد	13-3

## قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
53	تأثير تغير التركيز الابتدائي لمحلول النترات في حركية امترازه على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و $pH=7$ , $MR=2$ ,	14-3
54	قيم $K_{ad}$ بتراكيز مختلفة لمحلول النترات على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و $pH=7$ , $MR=2$ ,	15-3
55	تأثير تغير التركيز الابتدائي لمحلول النترات في حركية امترازه على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و $pH=7$ , $MR=3$ ,	16-3
56	قيم $K_{ad}$ بتراكيز مختلفة لمحلول النترات على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و $pH=7$ , $MR=3$ ,	17-3
57	تأثير تغير التركيز الابتدائي لمحلول النترات في حركية امترازه على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و $pH=7$ , $MR=4$ ,	18-3
58	قيم $K_{ad}$ بتراكيز مختلفة لمحلول النترات على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و $pH=7$ , $MR=4$ ,	19-3
59	تأثير تغير التركيز الابتدائي لمحلول الكبريتات في حركية امترازه على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و $pH=7$ , $MR=2$ ,	20-3
60	قيم $K_{ad}$ بتراكيز مختلفة لمحلول الكبريتات على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و $pH=7$ , $MR=2$ ,	21-3
61	تأثير تغير التركيز الابتدائي لمحلول الكبريتات في حركية امترازه على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و $pH=7$ , $MR=3$ ,	22-3
62	قيم $K_{ad}$ بتراكيز مختلفة لمحلول الكبريتات على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و $pH=7$ , $MR=3$ ,	23-3
63	تأثير تغير التركيز الابتدائي لمحلول الكبريتات في حركية امترازه على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و $pH=7$ , $MR=4$ ,	24-3
64	قيم $K_{ad}$ بتراكيز مختلفة لمحلول الكبريتات على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و $pH=7$ , $MR=4$ ,	25-3

## قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
65	تأثير درجة الحرارة في سرعة امتصاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي MR=2 ، 298-318K	26-3
66	تأثير درجة الحرارة في قيم $K_{ad}$ لنترات الصوديوم، 2	27-3
67	تأثير درجة الحرارة في سرعة امتصاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي MR=3 ، 298-318K	28-3
68	تأثير درجة الحرارة في قيم $K_{ad}$ لنترات الصوديوم، 2	29-3
69	تأثير درجة الحرارة في سرعة امتصاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي MR=2 ، 298-318K	30-3
70	تأثير درجة الحرارة في قيم $K_{ad}$ لنترات الصوديوم، 2	31-3
71	تأثير درجة الحرارة في سرعة امتصاز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي MR=2 ، 298-318K	32-3
72	تأثير درجة الحرارة في قيم $K_{ad}$ لكبريتات الصوديوم، 2	33-3
73	تأثير درجة الحرارة في سرعة امتصاز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي MR=3 ، (298-318)K	34-3
74	تأثير درجة الحرارة في قيم $K_{ad}$ لكبريتات الصوديوم، 3	35-3
75	تأثير درجة الحرارة في سرعة امتصاز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي MR=4 ، (298-318)K	36-3
76	تأثير درجة الحرارة في قيم $K_{ad}$ لكبريتات الصوديوم، 4	37-3

## قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
77	قيم ثابت معدل سرعة الامتاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318K)	38-3
79	قيم طاقة التنشيط لمركب نترات الصوديوم ضمن المدى الحراري (298-318K)	39-3
79	قيم ثابت معدل سرعة الامتاز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318K)	40-3
81	قيم طاقة التنشيط لمركب كبريتات الصوديوم ضمن المدى الحراري (298-318K)	41-3
82	قيم $\log X_m, 1/T$ لمركب نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318K)	42-3
83	قيم $(\Delta H_{ad}, \Delta G_{ad}, \Delta S_{ad})$ لمركب نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد عند درجة حرارة 298K	43-3
83	قيم $\log X_m, 1/T$ لمركب كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318K)	44-3
84	قيم $(\Delta H_{ad}, \Delta G_{ad}, \Delta S_{ad})$ لمركب كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد عند درجة حرارة 298K	45-3

## قائمة الاشكال

رقم الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
1-1	تصنيف جليز لأشكال ايزوثيرمات الامتراز	5
2-1	تصنيف (Brunauer) للامتراز	6
3-1	يبين (a) ايزوثيرم لانكمایر (b) العلاقة الخطية لايزوثيرم لانكمایر	8
4-1	شكل توضيحي لطبقات ثنائية الهيدروكسيد(LDH)	13
1-2	طيف الأشعة فوق البنفسجية لمركب نترات الصوديوم	23
2-2	طيف، الأشعة فوق البنفسجية لمركب كبريتات الصوديوم	23
3-2	منحنى المعايرة لمركب نترات الصوديوم	24
4-2	منحنى المعايرة لمركب كبريتات الصوديوم	24
1-3	طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لطبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد	28
2-3	طيف الأشعة تحت الحمراء(FT-IR) لطبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد عند امتراز كل من ايونات(a) النترات(b)الكبريتات	29
3-3	طيف حيود الاشعة السينية (XRD)لطبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد	31
4-3	طيف حيود الاشعة السينية (XRD) عند امتراز ايونات النترات وال الكبريتات على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد	31
5-3	(a) صورة ثنائية الابعاد (b) صورة ثلاثة الأبعاد لطبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بواسطة مجهر القوة الذرية (AFM)، MR=2	32
6-3	(a) صورة ثنائية الابعاد (b) صورة ثلاثة الأبعاد لطبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بواسطة مجهر القوة الذرية (AFM)، MR=3	33
7-3	(a) صورة ثنائية الابعاد (b) صورة ثلاثة الأبعاد لطبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بواسطة مجهر القوة الذرية (AFM)، MR=4	33
8-3	ايزوثيرمات امتراز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH = 7	35
9-3	ايزوثيرمات امتراز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH = 7	36

## قائمة الأشكال

رقم الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
10-3	مستقيمات فرندلش لامتزاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد للنسب المولية MR=2,3,4	37
11-3	مستقيمات فرندلش لامتزاز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد للنسب المولية MR=2,3,4	39
12-3	مستقيمات لأنكمایر لامتزاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد	41
13-3	مستقيمات لأنكمایر لامتزاز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد	42
14-3	ايزوثيرم امتزاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد، MR=2,3,4 عند درجات حرارة مختلفة	44
15-3	ايزوثيرم امتزاز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد، MR=2,3,4 عند درجات حرارة مختلفة	46
16-3	تأثير حامضية محلول في امتزاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K	49
17-3	تأثير حامضية محلول في امتزاز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K	51
18-3	رسم مستقيمات Lagergren لامتزاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة 298K و pH =7 MR=2،	54
19-3	رسم مستقيمات Lagergren لامتزاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة 298K و pH =7 MR=3،	56
20-3	رسم مستقيمات Lagergren لامتزاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة 298K و pH =7 MR=4،	58

## قائمة الأشكال

رقم الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
21-3	رسم مستقيمات Lagergren لامتاز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة 298K و $pH = 7$ , MR=2	60
22-3	رسم مستقيمات Lagergren لامتاز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة 298K و $pH = 7$ , MR=3	62
23-3	رسم مستقيمات Lagergren لامتاز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة 298K و $pH = 7$ , MR=4	64
24-3	رسم مستقيمات Lagergren لامتاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجات حرارة مختلفة، MR=2	66
25-3	رسم مستقيمات Lagergren لامتاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجات حرارة مختلفة، MR=3	68
26-3	رسم مستقيمات Lagergren لامتاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجات حرارة مختلفة، MR=4	70
27-3	رسم مستقيمات Lagergren لامتاز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجات حرارة مختلفة، MR=2	72
28-3	رسم مستقيمات Lagergren لامتازا كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجات حرارة مختلفة، MR=3	74
29-3	رسم مستقيمات Lagergren لامتزا كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجات حرارة مختلفة، MR=4	76
30-3	تأثير درجة الحرارة في قيم $K_{ad}$ لنترات الصوديوم على سطح الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد	78
31-3	تأثير درجة الحرارة في قيم $K_{ad}$ لكبريتات الصوديوم على سطح الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد	80

## قائمة الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
82	العلاقة بين Log Xm و مقلوب درجة الحرارة لامتزاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد	32-3
84	العلاقة بين Log Xm و مقلوب درجة الحرارة لامتزاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد	33-3
الصفحة	عنوان المخطط	رقم المخطط
21	يبين مراحل تحضير المركبات النانوية	1-1

## قائمة الرموز

التعريف	الرمز
أعظم كمية امتراز	Xm
التركيز عند الاتزان	C <sub>e</sub>
التركيز الابتدائي للمادة الممتزة	C <sub>0</sub>
التركيز الممتز عند كل زمن	C <sub>t</sub>
كمية المادة الممتزة	Q <sub>e</sub>
الكمية المفقودة من التركيز الاصلي للمادة الممتزة عند الزمن	q <sub>t</sub>
الكمية المفقودة من التركيز الاصلي للمادة الممتزة عند الاتزان	q <sub>e</sub>
الأيون الموجب ثنائي التكافؤ	M <sup>+2</sup>
الأيون الموجب ثلاثي التكافؤ	M <sup>+3</sup>
الطول الموجي الأعظم للامتصاص	λ <sub>max</sub>
الكسر المولي	X
النسبة المولية للطبقات ثنائية الهيدروكسيد	MR
الأيونات الحاملة للشحنة السالبة داخل الطبقات	A <sup>n-</sup>
الدالة الحامضية	pH
الأنكستروم	Å <sup>°</sup>
ثابت معادلة فانت هوف	Cons.
ثوابت فرنندلش	K <sub>f,n</sub>
ثوابت لانكمایر	a,b
ثابت معدل سرعة الامتراز	K <sub>ad</sub>
ثابت الاتزان	K

## قائمة الرموز

التعريف	الرمز
ثابت الاسي السالب	A
جزء من المليون	Ppm
رقم الشحنة للأيونات داخل الطبقة	$n^-$
زاوية الحيود	$2\theta$
درجة الحرارة المطلقة	T
وزن المادة الممتازة	M
معامل الارتباط	$R^2$
طاقة التنشيط	$E_a$
كمية المادة الممتازة	Qe

النَّفْسُ كُلُّ الْأَوْلَى

الْجِنُونُ كُلُّ النَّفْسِ لِجِنِيٍّ

## *General introduction*

### 1-1. المقدمة

يعد الماء أحد عناصر البيئة وعنصراً أساسياً في أدامة الحياة، وإن أي تغيير في تركيبه الطبيعي يعد ملوثاً ويشكل خطراً على الكائنات الحية بصورة مباشرة أو غير مباشرة وبهذا سلامتها<sup>(1)(2)</sup>.

المياه الملوثة تعرف على أنها المياه الملوثة كيميائياً، أو فيزيائياً، والتي تسبب اضراراً على الحياة المائية وعلى مستهلكي المياه من إنسان وحيوان ونبات، فالتلوث الكيميائي يكون ناتجاً من العوامل المادية من حرارة والشعاعات وعوامل بيولوجية والتي تكون بسبب وجود كائنات دقيقة (الجراثيم) موجودة في المياه وتكون عالية الخطورة على الحياة ولا سيما تلك المسيبة للأمراض، أما الملوثات الكيميائية فتكون أما مذابة أو معلقة في الماء<sup>(3)</sup>، ويحدث الأخير نتيجة طرح المواد الكيميائية إلى مياه البحار والأنهار وتكون عادة مياه الصرف المنزلي والمياه الصناعية هما السبب الرئيسي للتلوث الكيميائي وتوجد أنواع عديدة من المواد الكيميائية في مياه الأنهر الملوثة وهذا التلوث هو حدوث تغير في الخصائص الكيميائية والفيزيائية للماء<sup>(4)</sup>. والتلوث الكيميائي في البيئة المائية يعود سببه إلى وجود مركبات عضوية كالأحماض والقلويات، وتعتبر النفايات الصناعية في بعض الصناعات مثل البطاريات الحاوية على الأحماض هي من أشهر مسببات التلوث الكيميائي، والشكل الأكثر شيوعاً لالتلوث المياه بالمركبات العضوية يعود سببه إلى وجود البروتينات والدهون وغيرها من المركبات وهذه الملوثات تصل إلى المياه عن طريق مياه الصرف الصحي او من خلال النفايات الصناعية وتوجد أيضاً بعض المركبات الغير عضوية بشكل حر مثل الزئبق، والرصاص وغيرها من المركبات<sup>(5)(6)</sup>.

والسبب الآخر للتلوث الكيميائي هو وجود العديد من الملوثات الغير عضوية المسيبة للتلوث التي قد تكون موجودة في انظمة المياه وتشمل الأيونات الموجبة التي تمثل الفلزات الثقيلة (Heavy metal) والتي تكون ذات خطورة وسمية على الحياة، والأيونات السالبة تشكل أيضا خطورة مثل الفوسفات والنترات والكبريتات والسيانيدات وغيرها<sup>(7)(8)</sup>.

وقد استعملت عدة طرق لمعالجة هذه الملوثات الموجودة في المياه وأذاتها ومن هذه الطرق:

1. التبادل الأيوني<sup>(9)</sup>.

2. الأكسدة الضوئية<sup>(10)</sup>.

3. الأكسدة الكيميائية<sup>(11)</sup>.

4. التناضح العكسي (Reverse Osmosis)<sup>(12)</sup>.

5. وطريقة الامتزاز على سطوح بعض المواد ذات المسامية مثل الكاريون المنشط (Activated-Carbon)، وهو لام السيليكا (Silica-Gel)، وأوكساليد الألماني وماليك (Aluminum Oxide)، والزيولات (Zeolite)، والاطيان المسامية<sup>(13)(16)</sup>.

الامتاز يعد أحد الطرق المستعملة في معالجة ملوثات المياه الصناعية ولاسيما المركبات السامة ،والمركبات الغير عضوية الموجودة ضمن انظمة المياه التي تسبب العديد من المشكلات الخطيرة على الصحة مثل الزئبق والرصاص والزرنيخ وغيرها ،والاصباغ التي لا يمكن فصلها بطرق التصفية كالترشيح والتقطيم وغيرها<sup>(8)(17)</sup> .

## 2- الامتاز Adsorption

يُعرف الامتاز على أنه عملية تجمع الدقائق الذائبة في المحلول والتي تدعى بالمادة الممتزة (Adsorbate) على سطح مادة صلبة او سائلة والذي يدعى بالسطح الماز (Adsorbent)<sup>(18)</sup> . ومن الطبيعي ان تكون حالات المادة التي تمتلك سطوح محددة في الفضاء هي الحالتين السائلة والصلبة لذاك فإن مجالات التماس السطحي التي تؤدي الى حصول الامتاز هي صلب-سائل، سائل-سائل، صلب-غاز، سائل-صلب، سائل-غاز<sup>(19)</sup> .

وإن حصول ظاهرة الامتاز يعود سببها إلى وجود بقایا مجالات قوى غير مشبعة الكترونياً بسبب عدم اكتمال تناسب او اتصال العدد الكافي من الجسيمات مع جسيمات السطح و يكون الحال كما في داخل الطور الصلب او السائل حيث يؤدي الامتاز الى اشباع مجالات هذه القوى الموجودة على السطح وبذلك يسبب هذا في نقصان الطاقة الحرية للسطح ( $\Delta G$ )، أي ان عملية الامتاز تكون تلقائياً مع التناقص في درجات الحرارة للمادة الممتزة الذي يعبر عنه ترموديناميكياً بتناقص الانترنوبى ( $\Delta S$ ) لها فإذا اجريت تلك العملية عند ظروف ايزوتيرمية وبحسب علاقة الدينمية الحرارية الآتية<sup>(20)(21)</sup>.

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

والانتالبي ( $\Delta H$ ) المصاحب لهذه العملية يكون سالباً للحرارة ولحساب المحتوى الحراري يتم حساب اعظم كمية امتراز وفق المعادلة الآتية<sup>(22)</sup> .

$$\text{Log } X_m = (-\Delta H / 2.303RT) + \text{Cons.} \quad \dots \dots \dots \quad (1-2)$$

حيث تمثل:-

$X_m$  : اعظم كمية امتراز.

$R$  : الثابت العام الغازات.

$\text{Cons.}$  : ثابت معادلة فانت هوF.

$T$ : درجة الحرارة المطلقة .

و يمكن ايضاً الحصول على قيمة الطاقة الحرية  $\Delta G$  من العلاقة (23)(24):

$$\Delta G = -RT \ln K .....(1-3)$$

(K) : تمثل ثابت الاتزان ، إذ تصبح المعادلة (1-3) بالشكل الآتي لامتزاز في المحلول (25).

$$\Delta G = -RT \ln (Qe / Ce) .....(1-4)$$

حيث تمثل:

$Qe$  : كمية المادة الممتزة (mg/g).

$Ce$  : التركيز عند الاتزان (mg/L).

### 3. اندماج الامتزاز:-

أظهرت دراسات الامتزاز وجود نوعين من الامتزاز هما ، الامتزاز الفيزيائي Physical adsorption و يسمى احياناً بامتزاز فاندر فالز (Vander Vaal's Adsorption) ، والامتزاز الكيميائي Chemical Adsorption ، والارتباط يحدث فيه بشكل او اصر اشبه ما تكون بالأوامر الكيميائية ويمتاز هذا الامتزاز بالخصوصية (Specificity) أي يشترط لحدوث هذا الامتزاز وجود سطح معين، وظروف معينة ،ويحتاج الى طاقة تنشيط ويحصل في درجات حرارة تزيد على درجة غليان المادة الممتزة (26-28) ، ويحدث بطبقة واحدة على السطح اي يكون احادي الجزيئية Unimolecular Adsorption.

وفيمما يخص الامتزاز الفيزيائي(Physical Adsorption) فإن الجزيئة الممتزة ترتبط مع السطح بواسطة قوى ضعيفة تكون اشبه بقوى فاندر فالز ،ويدعى هذا الامتزاز احياناً بالامتزاز الطبيعي، ولا يمتاز بالخصوصية (non-Specific) وفي حدوثه يميل لدرجات حرارية تقل او تقرب من درجة غليان المادة الممتزة ، وكما انه لا يحتاج الى طاقة تنشيط (Activation Energy) والامتزاز يكون فيه بسمك عدة طبقات (30-26) (Multi molecular Adsorption) .

واما فيما يخص قوى الامتزاز التي تتحكم بطبيعة التداخل بين المادة الممتزة والسطح الماز وبنوع الامتزاز هي (31):-

قوى التشتت (Dispersion) ، قوى فاندر فالز (Vander Vaal's Force)، التداخلات ثنائية القطب (Dipolar interaction) ، الاصرة الهيدروجينية (Hydrogen Bond)، قوى التناحر او التجاذب (The Overlap or Repulsive)، التداخلات الكاربة للماء.

وإذا كانت القوى التي تعمل على ربط جزيئات المادة الممتزة على السطح الماز ذات طبيعة فيزيائية قوى فاندر فالز فإن الامتزاز يكون من النوع الفيزيائي ،وعندما تكون القوى التي تربط بين الجزيئات والسطح او اصر كيميائية مثل او اصر ايونية او تساهمية وغيرها فإن هذا الامتزاز هو امتزاز كيميائي (32).

وتكون أهمية درجة الحرارة في حدوث الامتاز فقد يحدث امتاز فيزيائي في درجة حرارة واطئة ويتحول إلى كيميائي عند درجات الحرارة العالية، مثل على ذلك امتاز غاز الهيدروجين على سطح فلز النikel<sup>(33)</sup>.

والعملية المعاكسة لعملية الامتاز (Adsorption) تدعى بالابتزاز (Desorption) وتعرف على أنها عملية انفصال الدقائق الممتزة على السطح الماز وعودتها إلى محلول ويحدث عادة عندما تكون درجة الحرارة كافية لكسر قوى الترابط بين الماز و الممتز<sup>(34)</sup>. وتدعى عملية تغفل الدقائق الممتزة لطور السطح الماز وانتشارها فيه بالامتصاص (Absorption) وعند اتحاد عملية الامتاز والامتصاص كثيراً مع بعضها البعض يطلق عليهما معاً بالامتصاص (Sorption)<sup>(35)</sup>. وهذه العملية غالباً ما تحدث على سطوح الممتازات المسامية ويكون أنتالبي ( $\Delta H$ ) هذه العملية موجباً على الأكثر وذلك لحاجة عملية الانتشار في داخل طور السطح الماز إلى طاقة لذلك تكون العملية ماصة للحرارة (Endothermic)<sup>(36)</sup>.

### *Adsorption from Solution*

### ٤-١. الامتاز من محلول :-

عملية الامتاز من محلول تشمل تكوين طبقة جزيئية واحدة، وتكون في تماس مع سطح المادة الماز، وطبقات الأخرى التي تليها أما ان تكون موجودة في داخل محلول وتكون ضعيفة الارتباط بالطبقة الجزيئية، او تكون بسمك عدة جزيئات حيث إن الفعل المتبادل بين المذاب والمادة الماز يقل فقط عند تجاوز سمك الطبقة الواحدة<sup>(21)</sup>، لقد عرف الامتاز في القرن الثامن عشر ان بعض المواد الصلبة يسهل الالتصاق بها وهذا يجعلها قادرة على امتاز كميات كبيرة من البخار<sup>(37)</sup>، ولكن تنقية المياه ومجاري العمليات الصناعية باستعمال الامتاز عرف مؤخراً، وبعد استعمال السليكا جل (Silica-Gel) والكاربون النشط كسطح مازة في اول عمليات الامتاز، ولكن عند تطور الجزيئات المازة تم تصنيع الزيولات واستعملت في المجال التجاري<sup>(39)</sup>.

والقاعدة العامة المعروفة التي تحكم في الكثير من انظمة الامتاز وهي (أن المادة القطبية المازة تمتاز المكون الاكثر قطبية). علمأً أنه كلما كانت المادة الممتازة قليلة الذوبان في المذيب زادت قوة الامتاز للمادة المازة<sup>(21)</sup>.

هناك عدة عوامل لها تأثير مباشر في عملية الامتاز من محلول هي :-

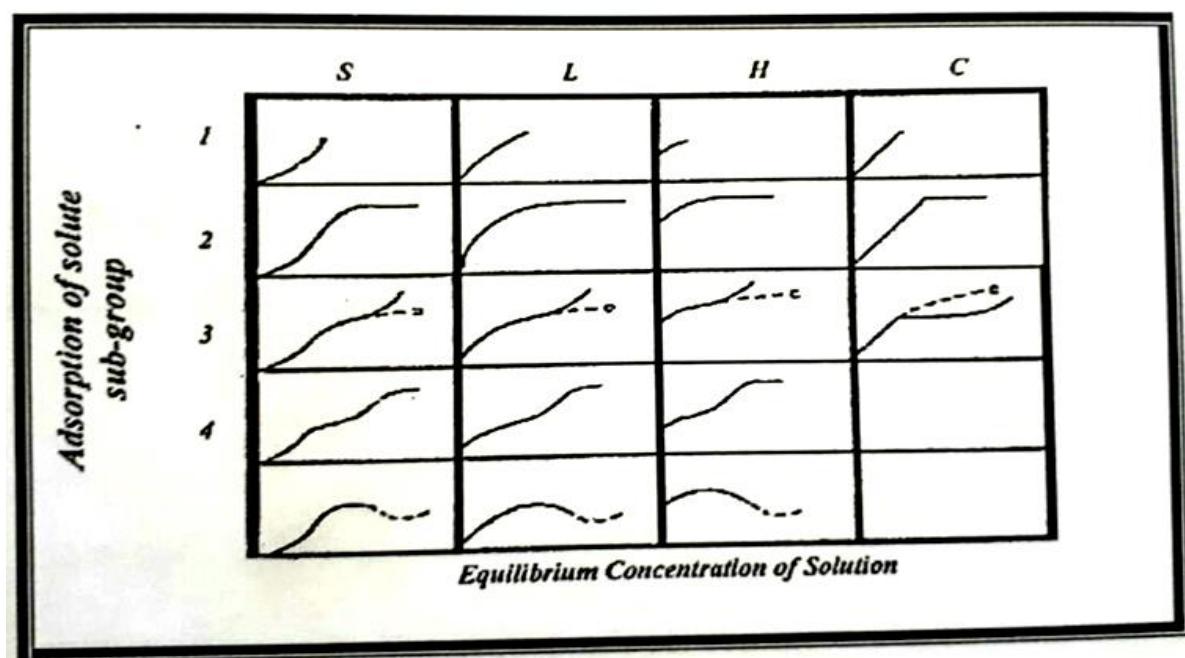
طبيعة المادة الممتازة (Nature of Adsorbate)، درجة الحرارة (Temperature)، طبيعة السطح الماز (Nature of Adsorbent)، تأثير الدالة الحامضية (pH)، تأثير المذيب<sup>(40)(41)</sup>.

***Adsorption Isotherms*****1-5. ايزوثيرمات الامتاز:-**

هي عبارة عن منحنيات تبين العلاقة بين كمية المادة الممتازة على سطح معين وبين تركيز المادة عند الاتزان بثبوت درجة الحرارة .

العالم ( Giles ) درس تصنيفاً لمنحنيات الامتاز وقسم ايزوثيرمات الامتاز من المحاليل على سطوح المادة المازة الى اربعة اصناف رئيسة كما في الشكل (1-1) يوضح هذا التصنيف ، وهي الصنف L (مخصص بايزوثيرم لانكمایر Langumir) ، ويكون توجيه الجزيئات الممتازة افقياً على السطح والامتاز فيه يكون احادي الطبقه ) ، و الصنف S ( يكون الايزوثيرم على شكل حرف S عندما يكون توجيه الجزيئات الممتازة على السطح عمودياً او مائلأ مثل امتاز الهيدروكربونات الحلقيه والسلسل الكاربونيه ) ، والصنف H (مخصص بايزوثيرم المحاليل المخففة جداً) ،والصنف C (يدل هذا الصنف ان هناك احتمالية عاليه لحدوث امتاز كيميائي) و يستفاد من هذه المنحنيات في معرفة وضعية ارتباط الجزيئات بالسطح ونوع التفاعل<sup>(42)</sup> .

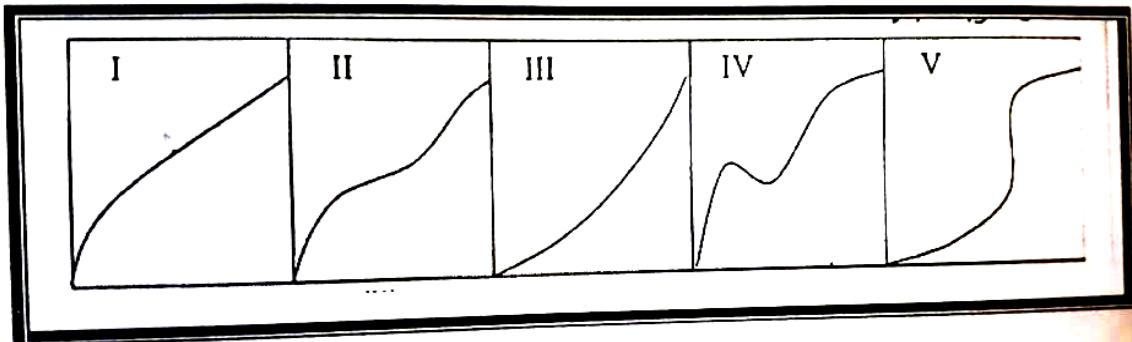
وهناك مجموعات ثانوية (1,2,3,4,5) تكون ضمن التصنيفات الرئيسية لايزوثيرمات الامتاز والتي تتعلق بشكل الايزوثيرمات في التراكيز العالية.



شكل (1-1) (تصنيف جليس لأشكال ايزوثيرمات الامتاز).

قام (Brunauer) وجماعته<sup>(43)</sup> بتصنيف ايزوثيرمات الامتاز الى خمسة اصناف كما في الشكل (1-2)، فإن الصنف I هو الامتاز من نوع L بحسب تصنيف Giles ، و الصنف II فهو بحسب ما متوقع من تقريب B.E.T (تيلر، ايمن، برونر) عند حدوث امتاز متعدد الطبقات وغالباً ما يحدث عند امتاز الغازات حيث يشير فيه ان الامتاز يقرب الى ما لا نهاية عندما يبدأ تكافؤ الغاز . وايضاً الصنف III يلاحظ عندما يكون هناك تداخل بين الطبقة الثانية والطبقة الاولى، والصنف IV يكون مشابه الى الصنف I الا ان هناك حدين لكمية المادة الممتزة بدلاً من الحد الواحد والصنف V يكون مشتركاً بين الصنفين I, II.

حيث يحدث ضمن الصنف (I) الامتاز الكيميائي فقط بينما الامتاز الفيزيائي يحدث في أي صنف من التصنيفات الاربع الباقية.



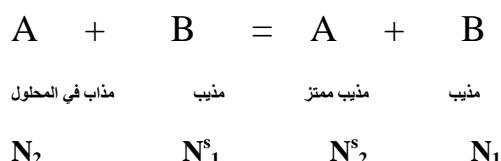
شكل(1-2) تصنيف (Brunauer) للامتاز<sup>(44)</sup>.

### *Langmuir Equation For Adsorption*

### 1-5-1. معادلة لانكمایر للامتاز:-

العالم لانكمایر أقترح معادلة لتفسير ايزوثيرم الامتاز من النوع (L) حسب تصنيف Giles، حيث افترض حدوث امتاز لطبقة جزيئية واحدة على سطح المادة المازة المتتجانسة (Homogeneous)، في بداية الامتاز تزداد كمية المادة الممتزة سريعاً ثم تبدأ بالثبات تدريجياً بسبب انفصال بعض الجزيئات عن السطح مسببة ما يعرف بالابتزاز(Desorption)<sup>(45)</sup>. وتحصل عملية التوازن عندما تتساوی سرعة الامتاز مع سرعة الابتزاز . علاقة لانكمایر يعتمد عليها في حالة امتاز المواد الصلبة من محاليلها المخففة ولكن غالباً ما يعتمد عليها لوصف امتاز الغازات على سطوح المواد الصلبة .

ويمكن التعبير رياضياً عن معادلة لانكمایر بالشكل الاتي<sup>(46)</sup> :



$N_1^S, N_2^S$  يعبران عن الكسر المولى للمذيب والمذاب على التوالي و  $N_1^S, N_2^S$  يعبران عن الفعالية في طبقة الامتاز بدلالة الكسر المولى للمذيب والمذاب على التوالي ويشير الحرف (S) لامتاز على السطح .

ويمكن التعبير عن ثابت التوازن بالمعادلة الآتية:

$$K = N_2^S N_1 / N_1^S N_2 = N_2^S a_1 / N_1^S a_2 = k/a_1 = N_2^S / N_1^S a_2 \dots \dots \dots (1-5)$$

حيث إن:-

$a_1, a_2$  : فعالية المذيب والمذاب على التوالي .

ولما كان الامتاز يحدث عادة في المحاليل المخففة لذا من الملائم التعبير عن التركيز (Ce) بدلالة  $a_2$  واعتبار فعالية المذيب ( $a_1$ ) ثابتة فإذا فرضت  $b = k/a_1$ .

و عند أدخال هذه العلاقات على المعادلة يكون:

$$N_2^S = b Ce / 1 + b Ce \dots \dots \dots (1-6)$$

ولما كان  $n^S_2 / n^S_1$  باعتبار  $n^S_2 = n^S_1 / N_2^S$  عدد مولات موقع الامتاز للغرام الواحد وبذلك تتم كتابة المعادلة على النحو التالي:-

$$n^S_2 = n^S_1 b Ce / 1 + b Ce \dots \dots \dots (1-7)$$

أن النسبة  $n^S_2 / n^S_1 = \theta$  وهي جزء السطح المشغول بواسطة الجزيئات الممتزة لذلك نحصل على :

$$\theta = b Ce / 1 + b Ce \dots \dots \dots (1-8)$$

وان كمية المادة الممتزة  $Qe$  يعبر عنها بوحدات (mg/g) التي تناسب مع حجم السطح المشغول أي أن

$$Qe \propto \theta = a \cdot \theta$$

ثابت التناسب بالتعويض نحصل على : a

$$Qe = a b Ce / 1 + b Ce \dots \dots \dots (1-9)$$

حيث إن:-

$Qe$ : كمية المادة الممتزة بوحدات mg/g .

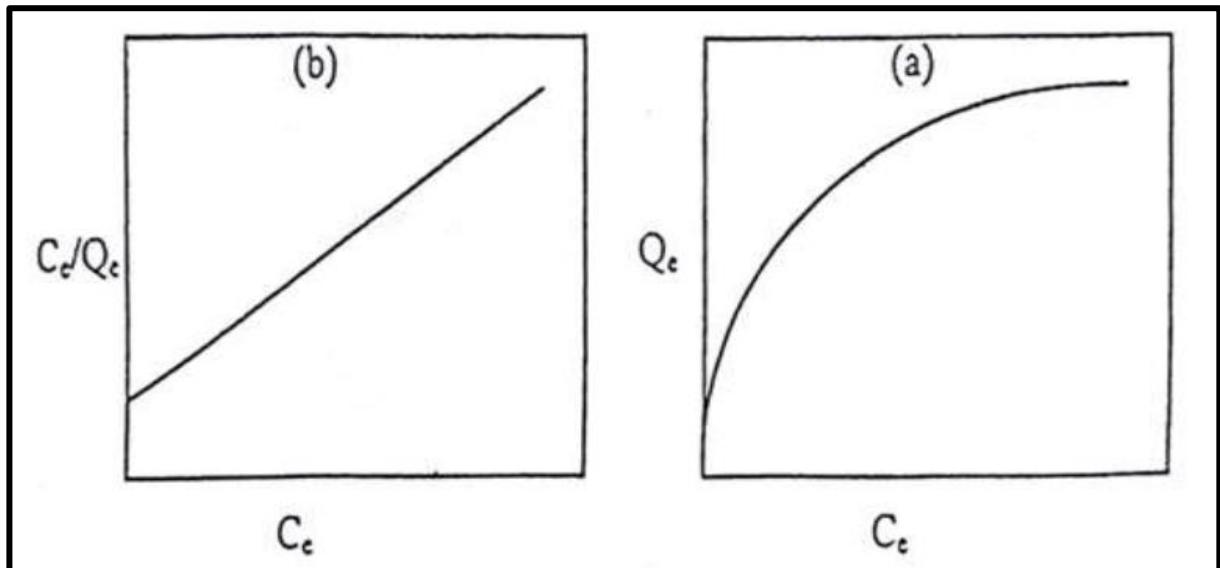
$Ce$ : تركيز المذاب عند الاتزان mg/L .

$a, b$ : ثوابت لأنكماءير .

$$Ce / Qe = 1/ab + Ce/a \dots \dots \dots (1-10)$$

ومن رسم العلاقة بين  $Ce/Qe$  مقابل  $Ce$  نحصل على خط مستقيم له ميل (1/a) وتقاطع (1/ab).

نموذج لانكمایر یفترض أن السطح الماز يحتوي على عدد من المواقع الفعالة و امتزاز جزئية واحدة فقط من المادة الممتازة على كل موقع من تلك المواقع الفعالة و الامتزاز يكون فيه موقعي (Localized)<sup>(21)</sup>، و الدقيقة الممتازة لا تمتلك فيه القابلية على التنقل .



الشكل (3-1) (a) ايزوثيرم لانکماير (b) العلاقة الخطية لایزوثيرم لانکماير

### 2-5-1. معادلة فرند لش للامتزاز : -

العالم الالماني فرند لش وضع معادلة لتفصیر الامتزاز من المحاليل على سطوح المواد غير المتتجانسة (Heterogeneous) والتي تعد من اهم المعادلات الايزوثيرمية<sup>(47)(48)</sup>.

والصيغة الرياضية لمعادلة فرند لش هي:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad \dots \quad (1-11)$$

حيث إن:-

$C_e$ : تركيز المادة الممتازة في محلول عند التوازن (mg/L).

$Q_e$ : كمية المادة الممتازة عند التوازن (mg/L).

$K_{f,n}$  : ثوابت فرند لش تمثل شدة الامتزاز وسعة الامتزاز على التوالي وتعتمد على نوع المذيب ونوع المادة الماز.

وبأخذ اللوغارتم للمعادلة (1-11) تصبح بالشكل الآتي:

$$\log Q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad \dots \quad (1-12)$$

و عند رسم العلاقة بين  $\log Q_e$  مقابل  $\log C_e$  نحصل على خط مستقيم .

