



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

## دراسة إمكانية امتزاز الصبغات ( البرتقالية-G، الصفراء الفعالة 145، حامض فوشين) من محاليلها المائية باستخدام بوليمر متراكب نانوي جديد

هذه الرسالة مقدّمة إلى  
مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء ، كجزء من متطلبات نيل-  
درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل

**زهراء محمود شاكر سعيد**

بكالوريوس كيمياء / جامعة كربلاء (٢٠١٨)

إشراف

الأستاذة الدكتورة  
حميدة عيدان سلمان

الأستاذ الدكتور  
محمد ناظم بهجت

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَجَعَلْنَا مِنَ الْمَاءِ كُلَّ شَيْءٍ حَيٍّ

صدق الله العلي العظيم

سورة الأنبياء الآية (٣٠)

# الإهداء

إلى صاحب الفضل الأول والأخير الى الذي لا يملك غيره الخلود.....(اللَّهُ عز وجل)  
إلى الذي جعل الأرض تنحني للسماء.....الى رسول الله (صلى الله عليه واله وسلم)  
إلى الذي سقى نبتة الصبر بدموع الشموع.....الى الامام علي (عليه السلام)  
إلى الذي كفتته الحرية بردائها وطرزته حروفه عشقها بكبريائة  
إلى الذي سيبقى حبه خالداً فينا.....سيد الشهداء (عليه السلام)  
إلى حملة الرسالة و غرس النبوة والامامة.....إلى الذين أقبلنا إليهم شوقاً  
نقبل اثرهم البهي ونمسح جروحنا بعطر آبائهم.....الى الذين تسامت فوق حدود  
الخيال محبتهم.....انتمى الاطهار (عليهم السلام)  
البحر الطيبة والحنان الدافق والقلب الحنون.....(أبي  
العزیز)  
إلى التي أهدت عمرها لتوطنني إلى ما وصلت إليه.....(والدتي العزیزة)  
إلى من ساهم في صعودي الى سلم المعرفة.....(اساتذتي)  
إلى سندي في الحياة.....(زوجي واختي واخواني)  
إلى من هم خيمة الاخلص في بيداء حياتي.....(زميلاتي وزملائي)

إليهم جميعاً أهدي ثمرة جهدي المتواضع

الباحثة

زهراء محمود شاكر

# الشكر و التقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على أولي العلم والمعرفة النبي محمد بن عبد الله وآله الطيبين الطاهرين.  
لا يسعني وأنا انهي رسالتي هذه ، إلا أن اشكر الله (جلّ جلاله) على كرمه وفضله وإحسانه في إتمام هذا العمل.

كما يسرني إن أتقدم بالشكر الجزيل لأساتذتي الأفاضل الدكتور محمد ناظم بهجت و الدكتورة حميدة عيدان سلمان لجهودهم الكبيرة وملاحظاتهم العلمية التي كان لها الاثر الكبير في اخراج هذه الرسالة فلم مني جزيل الشكر ووافر الاحترام وأسأل الله ان يبقوا لنا سراجا للعلم والمعرفة وسائلا المولى القدير ان يزيد من عطائهم العلمي متمنيا لهم دوام الصحة والتوفيق.

وكما لا بد لنا ونحن نخطوا خطواتنا الأخيرة في الحياة الجامعية من وقفة نعود الى أعوام قضيناها في رحاب الجامعة مع اساتذتنا الكرام الذين قدموا لنا الكثير باذلين بذلك جهودا كبيرة في بناء جيل الغد لتبعث الأمة من جديد وقبل ان نمضي نقدم أسمى آيات الشكر والامتنان والتقدير والمحبة الى

الذين حملوا أقدس رسالة في الحياة ...

الى الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة ...

الى رئاسة قسم الكيمياء و جميع اساتذتنا الافاضل ....

وأخيرا أود أن اعبر عن عمق امتناني وشكري إلى كل من لم يذكر اسمه ممن مد لي يد العون خلال مدة الدراسة والبحث.

الباحثة

زهراء محمود شاكر

## الخلاصة

هذه الرسالة تضمّنت دراسة امتزاز ثلاثة أنواع من الصبغات المختلفة (Orange-G) و (Reactive Yellow 145) و (Acid Fuchsin) على سطح بوليمر مشترك نانوي ( Nano Co-Polymer) ، تم تصنيع البوليمر المشترك للجسيم النانوي باستخدام عملية الأذابة عن طريق بلمرة التكثيف من تفاعل 1.0 mole من الكليسرول (Glycerol) مع 1.5 mole من أنهيدريد الفثاليك (Phthalic Anhydride) عند 52 دقيقة و 117°C مع إطلاق الماء كمنتج ثانوي، تم تشخيص البوليمر المشترك النانوي باستعمال عدة تقنيات منها (TEM، AFM، XRD، FT-IR)، DSC و  $^1\text{H-NMR}$  ، أجريت سلسلة من التجارب وتم دراسة متغيرات تجريبية عدة تضمنت : وزن السطح، الدالة الحامضية pH، تأثير درجة الحرارة، الايزوثيرمات، الامتزاز.

تم حساب قيم الدوال الترموديناميكية وهي  $\Delta G$  و  $\Delta H$  و  $\Delta S$  من خلالها تبين أنّ عملية الامتزاز لصبغات (Orange-G ، Reactive Yellow 145 و Acid Fuchsin) على سطح البوليمر المشترك النانوي هي عملية تلقائية و باعثة للحرارة من خلال القيم السالبة لطاقة كبس  $\Delta G$  والتغير في الانثالبي  $\Delta H$  وزيادة في العشوائية من خلال القيم الموجبة للاننتروبي  $\Delta S$  .

وتمت دراسة إزالة صبغات (Orange-G ، Reactive Yellow 145 و Acid Fuchsin) على سطح البوليمر المشترك النانوي كسطح ماز بدرجات حرارية مختلفة (298K-318K-308K) لتعيين ايزوثيرمات الامتزاز والدوال الترموديناميكية .

وتم استعمال فرضيات ايزوثيرمات لانكماير و فريندلش وتمكن من أجل وصف الايزوثيرمات التجريبية وثوابت الايزوثيرمات، وأظهرت البيانات لصبغات (Orange-G ، Reactive Yellow 145 و Acid Fuchsin) على سطح البوليمر المشترك النانوي بأنها تتفق مع فرضية ايزوثيرم فريندلش ولانكماير وتمكن بشكل جيد.