## *Adsorption Kinetics*

### 6-1. حركيات الامتاز:-

حركيات الامتاز يستفاد منها في معرفة حالة الارتباط المتعلقة بالدفائق الممتزة على السطح<sup>(20)</sup>. وتعتمد حركية الامتاز على عدة عوامل منها موقع السطح المشاركة في الامتاز، درجة الحرارة وتركيز المادة الممتزة ووجود العامل المساعد. لذا يمكن التعامل مع حركية الامتاز على اساس علاقات التفاعلات ذوات المرتبة الاولى<sup>(49)</sup>.

ومعادلة (Lagergren)<sup>(50)(51)</sup> من المعادلات المكافئة لمعادلة المرتبة الاولى . الذي من خلالها يمكن الوصول الى ثابت معدل سرعة الامتاز.

$$dq_t/dt = K_{ad} (q_e - q_t) \quad \dots \dots \dots \quad (1-13)$$

وعند تكامل هذه المعادلة نحصل على:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_{ad} \times t \quad \dots \dots \dots \quad (1-14)$$

حيث إن :-

$K_{ad}$ : تمثل ثابت معدل سرعة الامتاز ( $\text{min}^{-1}$ ).

$T$ : تمثل الزمن ( $\text{min}$ ).

$q_t$ : تمثل الكمية المفقودة من التركيز الاصلي للمادة الممتزة عند الزمن ( $\text{mg/L}$ ) .

$q_e$ : تمثل الكمية المفقودة من التركيز الاصلي للمادة الممتزة عند التوازن ( $\text{mg/L}$ ).

## *Nano Technology*

### 7-1. تقنية النانو:-

نظرا للتطورات السريعة التي احدثتها هذه التقنية لذلك اصبحت حقيقة واقعية ولم تعد مجرد خيال علمي الذي يتفوق فيه الجانب النظري على الواقع العملي ودخلت هذه التقنية في العديد من الدراسات البيولوجية والكيميائية والفيزيائية وحظيت باهتمام من قبل العديد من الدول المتقدمة، تعتمد هذه التقنية على حجم الذرات حيث كلما اقترب حجم الذرة الى مقياس النانو فأن ذلك يغير من خصائصها الكيميائية والفيزيائية مثل عن ذلك الذهب الذي يكون عنصراً خاماً عندما تكون ذراته غير نانوية ولكن يكون عنصراً فعالاً عندما تكون ذراته بالمقياس النانوي ويمكن تعريف تقنية النانو على هذا الاساس بأنها : التطبيق العملي الذي يعمل على انتاج اشياء من خلال تجميعها من مكوناتها الاساسية مثل: الجزيء او الذرة من خلال التحكم في الجزيئات الدالة في التفاعل تحكمأ تماماً ودققاً وتوجيهها لإنتاج مادة معينه لأن كل المواد مكونه من ذرات متراصة وفق ترتيب معين حيث يمكن ان تأخذ أي ذرة ونرصفها الى جانب الاخرى بطريقة تختلف عما كانت عليه في الاصل<sup>(52)</sup>.

وأصل كلمة النانو يونانية مشتقه من كلمة (نانوس) وتعني القزم ويقصد بها :كل ما هو صغير، وتسمى تقنية النانو بالنانو متر لأنها تعدّ أدق وحدة قياس مترية طولها يبلغ  $10^{-9}$  متر وان كل( $1\text{nm}$ ) يعادل عشرة ذرات هيدروجين التي قطرها يساوي ( $0.1\text{nm}$ ) ويكون حجم النانو اصغر من قطر شعرة رأس الانسان بحوالى  $80,000$  مرّة<sup>(53)</sup>.

## 8-1. مركبات النانو:-

مفهوم تقنية النانو يعتمد على حجم الجسيمات التي يقل حجمها عن (100nm) والتي من خلالها تبدي المواد سلوكاً وخصائص جديدة لأن الجسيمات بالقياس النانوي تتفاعل بطريقة تختلف عما هي عليه في حجمها الطبيعي ، ويمكن تعريف المركبات النانوية : عبارة عن اتحاد مادتين أو أكثر تكون ضمن المقياس الميكروسكوبى التي تكون فيه اطواله الجزيئية ضمن حدود (1-100nm)<sup>(52)</sup>.

إن التركيز الكيميائي والفيزيائي للمواد الخام المستعملة في التصنيع بحجم النانو يلعب دوراً مهماً في خصائص المواد النانوية الناتجة . مواد مركبات النانو تمتاز بأنها تبدي تحسناً كبيراً في خصائصها الحرارية والمصرية والضوئية والكهربائية والميكانيكية والتوصيلية . المواد النانوية تتركب عادة من مجموعة من الحبيبات تحتوي على عدد من الذرات التي يمكن ملاحظتها من خلال الميكروскоп و يتراوح حجمها (1-100nm) ولا يمكن ان ترى بالعين المجردة<sup>(53-59)</sup> .

وبسبب خصائصها الفريدة التي تمتلكها هذه المركبات فإنها تدخل في العديد من التطبيقات من أهمها الطبية بسبب قدرتها على الدخول إلى جسم الإنسان ورصد موقع المرض كاستخدام جسيمات الذهب النانوية كمادة لتدمير الخلايا السرطانية من خلال التصاق هذه الجسيمات بالخلايا المصابة من دون الخلايا الطبيعية ، كما تدخل أيضاً هذه المركبات في حل مشكلات تلوث المياه والترابة من خلال عدة تقنيات<sup>(60)</sup> .

1. المحسسات النانوية وهي عبارة عن مواد نانوية تقوم بالكشف على الكميات الضئيلة جداً من المواد الملوثة العضوية واللاعضوية.

2. أغشية مرشحات النانو ومنها الزيوليت المصنوع بمقاييس النانو وهذه التقنية يعتمد عليها في إزالة المواد الملوثة العضوية الدقيقة والتي يصعب إزالتها من المياه المالحة بالطرق التقليدية.

3. المحفزات النانوية وهي مواد تعمل على خفض مستوى الملوثات وإزالة المعادن الثقيلة من المياه مثل الزرنيخ وأيضاً يمكنها إزالة الأملاح والتي هي عبارة عن جسيمات نانوية مغناطيسية .

**9-1. النترات:-**

تعد النترات من اعظم ملوثات البيئة المائية المعروفة والتي يتراوح تركيزها في المياه ( $0.5\text{mg/L}$ ) وسرعان ما تختزل إلى النترات، وهي عديمة اللون والرائحة وذو قابلية عالية على الذوبان في الماء<sup>(61)</sup>. وتُعد المياه الصناعية وفضلات الحيوانات والأسدمة النباتية من المصادر الرئيسية لتلوث الماء بالنترات وتوجد بنسبة كبيرة في شبكات المياه<sup>(62)</sup>. التلوث بالنترات كثيراً ما يكون نتيجة طرح المواد الكيميائية كالأسمدة الحيوانية في مجاري الأنهر، تُعد الزراعة من المصادر الرئيسية لتلوث البيئة المائية بالنترات، كما أن النترات لا تتبخر وتبقي في المياه إلى أن تستهلك من قبل النبات أو أحياء أخرى، تُوجد النترات بصورة طبيعية في البيئة ولكن وجودها يكون بمستويات مرتفعة ولا سيما في المياه يكون بسبب المصادر البشرية وأنشطة الإنسان التي تتركز في استعمال الأسمدة الكيماوية النيتروجينية وتصريف مياه الصرف الصحي المنزلية، والصناعية ومقالب القمامه والتخلص الغير ملائم لبقايا النبات والحيوان وغيرها<sup>(63)</sup>.

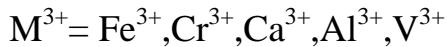
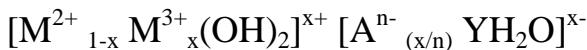
ان التراكيز العالية للنترات او النترات لها تأثير كبير على صحة الإنسان وعلى البيئة<sup>(64)</sup>، وتشكل مشكلة تلوث مياه الشرب بالنترات ولا سيما المياه الجوفية ومياه الآبار آثاراً ضارة، حيث عند وجود النترات بتركيز عالي يمكن ان يسبب امراضاً خطيرة فالنترات عامل مسبب لسرطان المعدة<sup>(65)</sup>. وعلى الرغم من ان تركيز النترات في الماء قليل وخطورته تكون محدودة الا ان خطورته تكمن عندما تقوم بكتيريا دققة او بواسطة عمليات حيوية تحول النترات الى نتريت<sup>(66)</sup>، يعمل الاخير على تحويل هيموكلوبين الدم من خالٍ اكسدة الحديدوز ( $\text{Fe}^{+2}$ ) الى الحديديك ( $\text{Fe}^{+3}$ ) ومن خلاله تختزل قدرة الدم على نقل الاوكسجين مسبباً هذا النوع من المرض (metheoglobinemia) الخطير جداً ولا سيما على الأطفال الرضع<sup>(67)</sup> وكذلك استهلاك المياه التي تكون فيها النترات بتركيز اعلى من ( $46\text{mg/L}$ ) حيث يسبب الاختناق نتيجة تحول النترات الى نتريت داخل الجهاز الهضمي<sup>(69)</sup>. أما بالنسبة للأشخاص البالغين فعند تناولهم النترات بكميات زائدة يؤدي ذلك الى الاكتئاب والالم في البطن ودم مع البول والبراز<sup>(70)</sup>.

**10-1. الكبريتات :-**

الكبريتات ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) هي مزيج من الكبريت والاوكسجين وهي جزء من المعادن التي توجد بشكل طبيعي في التربة والتكونات الصخرية التي تحتوي المياه الجوفية والتي تذوب فيه وتنطلق في المياه الجوفية وتعدّ من مصادر الكبريتات. ويعد مصدر الكبريتات في التربة هو نتيجة اكسدة الكبريتيد الذي يشتق من صخور البايرسيت وهي صخور طبيعية ومن تكسر المواد العضوية الكبريتية تقوم البكتيريا التي تستخدم الكبريت كمصدر للطاقة على تغيير الكبريتات الطبيعية في المياه الى كبريتيد الهيدروجين وتوجد هذه البكتيريا في البيئات التي تعاني نقص في الاوكسجين كالآبار وسخانات المياه وغيرها، وان معادن الكبريتات التي تراكم في انباب المياه تسبب في جعل الماء مر المذاق، وتكون الكبريتات ذات تأثير سمي اذا تزامن وجودها مع الكلور<sup>(71)</sup>. وإن اغلب مركبات الكبريتات ذاتية في الماء، وعند زيادة مياه السقي فأنها تعمل على غسل التراب وزيادة المذابات في هذه المياه او المياه التي يعاد ضخها مما يعمل على زيادة المواد المذابة وتمرر الزمن فأن تأثير هذه العملية يزداد ويؤثر على المياه الجوفية والتي تزداد فيها المواد الذائبة ومنها الكبريتات<sup>(73)</sup>، وعند ارتباط الكبريتات الذائبة في المياه مع الكالسيوم او المغنيسيوم فإنها تسبب عسرة دائمة للماء وتكون بشكل املاح<sup>(69)</sup>، وان املاح المغنيسيوم تسبب العديد من الآثار السلبية ومنها اضطرابات في المعدة<sup>(74)</sup>.

## 11-1. الطبقات ثنائية الهيدروكسيد

الطبقات ثنائية الهيدروكسيد تُعرف بأطيان الأيونات السالبة (anionic clays) واكتشفت هذه الطبقات في عام 1842 لأول مرة في السويد، توجد في الطبيعة بالصيغة  $(\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3)_4\text{H}_2\text{O}$ ، توجد هذه الأطيان مقارنة مع أطيان الأيونات الموجبة cationic clays بقدرة في الطبيعة، وفيها يحصل استبدال الأيون الموجب ثلثي التكافؤ بالأيون الموجب ثلثي التكافؤ في طبقة الأيون ثلثي التكافؤ من خلال انتشار الشحنة الموجبة على سطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد بسبب الخاصية التي تمتلكها هذه الطبقات وهي خاصية Isomorphous Substituted للشحنة السالبة، وصيغتها هي :-



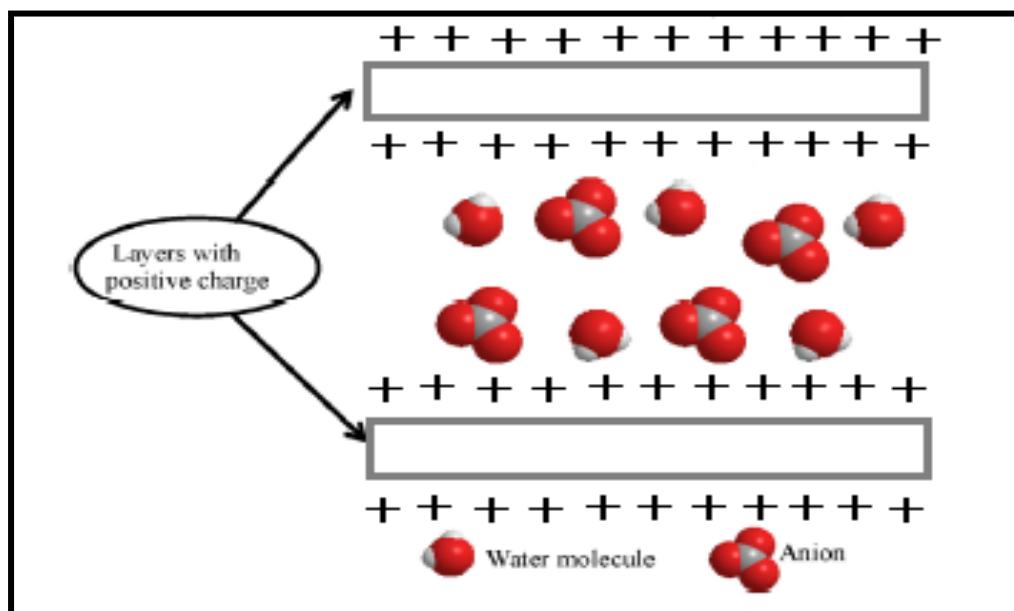
حيث إن:-

$\text{M}^{2+}$  يمثل الأيون الموجب ثلثي التكافؤ، وتمثل  $\text{M}^{3+}$  الأيون الموجب ثلثي التكافؤ. وتمثل  $\text{A}^{n-}$  الأيونات الحاملة للشحنة السالبة التي تكون (عضوية أو لا عضوية) وهي موجودة داخل الطبقات<sup>(77-75)</sup>، فالأيونات العضوية تكون أما احماض أمينية أو مبيدات (حشرية أو عشبية) أو أدوية، أما الأيونات اللاعضوية تكون مثل ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ )، فإنها تمثل رقم الشحنة للأيونات السالبة داخل الطبقات، و $x$  فهو يمثل قيمة الكسر المولي للأيون الموجب ثلثي التكافؤ

$$X = \frac{\text{M}^{3+}}{\text{M}^{2+}} + \text{M}^{3+}$$

وتكون بحدود  $0.33 \leq x \leq 0.15$  قيمة الكسر المولي لهذه الطبقات، وتلعب هذه القيمة دوراً مهماً وكبيراً في تغيير الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه الطبقات<sup>(78)(79)</sup>. وتصنع هذه الطبقات بعدة طرق من أهمها وأكثرها شيوعاً هي عملية الترسيب المشترك (Co-Precipitation) ومن خلال هذه الطريقة يتم إقحام الأيونات السالبة داخل الطبقات وفي الوقت نفسه يتم ترسيب هيدروكسيد الأيون الموجب ثلثي التكافؤ والأيون الموجب ثلثي التكافؤ عند pH معين، أو يتم تصنيع هذه الطبقات عن طريق التبادل الأيوني (Ion-exchange). وتعتمد عملية تصنيع هذه الطبقات على عدة عوامل منها نسبة الأيونات الموجبة والسالبة وطبيعتها، تأثير درجة الحرارة والزمن والدالة الحامضية على التفاعل، والطريقة التي تصنع بها هذه الطبقات، والخصائص الكيميائية والفيزيائية لهذه الطبقات تعتمد على الأيون الموجب الثنائي والأيون الموجب الثنائي وعلى نوع وطبيعة الأيونات السالبة داخل الطبقات<sup>(79)</sup>.

تعمل هذه الطبقات على جذب واحتجاز الأيونات السالبة سواء أكانت عضوية أم لا عضوية بشكل مستقر بداخلها ويرجع السبب في ذلك الشحنة الموجبة المهيمنة على سطح الطبقات والتي لا يمكن ان تتحرر هذه الايونات منها إلا في اوساط معينة ، وان القوى الكولومبية والواصـر الهيدروجينـية التي تنشأ بين الاـيونات السـالبة وجـزيـئـات المـاء المـوجـودـة دـاخـلـ الطـبـقـات وـمـجاـمـيعـ الـهـيـدـرـوكـسـيدـ فيـ الطـبـقـةـ تـحـكـمـ فـيـ استـقـارـيـةـ هـذـهـ الطـبـقـاتـ<sup>(80)</sup> . والشكل(4-1) يوضح شـكـلـ الطـبـقـاتـ ثـنـائـيـةـ الـهـيـدـرـوكـسـيدـ.



الشكل (4-1) شـكـلـ توـضـيـحـيـ لـطـبـقـاتـ ثـنـائـيـةـ الـهـيـدـرـوكـسـيدـ (LDH)<sup>(81)</sup> .

وهـنـاكـ العـدـيدـ مـنـ التـطـبـيقـاتـ لـهـذـهـ الطـبـقـاتـ مـنـهـاـ استـعـمالـهـاـ كـمانـعـاتـ لـلتـأـكـلـ وـلـهـاـ ايـضاـ استـعـمالـاتـ وـاسـعـةـ فـيـ الطـبـ وـكـمـفـزـاتـ لـزيـادـةـ سـرـعـةـ التـفـاعـلـ وـيمـكـنـ استـعـمالـهـاـ ايـضاـ كـمـادـةـ مـازـةـ لـإـزـالـةـ الـمـلـوـثـاتـ الـعـضـوـيـةـ وـالـلـاـعـضـوـيـةـ وـمـبـادـلـاتـ ايـونـيـةـ<sup>(80)</sup> .

***The Literature survey*****12-1 . المسح في الادبيات:-**

الكثير من العلماء اهتموا بتقنية النانو المتمثلة بالطبقات ثنائية الهيدروكسيد النانوية-Inorganic LDH Nano Composition (العضوية-اللاعضوية) على شكل ايونات ولها القابلية ايضا في السيطرة على تحرير الايونات المحشورة بينها او ساط معينة للحفاظ على البيئة من التلوث .

حضرت طبقات المغنسيوم/المنيوم-نترات ثنائية الهيدروكسيد  $Mg/Al\text{-NO}_3\text{-LDH}$  بعملية الترسيب المشارك عن طريق تفاعل الملحين  $Mg(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  مع  $Al(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  وبأخذ نسب مولية مختلفة من ( $Mg/\text{Al}$ ) تساوي 2:1, 2.5:1, 3:1 وتم التحضير بدرجات حرارية مختلفة  $25^\circ\text{C}$  و  $60^\circ\text{C}$  و  $100^\circ\text{C}$  ، من قبل الباحث (Olonremaju) وجماعته<sup>(82)</sup>.

استطاع الباحث (Chang) وجماعته<sup>(77)</sup> من تحضير طبقات الخارصين/المنيوم كربونات ثنائية الهيدروكسيد  $Zn/\text{Al-CO}_3\text{-LDH}$  بعملية الترسيب المشارك Co-Precipitation عن طريق تفاعل  $\text{ZnCl}_2$ -LDH مع  $\text{NaOH}$  كمزيج مع  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{AlCl}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  عند النسبة المولية 2:1 من ( $Zn/\text{Al}$ )

وتمكن الباحث (Ishikawa) وجماعته<sup>(83)</sup> من تحضير طبقات الخارصين/المنيوم كلوريد ثنائية الهيدروكسيد  $Zn/\text{Al-Cl-LDH}$  بعملية الترسيب المشارك Co-Precipitation عن طريق تفاعل  $\text{ZnCl}_2$  و  $\text{AlCl}_3$  و عند النسب المولية من صفر الى واحد و عند  $pH=9$ .

و قام الباحث (Youwen) وجماعته<sup>(84)</sup> بدراسة قابلية طبقات الخارصين/المنيوم و المغنسيوم /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد على امتراز ايون  $(\text{SeO}_3)^{2-}$  Selesnite حيث لاحظ أن ايون  $\text{SeO}_3^{2-}$  لا يفضل الامتراز على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد مقارنة مع سطح طبقات المغنسيوم /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد، وان ايزوثيرمات الامتراز تتبع معادلة لانكمایر.

وتمت دراسة امتراز النحاس(Copper) من المياه الملوثة من قبل الباحث (Ayawei) وجماعته<sup>(85)</sup> عن طريق تحضير طبقات النيكل/المنيوم - كربونات ثنائية الهيدروكسيد  $Ni/\text{Al-CO}_3\text{-LDH}$  بعملية الترسيب المشترك عن طريق تفاعل  $Ni(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و  $Al(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  كمزيج مع  $\text{NaOH}$  بوجود  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  بـ  $pH=10$  و عند درجة حرارة الغرفة واوضحت النتائج أن عملية الامتراز هي باعثة للحرارة (Exothermic) و تلقائية (Spontaneous) وان ايزوثيرمات الامتراز تتبع معادلة فرندلش ولانكمایر.

وتمكن الباحث (Inacio) وجماعته<sup>(86)</sup> من تحضير طبقات المغنسيوم /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد لامتراز 2-methyl-4chloro phenoxy acetate (MCPA) من مبيد الادغال من محلوله المائي واوضحت النتائج ان ايزوثيرمات الامتراز تتبع معادلة فرندلش من نوع S ولكن في التراكيز العالية من مبيد الادغال يصبح من نوع L .

استطاع الباحث (Morandia) وجماعته<sup>(87)</sup> تحضير طبقات البلاتين/ الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد  $Pt\text{-Zn-Al-LDH}$  عن طريق عملية الترسيب المشارك (Co-Precipitation) من خلال تفاعل اوكسيد الالمنيوم الخارصين  $O\text{(Al)}\text{-Zn(O)}$  مع اوكسيد الالمنيوم الخارصين البلاتين  $O\text{(Al)}\text{-Pt}$  .

وفي دراسة اخرى قامت بها الباحثة (Maria) وجماعتها<sup>(88)</sup> من امتزاز الصبغة الفعالة الزرقاء ReactiveBlue19(RB19) من المحاليل المائية باستعمال طبقات المغنسيوم/المنيوم -نترات ثنائية الهيدروكسيد Mg/Al-NO<sub>3</sub>-LDH ، وبينت النتائج ان سعة الامتزاز تقل عند وجود ايونات سالبة في المحاليل وان ايزوثيرمات الامتزاز تتبع معادلة لانكمایر وان عملية الامتزاز هي عملية تلقائية Spontaneous و ماصة للحرارة Endothermic .

وفي دراسة قام بها الباحث (Paulo) وجماعته<sup>(89)</sup> تمكّن فيها من تحضير طبقات المغنسيوم /المنيوم -كربونات ثنائية الهيدروكسيد Mg/Al-CO<sub>3</sub>-LDH لامتزاز SDS Sodium dodecyl sulfate من المحاليل المائية ، وفيها درس الباحثون تأثير كل من درجة الحرارة والشدة الايونية والدالة الحامضية في عملية الامتزاز ولاحظ ان امتزاز (SDS) يزداد بنقصان درجة الحرارة والدالة الحامضية ولكن بزيادة الشدة الايونية تزداد كمية الامتزاز على سطح طبقات المغنسيوم /المنيوم- كربونات ثنائية الهيدروكسيد .

كذلك استطاع الباحث (Lv) وجماعته<sup>(90)</sup> من تبادل ايون الكلوريد Cl<sup>-</sup> من محلولة المائي مع ايون الكاربونات CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> الموجودة داخل طبقات المغنسيوم /المنيوم -ثنائية الهيدروكسيد Mg/Al-LDH بعملية التبادل الايوني السالب ووجد ان حركية التبادل الايوني خاضعة لموديل الرتبة الثانية الكاذبة طبقاً لمعادلات Lagergren وتمكن الباحث ايضاً من حساب طاقة التنشيط Ea التي تساوي <sup>-1</sup> kJ.mol 56.8 .

وفي دراسة حضر الباحث ( Badreddine ) وجماعته<sup>(91)</sup> طبقات الخارصين /المنيوم - كلوريد ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-Cl-LDH ثم تم استبدال ايون الكلوريد Cl<sup>-</sup> الموجود داخل الطبقات بعملية التبادل الايوني مع ايون فوسفات الهيدروجين Hydrogenophosphate (HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) عند pH=8 ، حيث لوحظ أن هذه العملية تستغرق 5 ساعات.

وحضر الباحث ( Tian ) وجماعته<sup>(92)</sup> المركب النانوي الهجين بواسطة الطريقة الغير مباشرة لعملية التبادل الايوني السالب من اقام Phenylazo 2-(4-Dimethyl amino) benzoic acid داخل طبقات النيكل /الحديد ثنائية الهيدروكسيد Ni/Fe-LDH .

وقام الباحث (Zhongliang) وجماعته<sup>(93)</sup> بتحضير طبقات المغنسيوم /المنيوم -كربونات ثنائية الهيدروكسيد Mg/Al-CO<sub>3</sub>-LDH بعملية الترسيب المشارك عن طريق تفاعل MgCl<sub>2</sub> مع AlCl<sub>3</sub> كمزيج مع Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> بوجود NaOH ومن ثم تمت عملية التبادل الايوني لايون الكربونات CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> الموجود داخل الطبقات بالمركب الدوائي (5-FU) 5-Fluorouracil ، وتحريمه الى محلوله المائي عند pH=4,7 وبيّنت النتائج ان نسبة التحرير 87% ، 74% عند pH=7 وpH=4 على التوالي.

وفي دراسة قام بها الباحثان (Someda و Rashad) (94) تمكنا فيها من تحضير طبقات الخارصين /المنيوم -كربونات ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-CO<sub>3</sub>-LDH بعملية الترسيب المشارك عن طريق تفاعل ZnCl<sub>2</sub> مع AlCl<sub>3</sub> كمزيج مع Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> بوجود NaOH عند النسب المولية 1:3,1:2 من Zn/Al واستخدامها لازالة الايون السالب Pertechnetate anion (TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>) من محلوله المائي ، واوضحت النتائج ان عملية الامتزاز هي عملية ماصة للحرارة Endothermic وان اعلى امتزاز كانت عند pH=3

كما استطاع الباحثان (Malhrebe Pierre و Pierre Malhrebe) (95) من تحضير الطبقات المغنيسيوم/المنيوم - كلوريد ثنائية الهيدروكسيد  $Mg/Al\text{-Cl-LDH}$  بعمليّة الترسيب المشارك عن طريق تفاعل  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  مع  $AlCl_3 \cdot 9H_2O$  ثم بعد ذلك قاما بإحجام الأيونات السالبة  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  و  $(P_2O_7)^{4-}$  و  $(Cr_2O_7)^{2-}$  و  $(V_2O_7)^{4-}$  (CrO<sub>4</sub>) بواسطة عملية التبادل الايوني السالب داخل الطبقات وكل على انفراد.

وفي دراسة اخرى قام بها الباحث (Das) وجماعته (96) بامتزاز الفوسفات من محاليله المائيّة عن طريق استخدام الطبقات ثنائية الهيدروكسيد حيث قام بتحضير عدد من الطبقات ثنائية الهيدروكسيد مثل  $Mg\text{-Al}$ ,  $Zn\text{-Al}$ ,  $Ni\text{-Al}$ ,  $Co\text{-Al}$ ,  $Mg\text{-Fe}$ ,  $Zn\text{-Fe}$ ,  $Co\text{-Fe-LDH}$  ولاحظ من خلال النتائج إن أعلى كمية امتزاز لأيون الفوسفات كانت على طبقات المغنيسيوم/المنيوم- ثنائية الهيدروكسيد ( $Mg\text{-Al-LDH}$ ) وايزوثيرمات الامتزاز تتبع معادلة لانكمایر عملية الامتزاز كانت تلقائية Spontaneous وباعثة للحرارة Exothermic.

وتمكن الباحث (Marcio) وجماعته (97) من تحضير طبقات المغنيسيوم/المنيوم - كربونات ثنائية الهيدروكسيد  $Mg/Al\text{-CO}_3\text{-LDH}$  لامتزاز الايون السالب Sodium-Dodecylebenzen-Sulfate(SDBS) من المياه الملوثة ، وقام الباحثون بدراسة تأثير كل من الدالة الحامضية pH ، وتأثير درجة الحرارة والشدة الايونية ، واوضحت النتائج ان بزيادة درجة الحرارة والدالة الحامضية pH تقل كمية الامتزاز ولكن بزيادة الشدة الايونية تزداد كمية الامتزاز (SDBS) على سطح هذه الطبقات.

### *The Aim of the Study*

### **13-1. الهدف من البحث:-**

1. تحضير المادة النانوية (طبقات ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-LDH).
2. استعمال طبقات ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-LDH النانوية لامتصاص الايونات السالبة (النترات  $\text{NO}_3^-$  وايونات الكبريتات  $\text{SO}_4^{2-}$  من الماء).
3. دراسة مدى تأثير التغير في درجة الحرارة والدالة الحامضية لامتصاص الايونات السالبة قيد الدراسة.
4. حساب قيم الدوال термодинамическая ، الانثالبي  $\Delta H$  ، الأنترובי  $\Delta S$  وطاقة كبس الحرارة لامتصاص الايونات المستعملة في الدراسة.
5. حساب طاقة التنشيط  $E_a$  وعلاقتها بأرتفاع درجة الحرارة .

النَّصْلُ الْثَانِي

البَرْزَى

## 2-1. الأجهزة المستعملة:-

الجدول (2-1) يبين الأجهزة المستعملة في الدراسة.

نوع الجهاز والشركة المصنعة	اسم الجهاز	مكان العمل	ت
Uv-Visible 1800 Shimadzu-Japan.	جهاز الاشعة المرئية / فوق البنفسجية (Uv-Visible) Spectrophotometer Uv –Visible	جامعة كربلاء/ كلية التربية للعلوم الصرفة/قسم الكيمياء	1
XRD-6000 Shimadzu- Japan.	جهاز قياس حيود الاشعة السينية X-Ray diffraction	جامعة بغداد/كلية العلوم	2
Fourier transform - 1725X Perkin-Elmer – Japan.	جهاز الاشعة تحت الحمراء Fourier transform infrared(FT-IR)	جامعة كربلاء/كلية العلوم	3
pH-Meter WTW-720 ionlab-Germany.	جهاز قياس الدالة الحامضية pH-Meter	جامعة كربلاء/ كلية التربية للعلوم الصرفة/قسم الكيمياء	4
GFL (D-3006)- Germany.	جهاز الحمام المائي مزود بهزاز ومحكم بدرجة الحرارة Themostated Shaker	جامعة كربلاء/ كلية التربية للعلوم الصرفة/قسم الكيمياء	5
Megafuge1.0,Herouse Spartech-Germany.	جهاز الطرد المركزي Centrifuge	جامعة كربلاء/ كلية التربية للعلوم الصرفة/قسم الكيمياء	6
Lab.BL210, Sartorius median-Germany	ميزان كهربائي حساس ذو أربع مراتب عشرية Electric Sensitive, Balance	جامعة كربلاء/ كلية التربية للعلوم الصرفة/قسم الكيمياء	7
AA3000 Scanning probe Microscope( SPM) –USA.	جهاز مجهر القدرة الذرية Atomic Force Microscope( AFM)	جامعة بغداد/كلية العلوم	8
LOD-080+N-Labtech,Korrea	فرن تجفيف كهربائي Oven Memort	جامعة كربلاء/ كلية التربية للعلوم الصرفة/قسم الكيمياء	9

## 2-2. المواد الكيميائية المستعملة :-

استعملت المواد الكيميائية المذكورة في الجدول (2-2) الذي يتضمن بعض خصائصها الفيزيائية.

الجدول (2-2) المركبات الكيميائية المستعملة وبعض خصائصها الفيزيائية

الرقم	اسم المادة	الصيغة الكيميائية	الوزن الجزيئي (gm/mol)	درجة النقاوة	درجة الانصهار (C°)	درجة الغليان (C°)	الشركة المصنعة
1	نترات الصوديوم Sodium Nitrate	Na NO <sub>3</sub>	84.99	99%	308	380	BDH chemicals Ltd, Poole England
2	كبريتات الصوديوم Sodium Sulfate	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142.04	99%	884	1429	BDH chemicals Ltd, Poole England
3	هيدروكسيد الصوديوم Sodium Hydroxide	NaOH	40.00	99%	318	1388	BDH chemicals Ltd, Poole England
4	كلوريد الخارصين (II) Zinc(II)Chloride	ZnCl <sub>2</sub>	136.29	97%	275	732	MEKCK
5	كلوريد الألミニوم (III) Aluminum(III) Chloride	AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	241.43	99%	192	180	BDH chemicals Ltd, Poole England

## 2-3. تحضير المركبات النانوية:-

### 2-3-1. طريقة تحضير المركبات النانوية<sup>(98)</sup>:-

تم تحضير طبقات الخارصين/الألミニوم ثانية الهيدروكسيد بواسطة الترسيب المشترك ، عن طريق تفاعل كلوريد الخارصين (ZnCl<sub>2</sub>) مع كلوريد الألミニوم (AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) و ملح كلوريد الخارصين ثابتاً وبتركيز (0.5M) باختلاف النسب المولية للملحين MR= 2,3,4 عند pH=7.5 و ذلك بإضافة قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH بتركيز (2M) مع التحريك المستمر ولمدة ساعتين ، ومن ثم وضعها في حمام مائي مزود بهزار و التسخين لمدة 18 ساعة و عند درجة حرارة (70C°) وبعد ذلك تم فصل الراسب بواسطة جهاز الطرد المركزي ومن ثم غسل بالماء المقطر عدة مرات وبعدها جفف الراسب عند (70C°) وطحن وخزن.

2-3-2. تحضير مزيج النسب المولية من الملحين ( $ZnCl_2/AlCl_3.6H_2O$ ) في وسط مائي<sup>(98)</sup>.

#### 1- تحضير محلول كلوريد الخارصين $ZnCl_2$ .

تم تحضير محلول كلوريد الخارصين من اذابة 6.814 غم من الملح في 100 مل من الماء المقطر. وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.5M مع ملاحظة ان تركيز ملح كلوريد الخارصين يبقى ثابتا باختلاف النسب المولية.

#### 2- تحضير محلول كلوريد الألمنيوم عندما يكون مزيج النسبة المولية للملحين = 2

تم تحضير محلول كلوريد الألمنيوم المائية ( $AlCl_3.6H_2O$ ) من اذابة 6.035 غم من الملح في 100 مل من الماء المقطر. وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.25M.

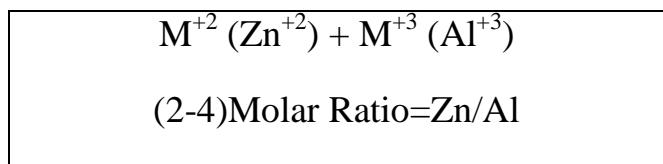
#### 3- تحضير محلول كلوريد الألمنيوم عندما يكون مزيج النسبة المولية للملحين = 3

تم تحضير محلول كلوريد الألمنيوم المائية ( $AlCl_3.6H_2O$ ) من اذابة 3.862 غم من الملح في 100 مل من الماء المقطر. وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.166M.

#### 4- تحضير محلول كلوريد الألمنيوم عندما يكون مزيج النسبة المولية للملحين = 4

تم تحضير محلول كلوريد الألمنيوم المائية ( $AlCl_3.6H_2O$ ) من اذابة 2.897 غم من الملح في 100 مل من الماء المقطر. وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.12M.

**الجزء العملي.....(21) Experimental part.....**



إضافة قطرة قطرة من محلول (NaOH)

↓ (2M)

pH = 7.5

↓

حمام مائي هزار 18,70°C ساعة

↓

جهاز الطرد المركزي ومن ثم غسل بالماء المقطر

↓

مركب نانوي

↓

جفف عند 70°C

↓

طحن وخزن

↓

تشخيص المركبات بواسطة (AFM -FT -IR), ( X-Ray)

**المخطط (1-1) يبين مراحل تحضير المركبات النانوية**

### *Preparation of Standard Solution*

### 4- تحضير المحاليل القياسية:-

#### 1- تحضير محلول نترات الصوديوم :- $\text{NaNO}_3$

ُحضر المحلول القياسي لنترات الصوديوم بإذابة (1gm) من ملح  $\text{NaNO}_3$  في كمية قليلة من الماء المقطر ثم إكماله إلى (1000ml) وذلك لتحضير محلول بتركيز (1000ppm) ومن هذا المحلول المركز تم تحضير المحاليل المخففة بتركيز (5-25ppm) بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز ثم خفف إلى (100ml) بالماء المقطر.