## المحتويات

الصفحة	العنوان	التسلسل
I	الخلاصة	
II	قائمة المحتويات	
IV	قائمة الجداول	
VII	قائمة الاشكال	
X	قائمة المعادلات والعلاقات الرياضية	
XI	قائمة الرموز	

## الفصل الأول/المقدمة

الصفحة	العنوان	التسلسل
1	المقدمة	(1-1)
1	السطح الماز (البوليمر النانوي المشترك)	(2-1)
1	البوليمرات	(1-2-1)
1	البوليمرات المشتركة	(2-2-1)
3	تقنية النانو	(3-2-1)
3	مركبات النانو	(4-2-1)
4	الملوثات	(3-1)
5	التلوث المائي	(1-3-1)
8	الامتزاز وانواع الامتزاز	(4-1)
10	الامتزاز الفيزيائي	(1-4-1)
10	الامتزاز الكيميائي	(2-4-1)
12	العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز	(5-1)
12	المساحة السطحية للمادة المازة	(1-5-1)
12	قيمة الاس الهيدروجيني	(2-5-1)
12	درجة الحرارة	(3-5-1)
13	المذيب و قاعدة تروبي	(4-5-1)
14	ايزوثيرمات الامتزاز	(6-1)
15	نظريات الامتزاز	(7-1)
16	معادلة لانكماير للإمتزاز	(1-7-1)
17	معادلة فريندلش للإمتزاز	(2-7-1)

18	معادلة تمكن للإمتزاز	(3-7-1)
20	التلوث بالصبغات	(8-1)
21	الصبغة البرتقالية	(1-8-1)
22	الصبغة الصفراء التفاعلية ١٤٥	(2-8-1)
23	صبغة فوشين الحامضية	(3-8-1)
24	الدراسة الأستقصائية في الأدبيات	(9-1)
26	الهدف من الدراسة	(10-1)

## الفصل الثاني/الجزء العملي

الصفحة	العنوان	التسلسل
27	المواد الكيميائية وتقنيات العمل	(1-2)
27	المواد الكيميائية	(1-1-2)
27	الاجهزة المستخدمة في العمل	(2-1-2)
28	تحضير البوليمر المشترك النانوي	(2-2)
29	تحضير محاليل الصبغة	(3-2)
29	تحضير محلول الصبغة البرتقالية	(1-3-2)
29	تحضير محلول الصبغة الصفراء التفاعلية ١٤٥	(2-3-2)
29	تحضير محلول الصبغة الفوشين الحامضية	(3-3-2)
30	تحديد منحنى المعايرة	(4-2)
32	تحديد ايزوثيرمات الامتزاز	(5-2)
34	حساب قيم الدوال الترموديناميكية ( $\Delta S$ , $\Delta G$ , $\Delta H$ )	(6-2)

## الفصل الثالث/النتائج والمناقشة

الصفحة	العنوان	التسلسل
35	تحضير البوليمر المشترك النانوي	(1-3)
43	إزالة الملوثات	(2-3)
43	تأثير درجة الحرارة على الامتزاز	(1-2-3)
48	تأثير الدالة الحامضية على الامتزاز	(2-2-3)
52	ايزوثيرمات الامتزاز	(3-2-3)
55	معادلة فريندليش للامتزاز	(4-2-3)
61	معادلة لانكماير للامتزاز	(5-2-3)
66	معادلة تمكن للامتزاز	(6-2-3)
72	حساب قيم الدوال الترموديناميكية ( $\Delta S$ , $\Delta G$ , $\Delta H$ )	(7-2-3)

## الفصل الرابع/الاستنتاجات و التوصيات

الصفحة	العنوان	التسلسل
82	الاستنتاجات	(1-4)
83	التوصيات	(2-4)
84	المصادر	
100	الخلاصة بالانكليزي	

## قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	التسلسل
11	مقارنة بين عمليتي الامتزاز الفيزيائي والكيميائي	(1-1)
16	يوضح انواع الايزوثيرمات	(2-1)
21	يوضح تصنيف الصبغات	(3-1)
27	يبين المواد الكيميائية، نفاوتها والشركة المصنعة	(1-2)
38	يبين المعدل الإجمالي لأحجام الجسيمات للبوليمر المشترك النانوي للجسيم النانوي والنسب المختلفة لهذه الأحجام .	(1-3)
40	يبين النسب وأحجام البلورات والمسافات بين الذرات d-) spacing في البوليمر المشترك النانوي	(2-3)
42	يوضح نسب الأقطار والزوايا والانحرافات المعيارية للبوليمر المشترك النانوي	(3-3)
45	يوضح تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Orange_G	(4-3)
46	يوضح تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Reactive Yellow 145	(5-3)
47	يوضح تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Acid Fuchsin	(6-3)
49	يوضح تأثير الدالة الحامضية على امتزاز صبغة Orange_G	(7-3)
50	يوضح تأثير الدالة الحامضية على امتزاز صبغة Reactive Yellow 145	(8-3)
51	يوضح تأثير الدالة الحامضية على امتزاز صبغة Acid Fuchsin	(9-3)
52	يوضح تأثير ايزوثيرمات الامتزاز على امتزاز صبغة Orange_G	(10-3)

53	يوضح تأثير ايزوثيرمات الامتزاز على امتزاز صبغة Reactive Yellow 145	(11-3)
54	يوضح تأثير ايزوثيرمات الامتزاز على امتزاز صبغة Acid Fuchsin	(12-3)
56	يوضح امتزاز صبغة Orange_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K ، 308K و 318K ) بتطبيق معادلة Freundlich.	(13-3a)
57	يوضح قيم ثوابت Freundlich لامتزاز صبغة Orange_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K ، 308K و 318K ) .	(13-3b)
58	يوضح امتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K ، 308K و 318K ) بتطبيق معادلة Freundlich.	(14-3a)
58	يبين قيم ثوابت Freundlich لامتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K ، 308K و 318K ) .	(14-3b)
60	يوضح امتزاز صبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K ، 308K و 318K ) بتطبيق معادلة Freundlich.	(15-3a)
62	يوضح قيم ثوابت Freundlich لامتزاز صبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K ، 308K و 318K ) .	(15-3b)
62	يوضح امتزاز صبغة Orange_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K ، 308K و 318K ) بتطبيق معادلة langmuir.	(16-3a)
62	يوضح قيم ثوابت langmuir لامتزاز صبغة Orange_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K ، 308K و 318K ) .	(16-3b)
64	يوضح امتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K ، 308K و 318K ) بتطبيق معادلة langmuir.	(17-3a)
64	يوضح قيم ثوابت langmuir لامتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K ، 308K و 318K ) .	(17-3b)
65	يوضح امتزاز صبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K ، 308K و 318K ) بتطبيق معادلة langmuir.	(18-3a)
65	يوضح قيم ثوابت langmuir لامتزاز صبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K ، 308K و 318K ) .	(18-3b)