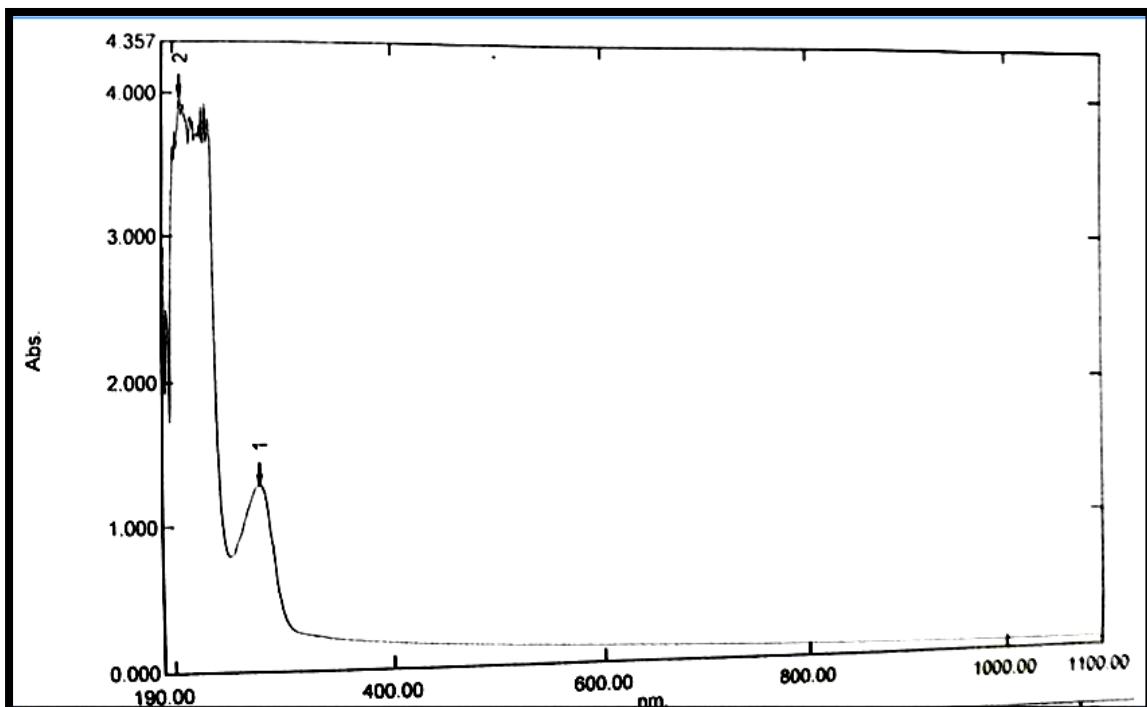
#### 2- تحضير محلول كبريتات الصوديوم :- $\text{Na}_2\text{SO}_4$

ُحضر المحلول القياسي لكبريتات الصوديوم بإذابة (1gm) من ملح  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  في كمية قليلة من الماء المقطر ثم إكماله إلى (1000ml) وذلك لتحضير محلول بتركيز (1000ppm) ومن هذا المحلول المركز تم تحضير المحاليل المخففة بتركيز (5-25ppm) بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز ثم خفف إلى (100ml) بالماء المقطر.

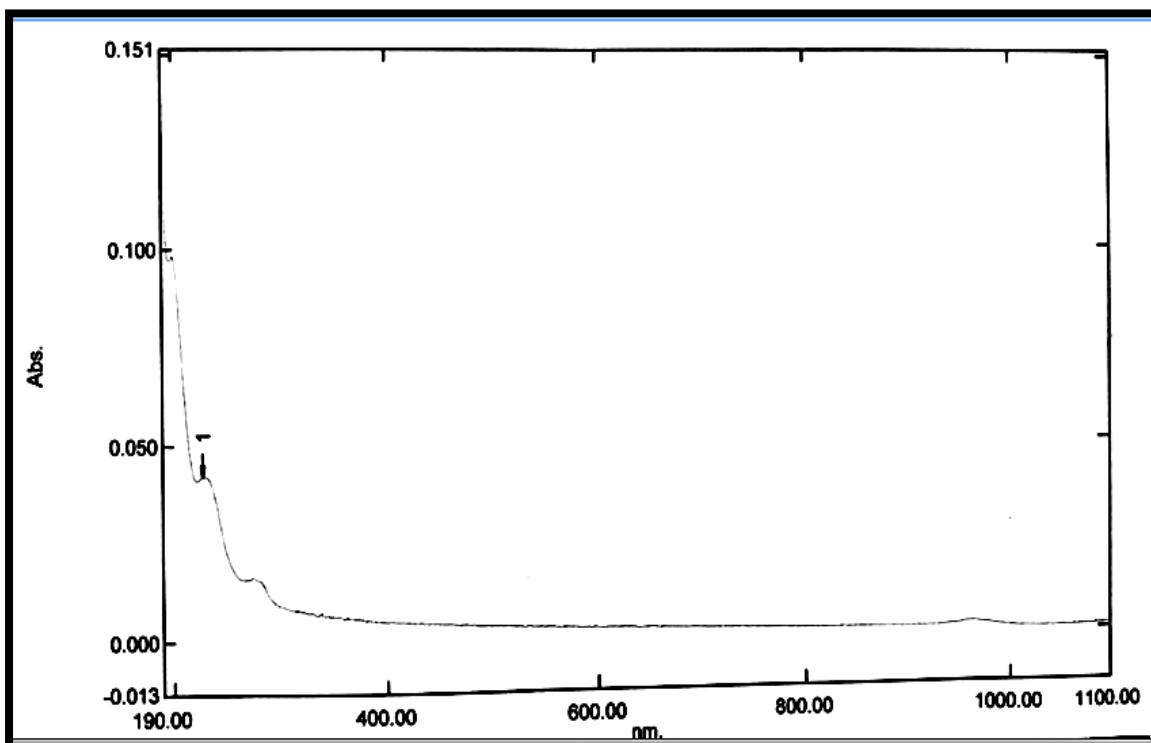
### *Determination of Calibration Curve*

### 5- تعيين منحي المعايرة:-

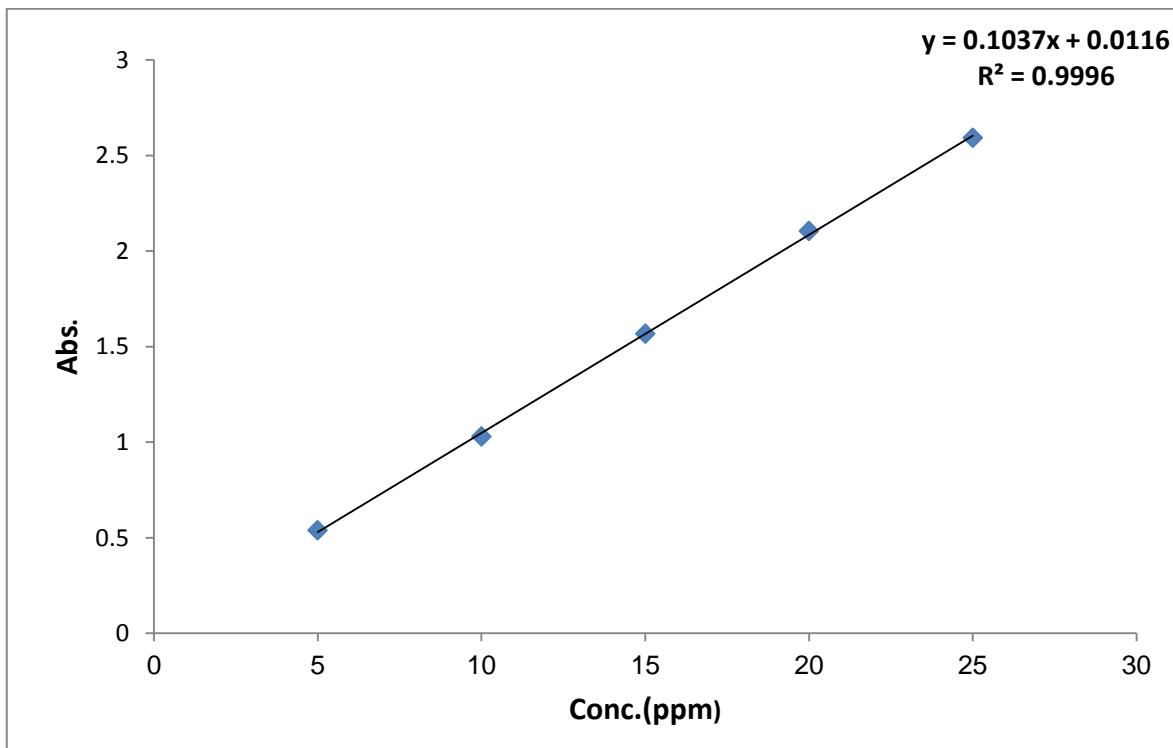
ُعين منحي المعايرة الذي يمثل العلاقة بين الامتصاصية والتركيز عن طريق تحضير خمسة تراكيز معلومة التركيز ضمن المدى (5-25ppm) من محاليل كلا الايونين ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) المستعملة في الدراسة وتم قياس الامتصاصية لهذه التراكيز عند الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{max}$ ) 207.5nm لأيون  $\text{NO}_3^-$ ، و 229nm لأيون  $\text{SO}_4^{2-}$  كما هو موضح في الشكل (2-1) و (2-2)، وبعدها تم رسم المنحني القياسي بين الامتصاص والتركيز كما في الشكل (2-3) و (2-4).



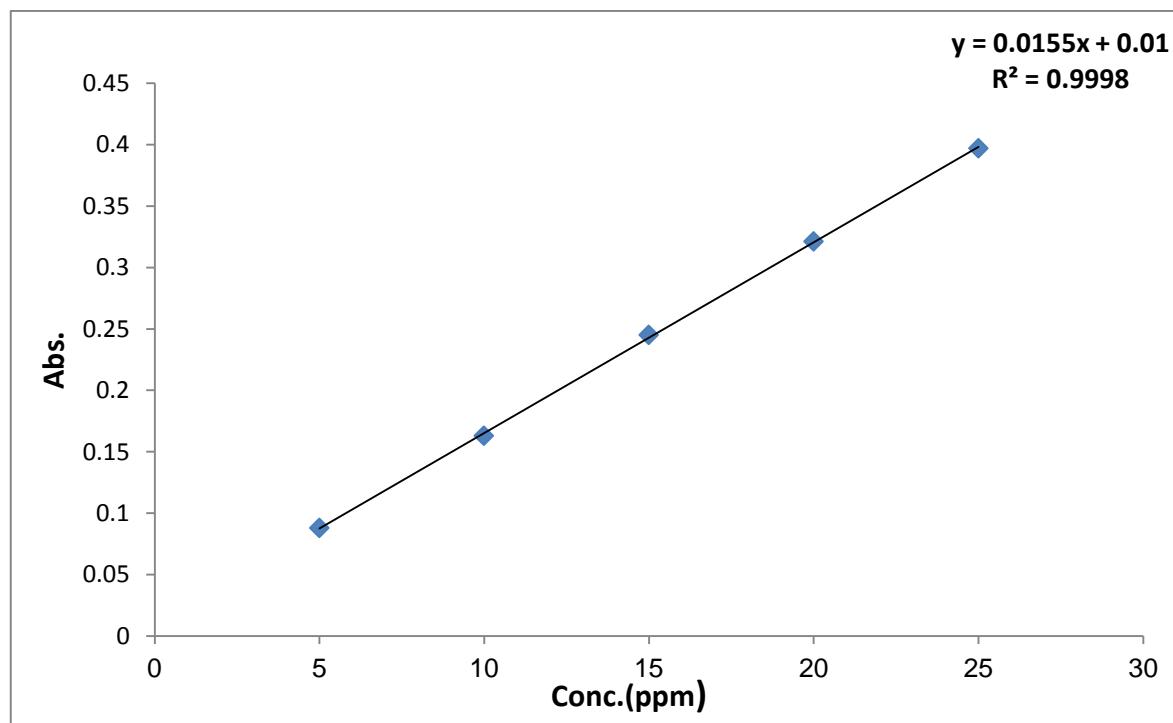
الشكل (1-2) طيف الاشعة فوق البنفسجية لمركب نترات الصوديوم



الشكل (2-2) طيف الاشعة فوق البنفسجية لمركب كبريتات الصوديوم.



الشكل (3-2) منحني المعايرة لمركب نترات الصوديوم.



الشكل (4-2) منحني المعايرة لمركب كبريتات الصوديوم .

## 2-6. تحديد وزن المادة المازة والزمن اللازم لحدوث الاتزان:-

لتحديد وزن المادة المازة الذي يعطي أعلى كمية امتراز تمأخذ أوزان مختلفة للسطح الماز ضمن المدى g (0.5-0.1) ووضعت في تماس مع (30ml) من محلول المادة الممتازة وبتركيز (25ppm) في قنينة حجمية، وقيس الامتصاصية لها بعد مرور ساعة من وضعها في جهاز الهزاز بدرجة (25°C) وتم اختيار وزن السطح الذي أعطى أقل امتصاصية كما في الجدول .(3-2)

أما فيما يتعلق بتحديد الزمن اللازم لحدوث الاتزان بين السطح الماز (طبقات ثنائية الهيدروكسيد)، والمادة الممتازة (نترات، وكبريتات الصوديوم) تمأخذ عدة قناني حجمية ووضع فيها (30ml) من تركيز (25ppm) لكل مركب في تماس مع الوزن المحدد مسبقاً لكل نسبة مولية من سطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد ووضعت في جهاز الهزاز عند درجة حرارة 25°C ثم سحبت عينات منها في أوقات متتالية وتم قياس امتصاصيتها لمعرفة التغير في التركيز مع مرور الزمن، فوجد أن أفضل زمن لحصول الاتزان لكل من نترات وكبريتات الصوديوم كما موضح في الجدول .(3-2)

الجدول (3-2) يبين وزن المادة المازة والزمن اللازم لحدوث الاتزان لأيونات النترات والكبريتات

NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
MR	Wt(g)	Time(min)	MR	Wt(g)	Time(min)
2	0.4	240	2	0.1	270
3	0.15	180	3	0.15	210
4	0.2	150	4	0.25	120

## 7-2. تعين ايزوثيرمات الامتراز:-

لفرض ايجاد ايزوثيرمات الامتراز تم تحضير خمس محليل من كل مركب وبتركيز (5,10,15,20,25ppm) ثم أخذ (30 ml) من كل تركيز ، ووضعت في قناني حجمية في تماس مع الوزن المحدد المذكور في الخطوة السابقة من السطح الماز باختلاف النسب المولية ، وبعد ذلك وضعت هذه القناني في جهاز الهزاز بدرجة حرارة (298K) وبعد الوصول إلى زمن الاتزان المحدد مسبقاً لكل نسبة مولية ، ثم تم ترشيح المحليل وحللت العينات باستعمال جهاز الاشعة المرئية/فوق البنفسجية ، بعدها تم تحديد تركيز كل محلول عند الاتزان (Ce(mg/L) من منحنيات المعايرة ثم حسبت كمية المادة الممتازة (Qe(mg/g) في جميع الحالات وبموجب العلاقة الآتية (99):-

$$Qe = (C_o - Ce) \cdot V_{sol} / M$$

حيث إن:-

$Q_e$  : كمية المادة الممتزة (mg/g).

$C_0$ : التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L).

$C_e$ : التركيز المتبقى للمادة الممتزة عند الاتزان (mg/L).

$V_{sol}$ : الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة (L).

$M$ : وزن المادة المازة (g).

## 2-8 .تأثير درجة الحرارة في الامتاز:-

لغرض دراسة تأثير درجة الحرارة في الامتاز تم دراسة أيزوثيرم الامتاز لكل من نترات وكبريتات الصوديوم بدرجات حرارية مختلفة هي K(298,308,318).

## 2-9 .تأثير الدالة الحامضية في الامتاز:-

لغرض دراسة تغير الدالة الحامضية للمحلول في الامتاز تم دراسة امتاز نترات وكبريتات الصوديوم على سطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد باختلاف النسب المولية بنفس الطريقة المذكورة في الفقرة (7-2) وعند قيم (2,4,7,9,12) pH، وتم تعديل حامضية محلول باستعمال محليل قياسية باستعمال جهاز قياس الاس الهيدروجيني (pH-meter).

## 2-10 .دراسة حرکية التفاعلات:-

جميع الدراسات الحرکية تم تتبعها بواسطة جهاز الاشعة المرئية / فوق البنفسجية وذلك بأخذ عدد من القلاني الحجمية ووضع فيها (30ml) من تركيز المحاليل الممتزة (نترات ، كبريتات الصوديوم) ، ووضع هذا التركيز في تماس مع الاوزان المحددة مسبقاً من كل نسبة مولية ، وبعد ذلك وضعت هذه القلاني في جهاز الهزاز بدرجة حرارة 298K وعند  $pH=7$  ثم سحبت في أوقات متتالية ، وتم قياس الامتصاصية ، وبهذه الطريقة تم متابعة النقصان في شدة الامتصاص في أوقات متابعة عند الطول الموجي الاعظم ( $\lambda_{max}$ ) لكلا المركبين ولكل التراكيز (5,10,15,20,25ppm) ، وبالاعتماد على معادلة Lagergren المكافئة للرتبة الاولى تم حساب ثابت معدل سرعة الامتاز ( $K_{ad}$ ) واعتمدت هذه الطريقة على الفرق بين كمية المادة الممتزة عند حالة الاتزان ( $q_e$ ) وكميتها عند الزمن ( $t$ ).

واجري ايضاً معرفة تأثير درجة الحرارة في حركيات الامتاز لكلا المركبين فيد الدراسة من خلال اتباع الطريقة السابقة نفسها ولتركيز واحد للمادة الممتزة (25ppm) مع الاوزان المثبتة لكل نسبة مولية وعند درجات حرارة مختلفة K(298,308,318) وتم ايضاً حساب ثابت معدل سرعة الامتاز  $K_{ad}$  وعلاقته بدرجة الحرارة .

### *Identification Composition*

### 11-2. تشخيص المركبات:-

تم تشخيص المركبات النانوية بالطريق الطيفي وفحص القوة الذرية وكما يأتي :- (Atomic Force Microscope)

### 1-11-2 . طيف الاشعة تحت الحمراء ( FT-IR )

تم استعمال هذه التقنية لتشخيص المركبات النانوية المحضرة ، حيث تم تشخيص طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-LDH وكذلك شخصت الطبقات ثنائية الهيدروكسيد عند امتراز ايونات النترات والكبريتات Zn/Al-NO<sub>3</sub>-LDH وZn/Al-SO<sub>4</sub>-LDH ، حيث تم عمل قرص من طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد مع بروميد البوتاسيوم KBr بعد طحنها بصورة جيدة ومن ثم قياس طيف الاشعة تحت الحمراء في مدى من الاعداد الموجية (4000-400)cm<sup>-1</sup> .

### *X-Ray diffraction (XRD)*

### 11-2. طيف حيود الاشعة السينية

تم تشخيص طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-LDH، وتشخيص الطبقات ثنائية الهيدروكسيد عند امتراز ايونات النترات وال الكبريتات باستخدام طيف حيود الاشعة السينية .

### *Atomic Force Microscope(AFM)*

### 3-11-2 . مجهر القوة الذرية

تم استعمال مجهر القوة الذرية في فحص طبقات الخارصين /المنيوم-ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-LDH وقياس اقطار وحجوم وتجمعات الجزيئات النانوية.

النَّفَاعُ الْمُكْتَسَبُ

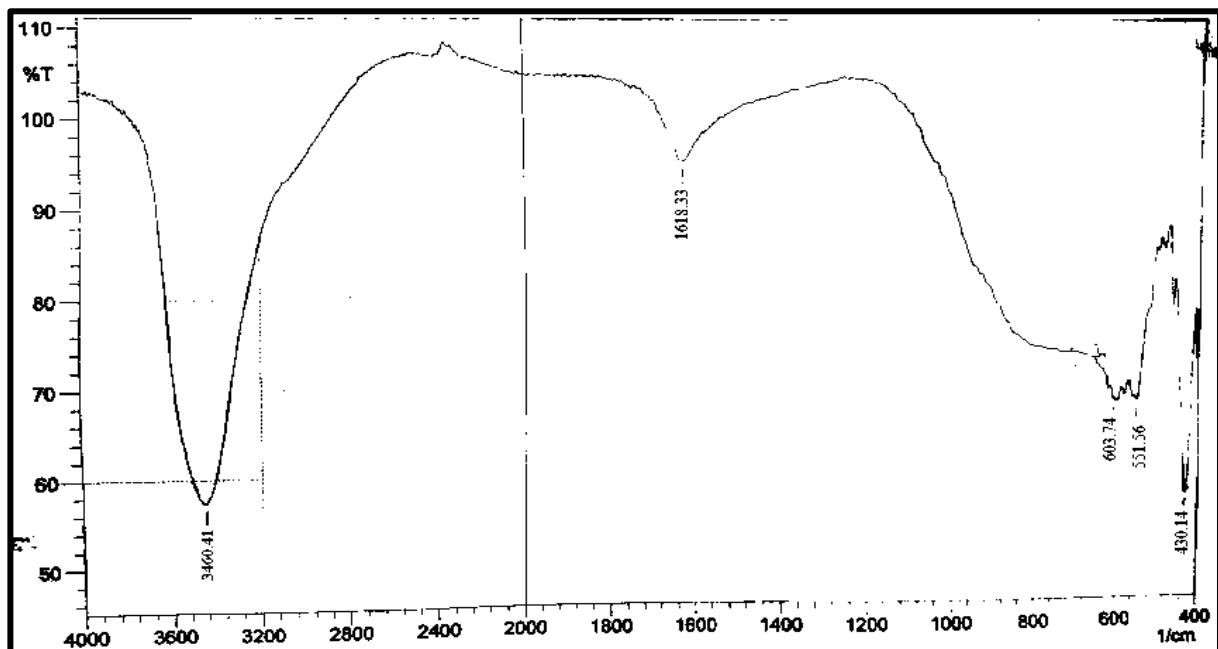
النَّتَائِجُ الْمُنْتَقْدَشَةُ

***Identification Composition*****3-1-3. تشخيص المركبات:****3-1-3-1. طيف الاشعة تحت الحمراء لطبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-LDH ).**

أظهرت طبقات الخارصين /المنيوم- ثنائية الهيدروكسيد العديد من الحزم المميزة عند ترددات معينة فالحزمة ( $3460\text{cm}^{-1}$ ) تعود الى اهتزاز المط لمجموعة [O-H]<sup>(100)</sup>. بينما تعود الحزمان ( $603\text{cm}^{-1}$ ) و ( $430\text{cm}^{-1}$ ) الى اهتزاز الاصرة (Al-O) و (Zn-O) على التوالي<sup>(101)</sup> في طبقات (Zn/Al-LDH) كما هو موضح في الشكل (1-3).

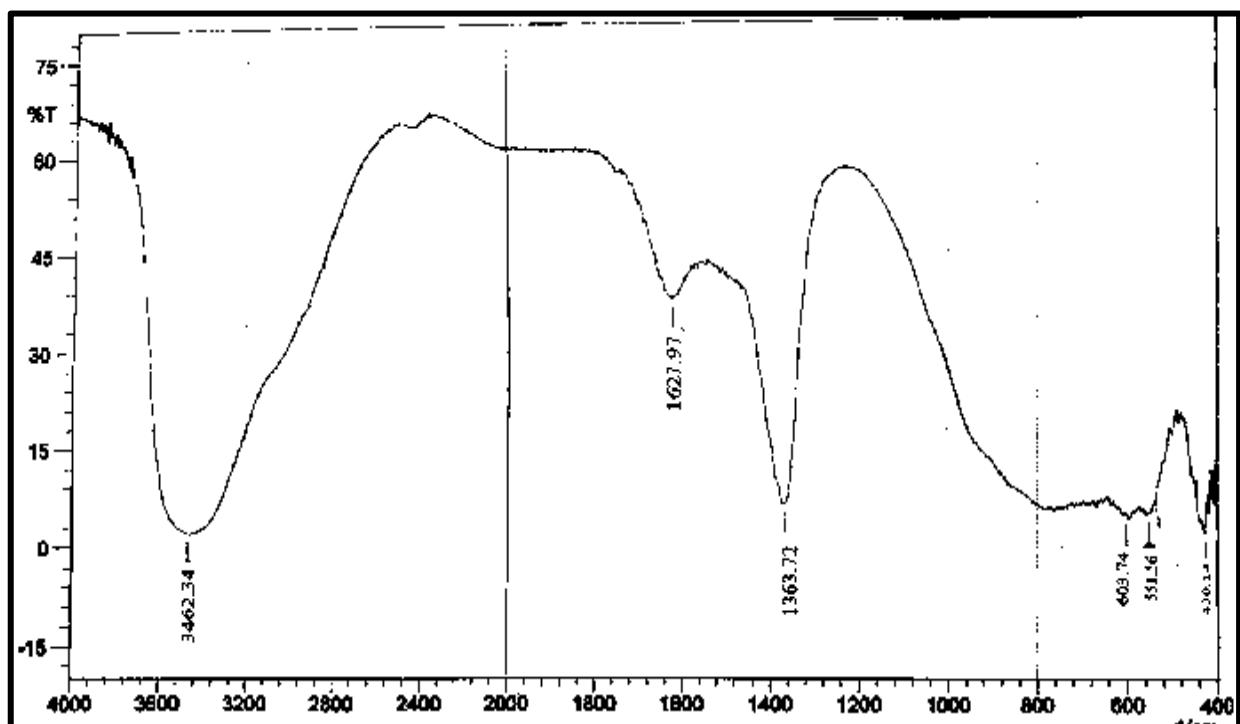
**3-1-3-2. طيف الاشعة تحت الحمراء عند امتراز ايونات النترات و الكبريتات على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-LDH ).**

أظهرت طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد عند امتراز النترات و الكبريتات العديد من الحزم المميزة الجديدة وهذا دليل على نجاح عملية امتراز كلا الايونين ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ، حيث تشير القمة العريضة عند ( $3473-3462\text{cm}^{-1}$ ) الى اهتزاز المط لمجموعة [O-H]<sup>(100)</sup> باختلاف النسب المولية و عند امتراز النترات وال الكبريتات على التوالي ، أما الحزمة عند ( $1363\text{cm}^{-1}$ ) فإنها تشير الى وجود مجموعة ( $\text{NO}_3^-$ ) بين طبقات المركبات النانوية<sup>(102)</sup>. أما اهتزاز المط لمجموعة ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) فإنها تظهر عند تردد ( $1111\text{cm}^{-1}$ )<sup>(103)</sup>، كما تشير الحزمان ( $430\text{cm}^{-1}$ ) و ( $603\text{cm}^{-1}$ ) الى اهتزاز الاصرة (Zn-O) و (Al-O) على التوالي<sup>(101)</sup> كما هو موضح في الشكل (2-3).

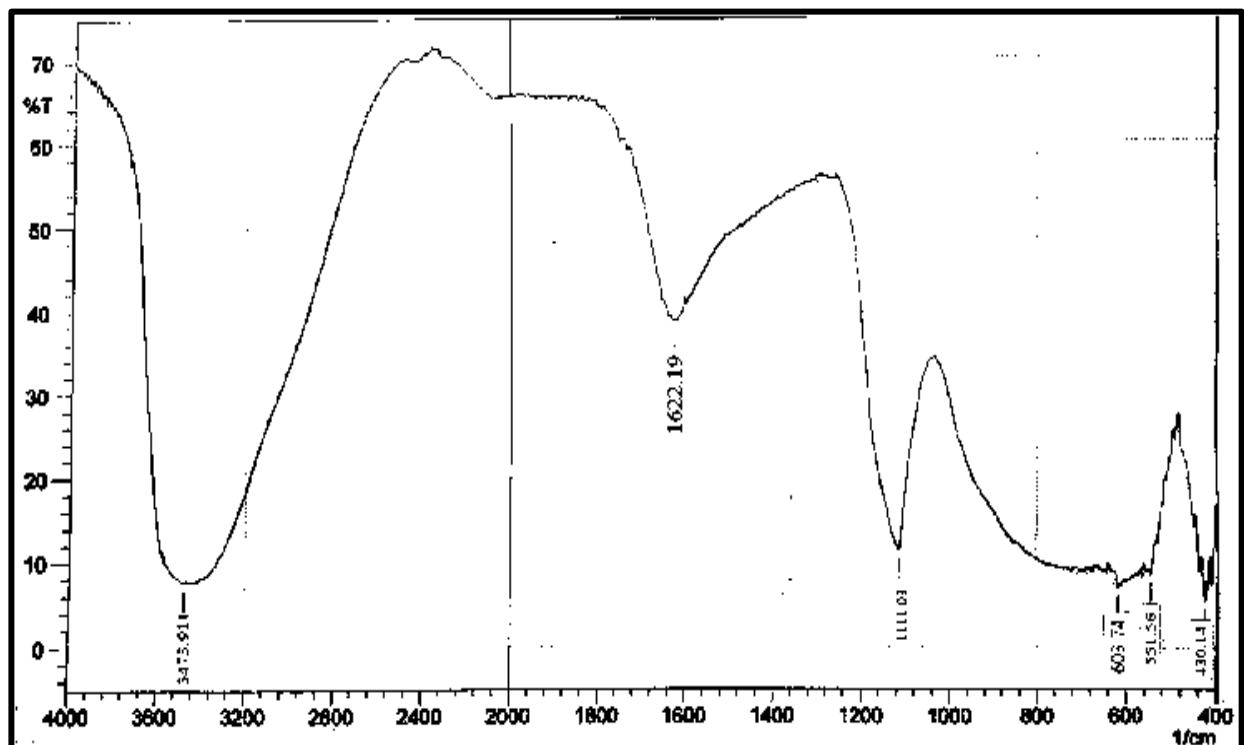


الشكل (3-1) طيف الاشعة تحت الحمراء(FT-IR) لطبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد.

a



b



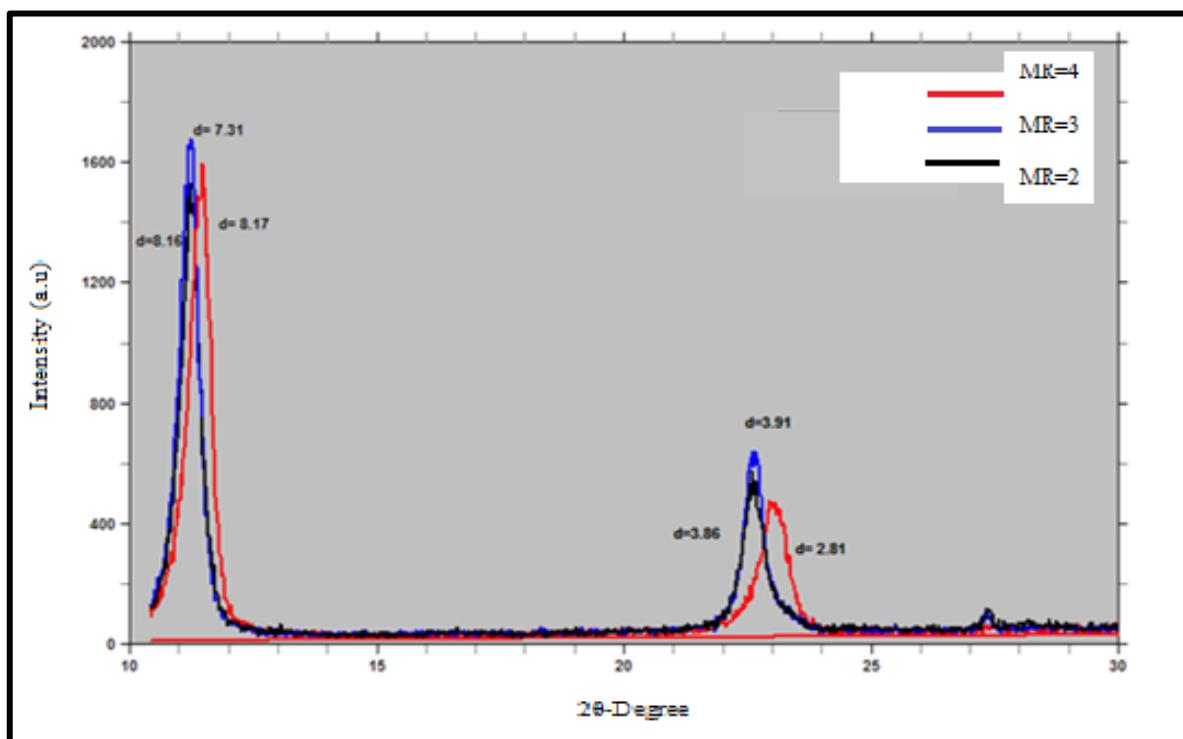
الشكل (2-3) طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) لطبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد عند امتصار كل من ايونات (a) النترات (b) الكبريتات.

**X-Ray diffraction****3-1-3. طيف حيود الاشعة السينية :-**

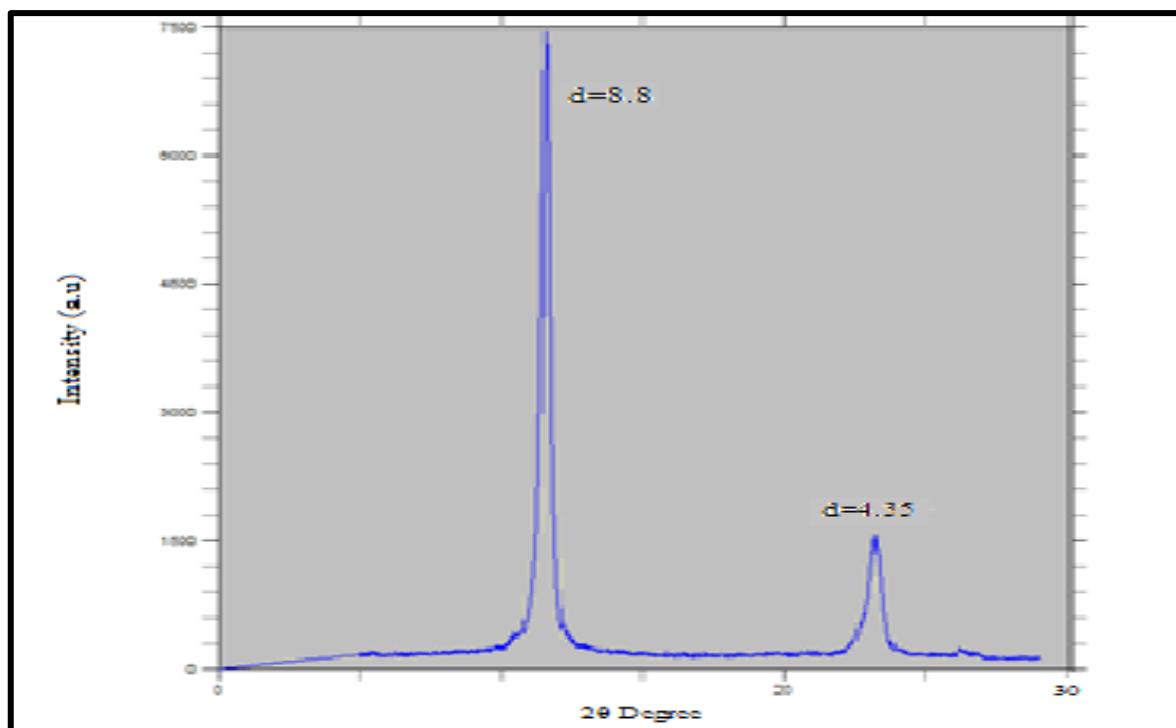
تم دراسة حيود الاشعة السينية لطبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-LDH والشكل (3-3) يوضح طيف حيود الاشعة السينية X-ray diffraction لهذه الطبقات، حيث نلاحظ المستويات البلورية قبل عملية امتراز كل من النترات والكبريتات على انفراد (003)،(006)،(009) التي اظهرتها النسبة المولية (MR=2) حيث يظهر المستوى (003) عند الزاوية  $11.501^\circ$  وبمسافة بلورية (d)= $7.687\text{ \AA}$ ، والمستوى (006) يظهر عند الزاوية  $23.079^\circ$  وبمسافة بلورية (d)= $3.850\text{ \AA}$ ، أما المستوى (009) يظهر عند الزاوية  $34.543^\circ$  ، وبمسافة بلورية (d)= $2.594\text{ \AA}$  ، وبعد امتراز الايونات السالبة على سطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد اصبحت قيمة d=  $8.8\text{ \AA}$  عند الزاوية  $12.201^\circ$  للمستوى (003) ، حيث نلاحظ عند امتراز ايونات النترات وال الكبريتات على سطح طبقات Zn/Al-LDH فإن قيمة سمك الطبقة تختلف ويعزى ذلك إلى التوجيه الفراغي وتأثير الحجم للجزيء العضوي في الطبقات (100)، والشكل (4-3) يوضح امتراز للأيونات السالبة ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) على سطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد ولوحظ ان قيم المستويات البلورية (d) لأيونات النترات وال الكبريتات متشابهة بعد عملية امتراز الايونات على سطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد ويعود ذلك إلى إن الشكل الهندسي للنترات وال الكبريتات يكون متشابه .

الجدول (1-3) يوضح بيانات قياس طيف حيود الاشعة السينية (XRD) للطبقات النانوية ثنائية الهيدروكسيد.

n	Peak no.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)
MR=2							
1	2	11.501	7.687	100	0.524	983	26887
2	7	23.079	3.850	37	0.395	363	7685
3	4	34.543	2.594	29	0.644	282	9372
MR=3							
1	2	11.286	7.833	100	0.475	1047	29061
2	3	22.668	3.919	37	0.470	385	11575
3	4	31.679	2.822	33	0.294	341	5295
MR=4							
1	1	11.309	7.817	100	0.481	935	27726
2	4	22.654	3.921	37	0.271	344	5009
3	2	31.728	2.921	34	0.511	317	10402



الشكل (3-3) طيف حيود الاشعة السينية (XRD) لطبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد.



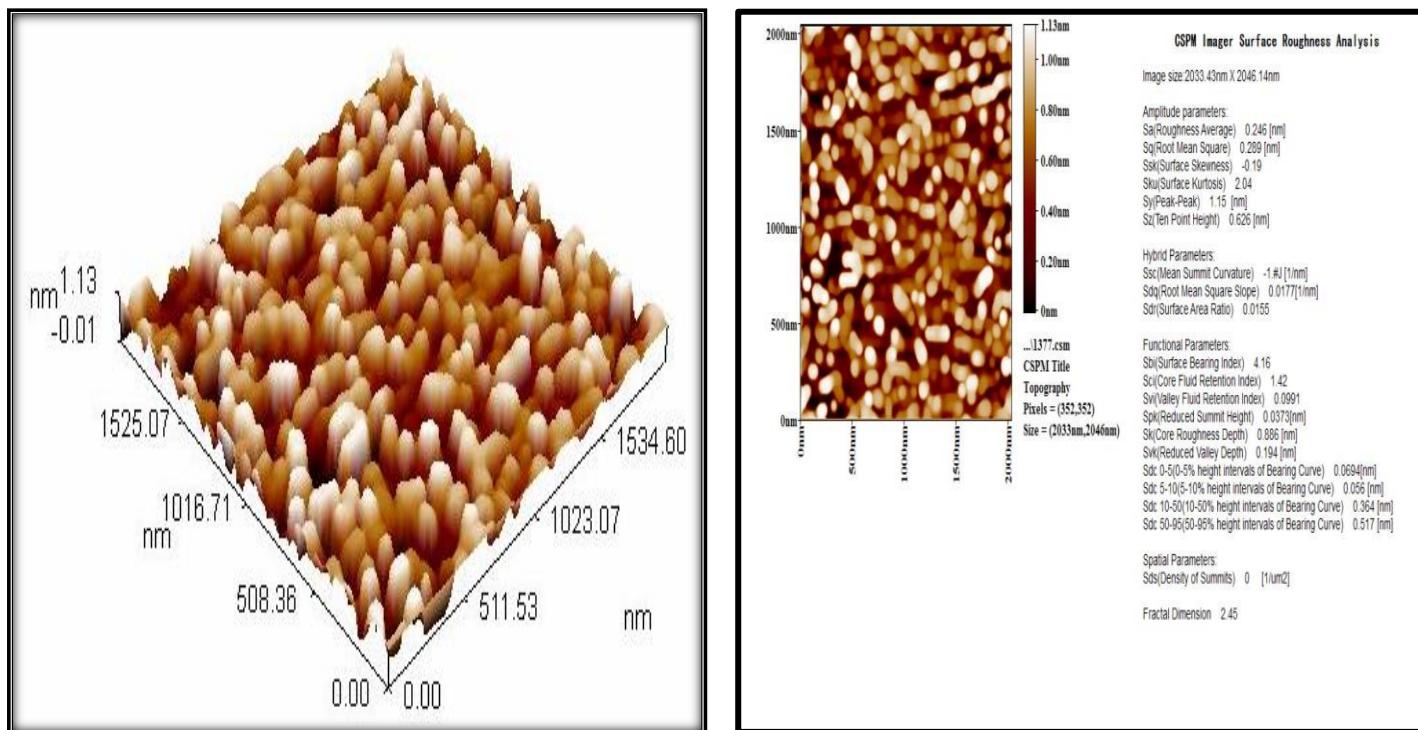
الشكل (4-3) طيف حيود الاشعة السينية (XRD) عند امتصاز ايونات النترات والكبريتات على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد.

### 4-1-3. مجهر القوة الذرية :-

تم دراسة السطح الخارجي لطبقات الخارصين /المنيوم ثانية الهيدروكسيد باستخدام مجهر القوة الذرية حيث يبين الشكل (5-3a)،(6-3a)،(7-3a) صورة ثنائية الأبعاد للطبقات النانوية ثنائية الهيدروكسيد، والذي تظهر فيه التجمعات الجزيئية ذات تجمعات كروية.

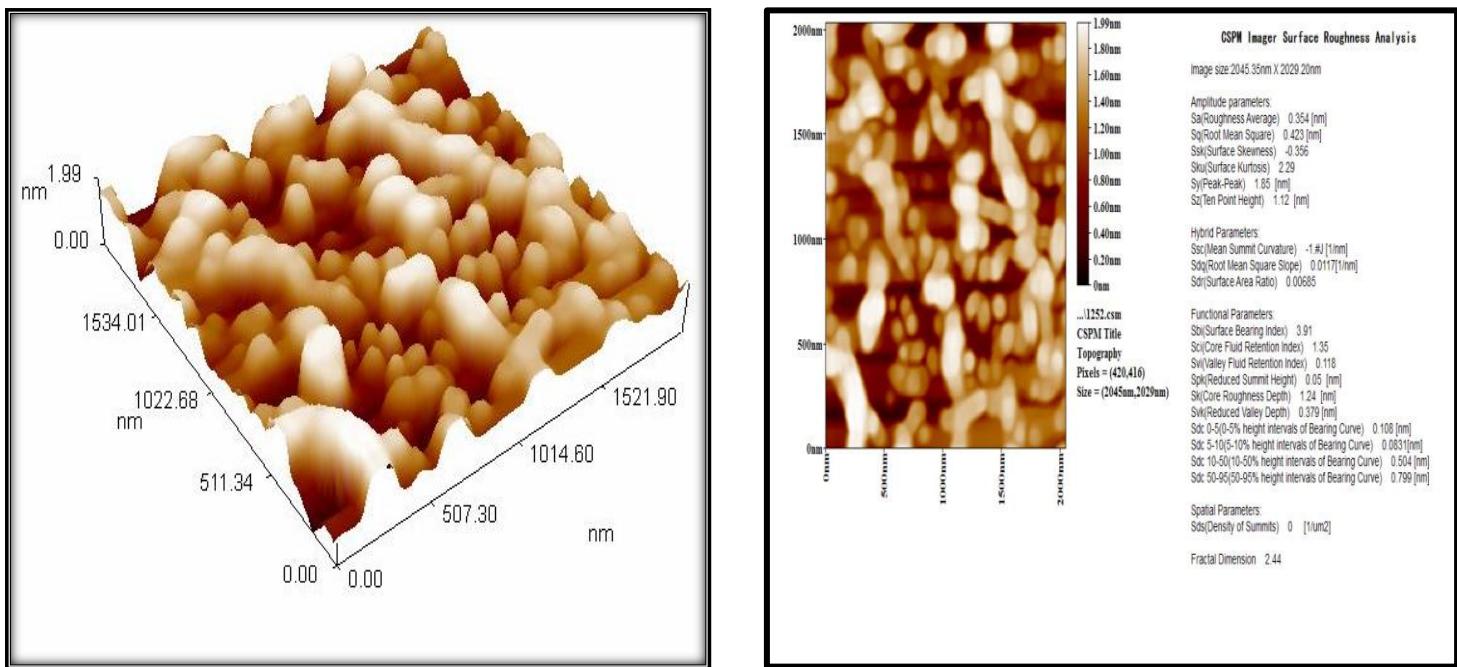
أما الشكل (5-3b)،(6-3b)،(7-3b) يظهر صورة ثنائية الأبعاد لقطع من السطح للطبقات النانوية ثنائية الهيدروكسيد يظهر فيها ارتفاع التجمعات الجزيئية للنسب المولية MR=(2,3,4) والتي تكون بحدود (1.13nm) (1.99nm) (1.13nm) (19.26nm) للنسب المولية الثلاثة على التوالي مما يشير الى ان تصنيع طبقات الخارصين /المنيوم ثانية الهيدروكسيد متجاهلة في الصغر وان معدل احجام الجزيئات (average of particles sizes) للطبقات بحدود MR=4 (75.91nm)، MR=3 (85.91nm)، MR=2 (92.49nm).

MR=2



الشكل (5-3): (a) صورة ثنائية الأبعاد (b) صورة ثنائية الأبعاد لطبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بواسطة مجهر القوة الذرية (AFM) .MR=2 ،

MR=3

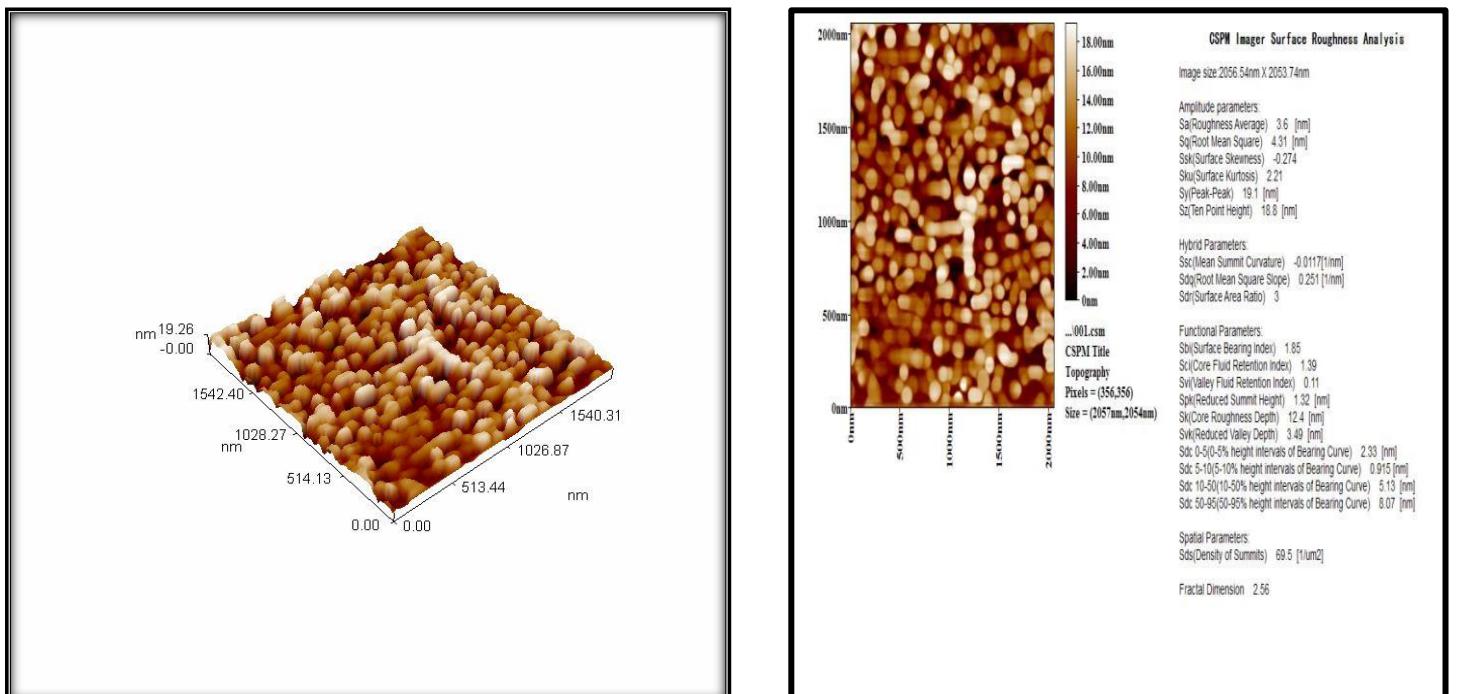


(b)

(a)

الشكل (6-3) : (a) صورة ثنائية الأبعاد (b) صورة ثلاثة الأبعاد لطبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بواسطة مجهر القوة الذرية (AFM) .MR=3 ،

MR=4



(b)

(a)

الشكل (7-3) : (a) صورة ثنائية الأبعاد (b) صورة ثلاثة الأبعاد لطبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بواسطة مجهر القوة الذرية (AFM) .MR=4 ،

### 3-2-3. الامتاز على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد.(Zn/Al-LDH).

#### 3-2-3 . ايزوثيرم الامتاز على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد.

تم دراسة امتاز نترات وكبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد حيث تم الحصول على ايزوثيرمات الامتاز عند درجة حرارة 298K ودالة حامضية pH=7 كما موضح في الشكل (8-3) و(9-3) لكل من النترات وال الكبريتات على التوالي والجدول (3-2) و(3-3) لكل من النترات وال الكبريتات على التوالي.

اتضح من الرسم أن الشكل العام لايزوثيرمات الامتاز هي من النوع ( $S_3, S_2$ ) حسب تصنيف (Giles)، الذي يعود إلى اساسيات فرندلش لامتاز . وهذا يشير إلى ان سطح المادة الماز هو سطح غير متجانس. وأيضاً عند زيادة الجزء المغطى من السطح الماز فإن حرارة الامتاز سوف تقل. و يؤكّد شكل الايزوثيرم المتزايد بزيادة تركيز الاتزان ان ترتيب الجزيئات على السطح بشكل صفوّف عمودية  $(^{104-106})$ ، إن تداخل المادة الممتازة مع السطح الماز يجري عبر قوى تتضمّن التأثير الهيدروجيني (Hydrogen bonding)  $(^{107})$ .

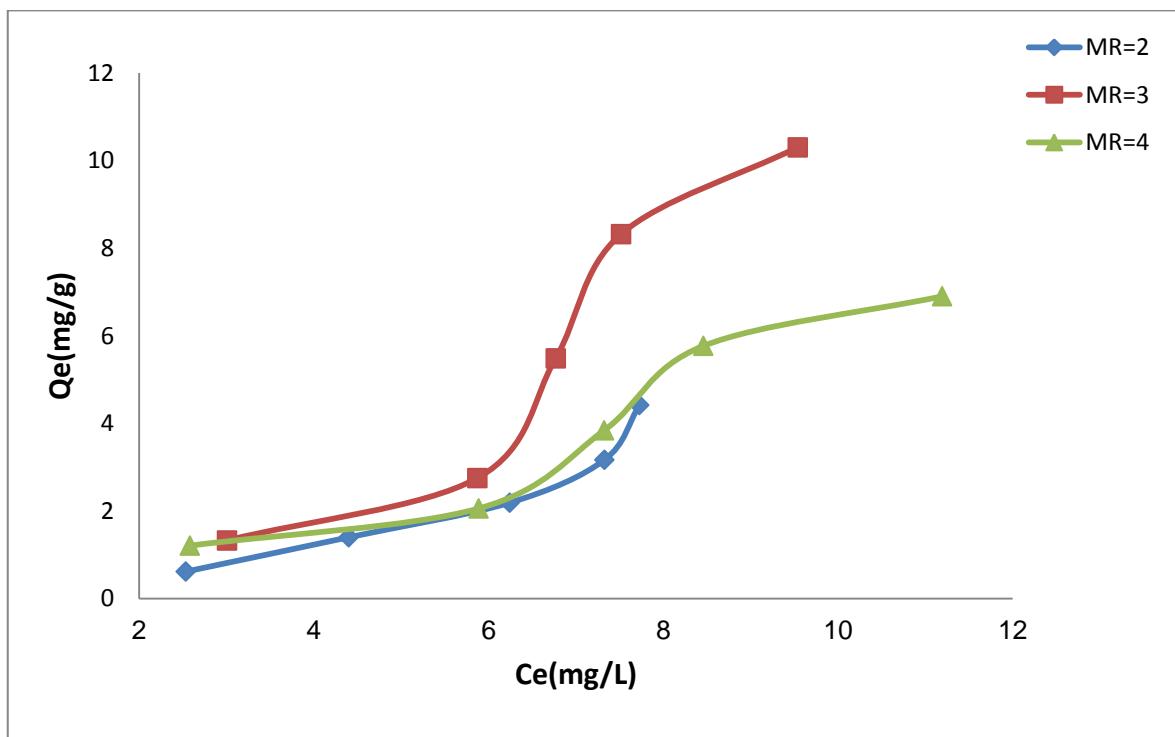
حيث جرت معاملة بيانات امتاز نترات وكبريتات الصوديوم وفقاً للصيغة الخطية لمعادلة فرندلش اللوغارتمية الآتية  $(^{48})$ :

$$\log Q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \dots \dots \dots (1-3)$$

والشكل (8-3) و (9-3) والجدول (3-2) و(3-3) تبين مدى تطابق امتاز النترات وال الكبريتات على التوالي لمعادلة فرندلش ، و عند رسم العلاقة بين LogCe مقابل LogQe نحصل على مساقٍ كما موضح بالشكل (10-3) و (11-3) والجدول (3-3) و(3-4) لكل من النترات وال الكبريتات على التوالي .

الجدول (2-3) امتاز النترات على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة pH=7 و 298K

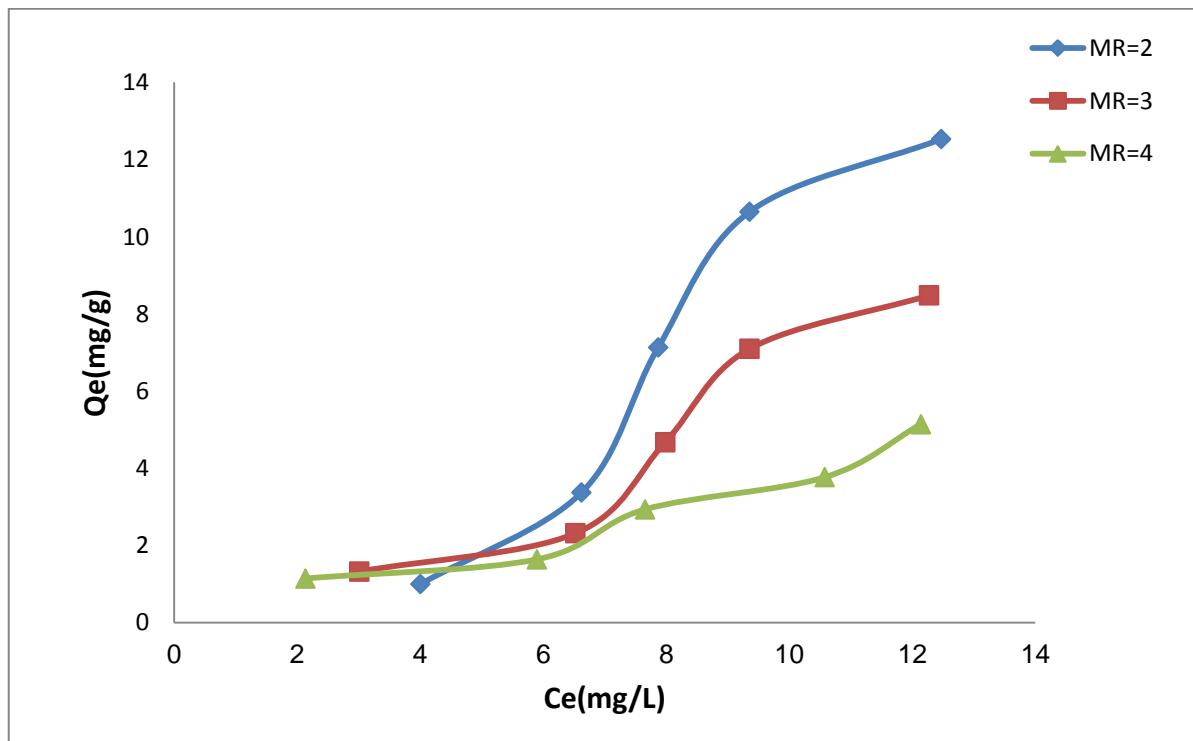
MR=2			MR=3			MR=4		
C <sub>o</sub> ppm	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	C <sub>o</sub> ppm	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	C <sub>o</sub> ppm	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)
5	2.533	0.616	5	3.007	1.328	5	2.582	1.209
10	4.398	1.400	10	5.872	2.752	10	5.886	2.057
15	6.242	2.189	15	6.769	5.487	15	7.322	3.839
20	7.327	3.168	20	7.517	8.322	20	8.460	5.770
25	7.728	4.318	25	9.540	10.306	25	11.193	6.903



الشكل (8-3) ايزوثيرمات امتصاص نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH=7.

الجدول (3-3) امتصاص الكبريتات على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH=7 .

MR=2			MR=3			MR=4		
C <sub>o</sub> ppm	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	C <sub>o</sub> ppm	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	C <sub>o</sub> ppm	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)
5	4.003	0.997	5	3.011	1.326	5	2.136	1.145
10	6.625	3.375	10	6.525	2.316	10	5.897	1.641
15	7.869	7.131	15	7.984	4.677	15	7.657	2.937
20	9.354	10.646	20	9.356	7.096	20	10.576	3.769
25	12.470	12.530	25	12.276	8.482	25	12.142	5.143

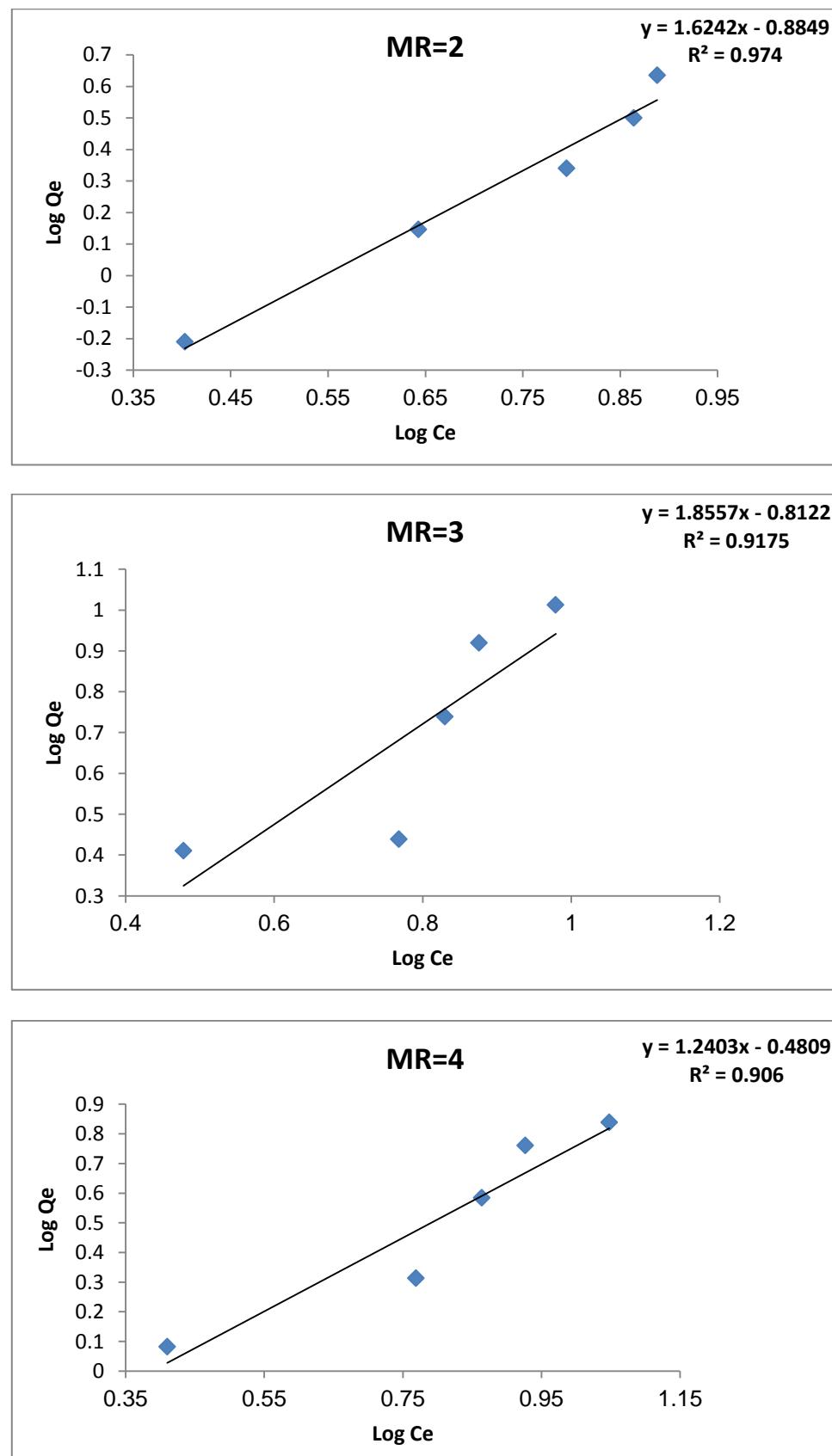


الشكل (3-9) ايزوثيرمات امتراز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH=7.

. الجدول (4-3) قيم لوغاريتم كل من  $C_e$ ,  $Q_e$  لنترات الصوديوم بدرجة حرارة 298K .

$C_o$ ppm	MR=2		MR=3		MR=4	
	Log $C_e$	Log $Q_e$	Log $C_e$	Log $Q_e$	Log $C_e$	Log $Q_e$
5	0.403	-0.210	0.478	0.411	0.410	0.082
10	0.643	0.146	0.768	0.439	0.769	0.313
15	0.795	0.340	0.830	0.739	0.864	0.584
20	0.864	0.500	0.876	0.920	0.927	0.761
25	0.888	0.635	0.979	1.013	1.048	0.839

## (37) Results and Discussion.....



الشكل (3-10) مستقيمات فرنيلش لامترار نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد للنسب المولية  $MR=2,3,4$ .

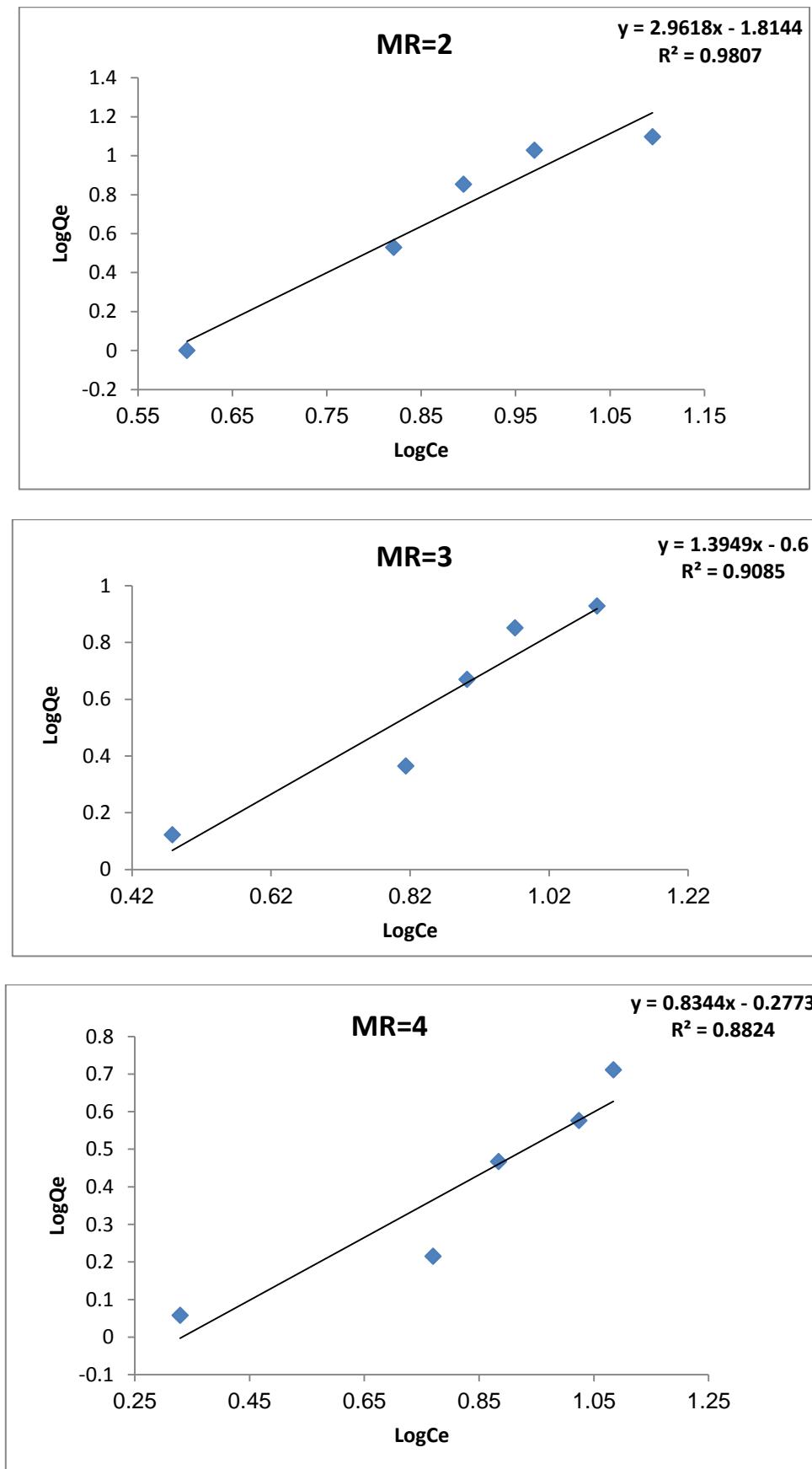
وتم حساب ثوابت فرندلش التجريبية ومعامل الارتباط من معطيات هذه المستقيمات لمركب النترات كما في الجدول (5-3).

الجدول (5-3) قيم ثوابت فرندلش لنترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين / المنيوم ثنائية الهيدروكسيد.

MR	$\text{NO}_3^-$		
	$K_f$	n	$R^2$
2	0.884	1.624	0.974
3	0.812	1.855	0.917
4	0.483	1.242	0.906

الجدول (6-3) قيم لوغاريتם كل من  $\text{Ce}, \text{Qe}$  لكبريتات الصوديوم بدرجة حرارة 298K .

$C_o$ ppm	MR=2		MR=3		MR=4	
	Log Ce	Log Qe	Log Ce	Log Qe	Log Ce	Log Qe
5	0.602	-0.001	0.478	0.122	0.329	0.058
10	0.821	0.528	0.814	0.364	0.768	0.215
15	0.895	0.853	0.902	0.669	0.884	0.467
20	0.970	1.027	0.971	0.851	1.024	0.576
25	1.095	1.097	1.089	0.928	1.084	0.711



الشكل (11-3) مستقيمات فرنيلش لامتزاز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد للنسب المولية .  $MR=2,3,4$

وتم حساب ثوابت فرندلش التجريبية ومعامل الارتباط من معطيات هذه المستقيمات لمركب الكبريتات كما في الجدول (7-3).

الجدول (7-3) قيم ثوابت فرندلش لكبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد.

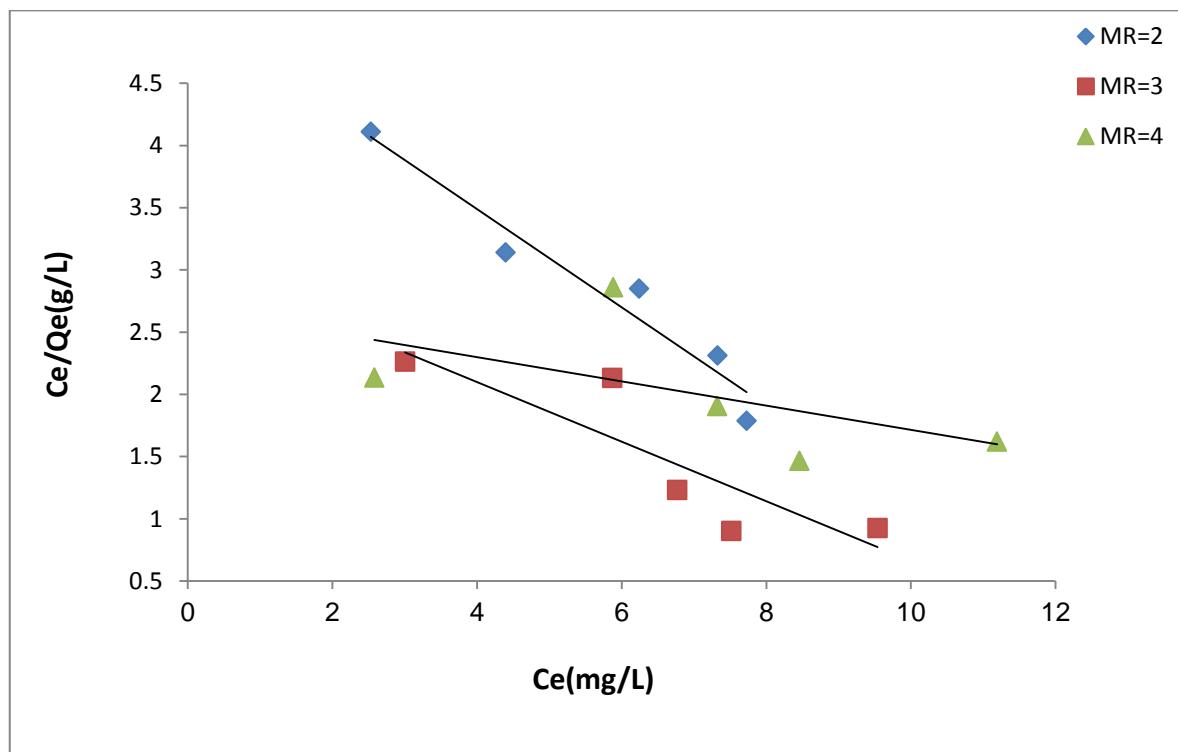
MR	$\text{SO}_4^{2-}$		
	$K_f$	n	$R^2$
2	1.814	2.961	0.980
3	0.600	1.394	0.908
4	0.276	0.834	0.882

وأجرت معالجة بيانات امتصاص نترات وكبريتات الصوديوم تبعاً للعلاقة الخطية لمعادلة لانكمایر كما موضح في الجدول (8-3) و(9-3) لكل من النترات والكبريتات على التوالي وعند رسم العلاقة بين قيم (Ce/Qe) مقابل (Ce) نحصل على علاقة خطية كما موضح في الشكل (12-3) و (13-3) وفقاً للمعادلة الآتية<sup>(47)</sup>:

$$\text{Ce/Qe} = 1/a + (b/a) \text{ Ce} \quad (2-3)$$

الجدول (8-3) امتصاص نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة 298K و pH=7.