67	يوضح امتزاز صبغة Orange_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K) بتطبيق معادلة Temkin.	(19-3a)
68	يوضح قيم ثوابت Temkin لامتزاز صبغة Orange_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K).	(19-3b)
69	يوضح امتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K) بتطبيق معادلة Temkin.	(20-3a)
69	يوضح قيم ثوابت Temkin لامتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K).	(20-3b)
70	يوضح امتزاز صبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K) بتطبيق معادلة Temkin.	(21-3a)
71	يوضح قيم ثوابت Temkin لامتزاز صبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K).	(21-3b)
74	يبين قيم $1/T$ ، $\log X_m$ لصبغة Orange_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند درجات حرارة (298K، 308K و 318K).	(22-3)
75	يبين قيم ( $\Delta H$ ، $\Delta G$ ، $\Delta S$ ) لصبغة Orange_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند درجات حرارة (298K، 308K و 318K).	(25-3)
75	يبين قيم $1/T$ ، $\log X_m$ لصبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند درجات حرارة (298K، 308K و 318K).	(23-3)
76	يبين قيم ( $\Delta H$ ، $\Delta G$ ، $\Delta S$ ) لصبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند درجات حرارة (298K، 308K و 318K).	(26-3)
77	يبين قيم $1/T$ ، $\log X_m$ لصبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند درجات حرارة (298K، 308K و 318K).	(24-3)
78	يبين قيم ( $\Delta H$ ، $\Delta G$ ، $\Delta S$ ) لصبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند درجات حرارة (298K، 308K و 318K).	(27-3)
80	يوضح النسبة المئوية للإزالة وكمية الامتزاز ( $Q_e$ ) لصبغة Orange_G على سطح البوليمر المشترك النانوي وزنه (0.06g) وعند درجات حرارة (298K، 308K و 318K).	(28-3)

80	يوضح النسبة المئوية للزالة وكمية الامتزاز ( Qe ) لصبغة Reactive Yellow 145 (mg/g) على سطح البوليمر المشترك النانوي وزنه (0.04g) وعند درجات حرارة ( 298K ، 308K و 318K ) .	(29-3)
81	يوضح النسبة المئوية للزالة وكمية الامتزاز ( Qe ) لصبغة Acid Fuchsin (mg/g) على سطح البوليمر المشترك النانوي وزنه (0.02g) وعند درجات حرارة ( 298K ، 308K و 318K ) .	(30-3)

## قائمة الاشكال

الصفحة	عنوان الشكل	التسلسل
8	يوضح السطح الماز (Adsorbent) والمادة الممتزة (Adsorbate)	(1.1)
9	يوضح عملية الامتزاز والامتصاص	(2.1)
10	يوضح عملية الامتزاز الفيزيائي	(3.1)
11	يوضح عملية الامتزاز الكيميائي	(4.1)
13	يوضح تحول الامتزاز من الفيزيائي إلى الكيميائي عند ارتفاع درجات الحرارة. المنحني (1): نقصان الامتزاز الفيزيائي مع درجة الحرارة، المنحني (2): الامتزاز الكيميائي المنحني (3): يوضح منطقة التحول من الامتزاز الفيزيائي إلى الكيميائي.	(5.1)
14	يوضح قاعدة تروبي Trouble's Rule	(6.1)
15	يوضح الاصناف المختلفة من الايزوثيرمات حسب تصنيف Giles.	(7.1)
17	يوضح (a) ايزوثيرم لانكماير (b) العلاقة الخطية لايزوثيرم لانكماير	(8.1)
18	يوضح (a) ايزوثيرم فريندلش (b) العلاقة الخطية لايزوثيرم فريندلش	(9.1)
19	يوضح (a) ايزوثيرم تمكن (b) العلاقة الخطية لايزوثيرم تمكن	(10.1)
22	يوضح الصيغة التركيبية لصبغة Orange_G	(11.1)
23	يوضح الصيغة التركيبية لصبغة Reactive Yellow 145	(12.1)
24	يوضح الصيغة التركيبية لصبغة Acid Fuchsin	(13.1)
30	يوضح الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{max}$ ) لصبغة Orange-G	(2.1 a)
31	يوضح المنحنى القياسي بين الامتصاص والتركيز لصبغة Orange-G	(2.1 b)
31	يوضح الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{max}$ ) لصبغة Reactive Yellow 145	(2.2 a)

31	يوضح المنحنى القياسي بين الامتصاص والتركيز لصبغة Reactive Yellow 145	(2.2 b)
32	يوضح الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{max}$ ) لصبغة Acid Fuchsin	(3.2 a)
32	يوضح المنحنى القياسي بين الامتصاص والتركيز لصبغة Acid Fuchsin	(3.2 b)
36	يوضح FT-IR للبوليمر المشترك النانوي	(1.3)
36	يوضح طيف $^1\text{H-NMR}$ للبوليمر المشترك النانوي	(2.3)
37	يوضح صورة المجهر القوى الذرية (AFM) للبوليمر المشترك النانوي وتظهر بشكل صورة ثلاثية الأبعاد (3D).	(3.3a)
37	يوضح صورة المجهر القوى الذرية (AFM) للبوليمر المشترك النانوي وتظهر بشكل صورة ثنائية الأبعاد (2D).	(3.3b)
38	يوضح صورة المجهر القوى الذرية (AFM) للبوليمر المشترك النانوي وتظهر بشكل صورة ثنائية الأبعاد (2D) وتظهر جميع تفاصيل الجسيمات.	(3.3c)
39	يوضح توزيع النسب المختلفة لأحجام الجسيمات للبوليمر المشترك النانوي	(4.3)
40	يوضح حيود الأشعة السينية XRD في البوليمر المشترك للجسيمات النانوية	(5.3)
41	يوضح الصور المجهرية TEM للبوليمر المشترك للجسيمات النانوية	(6.3)
42	يوضح رسم بياني لتوزيع النسب المختلفة لأحجام الجسيمات للبوليمر المشترك النانوي.	(7.3)
43	يوضح المسعر المسح الحراري التفاضلي (DSC thermograms) للبوليمر المشترك النانوي	(8.3)
45	يوضح تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Orange_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند درجة حرارة (298K، 308K و 318K). وعند تراكيز (5ppm، 10ppm و 15ppm).	(9.3)
46	يوضح تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند درجة حرارة (298K، 308K و 318K). وعند تراكيز (5ppm، 10ppm و 15ppm).	(10.3)
47	يوضح تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند درجة حرارة (298K، 308K و 318K). وعند تراكيز (5ppm، 10ppm و 15ppm).	(11.3)
49	يوضح تأثير الدالة الحامضية على امتزاز صبغة Orange_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند الـ pH (2,7,9) وعند تراكيز (5ppm، 10ppm و 15ppm).	(12.3)

50	Reactive يوضح تأثير الدالة الحامضية على امتزاز صبغة Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند الـ pH (2,7,9) وعند تراكيز (5ppm، 10ppm و15ppm).	(13.3)
51	Acid يوضح تأثير الدالة الحامضية على امتزاز صبغة Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند الـ pH (2,7,9) وعند تراكيز (5ppm، 10ppm و15ppm).	(14.3)
53	يوضح تأثير ايزوثيرمات الامتزاز على امتزاز صبغة Orange_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند الـ (pH=7) ودرجة حرارة (298K).	(15.3)
54	يوضح تأثير ايزوثيرمات الامتزاز على امتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند الـ (pH=7) ودرجة حرارة (298K).	(16.3)
55	Acid يوضح تأثير ايزوثيرمات الامتزاز على امتزاز صبغة Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند الـ (pH=7) ودرجة حرارة (298K).	(17.3)
57	يوضح تطبيق معادلة Freundlich على امتزاز صبغة Orange_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K).	(18.3a·b·c)
59	يوضح تطبيق معادلة Freundlich على امتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K).	(19.3a·b·c)
60	Acid يوضح تطبيق معادلة Freundlich على امتزاز صبغة Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K).	(20.3a·b·c)
63	يوضح تطبيق معادلة langmuir على امتزاز صبغة Orange_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K).	(21.3a·b·c)
64	يوضح تطبيق معادلة langmuir على امتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K).	(22.3a·b·c)
66	Acid يوضح تطبيق معادلة langmuir على امتزاز صبغة Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K).	(23.3a·b·c)
68	يوضح تطبيق معادلة Temkin على امتزاز صبغة Orange_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K).	(24.3a·b·c)
70	يوضح تطبيق معادلة Temkin على امتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K).	(25.3a·b·c)

71	يوضح تطبيق معادلة Temkin على امتزاز صبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 318K و 308K ،298K ).	(26.3a,b,c)
74	يبين العلاقة بين $1/T$ ، $\log X_m$ لامتزاز صبغة Orange_G على سطح البوليمر المشترك النانوي .	(27.3)
76	يبين العلاقة بين $1/T$ ، $\log X_m$ لامتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي .	(28.3)
77	يبين العلاقة بين $1/T$ ، $\log X_m$ لامتزاز صبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي .	(29.3)

### قائمة المعادلات والعلاقات الرياضية

الصفحة	المعادلة	التسلسل
9	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	(1-1)
16	$Q_e = \frac{x}{m} = \frac{a b C_e}{1+b C_e}$	(1-2)
17	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{C_e}{a}$	(1-3)
18	$Q_e = K_f C_e^{1/n}$	(1-4)
18	$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	(1-5)
19	$q_e = B \ln A (A_T.C_e)$	(1-6)
19	$Q_e = B \ln A_T + B \ln C_e$	(1-7)
33	$Q_e = (C_0 - C_e) . V_{sol} / W_t$	(2-1)
33	$Re \% = (C_0 - C_e / C_0) \times 100$	(2-2)
34	$\log X_m = (-\Delta H / 2.303RT) + C.$	(2-3)
34	$\Delta G = -R T \ln (Q_e/C_e)$	(2-4)
35	تفاعل تحضير البوليمر المشترك النانوي	(3-1)
39	$n\lambda = 2d \sin \theta$	(3-2)
39	$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$	(3-3)

## قائمة الرموز

الرمز	التعريف
DMSO	ثنائي ميثيل السلفوكسيد
XRD	حيود الأشعة السينية
<sup>1</sup> H-NMR	الطيف الرنين المغناطيسي النووي
UV-Vis	الاشعة فوق البنفسجية المرئية
pH	الدالة الحامضية
Qe	كمية المادة الممتزة
Ce	التركيز عند الاتزان
Co	التركيز الابتدائي للمادة الممتزة
mg/g	مليغرام لكل غرام
mg/L	مليغرام لكل لتر
d <sub>hkl</sub>	المسافة بين الذرات
FT-IR	مطياف الأشعة تحت الحمراء
AFM	مجهر القوى الذرية
Cons.	ثابت معادلة فان ت هوف
ppm	جزء من المليون
K <sub>f</sub>	سعة الامتزاز
N	شدة الامتزاز
DSC	المسعر المسح التفاضلي
TEM	الفحص المجهر الإلكتروني
X <sub>m</sub>	أعظم كمية امتزاز

# الفصل الأول: المقدمة

---

## Introduction

(1-1) المقدمة

(2-1) السطح الماز (البوليمر المشترك النانوي)

## Adsorbent Surface (Nano Co-Polymer)

## Polymers

(1-2-1) البوليمرات

وهي مادة تتكون من جزيئات كبيرة، الجزيء الكبير هو جزيء ذو كتلة جزيئية نسبية عالية. يُشتق البوليمر من الكلمة اليونانية (بولي-poly وتعني متعدد والثانية مير-mer وتعني جزء)، والجزيء الكبير يتكون من العديد من الوحدات المتكررة [1,2].

بسبب ان المجموعة تمتلك خواص واسعة، تلعب البوليمرات الاصطناعية والطبيعية دورًا أساسيًا في كل مكان في الحياة اليومية [3].

الكيميائي السويدي يانس برسيلوس (Jöns Berzelius) في عام 1833 وضع مصطلح البوليمر، على الرغم من وجود تعريف مختلف عن تعريف IUPAC الحديث [4,5].

البوليمرات تكون على نوعين: مواد بوليمرية طبيعية واخرى صناعية أو من صنع الإنسان، مثل القنب واللك والعنبر والصوف والحريز والمطاط الطبيعي والتي تم استخدامها منذ قرون وهناك مجموعة متنوعة من البوليمرات الطبيعية الأخرى مثل السليلوز المكون الرئيس للخشب والورق. تشمل قائمة البوليمرات الاصطناعية تقريبًا بترتيب الطلب العالمي البولي إيثيلين والبولي بروبيلين والبولي ستايرين والبولي فينيل كلوريد والمطاط الصناعي وراتنج الفينول فورمالديهايد (أو الباكلت) والنايلون والسيليكات وغيرها الكثير. يتم تصنيع أكثر من 330 مليون طنًا من هذه البوليمرات في كل عام [6].