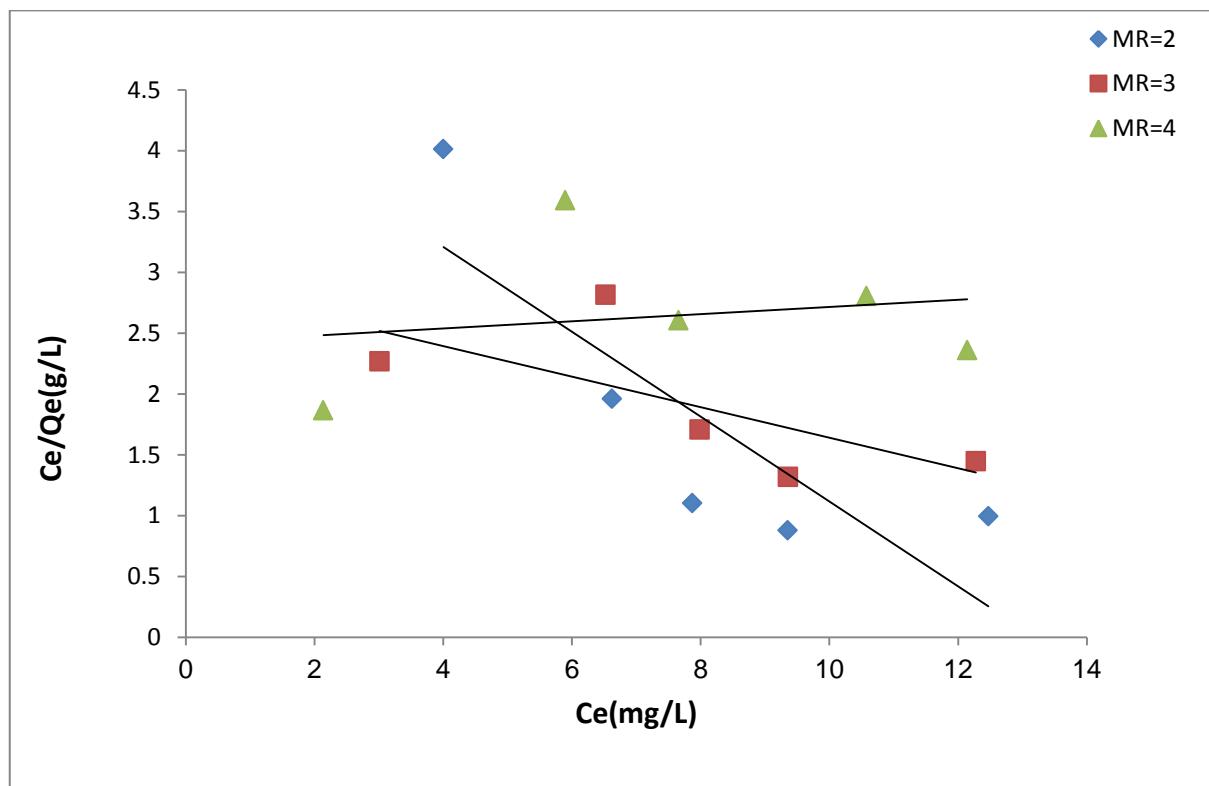
$C_o$ ppm	MR=2		MR=3		MR=4	
	Ce (mg/L)	Ce/Qe (g/L)	Ce (mg/L)	Ce/Qe (g/L)	Ce (mg/L)	Ce/Qe (g/L)
5	2.533	4.112	3.007	2.264	2.582	2.135
10	4.398	3.141	5.872	2.133	5.886	2.861
15	6.242	2.851	6.769	1.233	7.322	1.907
20	7.327	2.312	7.517	0.903	8.460	1.466
25	7.728	1.789	9.540	0.925	11.193	1.621



الشكل (3-12) مستقيمات لانكمایر لامتزاز نترات الصودیوم على سطح طبقات الخارصین/المنیوم ثنائية الهیدروکسید.

الجدول (9-3) امتزاز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنیوم ثنائية الهیدروکسید بدرجة حرارة 298K و pH=7

$C_o$ ppm	MR=2		MR=3		MR=4	
	Ce (mg/L)	Ce/Qe (g/L)	Ce (mg/L)	Ce/Qe (g/L)	Ce (mg/L)	Ce/Qe (g/L)
5	4.003	4.015	3.011	2.270	2.136	1.865
10	6.625	1.962	6.525	2.817	5.897	3.593
15	7.869	1.103	7.984	1.707	7.657	2.607
20	9.354	0.878	9.356	1.318	10.576	2.806
25	12.470	0.995	12.276	1.447	12.142	2.360



الشكل (13-3) مستقيمات لانكمایر لامتزاز کبریتات الصودیوم علی سطح طبقات الخارصین/المنیوم ثنائية الهیدروکسید.

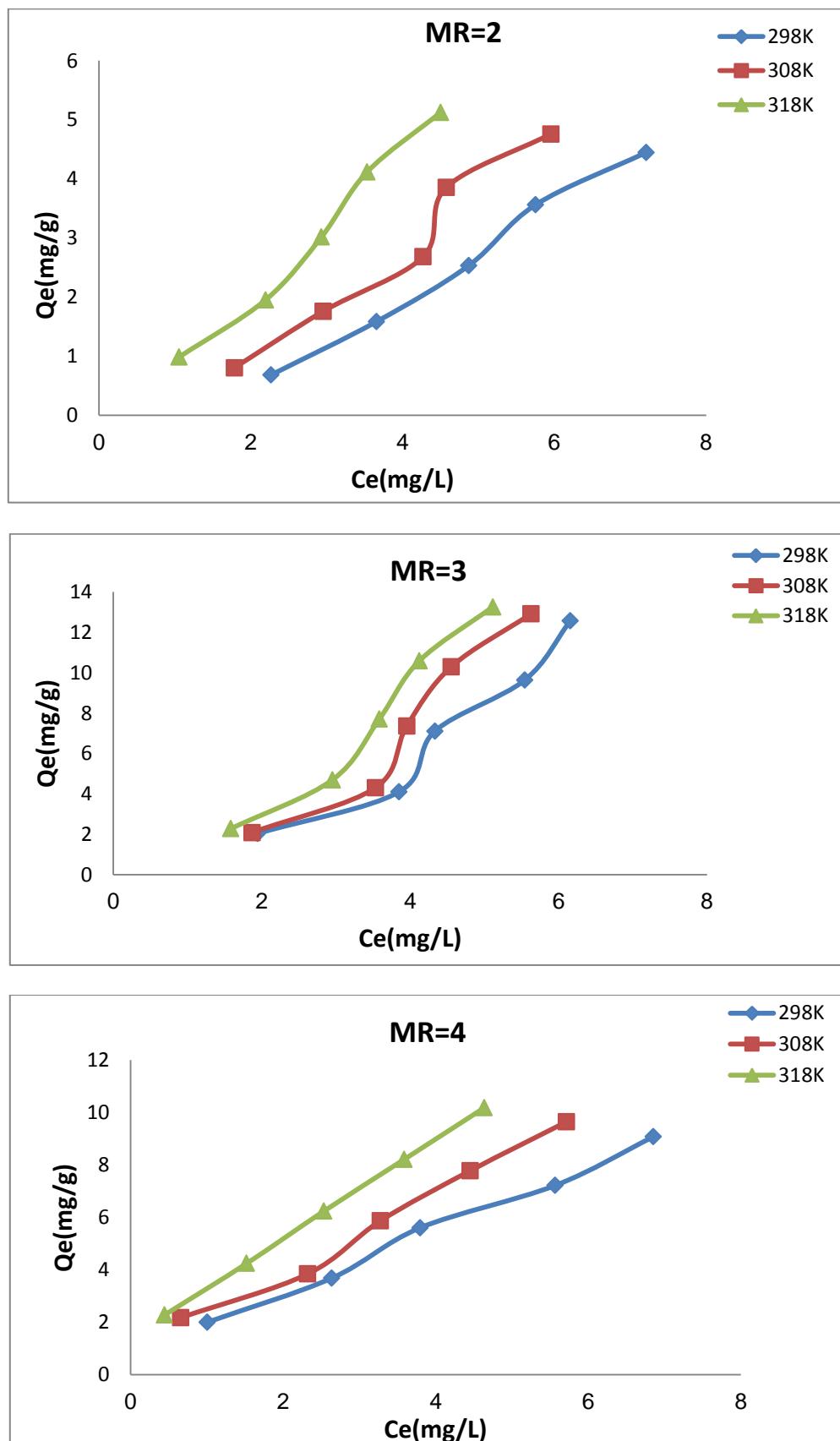
### 3-2-3. تأثير درجة الحرارة في الامتاز على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثانية الهيدروكسيد (Zn/Al-LDH).

تم دراسة تأثير درجة الحرارة في امتاز نترات وكبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثانية الهيدروكسيد، وضمن المدى الحراري التجريبي (298-318K)، كما موضحة في الجدول (10-3) و(3-11) والشكل (3-14) و (3-15) لكل من النترات وال الكبريتات على التوالي والتي تبين ايزوثيرمات الامتاز المخصصة بتلك الدرجات الحرارية.

وأوضحت النتائج التجريبية إن امتاز ايونات النترات وال الكبريتات على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثانية الهيدروكسيد يزداد بزيادة درجة الحرارة أي العملية من النوع الماصل للحرارة (Endothermic Process) كما جاء في بعض الدراسات<sup>(94)</sup>، ويدل هذا على وجود عملية امتصاص (Absorption) وعملية امتاز (Adsorption) أي بمعنى حدوث عملية ادمصاص (Sorption) أي إن الجزيئات الممتازة تنتشر في داخل مسامات السطح وتزداد سرعة انتشارها عند زيادة درجة الحرارة<sup>(108)</sup>.

الجدول (3-10) تأثير درجة الحرارة في امتاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثانية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318 K).

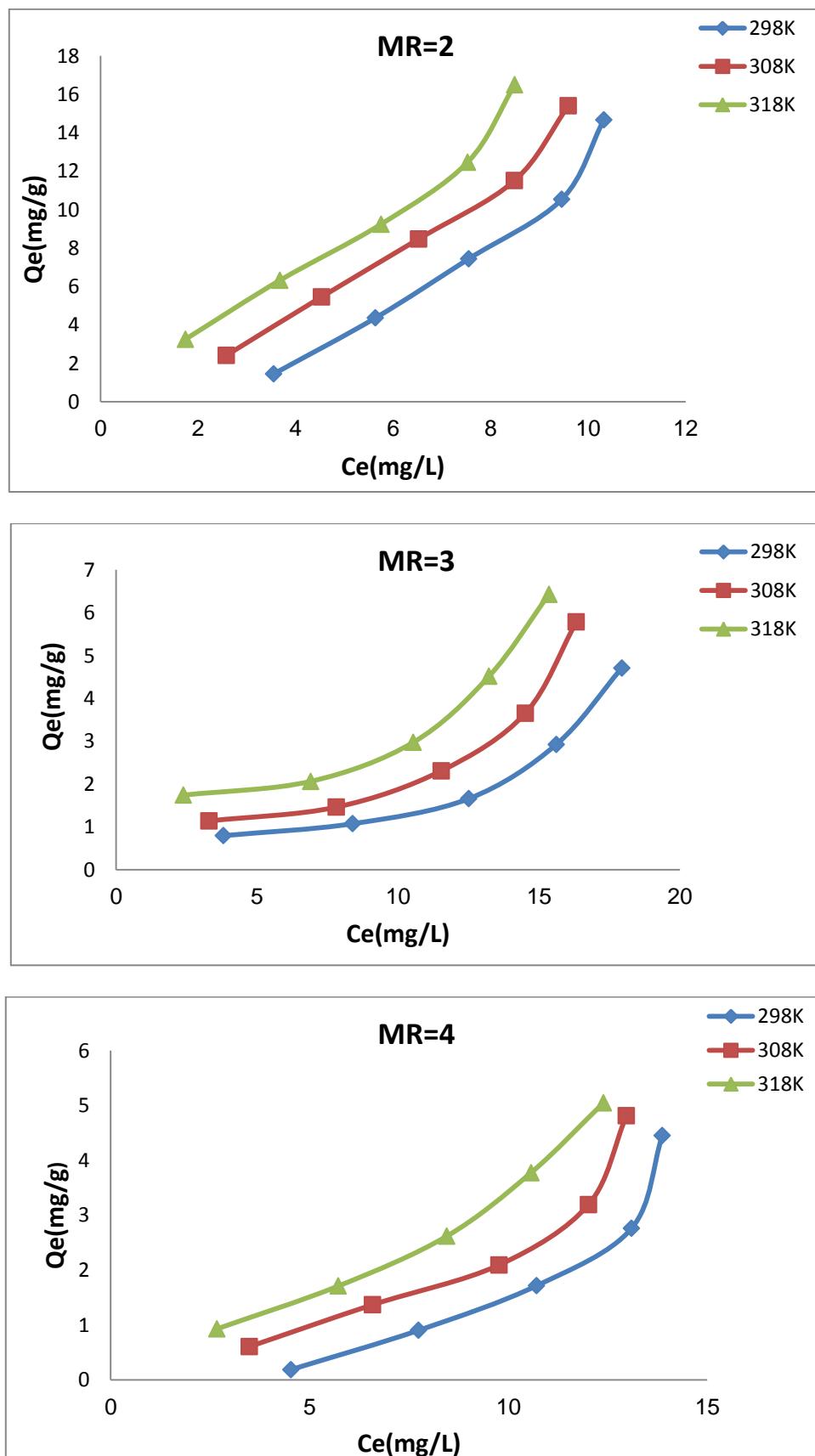
MR	C <sub>o</sub> ppm	298K		308K		318K	
		Ce(mg/L)	Qe(mg/g)	Ce(mg/L)	Qe(mg/g)	Ce(mg/L)	Qe(mg/g)
2	5	2.269	0.682	1.785	0.803	1.057	0.985
	10	3.659	1.585	2.957	1.760	2.195	1.951
	15	4.872	2.532	4.271	2.682	2.932	3.017
	20	5.753	3.561	4.577	3.855	3.533	4.116
	25	7.211	4.447	5.957	4.760	4.501	5.124
3	5	1.943	2.038	1.869	2.087	1.584	2.277
	10	3.850	4.100	3.534	4.310	2.954	4.697
	15	4.335	7.110	3.955	7.363	3.586	7.709
	20	5.546	9.636	4.556	10.296	4.124	10.584
	25	6.158	12.561	5.631	12.912	5.114	13.257
4	5	1.005	1.997	0.657	2.171	0.446	2.277
	10	2.638	3.681	2.321	3.839	1.521	4.239
	15	3.797	5.601	3.273	5.863	2.533	6.233
	20	5.567	7.216	4.451	7.774	3.586	8.207
	25	6.853	9.073	5.714	9.643	4.638	10.181



الشكل (14-3) أيزوثيرم امتراز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ، عند درجات حرارة مختلفة . (MR= 2,3,4)

الجدول (11-3) تأثير درجة الحرارة في امتراز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجاريي (298-318 K).

MR	C <sub>o</sub> ppm	298K		308K		318K	
		Ce(mg/L)	Qe(mg/g)	Ce(mg/L)	Qe(mg/g)	Ce(mg/L)	Qe(mg/g)
2	5	3.548	1.452	2.580	2.420	1.741	3.259
	10	5.635	4.365	4.534	5.466	3.676	6.324
	15	7.553	7.447	6.523	8.477	5.754	9.246
	20	9.459	10.541	8.489	11.511	7.529	12.471
	25	10.321	14.679	9.594	15.406	8.495	16.505
3	5	3.806	0.796	3.290	1.140	2.387	1.742
	10	8.387	1.075	7.806	1.462	6.903	2.064
	15	12.509	1.660	10.129	3.247	8.838	4.108
	20	15.612	2.925	14.516	3.656	13.225	4.516
	25	17.935	4.710	16.322	5.785	15.354	6.430
4	5	4.532	0.187	3.487	0.605	2.674	0.930
	10	7.741	0.903	6.580	1.368	5.724	1.710
	15	10.709	1.716	9.765	2.094	8.452	2.619
	20	13.096	2.761	12.013	3.194	10.567	3.773
	25	13.870	4.452	12.967	4.813	12.387	5.045



الشكل (3-15) أيزوثيرم امتراز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم الهيدروكسيد، (MR= 2,3,4) عند درجات حرارة مختلفة.

### 3-2-3 . تأثير الدالة الحامضية في ايزوثيرم الامتزاز على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-LDH).

تمت دراسة تأثير الدالة الحامضية في امتزاز نترات وكبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين / المنيوم ثنائية الهيدروكسيد عند قيم مختلفة للحامضية (pH=2,4,7,9,12) وبينت النتائج في الجدول (12-17) والشكل (3-16) لكل من النترات وال الكبريتات على التوالي، أن امتزاز ايونات النترات وال الكبريتات على سطح طبقات الخارصين / المنيوم ثنائية الهيدروكسيد يزداد عندما يكون محلول حامضياً (pH=2,4 ) ، وتقل كمية الامتزاز عندما يكون محلول متعادلاً (pH=7)، وتقل أكثر عندما يكون محلول قاعدياً (pH=9,12) كما في الترتيب الآتي:

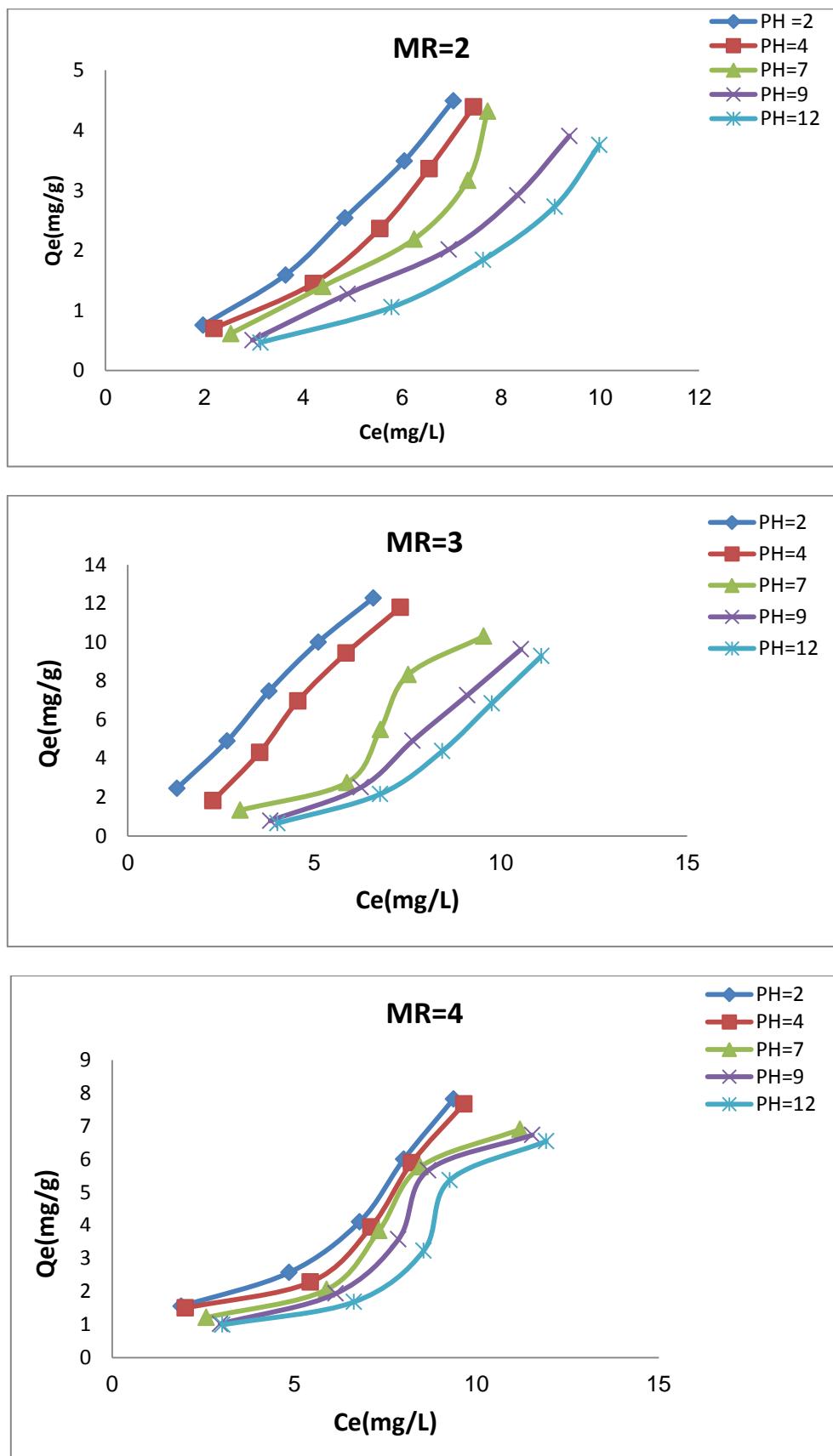
$$\text{pH}=2 > 4 > 7 > 9 > 12$$

ويفسر ذلك أن زيادة كمية الامتزاز في الوسط الحامضي هو نتيجة حدوث برتبة عالية للسطح وارتفاع في تركيز الشحنة الموجبة للسطح وهذا يعمل على زيادة كمية الامتزاز<sup>(109)</sup>.

أما في الوسط القاعدي تحصل زيادة في الشحنة السالبة على السطح وانخفاض في كمية الايونات السالبة الممتززة بسبب انخفاض في عملية برتبة السطح<sup>(110)(111)</sup>، وكذلك تتركز الشحنة السالبة على الايون الحامل للشحنة السالبة ومن ثم سوف تقل كمية الامتزاز بسبب حدوث تناقض بين ايونات الهيدروكسيد (HO<sup>-</sup>) المتواجدة على السطح و ايونات الهيدروكسيلي القادمة من المركب الضابط للدالة الحامضية وهو (NaOH) والشحنة السالبة للأيون السالب على الارتباط مع Zn او Al الحاملين للشحنة الموجبة، كما وإن وجود ايونات الهيدروكسيد(HO<sup>-</sup>) في الوسط القاعدي فإنه يعمل على نشوء قوة تناقض بين السطح الموجب وايون النترات او الكبريتات لذلك تقل كمية المادة الممتززة<sup>(112)(113)</sup>.

الجدول (12-3) تأثير حامضية محلول في امتصاص نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد.

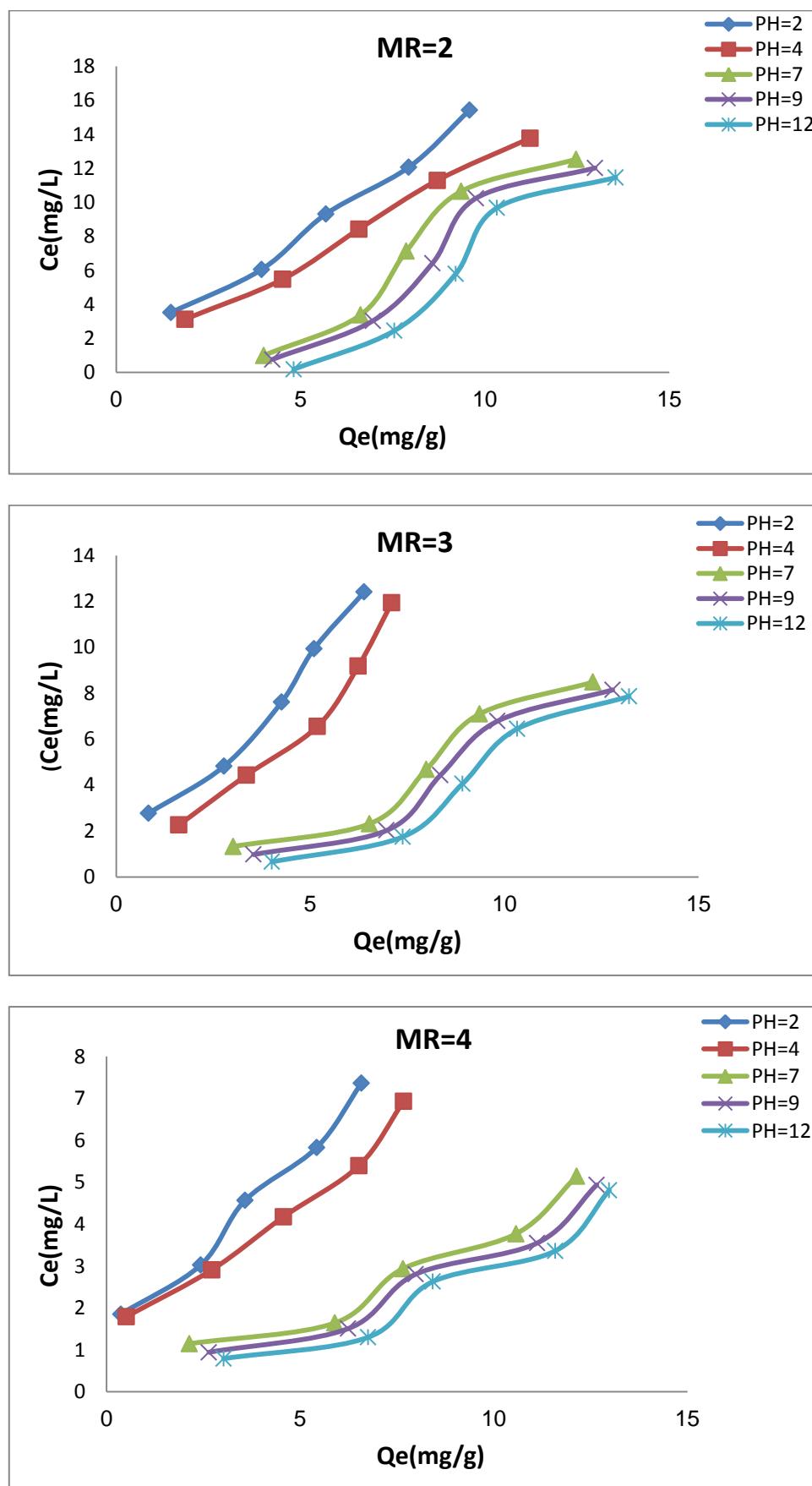
MR	C <sub>o</sub> ppm	pH=2		pH=4		pH=7		pH=9		pH=12	
		Ce (mg/L)	Qe (mg/g)								
2	5	1.974	0.756	2.195	0.701	2.533	0.616	2.973	0.506	3.134	0.466
	10	3.639	1.590	4.201	1.449	4.398	1.400	4.897	1.275	5.786	1.053
	15	4.840	2.540	5.546	2.363	6.242	2.189	6.942	2.014	7.635	1.841
	20	6.042	3.489	6.542	3.364	7.327	3.168	8.327	2.918	9.083	2.729
	25	7.032	4.492	7.443	4.389	7.728	4.318	9.378	3.905	9.984	3.754
3	5	1.314	2.457	2.280	1.813	3.007	1.328	3.821	0.786	4.013	0.658
	10	2.659	4.894	3.534	4.310	5.872	2.752	6.245	2.503	6.762	2.158
	15	3.787	7.475	4.556	6.962	6.769	5.487	7.634	4.910	8.432	4.378
	20	5.104	9.930	5.852	9.432	7.517	8.322	9.104	7.264	9.756	6.829
	25	6.579	12.280	7.306	11.796	9.540	10.306	10.543	9.638	11.086	9.276
4	5	1.896	1.552	2.003	1.498	2.582	1.209	2.963	1.018	3.021	0.989
	10	4.856	2.572	5.440	2.280	5.886	2.057	6.132	1.934	6.635	1.682
	15	6.790	4.105	7.102	3.949	7.322	3.839	7.853	3.573	8.546	3.227
	20	8.004	5.998	8.217	5.891	8.460	5.770	8.674	5.663	9.267	5.366
	25	9.366	7.817	9.654	7.673	11.193	6.903	11.532	6.734	11.912	6.544



الشكل (3-16) تأثير حامضية المحلول في امتصاص نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K)،  $MR=2,3,4$

الجدول (13-3) تأثير حامضية المحلول في امتراز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد.

MR	$C_o$ ppm	pH=2		pH=4		pH=7		pH=9		pH=12	
		Ce (mg/L)	Qe (mg/g)								
2	5	1.483	3.517	1.870	3.130	4.003	0.997	4.237	0.763	4.816	0.184
	10	3.945	6.055	4.519	5.481	6.625	3.375	6.963	3.037	7.546	2.454
	15	5.687	9.313	6.580	8.420	7.869	7.131	8.578	6.422	9.207	5.793
	20	7.935	12.065	8.709	11.291	9.354	10.646	9.758	10.242	10.326	9.674
	25	9.580	15.420	11.225	13.775	12.470	12.530	12.983	12.017	13.542	11.458
3	5	0.835	2.776	1.612	2.258	3.011	1.326	3.538	0.974	4.013	0.658
	10	2.774	4.817	3.354	4.430	6.525	2.316	6.964	2.024	7.380	1.746
	15	4.258	7.613	5.177	6.548	7.984	4.677	8.351	4.432	8.917	4.055
	20	5.096	9.936	6.235	9.176	9.356	7.096	9.821	6.786	10.327	6.448
	25	6.387	12.408	7.096	11.936	12.276	8.482	12.783	8.144	13.208	7.861
4	5	0.368	1.852	0.513	1.794	2.136	1.145	2.645	0.942	3.023	0.790
	10	2.433	3.026	2.721	2.911	5.897	1.641	6.236	1.505	6.753	1.298
	15	3.578	4.568	4.567	4.173	7.657	2.937	7.987	2.805	8.428	2.628
	20	5.428	5.828	6.516	5.393	10.576	3.769	11.125	3.550	11.592	3.363
	25	6.584	7.366	7.672	6.931	12.142	5.143	12.658	4.936	12.983	4.806



الشكل (3-17) تأثير حامضية محلول في امتراز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) . $MR=2,3,4$

### 3-2-3. حرکية الامتاز على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد . ( Zn/Al-LDH)

تم استخراج ثابت معدل سرعة الامتاز من استخدم معادلة Lagergren<sup>(50)(51)</sup> ، واعتمدت هذه الطريقة على الفرق بين كمية المادة الممتزة عند حالة الاتزان ( $q_e$ ) وكميتها عند الزمن  $t$  ( $q_t$ ) ، وهذه المعادلة هي معادلة مكافئة لمعادلات الرتبة الأولى:

$$\text{Log } (q_e - q_t) = \text{Log } q_e - (K_{ad} / 2.303) \times t \dots \dots \dots (2-3)$$

حيث يمثل:-

$$\text{.(mg/L)} (C_0 - C_e) = q_e$$

$$\text{.(mg/g)} (C_0 - C_t) = q_t$$

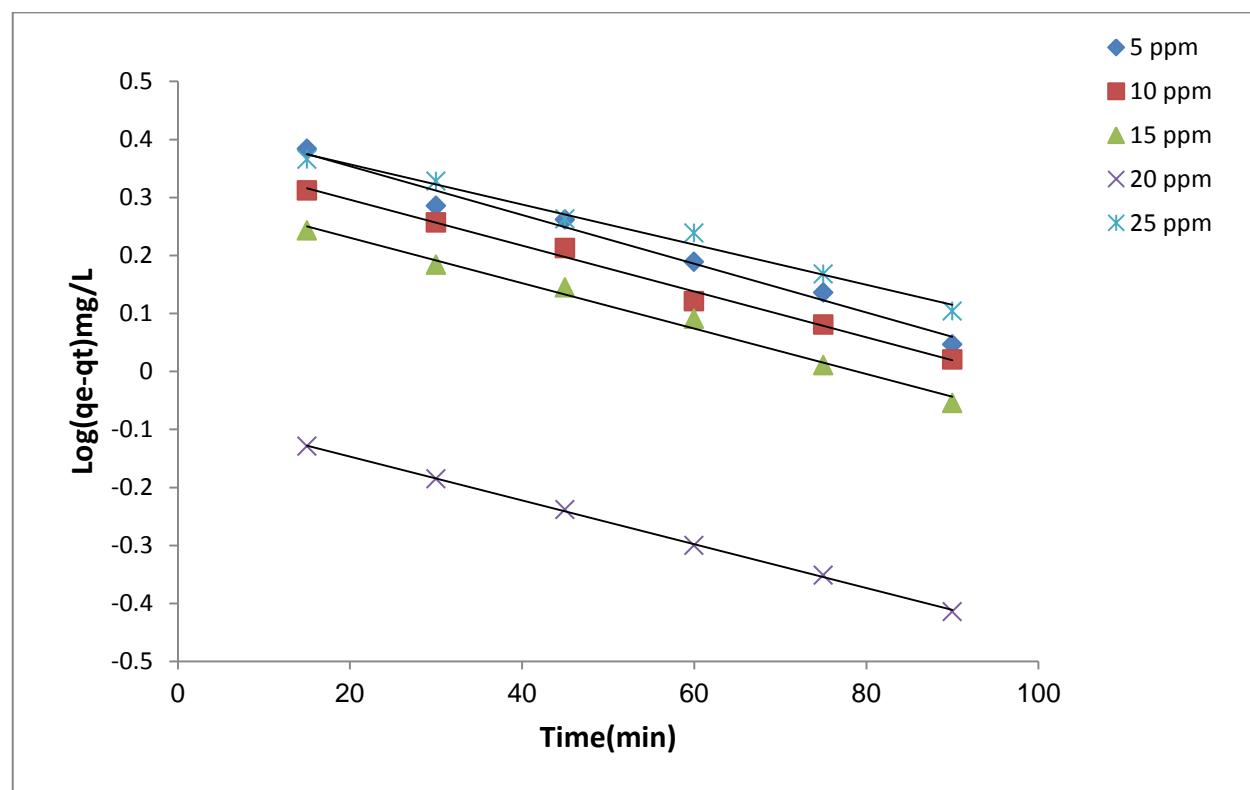
$$\text{.} K_{ad} = \text{ثابت معدل الامتاز ووحداته (min}^{-1}\text{)}$$

وتم معاملة النتائج التي تم الحصول عليها وفقاً لمعادلة Lagergren ، من ميل العلاقة الخطية المرسومة بين قيم  $(q_e - q_t)$  مقابل الزمن  $(t)$  تم حساب قيمة  $K_{ad}$  ، كما موضح في الجداول (15-3)، (17-3)، (19-3)، (21-3)، (23-3)، (25-3) ، والأشكال (18-3)، (19-3)، (20-3)، (21-3)، (22-3)، (23-3) لكل من التترات والكبريتات وبالظروف التجريبية الآتية : تراكيز المادة الممتزة هي (5,10,15,20,25ppm) والوزان المحددة مسبقاً لكل نسبة مولية من السطح الماز (طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد) وعند درجة حرارة (298K) ودالة حامضية (pH=7).

ومن الاشكال (18-3)، (19-3)، (20-3)، (21-3)، (22-3)، (23-3) لكل من التترات و الكبريتات الصوديوم على التوالي يتضح مدى تأثير تغيير التراكيز الابتدائي في حرکية الامتاز حيث تزداد قيمة  $(K_{ad})$  عندما تكون التراكيز قليلة<sup>(114)</sup>.