## Co-Polymers

(2-2-1) البوليمرات المشتركة

يمكن تنظيم مونومرات في البوليمر المشترك على طول العمود الفقري بعدة طرق [7].

وهو على عدة انواع:



## Random Co-Polymers

## 4. البوليمرات المشتركة العشوائية

حيث تتوزع الوحدات المونوميرية التي تكون السلسلة البوليميرية بشكل خط عشوائي الترتيب [11].



## Nano Technology

## (3-2-1) تقنية النانو

نظراً للتطورات السريعة التي أحدثتها هذه التقنية لذلك أصبحت 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 فإن ذلك يغير من خصائصها الكيميائية والفيزيائية مثال عن ذلك الذهب الذي يكون عنصراً خاملاً عندما تكون ذراته غير نانوية ولكن يكون عنصراً فعالاً عندما تكون ذراته بالمقياس النانوي ويمكن تعريف تقنية النانو على هذا الأساس بأنها: التطبيق العملي الذي يعمل على انتاج اشياء من خلال تجميعها من مكوناتها الأساسية مثل: الجزيء او الذرة من خلال التحكم في الجزيئات الداخلة في التفاعل تحكماً تاماً ودقيقاً وتوجيهها لإنتاج مادة معينة لان كل المواد مكونة من ذرات مترابطة وفق ترتيب معين حيث يمكن ان نأخذ أي ذرة ونرصفها الى جانب الاخرى بطريقة تختلف عما كانت عليه في الاصل.

وأصل كلمة النانو يونانية مشتقة من كلمة (نانوس) وتعني القزم ويقصد بها: كل ما هو صغير. وتسمى تقنية النانو بالنانو متر لأنها تعدّ أدق وحدة قياس مترية طولها يبلغ 9-10 متر وان كل (1nm) يعادل عشرة ذرات هيدروجين التي قطرها يساوي (0.1nm) ويكون حجم النانو اصغر من قطر شعرة رأس الانسان بحوالي 80.000 مرة [12].

## Nano Compounds

## (4-2-1) مركبات النانو

مفهوم تقنية النانو يعتمد على حجم الجسيمات التي يقل حجمها عن (100nm) والتي من خلالها تبدي المواد سلوكاً وخصائص جديدة لأن الجسيمات بالمقياس النانوي تتفاعل بطريقة تختلف عما هي عليه في حجمها الطبيعي، ويمكن تعريف المركبات النانوية: عبارة عن اتحاد

مادتين أو أكثر تكون ضمن المقياس الميكروسكوبي التي تكون فيه اطواله الجزيئية ضمن حدود (1-100nm) [13,14].

إن التركيز الكيميائي والفيزيائي للمواد الخام المستعملة في التصنيع بحجم النانو يلعب دوراً مهماً في خصائص المواد النانوية الناتجة. ومواد مركبات النانو تمتاز بأنها تبدي تحسناً كبيراً في خصائصها الحرارية والبصرية والضوئية والكهربائية والميكانيكية والتوصيلية. المواد النانوية تتركب عادة من مجموعة من الحبيبات تحتوي على عدد من الذرات التي يمكن ملاحظتها من خلال الميكروسكوب و يتراوح حجمها (1-100nm) ولا يمكن ان ترى بالعين المجردة. وبسبب خصائصها الفريدة التي تمتلكها هذه المركبات فإنها تدخل في العديد من التطبيقات من اهمها الطبية بسبب قدرتها على الدخول الى جسم الانسان ورصد مواقع المرض كاستخدام جسيمات الذهب النانوية كمادة لتدمير الخلايا السرطانية من خلال التصاق هذه الجسيمات بالخلايا المصابة من دون الخلايا الطبيعية، كما تدخل ايضاً هذه المركبات في حل مشكلات تلوث المياه والترربة من خلال عدة تقنيات.

١. المتحسسات النانوية وهي عبارة عن مواد نانوية تقوم بالكشف على الكميات الضئيلة جدا من المواد الملوثة العضوية واللاعضوية.

٢. اغشية مرشحات النانو ومنها الزيولات المصنوع بمقياس النانو وهذه التقنية يعتمد عليها في ازالة المواد الملوثة العضوية الدقيقة والتي يصعب ازالتها من المياه المالحة بالطرق التقليدية.

٣. المحفزات النانوية وهي مواد تعمل على خفض مستوى الملوثات وازالة المعادن الثقيلة من المياه مثل الزرنيخ وايضا يمكنها ازالة الاملاح والتي هي عبارة عن جسيمات نانوية مغناطيسية [12].

## Pollutants

## (3-1) الملوثات

من المتوقع أن يرتفع الطلب على المياه النظيفة بسرعة بسبب زيادة عدد سكان العالم. بالإضافة إلى ذلك، مع الوتيرة السريعة للتصنيع، يشكل التخلص من النفايات السائلة الصناعية تهديداً للبيئة ويصبح أكبر مصدر قلق للتنمية المستدامة للمجتمع البشري. إن استصلاح المياه العادمة وإعادة تدويرها أهداف أساسية لحماية النظام البيئي العالمي وتحسين جودة البيئة [15,16].

## Aquatic Pollution

## (1-3-1) التلوث المائي

يعد الماء المصدر الرئيسي والأكثر أهمية لجميع الكائنات الحية . بسبب التصنيع السريع والتحضر ونقص الوعي بين الناس لاعتبار المياه سلعة أساسية، يواجه حوالي 80% من سكان العالم الآن مشكلة تتعلق بإمدادات المياه [17] . في حين أن كوكب الأرض مغطى بالمياه في الغالب، يمكن استخدام حوالي 2% فقط من المياه والباقي 98% مياه البحر غير الصالحة للشرب بسبب وجود الأملاح. في الواقع من 2% من المياه العذبة فقط 0.036% يمكن الوصول إليها للاستخدام، والباقي 1.96% موجود في القمم الجليدية القطبية والآبار الجوفية وخزانات المياه الجوفية. علاوة على ذلك، أصبحت موارد المياه العذبة غير متوفرة بشكل تدريجي بسبب الكم الهائل من التلوث في موارد مياه الشرب بسبب جهل السلطات البشرية أو الصناعية والحكومية [18].

ان هذه المشكلة تسبب تهديدا كبيرا لا يقتصر على صحة الانسان فقط وانما على جميع الكائنات الأخرى والبيئة وهذا يعزى الى اختلال كامل في النظام البيئي و التلوث يكون اما تلوث (مياه، هواء و التربة) [19].

او تلوث كيميائي للمياه الذي يعد من أهم وأخطر المشاكل التي تواجه الإنسان والبيئة لأن الماء الملوث كيميائياً له تأثيرٌ سامٌ بسبب وجود المخلفات الصناعية، حيث يحتوي على المعادن الثقيلة والصبغات على سبيل المثال والتي هي مواد كيميائية خطيرة جدا يتم تصريف النفايات السامة المحتوية على الصبغات من مختلف الصناعات وتؤثر سلبيًا على موارد المياه وخصوبة التربة والكائنات المائية وسلامة النظام البيئي، إنها تسبب سمية (تأثير مميت، سمية جينية، طفرات، وسرطنة) للكائنات المائية (الأسماك، الطحالب والبكتيريا، إلخ) وكذلك الحيوانات، وهي ليست قابلة للتحلل بسهولة في الظروف الطبيعية ولا يتم إزالتها عادةً من مياه الصرف الصحي بواسطة أنظمة معالجة مياه الصرف التقليدية.

يمكن أن يكون تلوث المياه الكيميائي خطرا على البيئة وصحة الإنسان، ويمكن تلخيص أهم المواد الكيميائية التي تلوث المياه بما يلي [20]:

### 1- المركبات القلوية

التلوث القلوي فهو يؤدي إلى تكوين أملاح مثل الكربونات والبيكربونات والهيدروكسيدات والكلوريدات. ان عسرة الماء سببها هي وجود كربونات الكالسيوم والمغنيسيوم والبيكربونات و مركبات الكلوريد و الكبريتات (السلفات) التي تسبب ملوحة الماء [21].

### 2- مركبات النترات والفوسفات

إنَّ الخطورة على صحة الانسان تتعلق باختزال النترات في الجسم وتحولها إلى نترت وهي مادة تتحول إلى نتررو زامين وتتسبب في السرطان، تحدث هذه التحولات في الامعاء عن طريق بكتيريا، كما أن اللعاب في الفم يمكنه اختزال النترات الموجودة في الطعام وتصل بعد ذلك إلى الدم، يؤكسد النترت هيموغلوبين الدم ويحوّله إلى مادة تسمى "ميتهيموغلوبين" ولا يستطيع جسم الرضيع إعادة اختزال الميتهيموغلوبين إلى هيموغلوبين المتكون فيخنتق داخليا، كما موضح بالمعادلة اختزال التالية :



اما مركبات الفوسفات عند وصول جرعات كبيرة إلى الإنسان، فقد يؤدي إلى: آلام في الحلق، وصعوبة التنفس، آلام في العينين، والأنف، والأذنين، واللسان، صعوبة الرؤية، آلام شديدة في البطن تؤدي إلى القيء، فقدان الشهية، والغثيان [22].

### 3- المعادن الثقيلة

أكثر المعادن الثقيلة شيوعاً في مياه الصرف الصحي معدني الرصاص والزنبق، حيث يؤدي تسرب الرصاص إلى أنابيب المياه إلى تلف الدماغ خاصة عند الأطفال، يوجد الزنبق في الماء في شكل كبريتيد الزنبق، وهو غير قابل للذوبان ويوجد في شكل عضوي مثل الفينول والميثيل، واطرها هو ميثيل الزنبق الذي يسبب شلل الجهاز العصبي والعمى، أما بالنسبة للأسماك فإن ميثيل الزنبق يتراكم بداخلها وبتراكيز عالية بسبب التلوث وينتقل من الأسماك إلى البشر [23]، الحديد والمغنيسيوم يتسبب في تغيير لون الماء إلى الصداً ولا يضر إلا إذا كان بكميات كبيرة وأكثرها موجوداً في المياه الجوفية [24].

#### 4- المركبات العضوية والهالوجينات

العديد من المركبات العضوية تسبب تلوث المياه، وأشهرها التلوث بالنفط ومشتقاته، للنفط تأثير سام على الكائنات البحرية عندما تمتصه، فتتجمع المواد الهيدروكربونية المكونة للنفط في الأنسجة الدهنية وكبد وبنكرياس الأسماك، والتي تقتل بدورها الإنسان بعد إصابته بالسرطان، كما تؤثر سلباً على اللافقاريات والعوالق والمحار والثدييات والطيور البحرية، وكذلك مبيدات الآفات والحشرات ومبيدات الفطريات والمواد الكيميائية الصناعية الأخرى لها اثر كبير في تلوث المياه [25]. يتم استخدام عنصر الكلور والفلور لتعقيم مياه الشرب من الميكروبات الضارة لصحة الانسان، ولكن عند وجود مواد عضوية (هيدروكربونات) في الماء، فإنها تتفاعل مع الكلور لتكوين مركبات هيدروكربونية كلورية مسرطنة [26].

#### 5- المواد المشعة

تتواجد المواد المشعة في البيئة بفعل الطبيعة او نتيجة الحروب مثل عنصر الراديوم حيث يسبب مرض السرطان وخاصة سرطان العظام [27].

#### 6- الصبغات

الصبغات هي مواد ملونة يمكن أن ترتبط بطريقة ما مع المواد المراد صبغها والحصول على ألوان زاهية [28]. تعتبر مخلفات المصانع من اكبر مصادر تلويث مياه الأنهار والبحار والمحيطات وتحتوي هذه المخلفات على الكثير من المواد الكيميائية السامة والتي يتم تصريفها إلى المسطحات المائية مثل الأنهار والبحار أو المبازل الزراعية أو مجاري الصرف الصحي [29].

وبسبب تفاقم مشكلة تلوث البيئة والاهتمام العالمي الذي تحظى به والضغوط التي تتعرض لها الصناعة من منظمات حماية البيئة أصبح من الواجب مساهمة الصناعة في حل هذه المشكلة فبدأت المشاريع الصناعية تخطط لإنشاء وحدات خاصة لمعالجة مياه الفضلات الصناعية بما يجعلها مناسبة لإعادة استعمالها مرة أخرى [30].

تتوفر العديد من التقنيات الكيميائية و الفيزيائية لمعالجة التلوث ومن أهمها الترسيب الكيميائي و الترسيب الكيميائي الكهربائي والاستخلاص والتبادل الأيوني و الازموزية العكسية

(التنافذ العكسي) والترشيح والتبخير و الامتزاز و بالرغم من أهمية هذه التقنيات إلا إنها محدودة الاستخدام بسبب كلفتها العالية [31,32].