الجدول (14-3) تأثير تغير التركيز الابتدائي لمحلول النترات في حرکية امتصاصه على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) و (pH=7) .  $MR=2$

Time (min)	$C_o=5 \text{ ppm}$			$C_o=10 \text{ ppm}$		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	0.045	2.422	0.384	3.548	2.054	0.312
30	0.531	1.936	0.286	3.792	1.810	0.257
45	0.635	1.832	0.262	3.967	1.635	0.213
60	0.921	1.546	0.189	4.278	1.324	0.121
75	1.097	1.370	0.136	4.396	1.206	0.081
90	1.352	1.115	0.047	4.551	1.051	0.021
$qe=2.467 \text{ (mg/L)}$				$qe=5.602 \text{ (mg/L)}$		
Time (min)	$C_o=15 \text{ ppm}$			$C_o=20 \text{ ppm}$		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	7.006	1.752	0.243	11.931	0.742	-0.129
30	7.228	1.530	0.184	12.021	0.652	-0.185
45	7.359	1.399	0.145	12.096	0.577	-0.238
60	7.523	1.235	0.091	12.172	0.501	-0.300
75	7.732	1.026	0.011	12.228	0.445	-0.351
90	7.876	0.882	-0.054	12.288	0.385	-0.414
$qe=8.758 \text{ (mg/L)}$				$qe=12.673 \text{ ( mg/L)}$		
Time (min)	$C_o=25 \text{ ppm}$					
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)			
15	14.947	2.325	0.366			
30	15.142	2.130	0.328			
45	15.436	1.836	0.263			
60	15.537	1.735	0.239			
75	15.797	1.475	0.168			
90	16.00	1.272	0.104			
$qe=17.272 \text{ (mg/L)}$						



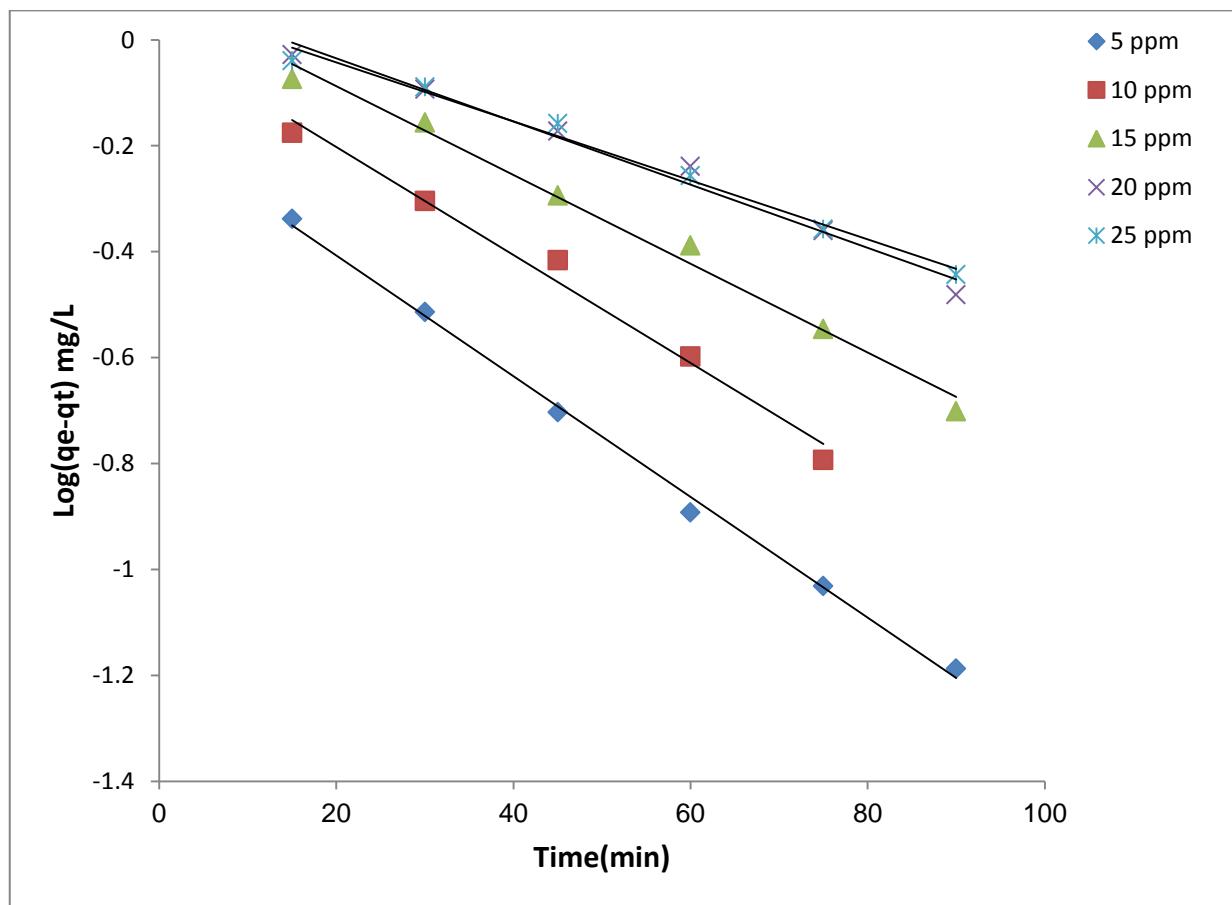
الشكل (18-3) رسم مستقيمات Lagergren لامتاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة (298K) و  $pH=7$ .  $MR=2$

الجدول (15-3) قيم  $K_{ad}$  بتراكيز مختلفة لمحلول النترات على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) و ( $pH=7$ ) ،  $MR=2$

$C_o$ ppm	$K_{ad} \text{ min}^{-1} \times 10^{-3}$
5	9.672
10	9.212
15	8.981
20	8.751
25	8.060

الجدول (3-16) تأثير تغير التركيز الابتدائي لمحلول النترات في حرکية امتصاصه على سطح طبقات  
الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) و (pH=7) ، MR=3

Time (min)	$C_o = 5 \text{ ppm}$			$C_o = 10 \text{ ppm}$		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	1.534	0.459	-0.338	3.461	0.667	-0.175
30	1.687	0.306	-0.514	3.632	0.496	-0.304
45	1.795	0.198	-0.703	3.745	0.383	-0.416
60	1.865	0.128	-0.892	3.876	0.252	-0.598
75	1.900	0.093	-1.031	3.967	0.161	-0.793
90	1.928	0.065	-1.187	.....	.....	.....
qe= 1.993 (mg/L)				qe= 4.128 ( mg/L)		
Time (min)	$C_o = 15 \text{ ppm}$			$C_o = 20 \text{ ppm}$		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	7.388	0.843	-0.074	11.546	0.937	-0.028
30	7.533	0.698	-0.156	11.676	0.807	-0.093
45	7.723	0.508	-0.294	11.811	0.672	-0.172
60	7.822	0.409	-0.388	11.907	0.576	-0.239
75	7.947	0.284	-0.546	12.047	0.436	-0.360
90	8.032	0.199	-0.701	12.135	0.330	-0.481
qe=8.231 (mg/L)				qe=12.483 (mg/L)		
Time (min)	$C_o = 25 \text{ ppm}$					
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)			
15	14.547	0.913	-0.039			
30	14.646	0.814	-0.089			
45	14.765	0.695	-0.158			
60	14.906	0.554	-0.256			
75	15.021	0.439	-0.357			
90	15.100	0.360	-0.443			
qe=15.460 (mg/L)						



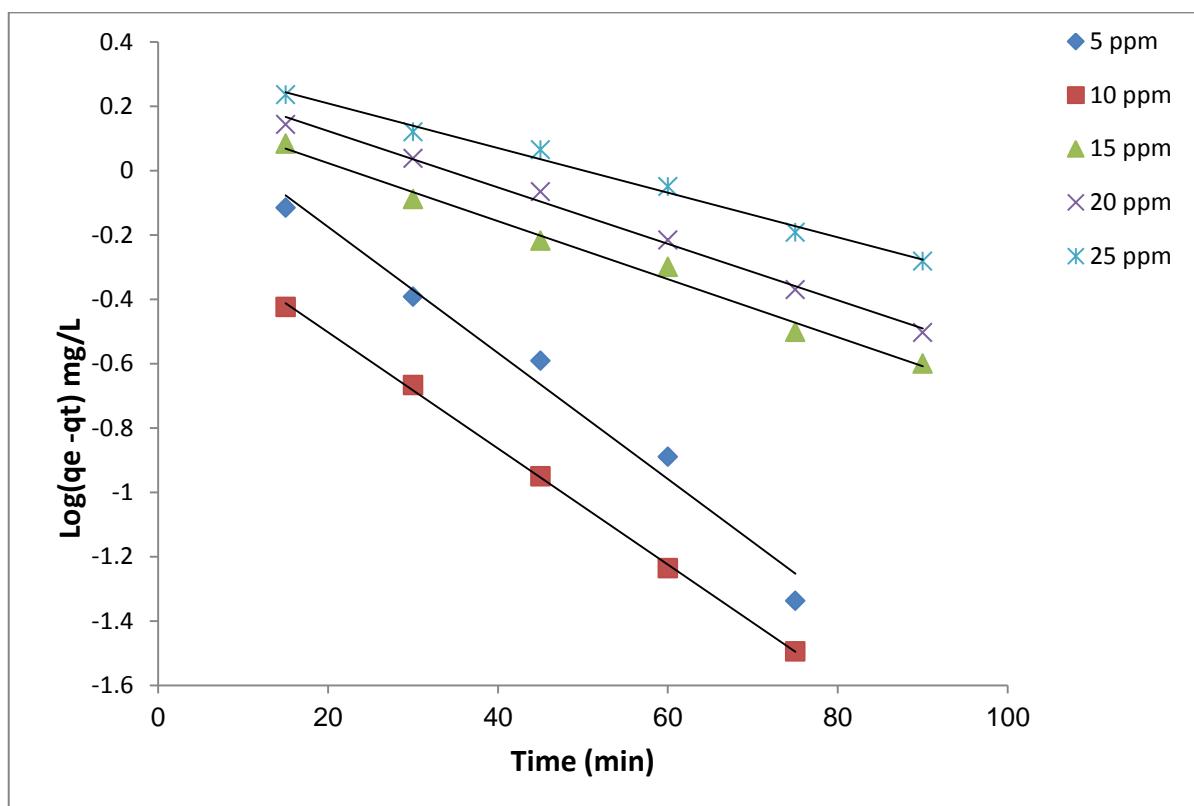
الشكل (19-3) رسم مستقيمات Lagergren لامتاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة (298K) و  $pH=7$ .  $MR=3$ .

الجدول (17-3) قيم  $K_{ad}$  بتراكيز مختلفة لمحلول النترات على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) و  $(pH=7)$ .  $MR=3$ .

$C_o$ ppm	$K_{ad} \text{ min}^{-1} \times 10^{-2}$
5	2.625
10	2.349
15	1.934
20	1.381
25	1.289

الجدول (3-18) تأثير تغير التركيز الابتدائي لمحلول النترات في حرکية امتصاصه على سطح طبقات  
الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) و(pH=7)، MR=4.

Time (min)	$C_o = 5 \text{ ppm}$			$C_o = 10 \text{ ppm}$		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	1.652	0.766	-0.115	3.738	0.376	-0.424
30	2.013	0.405	-0.392	3.899	0.215	-0.667
45	2.162	0.256	-0.591	4.002	0.112	-0.950
60	2.289	0.129	-0.889	4.056	0.058	-1.236
75	2.372	0.046	-1.337	4.082	0.032	-1.494
90	.....	.....	.....	.....	.....	.....
qe=2.418 (mg/L)			qe=4.114 (mg/L)			
Time (min)	$C_o = 15 \text{ ppm}$			$C_o = 20 \text{ ppm}$		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	6.462	1.216	0.084	10.147	1.393	0.143
30	6.865	0.813	-0.089	10.448	1.092	0.038
45	7.073	0.605	-0.218	10.681	0.859	-0.066
60	7.176	0.502	-0.299	10.932	0.608	-0.216
75	7.362	0.315	-0.501	11.114	0.426	-0.370
90	7.427	0.251	-0.600	11.226	0.314	-0.503
qe=7.678 (mg/L)			qe=11.540 (mg/L)			
Time (min)	$C_o = 25 \text{ ppm}$					
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)			
15	12.083	1.724	0.236			
30	12.488	1.319	0.120			
45	12.643	1.164	0.065			
60	12.916	0.891	-0.050			
75	13.165	0.642	-0.192			
90	13.285	0.522	-0.282			
qe=13.807 (mg/L)						



الشكل (20-3) رسم مستقيمات Lagergren لامتاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة (298K) و  $\text{pH}=7$  ،  $\text{MR}=4$  .

الجدول (19-3) قيم  $K_{ad}$  بتراكيز مختلفة لمحلول النترات على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) و  $(\text{pH}=7)$  ،  $\text{MR}=4$  .

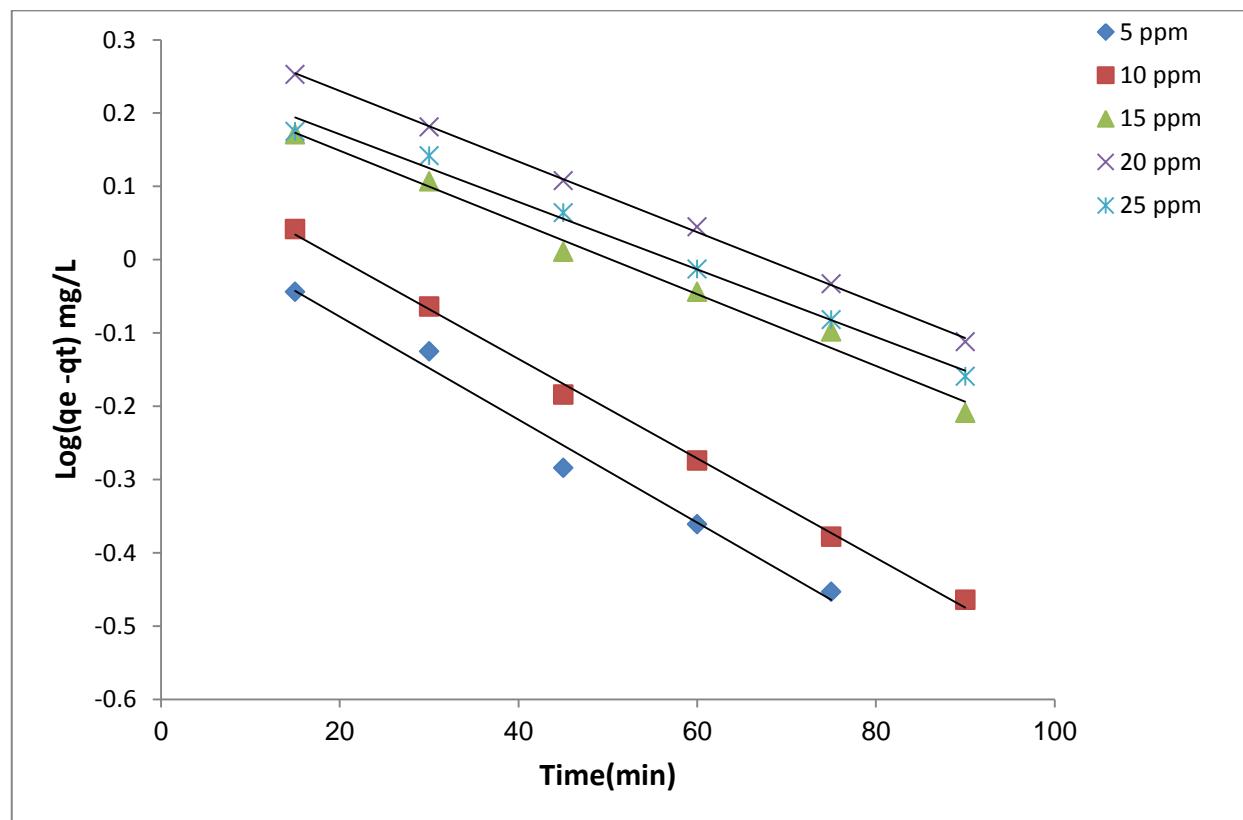
$C_o$ ppm	$K_{ad} \text{ min}^{-1} \times 10^{-2}$
5	4.513
10	4.168
15	2.072
20	2.026
25	1.589

الجدول (3-20) تأثير تغير التركيز الابتدائي لمحلول الكبريتات في حرکية امتصاصه على سطح طبقات  
الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) و(pH=7).  
 $MR=2$

Time (min)	$C_o=5 \text{ ppm}$			$C_o=10 \text{ ppm}$		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	0.095	0.902	-0.044	2.273	1.102	0.042
30	0.238	0.749	-0.125	2.513	0.862	-0.064
45	0.478	0.519	-0.284	2.721	0.654	-0.184
60	0.562	0.435	-0.361	2.843	0.532	-0.274
75	0.645	0.352	-0.453	2.957	0.418	-0.378
90	.....	.....	.....	3.032	0.343	-0.464
qe=0.997 (mg/L)				qe=3.375 (mg/L)		

Time (min)	$C_o=15 \text{ ppm}$			$C_o=20 \text{ ppm}$		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	5.646	1.485	0.171	8.854	1.792	0.253
30	5.849	1.282	0.107	9.127	1.519	0.181
45	6.104	1.027	0.011	9.362	1.284	0.108
60	6.228	0.903	-0.044	9.535	1.111	0.045
75	6.334	0.797	-0.098	9.721	0.925	-0.033
90	6.513	0.618	-0.209	9.875	0.771	-0.112
qe=7.131 (mg/L)				qe= 10.646 (mg/L)		

Time (min)	$C_o=25 \text{ ppm}$		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	11.032	1.498	0.175
30	11.143	1.387	0.142
45	11.371	1.159	0.064
60	11.560	0.970	-0.013
75	11.703	0.827	-0.082
90	11.838	0.292	-0.159
qe=12.530 (mg/L)			



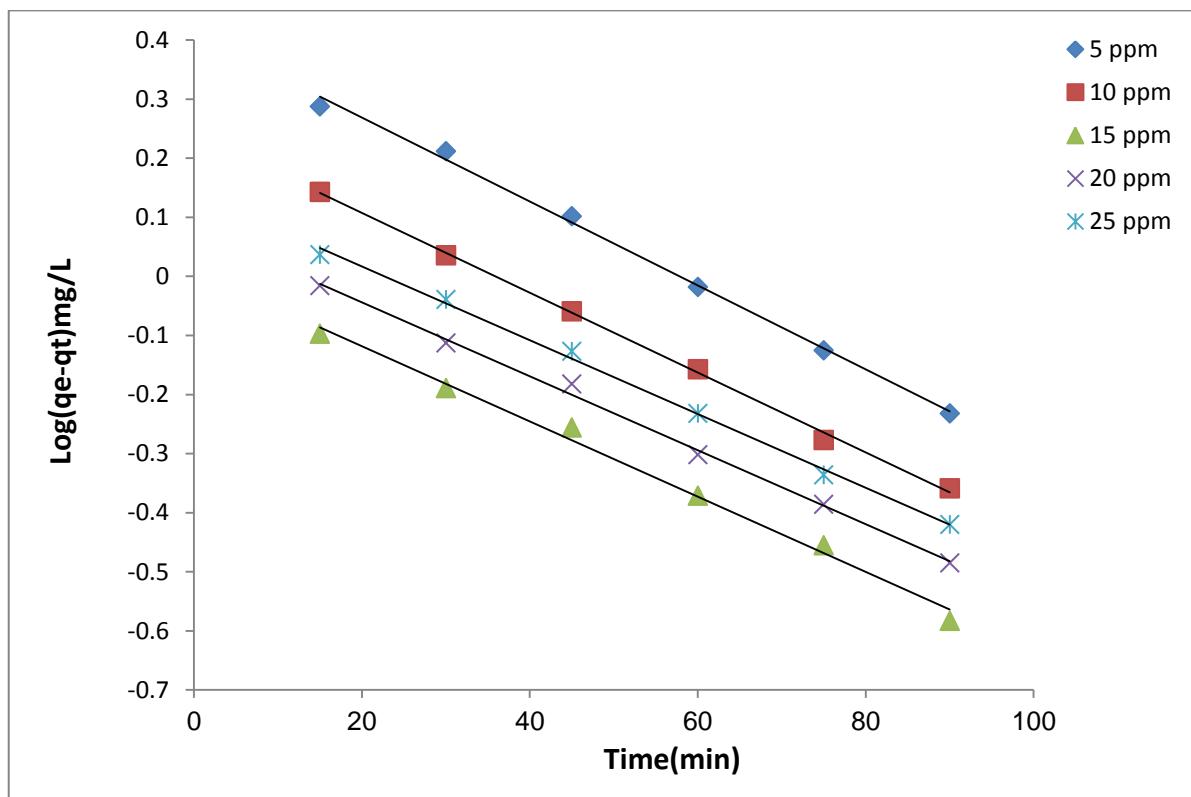
الشكل (21-3) رسم مستقيمات Lagergren لامتراز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة (298K) وpH=7، MR=2

الجدول (21-3) قيم  $K_{ad}$  بتراكيز مختلفة لمحلول الكبريتات على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) و(pH=7)، MR=2

$C_0$ ppm	$K_{ad} \text{ min}^{-1} \times 10^{-2}$
5	1.621
10	1.566
15	1.128
20	1.105
25	1.059

الجدول (3-22) تأثير تغير التركيز الابتدائي لمحلول الكبريتات في حرکية امترازه على سطح طبقات  
الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) و (pH=7).  
 $MR=3$

Time (min)	$C_o=5 \text{ ppm}$			$C_o=10 \text{ ppm}$		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	0.044	1.945	0.288	2.082	1.393	0.143
30	0.356	1.633	0.212	2.387	1.088	0.036
45	0.722	1.967	0.102	2.604	0.871	-0.059
60	1.031	0.958	-0.018	2.779	0.696	-0.157
75	1.240	0.749	-0.125	2.947	0.528	-0.277
90	1.403	0.586	-0.232	3.038	0.437	-0.359
qe=1.989 (mg/L)				qe=3.475 (mg/L)		
Time (min)	$C_o=15 \text{ ppm}$			$C_o=20 \text{ ppm}$		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	6.218	0.798	-0.097	9.682	0.962	-0.016
30	6.369	0.647	-0.189	9.874	0.770	-0.113
45	6.462	0.554	-0.256	9.987	0.657	-0.182
60	6.591	0.425	-0.371	10.146	0.498	-0.302
75	6.666	0.350	-0.455	10.233	0.411	-0.386
90	6.755	0.261	-0.583	10.302	0.342	-0.460
qe=7.016 (mg/L)				qe=10.644 (mg/L)		
Time (min)	$C_o=25 \text{ ppm}$					
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)			
15	11.633	1.091	0.037			
30	11.810	0.914	-0.039			
45	11.978	0.746	-0.127			
60	12.138	0.586	-0.232			
75	12.263	0.461	-0.336			
90	12.344	0.380	-0.420			
qe=12.724 (mg/L)						



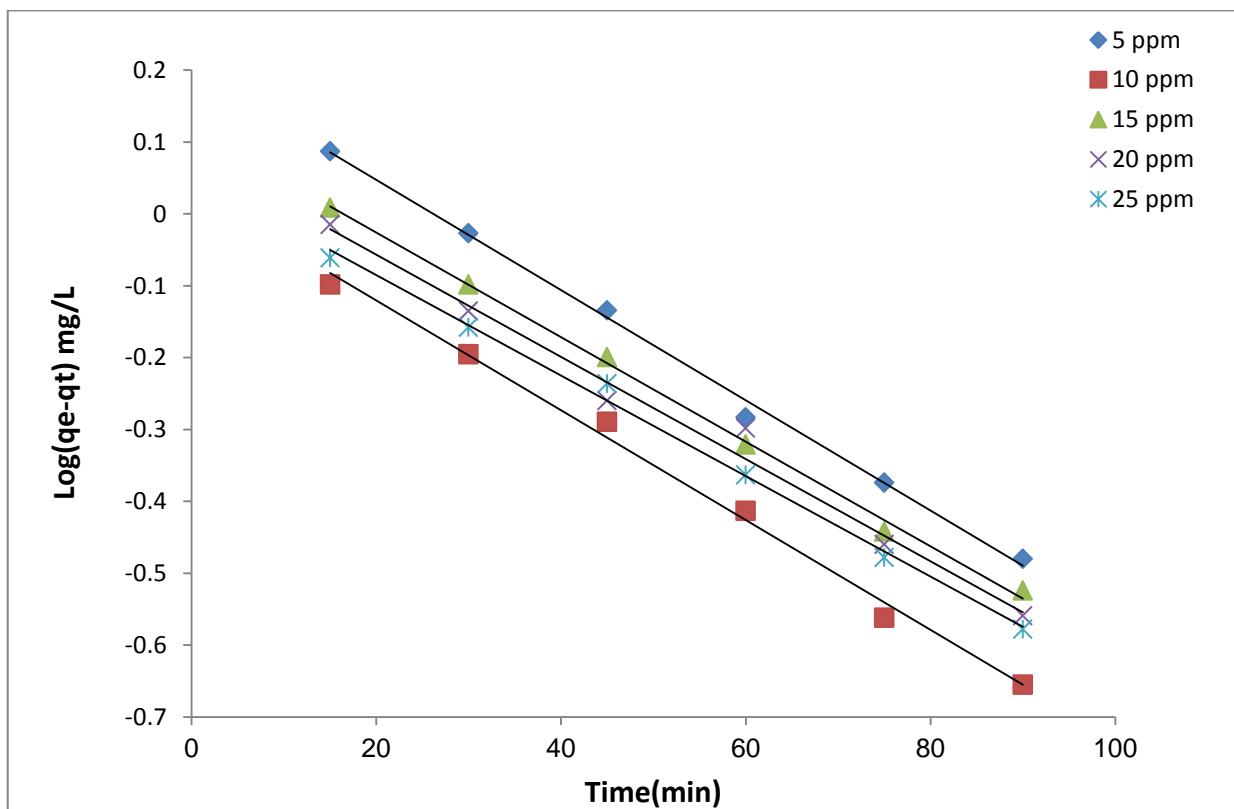
الشكل (22-3) رسم مستقيمات Lagergren لامتاز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة (298K) و MR=3، pH=7

الجدول (23-3) قيم  $K_{ad}$  بتراكيز مختلفة لمحلول الكبريتات على سطح طبقات الخارصين / المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) و (pH=7).

$C_0$ ppm	$K_{ad} \text{ min}^{-1} \times 10^{-2}$
5	1.635
10	1.566
15	1.473
20	1.450
25	1.427

الجدول (24-3) تأثير تغير التركيز الابتدائي لمحلول الكبريتات في حرکية امترازه على سطح طبقات  
الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) و (pH=7) ،  $MR=4$

Time (min)	$C_o=5 \text{ ppm}$			$C_o=10 \text{ ppm}$		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	1.642	1.222	0.087	3.306	0.797	-0.098
30	1.925	0.939	-0.027	3.466	0.638	-0.195
45	2.131	0.733	-0.134	3.589	0.514	-0.289
60	2.343	0.521	-0.283	3.717	0.386	-0.413
75	2.442	0.422	-0.374	3.829	0.274	-0.562
90	2.533	0.331	-0.480	3.882	0.221	-0.655
$qe= 2.864 \text{ (mg/L)}$			$qe=4.103 \text{ (mg/L)}$			
Time (min)	$C_o=15 \text{ ppm}$			$C_o=20 \text{ ppm}$		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	6.320	1.023	0.009	8.460	0.964	-0.015
30	6.546	0.797	-0.098	8.692	0.732	-0.135
45	6.712	0.531	-0.199	8.875	0.549	-0.260
60	6.866	0.477	-0.321	8.921	0.503	-0.298
75	6.982	0.361	-0.442	9.078	0.346	-0.460
90	7.044	0.299	-0.524	9.148	0.276	-0.559
$qe= 7.343 \text{ ( mg/L)}$			$qe= 9.424 \text{ (mg/L)}$			
Time (min)	$C_o=25 \text{ ppm}$					
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)			
15	11.991	0.867	-0.061			
30	12.163	0.695	-0.158			
45	12.278	0.580	-0.236			
60	12.425	0.433	-0.363			
75	12.526	0.332	-0.478			
90	12.594	0.264	-0.578			
$qe=12.858 \text{ (mg/L)}$						



الشكل (23-3) رسم مستقيمات Lagergren لامتزاز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة (298K) وpH=7، MR=4

الجدول (3-25) قيم  $K_{ad}$  بتراكيز مختلفة لمحلول الكبريتات على سطح طبقات الخارصين / المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجة حرارة (298K) و (7)، MR=4 ، (pH=7)

$C_0$ ppm	$K_{ad} \text{ min}^{-1} \times 10^{-2}$
5	1.773
10	1.750
15	1.681
20	1.635
25	1.612

### 3-2-5. تأثير درجة الحرارة في سرعة الامتاز على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثانية الهيدروكسيد (Zn/Al-LDH).

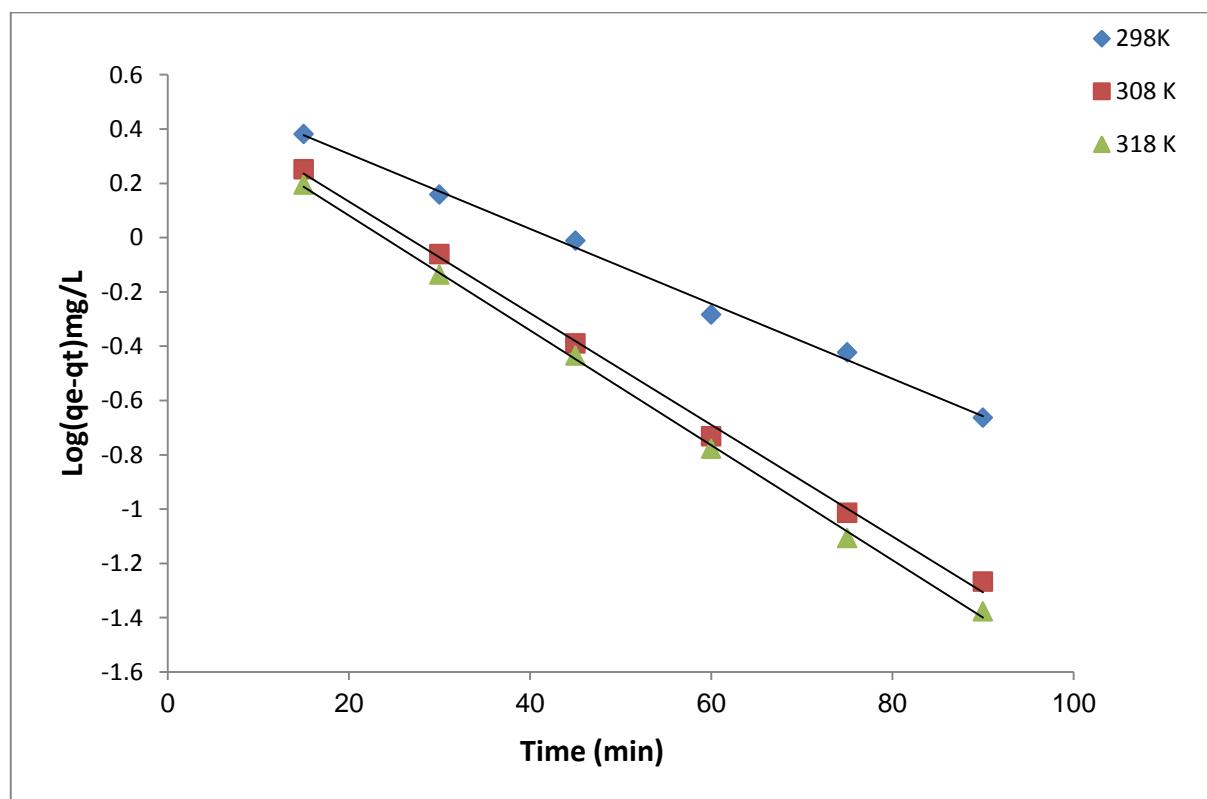
تم دراسة تأثير درجة الحرارة في حركة امترار نترات وكبريتات الصوديوم على سطح Zn/Al-LDH بدرجات حرارية مختلفة هي K(298,308,318) و عند الاوزان المحددة مسبقاً للسطح الماز (طبقات الخارصين /المنيوم ثانية الهيدروكسيد) و عند تركيز محلول النترات وال الكبريتات (25ppm).

وبينت الجداول (26-3)، (28-3)، (30-3)، (32-3)، (34-3)، (36-3) تأثير درجة الحرارة في سرعة امترار نترات وكبريتات الصوديوم على سطح (Zn/Al-LDH) ، وتوضح الجداول (27-3)، (29-3)، (31-3)، (33-3)، (35-3)، (37-3) قيم  $K_{ad}$  من ميل المستقيمات باستعمال معادلة Lagergren التي تستند الى معادلة الرتبة الاولى الكاذبة لكل من النترات وال الكبريتات على التوالي ومن بيانات هذه الجداول تبين ان قيمة  $K_{ad}$  تزداد بزيادة درجات الحرارة لان بزيادة درجة الحرارة يؤدي الى زيادة معدل سرعة التفاعل وايضاً عند زيادة انتشار المادة الممتازة في داخل المادة الماز (115). وكما موضح في الاشكال (24-3)، (25-3)، (26-3)، (27-3)، (28-3)، (29-3) لكل من النترات و لكبريتات الصوديوم على التوالي

الجدول(3-26) تأثير درجة الحرارة في سرعة امترار نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثانية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجاري ( 298-318K ) .  
MR =2

Time (min)	298K			308K		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	15.378	2.411	0.382	17.256	1.787	0.252
30	16.445	1.444	0.159	18.176	0.867	-0.061
45	16.816	0.973	-0.011	18.636	0.407	-0.390
60	17.268	0.521	-0.283	18.858	0.185	-0.732
75	17.412	0.377	-0.423	18.946	0.097	-1.013
90	17.572	0.217	-0.663	18.989	0.054	-1.267
qe=17.789 (mg/L)				qe=19.043 (mg/L)		

Time (min)	318K		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	18.928	1.571	0.196
30	19.768	0.731	-0.136
45	20.131	0.368	-0.434
60	20.332	0.167	-0.777
75	20.421	0.078	-1.107
90	20.457	0.042	-1.376
qe=20.499 (mg/L)			



الشكل (24-3) مستقيمات Lagergren لامتزاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجات حرارة مختلفة،  $MR=2$

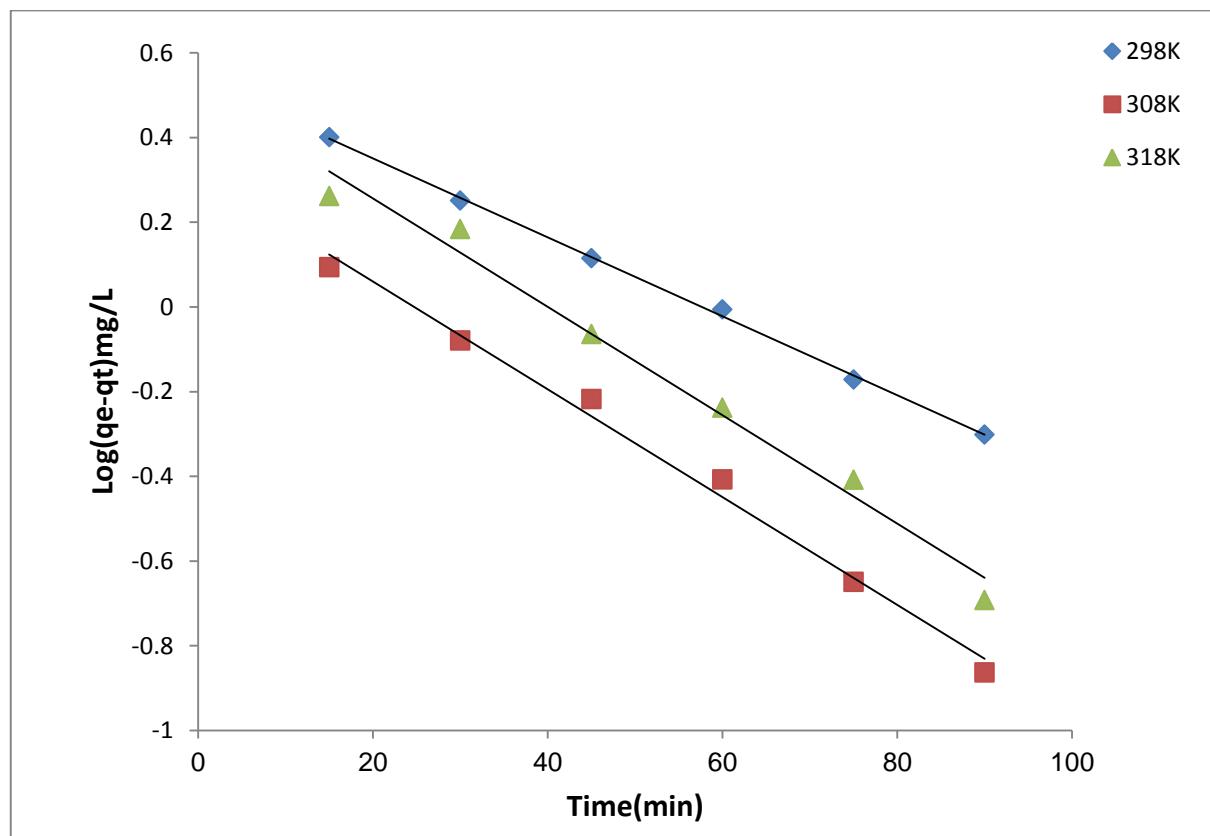
الجدول (27-3) يبين تأثير درجة الحرارة في قيم  $K_{ad}$  لنترات الصوديوم،  $MR=2$

Temperature(K)	$K_{ad} \text{ min}^{-1} \times 10^{-2}$
298	3.178
308	4.744
318	4.882

الجدول(3-28) تأثير درجة الحرارة في سرعة امتصاص نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (MR = 3، 298-318K)

Time (min)	298K			308K		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	15.670	3.172	0.501	17.839	1.530	0.184
30	16.596	2.246	0.351	18.536	0.833	-0.079
45	17.198	1.644	0.215	18.763	0.606	-0.217
60	17.857	0.985	-0.006	18.978	0.391	-0.407
75	18.168	0.674	-0.171	19.145	0.224	-0.649
90	18.342	0.500	-0.301	19.232	0.137	-0.863
qe=18.842 (mg/L)				qe=19.369 (mg/L)		

Time (min)	318K		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	17.526	2.360	0.372
30	18.358	1.528	0.184
45	19.024	0.862	-0.064
60	19.309	0.577	-0.238
75	19.496	0.390	-0.408
90	19.683	0.203	-0.692
qe=19.886 (mg/L)			



الشكل (3-25) مستقيمات Lagergren لامتزاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجات حرارة مختلفة،  $MR=3$ .