#### (4-1) الامتزاز وأنواع الامتزاز Adsorption and Types of Adsorption

يُعرف الامتزاز بشكل عام على أنه ظاهرة تجمع مادة في شكل أيونات أو جزيئات أو ذرات على سطح مادة أخرى [33] يسمى السطح الذي تحدث فيه عملية الامتزاز بالسطح الماز (Adsorbent) والمادة التي يتم امتزازها بالمادة الممتزة (Adsorbate)، الشكل (1.1) يوضح السطح الماز والمادة الممتزة [34].



الشكل(1.1): يوضح السطح الماز (Adsorbent) والمادة الممتزة (Adsorbate)

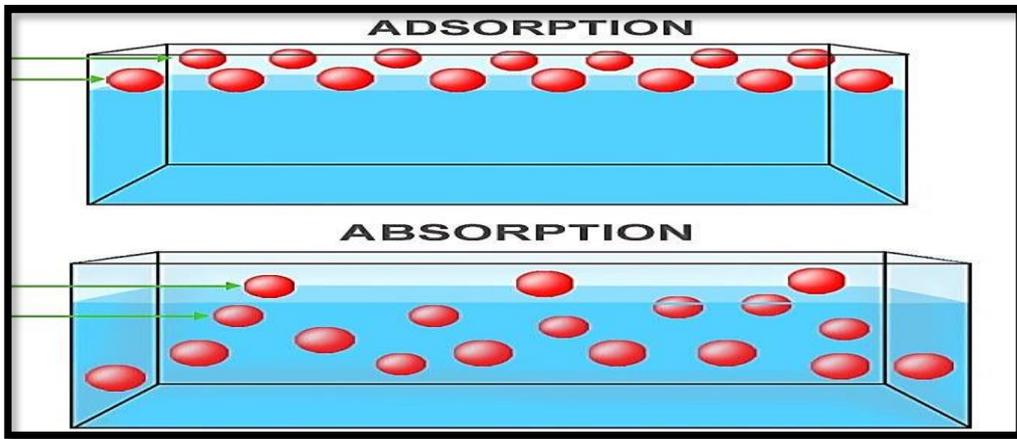
تنشأ عملية الامتزاز نتيجة لظهور حالة عدم تشبع أو عدم توازن للقوى الجزيئية للأسطح الصلبة والسائلة [35]، تُعرف عملية التشبع باسم عملية الامتزاز، ويعد الامتزاز من التقنيات المهمة والاكثر استخداما التي تستخدم لإزالة الملوثات من محاليلها المائية لكفاءته العالية في هذا المجال وبساطة التكنولوجيا المستخدمة لهذا الغرض مقارنة مع الطرائق الاخرى، فضلاً عن كلفته الاقتصادية القليلة. إنّ عملية الامتزاز تعتبر بديلاً جذاباً لمعالجة المياه الملوثة، خاصة إذا كان السطح الماز طبيعي ورخيص الثمن وصديق للبيئة ولا تتطلب خطوة إضافية للمعالجة، حيث ان الخطوة الأولى لعملية الامتزاز الفعال هي البحث عن ممتزات ذات انتقائية عالية، قدرة كبيرة، وحياة طويلة، وإذا كان ذلك ممكناً، ويجب أن يكون متاحاً وبكميات كبيرة [36].

وإنّ عملية الامتزاز عادة يصاحبها انخفاضاً في الطاقة كبس (الطاقة الحرة) ( $\Delta G$ ) للسطح الماز الذي يحدث عليه الامتزاز. وبالتالي، فإن الامتزاز هو عملية تلقائية يرافقها انخفاض في الانتروبي ( $\Delta S$ )، وهذا لأن الجزيئات التي تعاني امتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بالسطح وبذلك يؤدي إلى انخفاض في درجات حريتها (Degree of Freedom) مقارنة بحالتها قبل الامتزاز، وكذلك فان انخفاض كل من الطاقة الحرة والانتروبي في وقت واحد يؤدي الى

انخفاض الإنثالبي ( $\Delta H$ ) تكون قيمة سالبة وعموماً، فإن معظم عمليات الامتزاز تكون باعثة للحرارة (Exothermic)، وهذا يوضح بالعلاقة الآتية [37]:

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

العملية المعاكسة لعملية الامتزاز هي الابتزاز (Desorption)، وهي عملية فصل الدقيقة الملتصقة بالسطح الماز والعودة إلى الطور المنتشرة فيه. عادة ما يحدث الابتزاز (Desorption) عندما ترتفع درجة الحرارة إلى مستوى كافٍ لكسر قوى الترابط بين السطح الماز والمادة الممتزة [38]. تسمى عملية تغلغل الدقائق الممتزة من طور السطح الماز وانتشارها فيه بالامتصاص كما موضح في الشكل (2.1). في كثير من الأحيان، غالباً ما تتحد عمليتي الامتزاز والامتصاص مع بعضها البعض ويطلق عليهما معاً (Sorption) [39]، كثيراً ما تحدث هذه العملية على أسطح الممتزات المسامية، يكون انثالي هذه العملية على الأكثر موجب بسبب الحاجة إلى عملية الانتشار داخل طور السطح الماز إلى الطاقة، لذلك تكون العملية ماصة للحرارة (Endothermic) [40].



الشكل (2.1): يوضح عملية الامتزاز والامتصاص

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

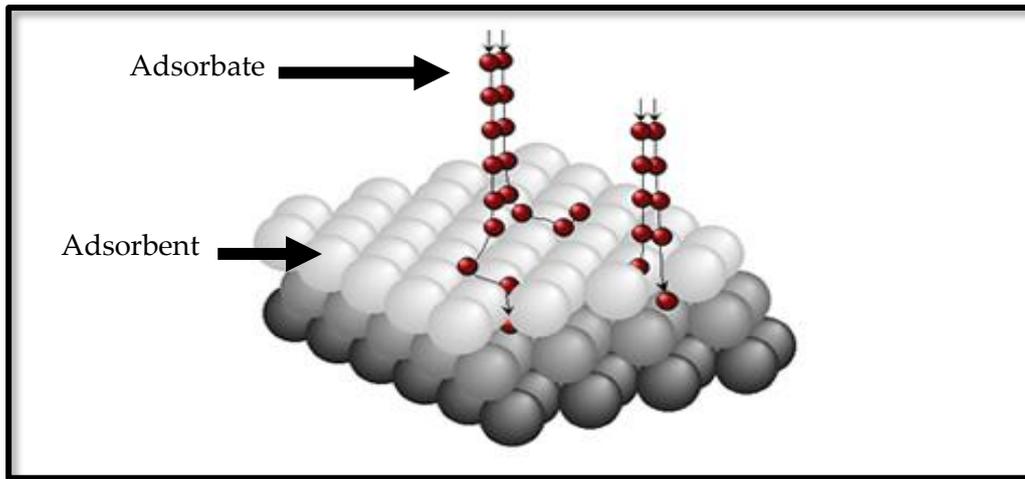
1- الامتزاز الفيزيائي ( Physisorption ) Physical adsorption