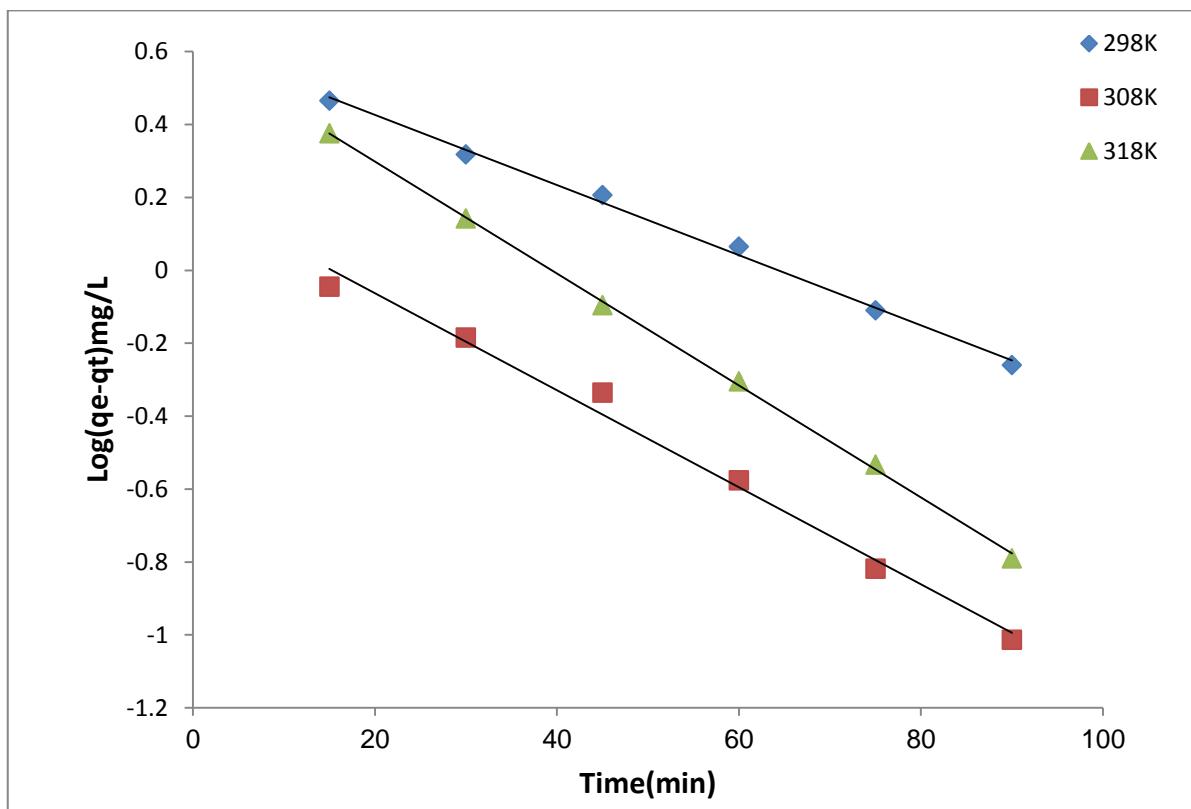
الجدول (29-3) يبين تأثير درجة الحرارة في قيم  $K_{ad}$  لنترات الصوديوم،  $MR=3$ .

Temperature(K)	$K_{ad} \text{ min}^{-1} \times 10^{-2}$
298	2.533
308	3.132
318	3.178

الجدول(3-30) تأثير درجة الحرارة في سرعة امتصاص نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (MR =4، 298-318K )

Time (min)	298K			308K		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	15.224	2.923	0.465	18.386	0.900	-0.045
30	16.067	2.080	0.318	18.632	0.654	-0.184
45	16.538	1.609	0.206	18.864	0.462	-0.335
60	16.983	1.164	0.065	19.021	0.265	-0.576
75	17.372	0.775	-0.110	19.134	0.152	-0.818
90	17.598	0.549	-0.260	19.189	0.097	-1.013
qe=18.147 (mg/L)				qe=19.286 (mg/L)		

Time (min)	318K		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	17.980	2.382	0.376
30	18.973	1.389	0.142
45	19.561	0.801	-0.096
60	19.867	0.495	-0.305
75	20.069	0.293	-0.533
90	20.200	0.162	-0.790
qe=20.362 (mg/L)			



الشكل (26-3) مستقيمات Lagergren لامتزاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجات حرارة مختلفة،  $MR=4$ .

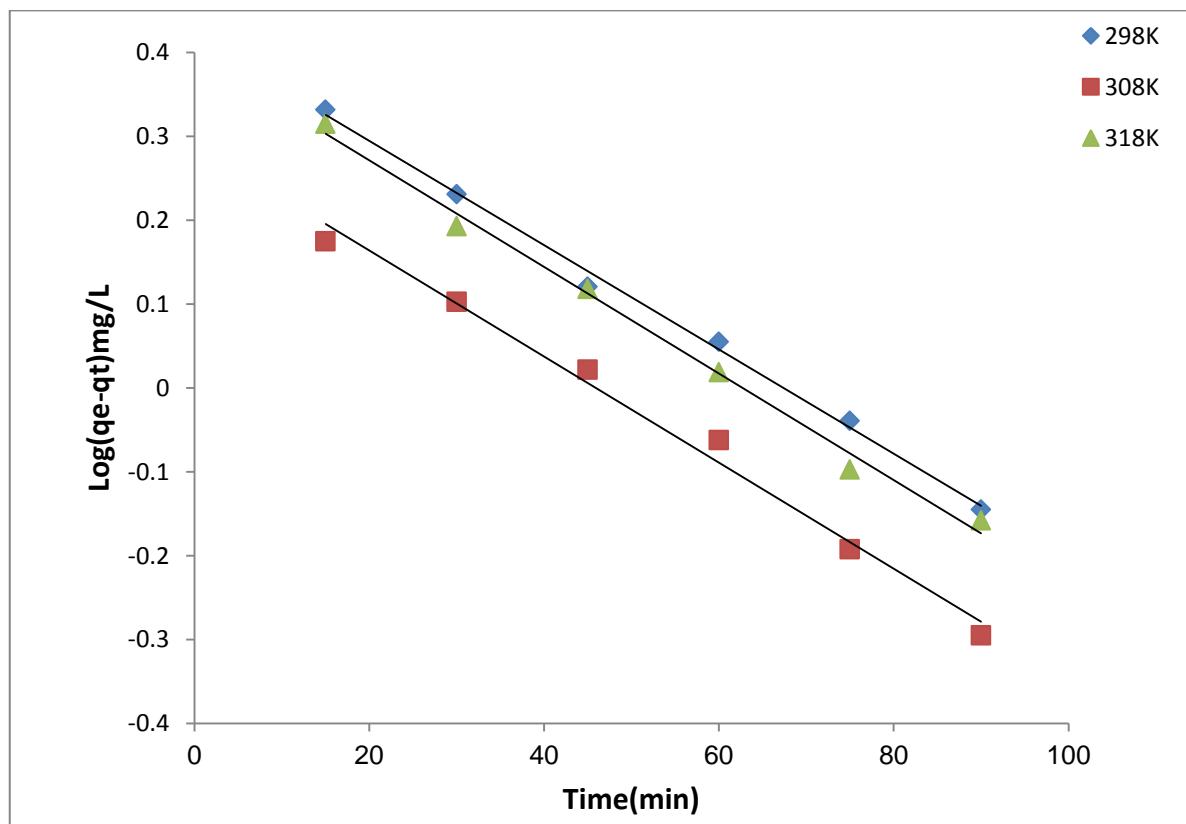
الجدول (31-3) يبين تأثير درجة الحرارة في قيم  $K_{ad}$  لنترات الصوديوم،  $MR=4$ .

Temperature(K)	$K_{ad} \text{ min}^{-1} \times 10^{-2}$
298	2.210
308	3.062
318	3.546

الجدول(3-32) تأثير درجة الحرارة في سرعة امتصاص كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (MR =2، 298-318K )

Time (min)	298K			308K		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	12.528	2.151	0.332	13.908	1.498	0.175
30	12.975	1.704	0.231	14.137	1.269	0.103
45	13.356	1.323	0.121	14.354	1.052	0.022
60	13.543	1.136	0.055	14.540	0.866	-0.062
75	13.766	0.913	-0.039	14.764	0.642	-0.192
90	13.964	0.715	-0.145	14.900	0.506	-0.295
qe=14.679 (mg/L)				qe=15.406 (mg/L)		

Time (min)	318K		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	14.438	2.067	0.315
30	14.945	1.560	0.193
45	15.192	1.313	0.118
60	15.458	1.047	0.019
75	15.707	0.798	-0.097
90	15.810	0.695	-0.158
qe=16.505 (mg/L)			



الشكل (27-3) مستقيمات Lagergren لامتزاز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجات حرارة مختلفة،  $MR=2$ .

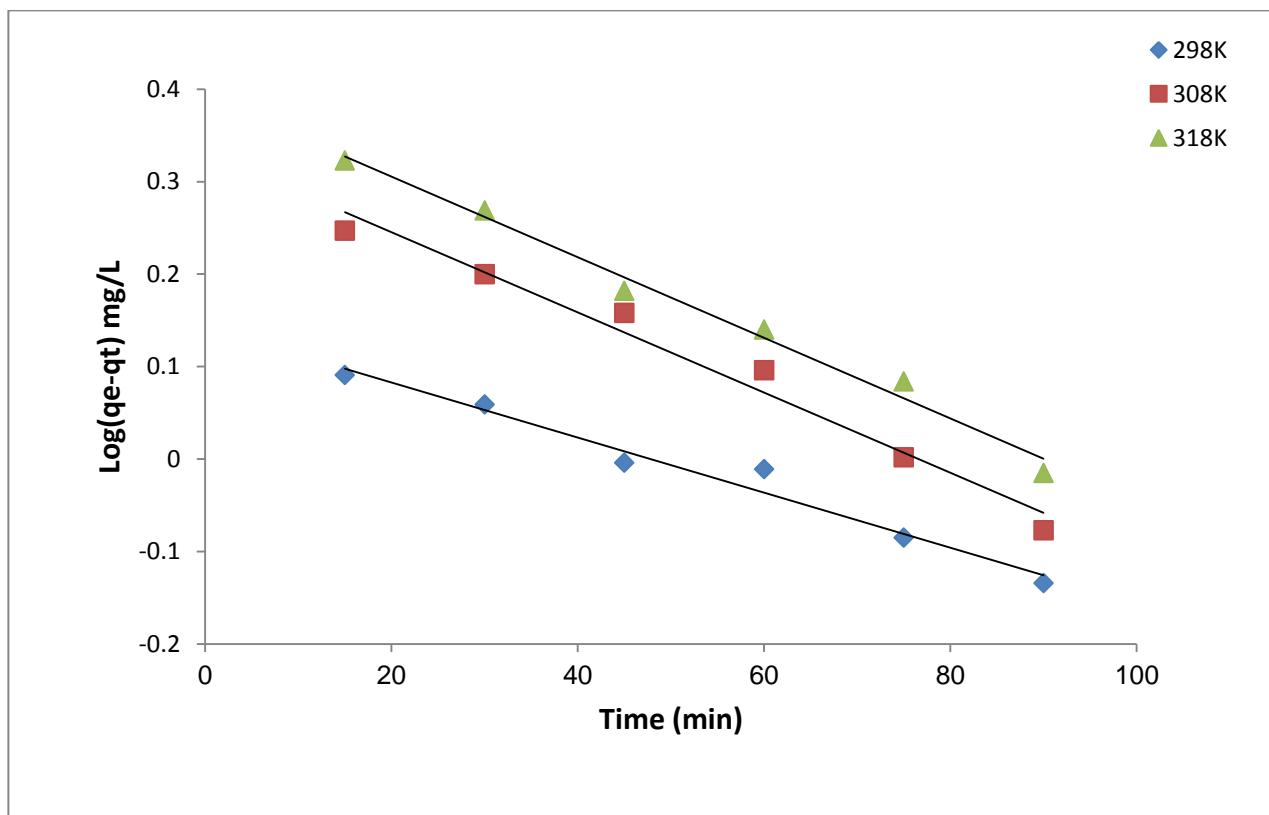
الجدول (33-3) يبين تأثير درجة الحرارة في قيم  $K_{ad}$  لكبريتات الصوديوم،  $MR=2$

Temperature(K)	$K_{ad} \text{ min}^{-1} \times 10^{-2}$
298	1.427
308	1.450
318	1.473

الجدول(34-3) تأثير درجة الحرارة في سرعة امتصاص كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (MR = 3 298-318K ) ،

Time (min)	298K			308K		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	5.831	1.234	0.091	6.911	1.767	0.247
30	5.918	1.147	0.059	7.093	1.585	0.200
45	6.076	0.989	-0.004	6.236	1.442	0.158
60	6.091	0.974	-0.011	7.428	1.250	0.096
75	6.243	0.822	-0.085	7.672	1.006	0.002
90	6.332	0.733	-0.134	7.842	0.836	-0.077
qe=7.065 (mg/L)				qe=8.678 (mg/L)		

Time (min)	318K		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	7.539	2.107	0.323
30	7.786	1.860	0.269
45	8.125	1.521	0.182
60	8.264	1.382	0.140
75	8.431	1.215	0.084
90	8.682	0.964	-0.015
qe=9.646 (mg/L)			



الشكل (3-28) مستقيمات Lagergren لامتراز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثانية الهيدروكسيد بدرجات حرارة مختلفة،  $MR=3$ .

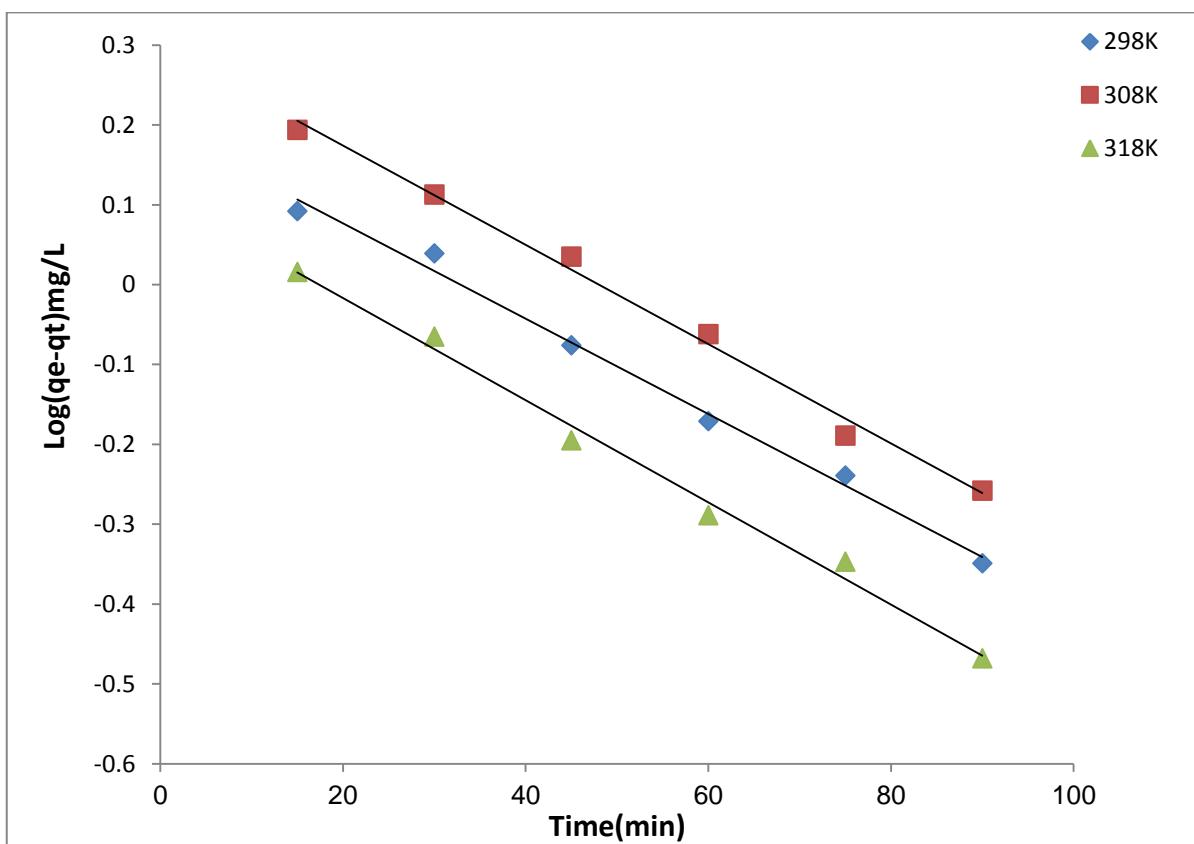
الجدول (3-35) يبين تأثير درجة الحرارة في قيم  $K_{ad}$  لكبريتات الصوديوم ،  $MR=3$

Temperature(K)	$K_{ad} \text{ min}^{-1} \times 10^{-2}$
298	0.690
308	0.990
318	1.013

الجدول(36) تأثير درجة الحرارة في سرعة امتصاص كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (MR = 4 ، 298-318K)

Time (min)	298K			308K		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	9.893	1.237	0.092	10.468	1.565	0.194
30	10.035	1.095	0.039	10.735	1.298	0.113
45	10.292	0.838	-0.076	10.948	1.085	0.035
60	10.456	0.674	-0.171	11.168	0.865	-0.062
75	10.554	0.576	-0.239	11.387	0.646	-0.189
90	10.683	0.447	-0.349	11.482	0.551	-0.258
qe=11.130 (mg/L)				qe=12.033 (mg/L)		

Time (min)	318K		
	qt(mg/L)	(qe-qt)	Log(qe-qt)
15	11.575	1.038	0.016
30	11.753	0.860	-0.065
45	11.975	0.638	-0.195
60	12.100	0.513	-0.289
75	12.164	0.449	-0.347
90	12.273	0.340	-0.468
qe=12.613 (mg/L)			



الشكل (3-29) مستقيمات Lagergren لامتزاز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بدرجات حرارة مختلفة،  $MR=4$ .

الجدول (37-3) يبين تأثير درجة الحرارة في قيم  $K_{ad}$  لكبريتات الصوديوم،  $MR=4$ .

Temperature(K)	$K_{ad} \text{ min}^{-1} \times 10^{-2}$
298	1.381
308	1.427
318	1.473

### **Activation Energy (Ea)**

### **6-2-3 . حساب طاقة التنشيط :-**

تم تعريف طاقة التنشيط لامتزاز نترات وكبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بالاعتماد على معادلة أرينيوس (Arrhenius Equation) وعانت قيمة  $K_{ad}$  في ثلاثة درجات حرارية مختلفة ومعادلة أرينيوس<sup>(116)</sup> هي:

$$K_{ad} = A \exp^{(-Ea/RT)} \quad \dots \dots \dots \quad (3-3)$$

ويتمثل:

$K_{ad}$  : ثابت معدل الامتزاز ووحداته (min<sup>-1</sup>).

$A$  : ثابت السالب الأسوي.

$Ea$  : طاقة التنشيط.

$R$  : ثابت الغازات وقيمه (8.314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

$T$  : درجة الحرارة (K).

و عندأخذ اللوغاريتم للمعادلة اعلاه نحصل على:

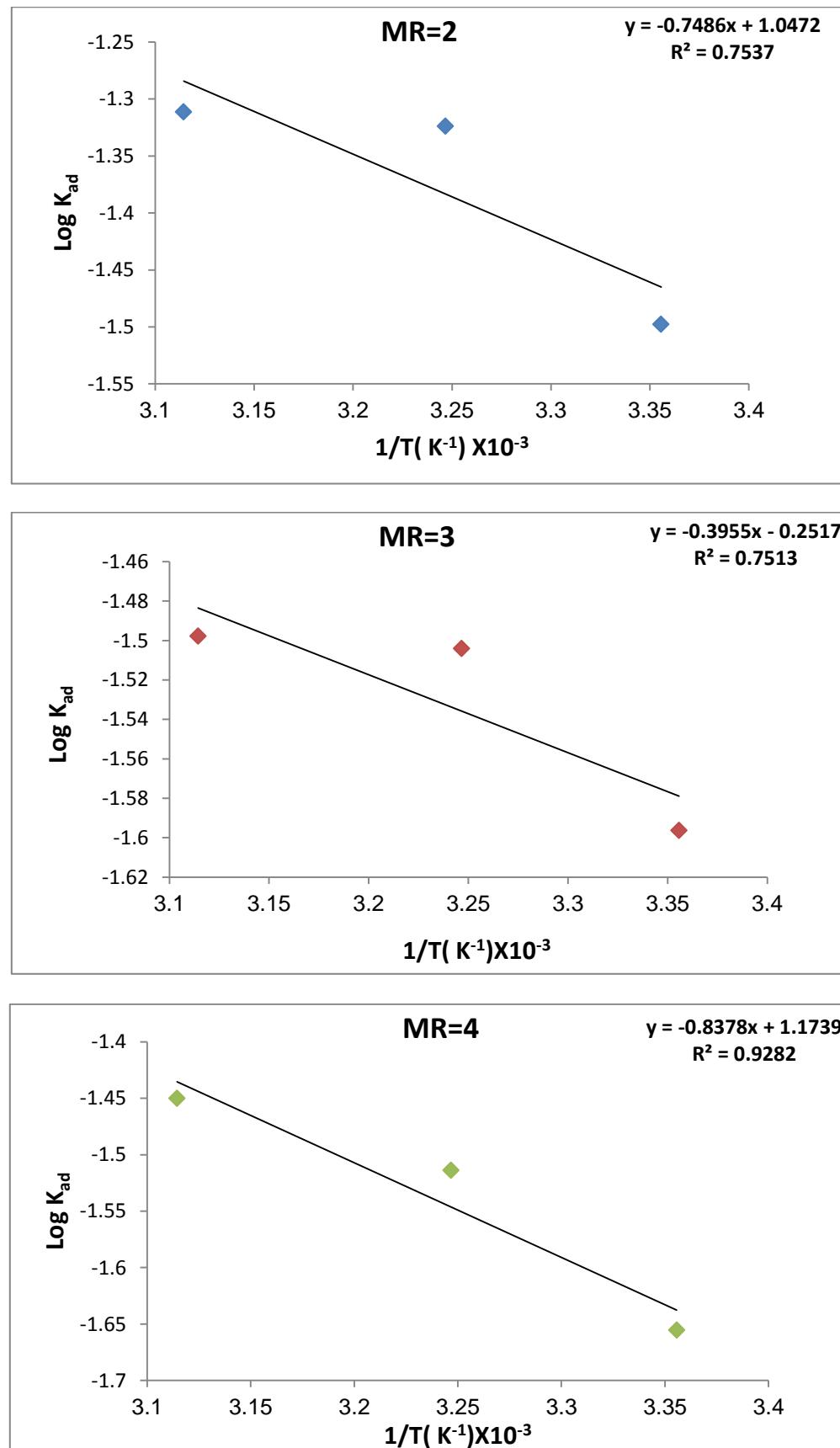
$$\log K_{ad} = \log A - (Ea/2.303RT) \quad \dots \dots \dots \quad (4-3)$$

ومن المعادلة (4-3) عانت طاقة التنشيط بالاعتماد على معادلة أرينيوس ومن خلال رسم قيم لوغارتم  $\log K_{ad}$  مقابل مقلوب درجة الحرارة المطلقة (1/T) حيث نحصل على خط مستقيم قيمة الميل فيه تساوي (-Ea/2.303R). ومن قيمة هذا الميل نحصل على طاقة التنشيط كما موضح في الشكل (30-3)، (31-3)، لكل من النترات والكبريتات على التوالي.

Slope = -Ea/2.303R و الميل يساوي:

الجدول (38-3) قيم ثابت معدل سرعة الامتزاز لنترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجاري (298-318K) .

MR	Temperature(K)	$1/T(K^{-1}) \times 10^{-3}$	$K_{ad} (\text{min}^{-1}) \times 10^{-2}$	$\log K_{ad}$
2	298	3.355	3.178	-1.497
	308	3.246	4.744	-1.323
	318	3.144	4.882	-1.311
3	298	3.355	2.533	-1.596
	308	3.246	3.132	-1.504
	318	3.144	3.178	-1.497
4	298	3.355	2.210	-1.655
	308	3.246	3.062	-1.513
	318	3.144	3.546	-1.450



الشكل (30-3) تأثير درجة الحرارة في قيمة  $K_{\text{ad}}$  لنترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد للنسب المولية .  $MR=2,3,4$

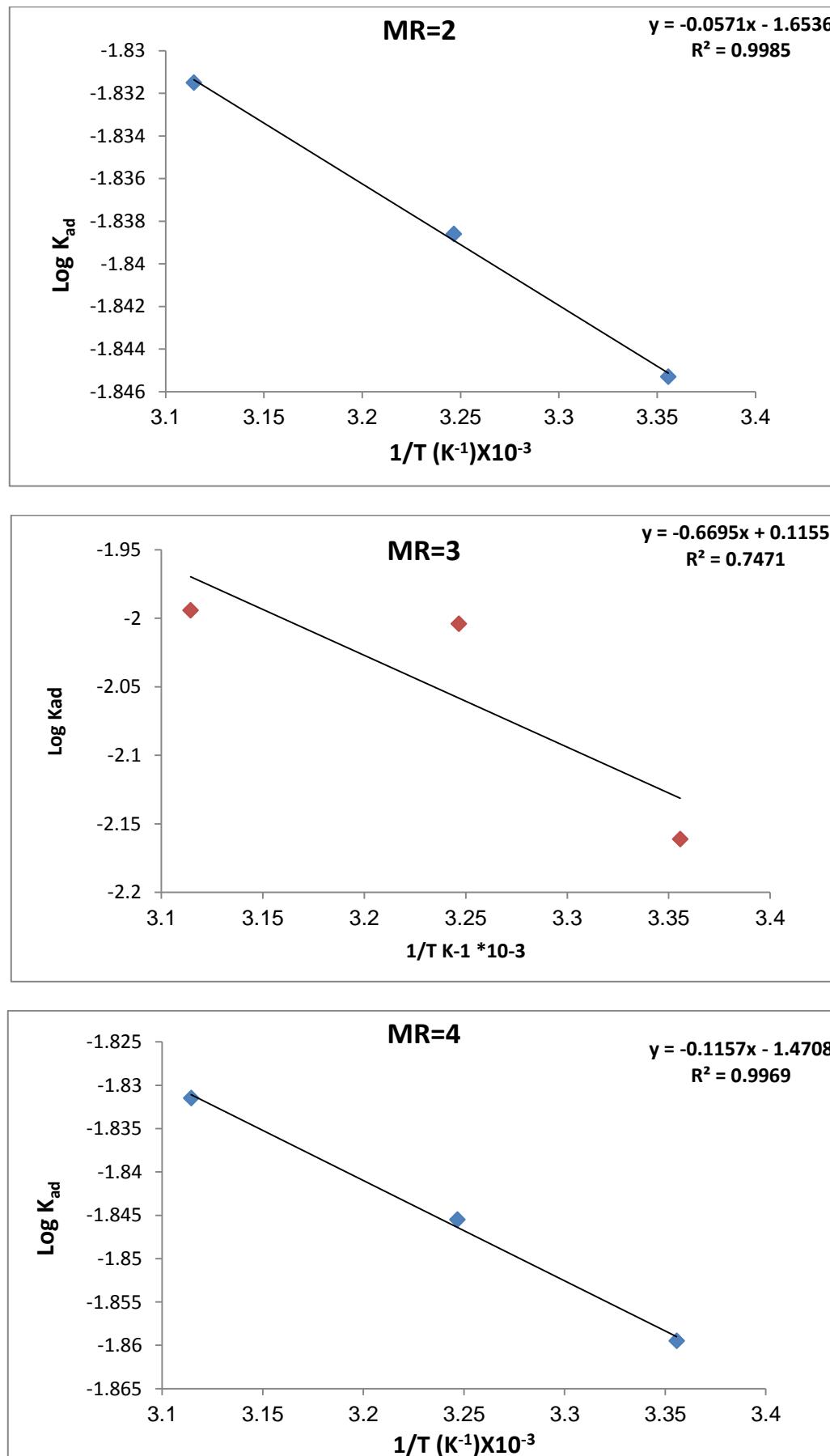
وكان قيم طاقة التنشيط لمركب نترات الصوديوم.

الجدول (39-3) يبين قيم طاقة التنشيط لمركب نترات الصوديوم ضمن المدى الحراري (298-319K).

MR	Ea (J.mol <sup>-1</sup> )
2	14.333
3	7.572
4	16.041

الجدول (40-3) قيم ثابت معدل سرعة الامتازاز لكبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجربى (298-318K).

MR	Temperature(K)	1/T(K <sup>-1</sup> )× 10 <sup>-3</sup>	K <sub>ad</sub> (min <sup>-1</sup> )× 10 <sup>-2</sup>	Log K <sub>ad</sub>
2	298	3.355	1.427	-1.845
	308	3.246	1.450	-1.838
	318	3.144	1.473	-1.831
3	298	3.355	0.690	-2.161
	308	3.246	0.990	-2.004
	318	3.144	1.013	-1.994
4	298	3.355	1.381	-1.859
	308	3.246	1.427	-1.845
	318	3.144	1.473	-1.831



الشكل (31-3) تأثير درجة الحرارة في قيمة  $K_{ad}$  لكبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد للنسب المولية .MR=2,3,4

وكان طاقة التنشيط لمركب كبريتات الصوديوم .

الجدول (41-3) يبين قيم طاقة التنشيط لمركب كبريتات الصوديوم ضمن المدى الحراري (298-318K) .

MR	Ea (J.mol <sup>-1</sup> )
2	1.093
3	12.819
4	2.215

### 7-2-3 . حساب قيم الدينمية الحرارية $\Delta S, \Delta G, \Delta H$

تم حساب قيم الدينمية الحرارية المتمثلة بقيم  $\Delta S, \Delta G, \Delta H$  حيث تم حساب قيمة  $\Delta H$  من خلال رسم العلاقة بين (Log Xm) مقابل مقلوب درجة الحرارة (1/T) والموضحة في الجدول (42-3)، (44-3) لكل من النترات والكبريتات على التوالي ،بالاعتماد على معادلة Vant-Hoff-Arrhenius :

<sup>(115)</sup> Equation

$$\text{Log } Xm = (-\Delta H / 2.303RT) + \text{Cons.} \quad (5-3)$$

يمثل:-

. Log Xm : لوغاريتم أعظم كمية ممترة (mg/g).

R: الثابت العام للغازات.

T : درجة الحرارة(K).

Cons. : ثابت معادلة فانت هوف.

وتم الحصول على علاقة خطية ومن ميل هذه العلاقة كما في الاشكال (30-3)،(31-3) تم حساب قيمة  $\Delta H$  ، و الميل يساوي :

$$\text{Slope} = -\Delta H / 2.303R$$

وتحسبت قيمة التغير بالطاقة الحرة ( $\Delta G$ ) من المعادلة الآتية <sup>(25)</sup>:

$$\Delta G = - R T \ln (Qe/Ce) \quad (6-3)$$

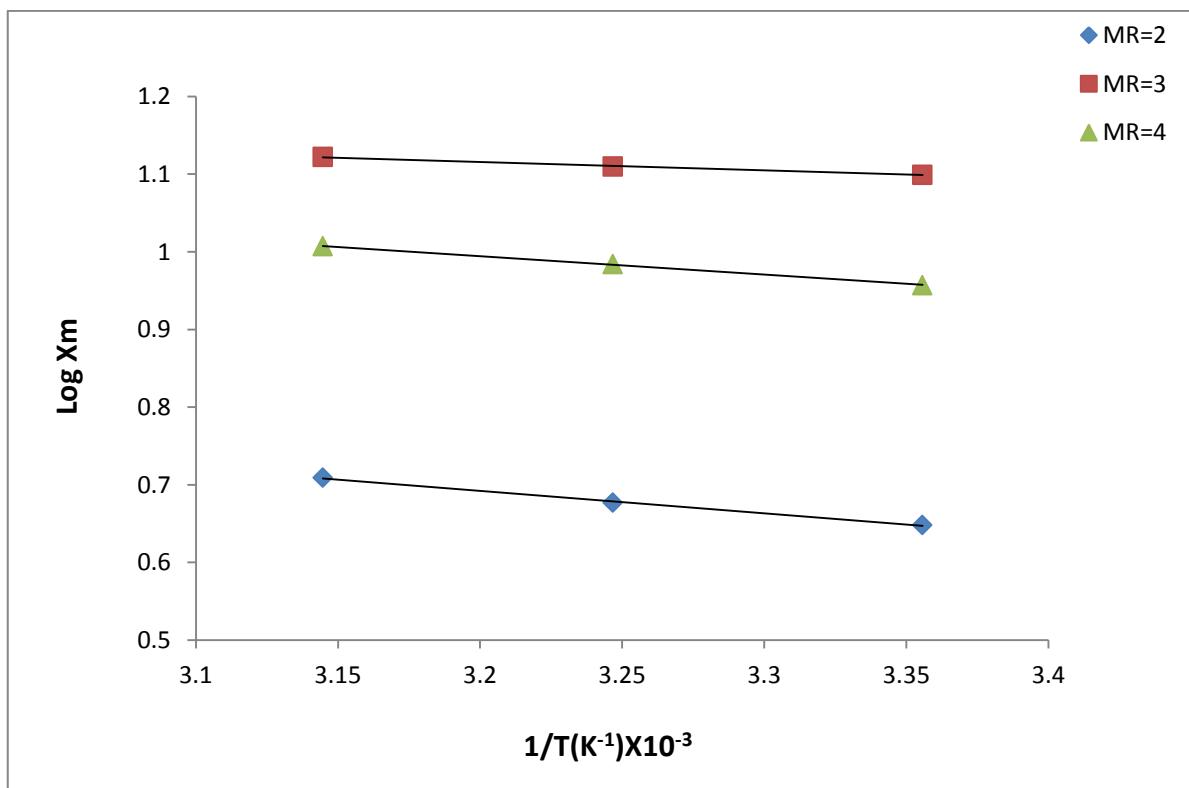
وعند تطبيق معادلة جبس <sup>(20)(21)</sup> يتم الحصول على قيم التغير بالانزروبي ( $\Delta S$ ) المدونة في الجدول (43-3) و(44-3) لمركب النترات والكبريتات على التوالي والمعادلة هي:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7-3)$$

## (82) Results and Discussion.....

الجدول (42-3) يبين قيم  $\log \frac{1}{T} \times 10^{-3}$  لمركب نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجاريي (298-318 K).

T(K)	$1/T(K^{-1}) \times 10^{-3}$	Log Xm		
		MR=2	MR=3	MR=4
298	3.355	0.648	1.099	0.957
308	3.246	0.677	1.110	0.984
318	3.144	0.709	1.122	1.007



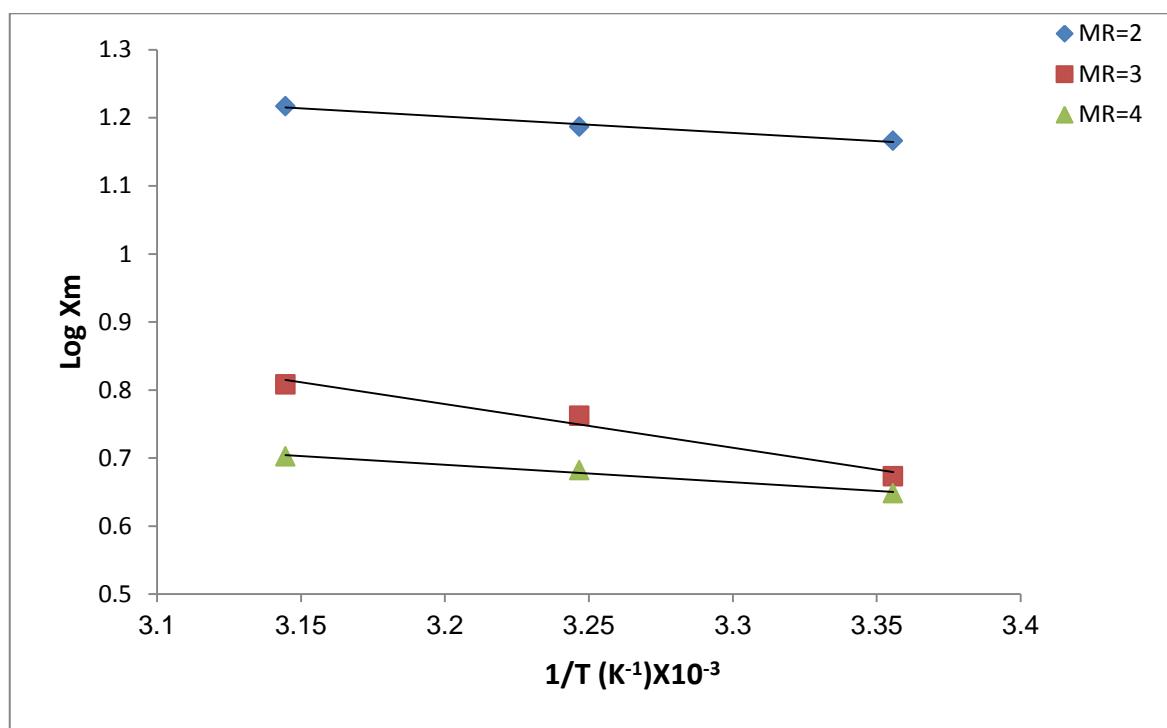
الشكل (32-3) يبين العلاقة بين  $\log Xm$  و مقلوب درجة الحرارة لامتزاز نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد.

الجدول (43-3) يبين قيم ( $\Delta H_{ad}$ , $\Delta G_{ad}$ , $\Delta S_{ad}$ ) لمركب نترات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد عند درجة حرارة 298K .

MR=2			
T(K)	$\Delta H_{ad}$ (J/mol)	$\Delta G_{ad}$ (J/mol)	$\Delta S_{ad}$ (J/mol. K)
298	5553.2	1197.5	14.616
308		574.3	16.165
318		-342.6	18.540
MR=3			
T(K)	$\Delta H_{ad}$ (J/mol)	$\Delta G_{ad}$ (J/mol)	$\Delta S_{ad}$ (J/mol. K)
298	2094.1	-1766.0	12.953
308		-2124.8	13.697
318		-2518.2	14.504
MR=4			
T(K)	$\Delta H_{ad}$ (J/mol)	$\Delta G_{ad}$ (J/mol)	$\Delta S_{ad}$ (J/mol. K)
298	4561.2	-695.2	17.638
308		-1340.0	19.159
318		-2078.5	7.807

الجدول (44-3) يبين قيم  $\log \frac{1}{T} \times 10^{-3}$  لمركب كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ضمن المدى الحراري التجريبي (298-318 K).

T(K)	$1/T(K^{-1}) \times 10^{-3}$	Log Xm		
		MR=2	MR=3	MR=4
298	3.355	1.166	0.673	0.648
308	3.246	1.187	0.762	0.682
318	3.144	1.217	0.808	0.702



الشكل (33-3) يبين العلاقة بين  $\log X_m$  ومقروب درجة الحرارة لامتزاز كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد.

الجدول (45-3) يبين قيم ( $\Delta S_{ad}$ ,  $\Delta G_{ad}$ ,  $\Delta H_{ad}$ ) لمركب كبريتات الصوديوم على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد عند درجة حرارة 298K .

MR=2			
T(K)	$\Delta H_{ad}$ (J/mol)	$\Delta G_{ad}$ (J/mol)	$\Delta S_{ad}$ (J/mol. K)
298	4633.4	-3523.6	27.372
308		-1212.7	18.980
318		-1014.9	17.761
MR=3			
T(K)	$\Delta H_{ad}$ (J/mol)	$\Delta G_{ad}$ (J/mol)	$\Delta S_{ad}$ (J/mol. K)
298	12361.7	3312.5	30.366
308		2655.9	31.510
318		2301.2	31.636
MR=4			
T(K)	$\Delta H_{ad}$ (J/mol)	$\Delta G_{ad}$ (J/mol)	$\Delta S_{ad}$ (J/mol. K)
298	4940.1	2815.2	7.130
308		2537.6	7.800
318		2374.7	8.067

إن قيم ( $\Delta H$ ) الموجبة تشير إلى أن الامتاز على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد عملية ماصة للحرارة (Endothermic) كما تشير إلى ازدياد الفعل المتبادل بين الجزيئات الممتزة والسطح مع ازدياد درجة الحرارة <sup>(117)</sup>.

وتشير قيم ( $\Delta G$ ) السالبة إلى ان الامتاز على سطح طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد تلقائي (Spontaneous) ضمن الظروف التجريبية كما مبين في الدراسات السابقة<sup>(94)</sup>، أما قيم ( $\Delta G$ ) الموجبة تشير إلى أن عملية الامتاز غير تلقائي (Non-Spontaneous).

ان قيم ( $\Delta S$ ) الموجبة تشير إلى ان الجزيئات الممتزة تكون أقل انتظاماً من هيئتها في المحلول عند حصول عمليتي الامتصاص (Absorption) والامتاز (Adsorption) معاً <sup>(117)</sup>.

النَّفْسُ كُلُّ الْجَاهِ

الْمُسْتَعْذِي بِهَا مُسْتَحْيِى

## ٤-١ . الاستنتاجات :

### Conclusion

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها امكانية استعمال طبقات ثنائية الهيدروكسيد لإزالة النترات والكبريتات من الماء.

١. في هذه الدراسة تبين إن ايزوثيرمات الامتاز لمركبات النترات و الكبريتات على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد مشابه لنوع ( $S_3, S_2$ ) وفقاً لتصنيف (Giles) أي بمعنى ان الامتاز ينبع معاذلة فرندلش.

٢. أن تفاعل الامتاز لمركبات النترات و الكبريتات على طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد هو تفاعل ماص للحرارة (Endothermic).

٣. كذلك بينت دراسة تأثير الدالة الحامضية في امتاز مرکبات النترات و الكبريتات على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد أن الامتاز يزداد عندما يكون الوسط حامضي  $pH=2,4$ ، ويقل عند الوسط المتعادل  $pH=7$ ، ويقل الامتاز أكثر في الوسط القاعدي  $pH=9,12$ .

٤. درست أيضاً حركية امتاز مرکبات النترات و الكبريتات على سطح طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد حيث وجد أن قيمة ثابت معدل الامتاز ( $K_{ad}$ ) لكل من النترات و الكبريتات باختلاف النسب المولية أنه يزداد باانخفاض التركيز الابتدائي ويزداد بارتفاع درجة الحرارة تبعاً لزيادة سرعة التفاعل عند زيادة درجة الحرارة.

٥. قيم طاقة التنشيط  $E_a$  تزداد بزيادة تركيز المادة الممتازة عند الاتزان ( $q_e$ ) ، و زيادة التركيز عند الاتزان ( $q_e$ ) لكل نسبة مولية عند امتاز نترات الصوديوم حسب الترتيب الآتي:

$$MR=4>2>3$$

لذلك كان ترتيب النسب المولية حسب زيادة طاقة التنشيط حسب الترتيب الآتي:

$$MR=4>2>3$$

أما بالنسبة لامتاز الكبريتات الصوديوم فكان زيادة التركيز عند الاتزان ( $q_e$ ) لكل نسبة مولية حسب الترتيب الآتي:

$$MR=3>4>2$$

فكان ترتيب النسب المولية حسب الزيادة بطاقة التنشيط حسب الترتيب الآتي:

$$MR=3>4>2$$

٦. وعند معاملة بيانات حركية الامتاز وفق معادلة Lagergren ،أن امتاز مرکبات النترات و الكبريتات يتبع تفاعلات الرتبة الاولى الكاذبة.

7. قيم الدوال термодинамическая ( $\Delta G_{ad}$ ,  $\Delta H_{ad}$ ,  $\Delta S_{ad}$ ) لكل من النترات  $NO_3^-$  و الكبريتات  $SO_4^{2-}$  واوضحت نتائج ( $\Delta H_{ad}$ ) بأن جميع التفاعلات ماصة للحرارة.

وبينت نتائج قيم  $\Delta G_{ad}$  السالبة بأن تفاعلات الامتزاز تلقائية أما الموجبة تشير الى أن عملية الامتزاز كانت غير تلقائية ، وأما قيمة  $\Delta S_{ad}$  يمكن الاستدلال منها على مدى عشوائية عملية الامتزاز او انتظامها على السطح فأكثرها قيمة موجبة اقل انتظاماً.

### **Recommendation**

### **2-4. التوصيات**

1. من المفيد اجراء دراسات واسعة حول طرق تحضير المركبات النانوية المستخدمة نظراً لزيادة مستوى التلوث بالمواد الكيميائية ، وذلك لقدرتها على احتجاز الملوثات اللاعضوية الاخرى مثل ايونات الفوسفات والكلوريدات التي تكون موجودة في المياه السطحية والمياه الجوفية قبل أن تؤثر على حياة الإنسان.

2. بالإمكان استخدام هذه المركبات النانوية في عدة مجالات أخرى منها في مجال الزراعة حيث تعمل على احتجاز المواد الملوثة للتربة بين طبقاتها ومن ثم السيطرة على تحريرها . وكذلك في مجال الطب حيث تعمل ايضاً على احتجاز العقار الطبيعي وتقوم بتوجيهه نحو الاماكن المتضررة في جسم الانسان وتعمل على السيطرة في تحرير العقار الطبيعي بصورة تدريجية وبطئه ومن دون أن تسبب أي خطر على صحة الإنسان .

3. يمكن ايضاً استخدام الطبقات ثنائية الهيدروكسيد كمبادلات ايونية سالبة وكمحفزات ومانعات للتأكل.

4. المياه الخارجة من الوحدات الصناعية تحتوي على مواد عضوية وايضاً لا عضوية لذلك فإن دراسة حركية امتزاز المواد العضوية على مثل هذه السطوح يكون ذات أهمية واسعة في مجالات تنقية المياه.

لهم إنا نسألك

- السعدي ، حسين علي ، ونجم قمر الدهان ، وليث عبد الجليل الحسان ، (علم البيئة المائية ) ، جامعة البصرة ، دار الحكمة ،(1988).
2. Dix .H.M., "Environmental Pollution" ,1<sup>st</sup> Ed, Wiley ,New York (1979).
- 3.Goel.P.K., " Water Pollution : Causes, Effects and Control", New Age International , p.2,(2006).
4. Agarwal. S.K, " Water Pollution ", APH Publishing corporation , New Delhi, p.16,(2005).
- 5.Sharma. B.K., "Environmental Chemistry", Krishna Prakashan Media, Goel Publishing house , Meerut, First edition, p.38,(1994).
6. Gareth .M. E. and Judith .C.F.," Environmental Biotechnology Theory and Application", John Wiley &Sons, Second edition ,p.70 ,(2011).
7. Gary .S.M., "Living with the Earth : Concepts in Environmental Health Science", CRC press ,Third edition , p.376,(2007).
8. Rita .C.," Hand book Elemental Speciation ,II Sepsis in the Environment", Food ,Medicine and Occupational Health, Medical ,John Wiley and Sons,(2005).
- 9.Fujishima. A., and Maeda X.J.," Electro Chemistry", Soc .Vol.128, p.1731,(1982).
10. Christensen .H., and Corfitzen .H.,J.," Physical Chemistry ", Vol.869,p.1588,(1982).
11. Peyton. G.R., and Glmze. W.H.," Environmental Sci.", Technol.,Vol. 22(7),p.761,(1988).
12. Digiano .F.A., and Kong. E.J.,"J. Amr. Waste Water Assoc." , (JAWWA),Vol.38(5), p.312,(1986).
- 13.Frimmel F. H., "Water Chemistry at the EBI", Anuual Report of the Water Chemistry Division , Engler- Bunte –Institute ,p.1-115,(2000).
- 14 . وريف توفيق اليازجي، "دراسة في معالجة المياه باستخدام مبادلات ايونية ومصافي جزيئية مصنعة من مواد اولية محلية وعربية ودراسة خواصها السطحية "، اطروحة دكتوراه ،كلية العلوم ، جامعة دمشق،(2010).

- 15.Banat K.M., "principle of Clay Mineralogy ", University of Baghdad Press, Baghdad (1980).
- 16.Hanny N.B., " Treatise on Solid State Chemistry ", Surface II , Vol.68,p.14,(1976).
17. د. كوركيس ال أدم ،"الكيمياء الصناعية " جامعة الموصل ، ص145 ، (1985)
- 18.Ponec .V., and Knor.Z., Cernys , "Adsorption on Solides", I<sup>st</sup> Ed, ButterWorths, London ,(1974).
- 19.Adamson,A.W., "Phisical Chemistry of Surfaces" ,Wiley ,New York,(2001).
20. Dancan .J. Shaw, BSC," Introduction to colloid and Surface Chemistry ",3<sup>rd</sup> Ed,(1980).
21. جلال محمد صالح ، " كيمياء السطح والعوامل المساعدة" ، الطبعة الأولى ، جامعة بغداد ، ص36-25-13-68.(1980)
- 22.Scott R.P.W., "Mechanism of Solution retention in Chromatography .In High Pefromance Liquid Chromatography" , Brown, P.R., Hartwick, R.A., Wiley , NewYork ,(1989).
23. Scik .J.O., and Cooper I.L.," Adsorption " , John Wiley and Sons , NewYourk,15,(1982).
- 24.Erdener .K., etal ,Turk .J., "Chemistry",22,pp.227-236,(1998).
25. Panday .K.K., Gup. Prasad and Singh .V.N.," Water Res.",19(7),pp.869-873,(1985).
26. Adamson A.W.," Physical Chemistry of Surfaces",3<sup>rd</sup> Ed, Wiley Inter Science, (1976).
27. Hayward D.O., and Trapnell. B.M., "Chmisorption", 3<sup>rd</sup> Ed, Butter Worths , (1964).
28. Tompkins F.C., "Chmisorption of gases on metals", Academic press,91978).
29. Yong D.M., and Crowell A.D., "Physical Adsorption of gases", Butter Worths,(1962).
- 30.Gregg S.J., and Sing K.S.W., "The adsorption of gases on Porous Solids", in refrence 9:9,231,-359,(1976).

31. Piotrii. R.A .,and Thomas .H.E., "Physical Adsorption ,The Introduction Gasses with Solid ", John Wiley and Sons, New Yourk ,(1971).
32. Atiknes P.W., "Physical Chemistry", Fourth Edition ,Oxford university press,(1994).
33. Adamson A.W.," Physical Chemistry of Surfaces",4<sup>th</sup> Ed ,John Wiley and Sons, New Yourk ,(1982).
34. Abodo.M, Nosier. S.,Eltawily .Y., Fadt .S., and Elkhaiary .M.,"J. Environmental Science and Eng., and Toxic and Hazardous Substance Control",32,1159,(1997).
35. Maron .S.H.,J.B. Landon," Fundamentals of Physical Chemistry ", Macmillan Plishing Co., London,(1974).
36. Doming M., Fernandez .I., and Morals .F.G.,"J. Chromatog ,29,14,(1984).
37. Douglas M., Ruthven ,," Principles of Adsorption and Adsorption Process", John Wiley and Sons,Inc.,p.7,(1984).
38. Mcbain J.W., "The sorption of gases and Vapours by Solids", Rouledge, London, Chapter 5,(1932).
39. Chatterjee S, Lee DS, Lee MW, Woo SH., "Nitrate Removal from aqueous Solutions by cross-linked Chitosan beads conditioned with Sodium bisulfate", J. Hazard Mater ,166(1),pp.508-13,(2009).
40. الجبوري ، زينب نايف محمد ،" دراسة امتراز بعض المركبات العضوية على سطوح الصخور السليينية" ، رسالة ماجستير ، كلية التربية للبنات ، جامعة الكوفة ، (2001).
41. الخفاجي ، سنى عدنان حبيب ،" دراسة حرکيات امتراز مركبات الفينول على مسحوق الصخور السليينية" ، رسالة ماجستير ، كلية التربية للبنات ، جامعة الكوفة ، (2000).
42. Laurier L.S., "Surfactants: Fundamentals and application in the petroleum industry ", Cambridge university press, p.5 ,(2000).
43. Brunauer S., Emmett P. H., and Teller J.,Amer.Cher.Sco.,66,309,(1938).
44. Brunauer S.," The Adsorption of gases and Vapours", Vol.1, Princeton university press ,Princeton,(1974).
45. Oscik J., and Cooper I.L., "Adsorption", John Willy and Sons, New York , p.33,(1982).

46. Langmuir I.,J.Amer .The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass Mica and Platinum," Chemical Soc.,40,1361,(1918).
47. حسين، د. فلاح حسن ، د. علي عبد الحسين سعيد ،"الدينمية الحرارية للسوائل والمحاليل ، جامعة القادسية ،ص 143 ،(1993)
48. Metcalf and Eddy, "Waste water Engineering " 3<sup>rd</sup> Ed ,317,(1991).
49. Krenzer H.J., and Gorel Z .W., "Physisorption Kinetics", Springer Verlay , Berlin,p.12,(1986).
50. Lagergren S., (1898) Bilk. Svenska Ventenskapsakademien Han 1.24 as cited by G.S. Gupta ,G. Prason and V.N. Singh. "Water Res.", 24,p.45-50,(1990).
51. Singh A.K., Singh D.S., Pandey K.K., and Singh V.N.," Wollastonite as Adsorption of Removal Fe (II) from Water"J. Chemistry Technology, Biotechnol., 42,39, (1988).
52. Francois T., Brian G. T., Victor L., and Kan W., "Mesoporous Silica Nano particles Deliver DNA and Chemicals into Plants", Nature Nanotechnology , 2,p.295,(2007).
53. Ramsden J.J.," What is Nanotechnology ?" Nanotechnology Perceptions,1,p.3,(2005).
54. Feynman R., "There plenty of Room at the Bottom ", Pasadena,29, December,(1959).
55. Taniguchi N.," On the basic Concept of Nanotechnology ", Proc., Int., Conf., Proc., Engng Tokyo, Part II ,Jap. Soc., Precision Engng,(1974).
56. محمد صبحي المعمار ،" ثقافة تكنولوجيا النانو" ، مؤسسة الوحدة للصحافة والطباعة والنشر (دمشق- سوريا)، 27 تموز ،(2010)
57. Eric K.D.," Engines of Creation the coming Era of Nanotechnology", Anchor Book,(1986).
58. محمود سليم صالح ،" تقنية النانو وعصر علمي جديد "، جامعة الملك سعود ، 13 نيسان ، (2009)
59. Rathjen D., Read L, Binks P., and Cornel B., Nanotechnology ",Australian , 1<sup>st</sup> Ed,p.8,(2005).

60. Hillie T., Munasinghe M., Hlope M., and Deraniyagala ,," Nanotechnology Water and Development ", Journal of Infectious Diseases, 187, p.19,(2003).
61. Grasshoff K.L., Eberhardt M. and Kremling K. E.," Metgods of Seawater Analysis" 2<sup>nd</sup> Ed ,Germany (1983).
62. Wasse B.,Gezahegn F., and Nestor F.," Removal of Nitrate ion from Aqueous Solution by modified Ethiopian bentonite Clay", International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry ,Ijrpc,4(1), (2014).
63. Pukett L. J., Environ , "Sci.&Technol", 29:408-414,(1995).
64. Allaby M.," Dictionary of the Environment " 3<sup>rd</sup> Ed . University Press, New York ,p.423,(1989).
65. Lee H., Patrick M., Terrence O., Joe R., and Thomas Stuhldreher, " Nitrate Pollution of Ground Water" .
- 66.Mikuska P., and Vecera Z.," Simultaneous Determination of Nitrite and Nitrate in Water by Chemiluminescent Flow-Injection analysis ", Analytical Chemical Acta,495, p.225-232,(2003).
67. Ozturk N., and Bektas T.E.," Nitrate Removal from Aqueous Solution by Adsorption on to Various Materials", J. Hazardous Materials ,112,155-162,(2004).
68. Mizuta K., Matsumoto T., Hatake Y., Nishihara K., and Nakanishi T.," Removal of Nitrate –Nitrogen from drinking Water using Bamboo Powder Charcoal ", Bioresource Technology ,95,255-257,(2004).
69. باوية قيس ، " معالجة عسرة مياه طبقة الألبيان : حوصلة تجريبية وإمكانية استغلال النتائج في منطقة وادي رieg" ، رسالة ماجستير ، كلية العلوم والعلوم الهندسية ، جامعة ورقلة ، (2004).
70. Chatterjee S., Lee M.W., Woo SH.," Nitrate Removal from Aqueous Solutions by Cross-Linked Chitosan beads Conditioned with Sodium Bisulfate " J. Hazard Mater,166(1):508-13,(2009).
71. Sharon O.S., Bruce L.D., Wayne W., "Drinking Water: Sulfur(Sulfate and Hydrogen Sulfate)" .
72. عبد الستار جبير الحياني ، "تقييم المياه الجوفية لبعض ابار قرية الخفاجية في محافظة الأنبار " ، جامعة الموصل ، مجلة جامعة الأنبار للعلوم ، المجلد (3)، العدد (2)، (2009).

73. مهند موسى كريم الحجامى ، " دراسة تركيز بعض العناصر النزرة والأيونات الموجبة والسلبية في المياه الجوفية لمناطق مختارة من محافظة بابل "،جامعة بابل ، كلية العلوم ، مجلة جامعة بابل للعلوم العدد (1)، المجلد (14)،(2007).
74. Morris ME. ,Levy G., " Absorption of Sulfate orally Administered Magnesium Sulfate in Man", J. Toxicol- Clin Toxicol .20(2),107-114,(1983).
75. Ram Reddy M.K., Xu Z.P., (Max)Lu G.Q., and Diniz da Costa J.C., " Layered Double Hydroxide for CO<sub>2</sub> Capture :Structure Evolution and Regeneration", Lnd. Eng. Chem. Res., 45, p.7504,(2006).
76. Chang Z., Evansa D.G., Duana X., Vialc C., Ghanbajad J., Prevotb V., De Royb M., and Foranob C., " Synthesis of [Zn/Al-CO<sub>3</sub>] Layered Double Hydroxide by a Co-precipitation method under Steady –State Condition ", Journal of Solid State Chemistry ,178,p.2766,(2005).
77. Nalawade P., Aware B., Kadam V.J., and Hirlekar R.S., " Layered Double Hydroxide: A review" Journal of Scientific and Industrial Research ,Vol. 68,267,(2009).
78. Cavani F., Trifiro F., and Vaccari A.," Basic Properties of Mg/Al Layered Double Hydroxide Chemistry by Carbonate , Hydroxides ,Chloride and Sulfonate anions", Journal of Inorganic Chemistry, 34, p.883,(1991).
79. Aisawa S., Ohnuma Y., Hirose K., Takahashi S., Hirahara H., and Narita E., "Intercalation of Nucleotides into Layered Double Hydroxide by ion- exchange reaction ", Applied Clay Science ,28, p.137,(2005).
80. Kok –Hui G.,Teik –Thye L., Zhili D., " Application of Layered Double Hydroxide for Removal of Oxyanions : A review", Water Research,42, p.1343,(2008).
81. Farahnaz B., Mohd Z. H., Sharida F. and Zul;arnain Z., "Development of Drug Delivery Systems Based on Layered Hydroxide for Nanomedicine", International Journal of Molecular Sciences, 15,p. 7750-7786,(2014).
82. Olanrewaju J., Newalkar B. L., Mancino and Komarneni S., " Simplified Synthesis of Nitrate from of Layered Double Hydroxide ", Materials Letters , 45,p.307,(2000).

83. Lshikawa T., Matsumoto K., Kandori K., and Nakayama T., " Synthesis of Layered Zinc Hydroxide Chlorides in the Presence of Al(III)", Journal of Solid State Chemistry, 179, p.1110,(2006).
84. Youwen Y., George F.V., Hongting Z.," Selenium Adsorption on Mg/Al and Zn/Al Layered Double Hydroxide " , Applied Clay Science , 20 ,p.13 , (2001).
85. Ayawei N., Ekubo A.T, Wankasi D., and Dikio E .D.," Synthesis Application of Layered Double Hydroxide for Removal for Removal of Copper in Waste water ",International Journal of Chemistry, Vol. 7(1), p.122,(2015).
86. Inacio J., Taviot- Gue ho C., Forano C., and Besse J.P.," Adsorption of MCPA pesticide by Mg/Al- Layered Double Hydroxide", Applied Clay Scien, 18, p.255,(2001).
87. Moranadi S., Prinetto F., Di Martino M., Ghitotti G., Lorret O., Tichit D., Malagu C.,Vendemiati B., and Carotta M.C., " Synthesis and Characterization of gas Sensor Materials obtained from Pt/Zn/Al Layered Double Hydroxide", Sensors and Actuators SNB ,9449 p.1,(2006).
- 88.Maria C.A., Mihaela S., Doina H., Marceh I.P., " Layered Double Hydroxide as Adsorbents for anionic Dye Removal from Aqueous Solution ", Environmental Engineering and Management Journal, Vol. 14(2), p.381, (2015).
89. Paulo C. P., Eduardo L. C., Gilmar de A. G., Joao B.V.," Adsorption of Sodium dodecylsulfate on a hydrotalcite –Like Compound. Effect of temperature, pH and ionic Strength", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 154, p.399,(1999).
90. Lv L., He J., Wei M., Evans D.G., and Duan X., " Uptake of Chloride ion from Aqueous Solution by Calained Layered Double Hydroxide : Equilibrium and Kinetic Studies ", Water Research ,40, p.735, (2006).
91. Badreddine M., Khaldi M., Legrouri A., Banoug A., Chaouch M., De Roy A., and Bessd J. P.," Chloride –hydrogeno Phosphate ion- exchange into the Zinc /Aluminum – Chloride Layered Double Hydroxide", Materials Chemistry and Physics ,52, p.235,(1998).
92. Tian Y., Wang G., Li F., and Evans D.G.," Synthesis and thermo-optical Stability of O-methyl red –intercalated Ni/Fe Layered Double Hydroxide material", Materials Letters, 61, p.1662, (2007).

93. Zhongliang W., Enbo W., Lei G., Lin X., " Synthesis and Properties of Mg<sub>2</sub>Al Layered Double Hydroxides Containing 5-fluorouracil ", Journal of Solid State Chemistry,178, p.736,(2005).
94. Rashad Gh. M., Someda H.H., " Synthesis of Zinc –Aluminum - Layered Double Hydroxide and Their Application in Removal of Technetium from Aqueous Solution", Arab Journal of Nuclear Science and Application, 48(2),p.22,(2015).
95. Mahlerbe F., and Pierre J., " Investigating the Effect of Guest –Host Interactions on the Properties of Anion –Exchanged Mg/Al Hydrotalcites", Journal of Solid State Chemistry,155, p.3332,(2000).
96. Das J., Patra B.S.,Bliarsingh N., Parida K. M., " Adsorption of Phosphate by Layered Double Hydroxide in Aqueous Solution", Applied Clay Science , 232,p.252-260,(2006).
97. Marcio J .D. R., Fabiano S., Jairo T., Joao B.V., " Effect of PH , Temperature and ionic Strength on Adsorption of sodium dodecylbenzen Sulfate into Mg-Al-CO<sub>3</sub> Layered Double Hydroxides", Journal of physics and chemistry of solids , 65, P.487,(2004).
98. Hin Hussein M. Z., Sarijo S. H., Yahaya A. Hj., Zainal Z., " Synthesis of 4-Chlorophenoxyacetate –Zinc / Aluminum - Layered Double Hydroxide Nanocomposite :Physico –Chemical and Controlled Release Properties", Journal of Nanoscience and Nanotechnology ,Vol.7, p.1, (2007).
99. Murrel J. N., and Bucher E. A., " Properties of Liquids and Solution", Jhon Wiley and Sons ,New York ,255,(1982).
100. Cardoso L. P., Celis R., Cornejo J., and Valim J., " Layered Double Hydroxide as Supports for the Slow Release of Acid Herbicides", J.Agric .Food Chem. ,54, p.5968,(2006).
101. Cornejo j.,Celis R., Avlovic I.P., Ulibarri M.A., and Hermosin M.C.," Structural Changes in Phenol-intercalated Hydrotalcite caused by heating ", J. Mater. Chem., 35, p.771,(2000).
102. Hin Hussein M. Z., Sarijo S. H., Yahaya A. Hj., Zainal Z., " Synthesis and Characterization of Hippurate - Layered Double Hydroxide Nanohybrid and Investigation of its Release Property ", J. Iran. Chem. Son., Vol. 7,p. 45,(2010).

103. Elkhattabi E. H., Lakraimi M., Badreddine M., Legrouri A., Cherkaoui O., Berraho M., " Removal of Removal Blue from Waste water by Zinc- Aluminum – Chloride - Layered Double Hydroxide " , Applied Water Science , 3,p.431-438,(2013).
104. ماجدة حميد عبيد ورضية عبدالباقي ورجاء عبد الامير، "تحضير ودراسة ثرموديناميكية لصبغة MP<sub>2</sub> على سطح الفحم المنشط" ، كلية التربية للبنات ،جامعة الكوفة مجلة الكوفة لعلوم الكيمياء ، العدد(8)، (2013).
105. Al-Banis T.A., Hela D.G.,Sakellarid T.M., and Danis T.G., J.Chem., Vol .2 (3),p.237-244, (2002).
106. Kipling J.J., " Adsorbents from Solution of Non", Electrolytes , Academic Press, London , New York,(1965).
107. Giles C.I., and Amith D., J. Colld .Interface Sci., 47.,111,(1974).
108. Rovi V. P., Jasra R. V., and Bhat ,T.S. G., J. Chem. Technol . Biotechnol., 71, 173-179,(1998).
109. Grommena R., Hauteghem I.V., Wambeke M.V., and Verstraete W., "An improved nitrifying Enrichment to Remove Ammonium and Nitrate from Freshwater Aquaria Systems ", Aquaculture ,211,p .115-124,(2002).
110. الحسيني ، هيفاء جاسم ، " امتراز بعض الصبغات على سطوح أكاسيد الحديد والنحاس والزنك والألمنيوم "، رسالة ماجستير ، كلية التربية للبنات ، جامعة الكوفة ،(2006).
111. Aoki T., & Munemori M., "Water Rose", 16, 793,(1982).
112. Namsiveayam C., and Angeetha D ., "Removal and Recovery Nitrate From Water by ZnCl<sub>2</sub> Activated Carbon from coconut Core Pith ,an Agriculture Solid Waste " , India Journal Chemical Technology , Vol.12, September, p.513-521,(2005).
113. Ali A., Amir H. M., Simin N., Roshanak R. K., Mohammad S.," Nitrate Removal from Aqueous Solution by Using Modified Clinoptilolite Zeolite", Arch Hyg Sci,3(1), 21-29,(2014).
114. Panday K. K., Prased G., Singh V.N.," Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by Adsorption on Fly ash Wollastonite", J. Chem. Techol. Biotechnol. A-Chemical Technology, 34, p.367-74,(1984).

115. Weber J. Jr., and Morris J. C., " Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution", J. Sant . Engng Div. Am. Son. Cir., Vol. 89,p.31,(1963).

116. Atkins P.W., "Physical Chemistry ", 7<sup>th</sup> , Oxford University Press, Oxford , (2002).

الحجيمي، سعاد عبد المهدى ، " تحضير دراسة حركية الأمتازاز لـ2-[3-هيدروكسي فنيل]  
أزو-[5,4-ثنائي فنيل أميدازول" ، رسالة ماجستير ، كلية التربية للبنات ، جامعة الكوفة،(2006).

## ***Abstract***

The pollution of the water is the most important reasons that effects on human health. To eliminate this problem nano compound (Layersdouble hydroxide) was synthesized ,it has the ability to detention the anionic ( $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ) between their layer<sup>(80)</sup>.

This thesis present the adsorption of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  anions from aqueous solution on the LDH nano particles, using Uv-Visible spectroscope technique at the equilibrium stage to mesue the quantities of the anions .

The shapes and the type of the isotherm obtain from the experimented data were found to be comparable in all cases to the Freundlich equation.

Studying the effect of temperature on the adsorption at the rang (298-318K) found increasing of adsorption with increasing of temperature, and through calculated thermodynamic function values ( $\Delta H_{ad}$ ,  $\Delta G_{ad}$ ,  $\Delta S_{ad}$ ),the result showed that the positive  $\Delta H_{ad}$  value when high the temperature refer to the was endothermic interaction, it was negative  $\Delta G_{ad}$  values (1197.4 J/mol) for MR=2 when nitrate ions are adsorbed this indicates that the non- spontaneous adsorption process, and were negative  $\Delta G_{ad}$  for MR=3,4 ,(-1766.0 J/mol), (-695.2 J/mol) this refer to spontaneous the interaction. Either  $\Delta S_{ad}$  values they were positive (14.616 J/mol. K), (12.453 J/mol. K),(17.637 J/mol.K) for MR=2,3,4 this indicate that the nitrate ions adsorption on the LDH is less ordered. The  $\Delta G_{ad}$  negative values (-3523.6 J/mol) for MR=2 is refer the sulfate ions adsorption was spontaneous and was is non- spontaneous for MR=3,4 (3312.5 J/mol),(2815.2 J/mol).Either  $\Delta S_{ad}$  were positive value when the sulfate ions adsorption on the LDH is(27.372 J/mol.K), (30.366 J/mol .K), (7.130 J/mol.K), for MR=2 ,3,4 this refer to the less order.

Study the effect of the acid function ,the result showed that the acidity of the solution increases withe adsorption as following:-

$$\text{pH}=2>4>7>9>12$$

The result at nitrate ions adsorption :

MR=2    4.492 >4.389 > 4.318> 3.905 >3.754

MR=3    12.280 > 11.796>10.306 > 9.638 > 9.276

MR=4    7.817 > 7.673 > 6.903 > 6.734 > 6.544

The result at sulfate ions adsorption:

MR=2                     $15.420 > 13.775 > 12.530 > 12.017 > 11.458$

MR=3                     $12.408 > 11.936 > 8.482 > 8.144 > 7.861$

MR=4                     $7.366 > 6.931 > 5.143 > 4.936 > 4.806$

The kinetic studied of adsorption nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) and sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) on the Zn/Al-LDH surface when using different concentration and fixed weight of the LDH at (298K), pH=7, the result show ( $K_{ad}$ ) is decrease with the increase of the solution concentration:

$$C_o(\text{ppm}) = 5 > 10 > 15 > 20 > 25$$

The ( $K_{ad}$ ) value for the differ concentration for the  $\text{NO}_3^-$  ions.

MR=2                     $9.672 > 9.212 > 8.981 > 8.751 > 8.060$

MR=3                     $2.625 > 2.349 > 1.934 > 1.381 > 1.289$

MR=4                     $4.513 > 4.168 > 2.072 > 2.026 > 1.589$

The ( $K_{ad}$ ) value for the differ concentration for the  $\text{SO}_4^{2-}$  ions.

MR=2                     $1.621 > 1.566 > 1.128 > 1.105 > 1.059$

MR=3                     $1.635 > 1.566 > 1.473 > 1.450 > 1.427$

MR=4                     $1.773 > 1.750 > 1.681 > 1.635 > 1.612$

Also ( $K_{ad}$ ) increases with temperature increase when fixed concentration as the following :

$$T(K) = 318 > 308 > 298$$

The ( $K_{ad}$ ) value for the differ temperature for the  $\text{NO}_3^-$  ions.

MR=2                     $4.882 > 4.744 > 3.178$

MR=3                     $3.178 > 3.132 > 2.533$

MR=4                     $3.546 > 3.062 > 2.210$

The ( $K_{ad}$ ) value for the differ temperature for the  $\text{SO}_4^{2-}$  ions

MR=2                     $1.473 > 1.450 > 1.427$

MR=3                     $1.013 > 0.990 > 0.690$

MR=4                     $1.473 > 1.427 > 1.381$

The activation energy(Ea) value is different for the molar ratios when the  $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$  ions adsorption .Ratio best for  $\text{NO}_3^-$  ions adsorption is MR=3 the activation energy (Ea)=7.572 J/mol ,was while is ratio best for the  $\text{SO}_4^{2-}$  ions adsorption were MR=2 the activation energy (Ea)=1.093 J/mol .

Studying the crystallinity of the LDH by XRD and found the different planes of diffraction.



University of Karbala.

College of Education for Science.

Department of Chemistry

*Thermodynamic Kinetic Studies of  
Adsorption for Nitrate and Sulfate  
Ions on the(Zn/Al) Nano Double  
Hydroxide Surfaces.*

*A Thesis Submitted*

*The Council of the College of Education for Science /University of Karbala*

*In Partial Fulfillment of the Requirements for the Master Degree in Chemistry*

by

Nahlah Jaber Hussein

Supervised by

Asst. Dr. Hamieda Edan Salman

1439 A.H.

2017A.D.