2- الامتزاز الكيميائي ( Chemisorption ) Chemical adsorption

### Physical Adsorption ( Physisorption)

### (1-4-1) الامتزاز الفيزيائي

ويطلق عليه عادة بالامتزاز الطبيعي أو امتزاز فاندر فالز ( Vander waal Adsorption) وهو عبارة عن قوى تجاذب طبيعية تحدث بين السطح الماز والذي يكون غير مشحون بسبب تشبع ذراتها الكترونيا، وذلك نتيجة للاواصر التي ترتبط بها تلك الذرات مع الذرات المجاورة للمادة نفسها [41]. أن حرارة الامتزاز في هذا النوع تكون قليلة لكل مول واحد (Kcal / mole) وبالتالي فإن هذا النوع من الامتزاز يكون مستقرًا فقط في درجات حرارة أقل من 150 درجة مئوية، يتميز هذا الامتزاز بتشكيل عدة طبقات جزيئية على سطح الامتزاز، طاقة التنشيط منخفضة مع الأخذ في الاعتبار أن عملية الامتزاز هنا عكسية، حيث يمكن فصل المادة الممتزة عن طريق رفع درجة الحرارة أو تقليل الضغط باعتدال، كما موضح في الشكل (3.1) [42].

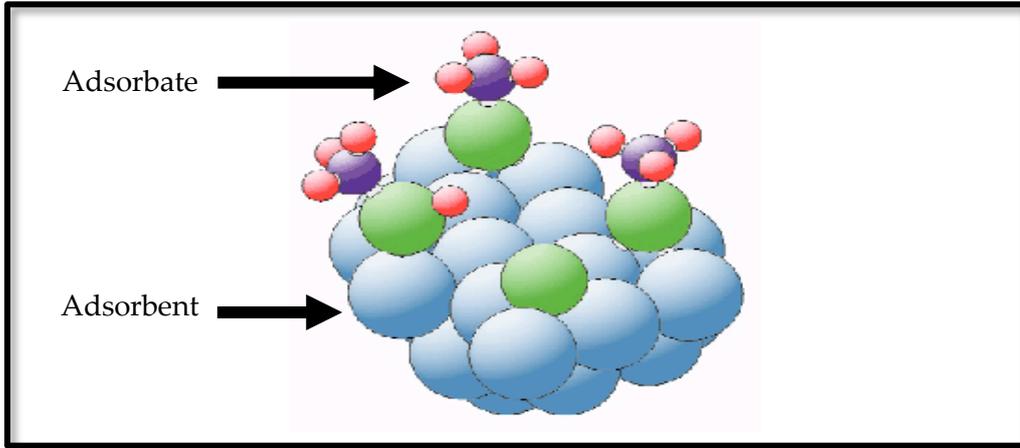


الشكل (3.1): يوضح عملية الامتزاز الفيزيائي

### Chemical Adsorption (Chemisorption)

### (2-4-1) الامتزاز الكيميائي

يعرف الامتزاز الكيميائي بتكوين روابط كيميائية بين السطح الماز والجزيئات الممتزة عليه، ويرافقه تكون طبقة احادية الجزيئية على السطح الماز، كما موضح في الشكل (4.1). عملية الامتزاز هنا تكون غير عكسية، لفصل المادة الممتزة يحتاج الى ضغط عالي أو باستخدام طرق التحليل الكهربائي، يرتبط حدوث الامتزاز ونوع الامتزاز بدرجات الحرارة، كذلك يتميز الامتزاز الكيميائي بتبادل الالكترونات بين السطح الماز والمادة الممتزة، قد يحدث الامتزاز الفيزيائي عند درجة حرارة منخفضة، يليه حدوث الامتزاز الكيميائي عند درجات حرارة عالية [43].



الشكل (4.1): يوضح عملية الامتزاز الكيميائي

مقارنة بين عمليتي الامتزاز الفيزيائي والكيميائي والموضح بالجدول التالي (1-1) [44].

ت	الامتزاز الفيزيائي	الامتزاز الكيميائي
1	طبيعة الرابطة هي قوى فاندرفالز Vander Waals Adsorption	طبيعة القوى الرابطة هي الأواصر الكيميائية
2	حرارة الامتزاز تكون أقل من $40\text{KJmol}^{-1}$	حرارة الامتزاز أقل من $80\text{KJmol}^{-1}$
3	لا يحدث مثل هذا الانتقال الإلكتروني او المشاركة الإلكترونية.	حدوث إنتقال الكتروني أو مشاركة بين المادة الممتزة و السطح الماز
4	لا يحتاج إلى طاقة تنشيط.	يحتاج إلى طاقة تنشيط.
5	يؤدي هذا النوع من الامتزاز إلى تكوين طبقات جزيئية عديدة على السطح الماز ويطلق عليه الامتزاز متعدد الجزيئات . Multi molecular Adsorption	يؤدي هذا النوع من الامتزاز إلى تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز ويطلق عليه حينئذ بالامتزاز احادي الجزيئية . Unimolecular Adsorption
6	يحدث الامتزاز الفيزيائي في درجات حرارة تقترب او تقل من درجة غليان المادة الممتزة.	يحدث الامتزاز الكيميائي في درجات حرارة عالية تزيد على درجة غليان المادة الممتزة.
7	تكون العملية عكسية	تكون العملية غير عكسية قد تؤدي إلى حصول تفاعل كيميائي.
8	تعتمد درجة الحرارة على نقطة غليان المادة الممتزة وعادة ماتكون منخفضة.	تعتمد درجة الحرارة على طاقة التنشيط وعادة ماتكون عالية.

## (5-1) العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز

**Factors Influencing of Adsorption Process**

## (1-5-1) المساحة السطحية للمادة المازة

**The Surface Area of The Adsorbent Material**

تتميز المواد المازة بخصائص السطح مثل مساحة السطح والقطبية و المسامية العالية للسطح [45]. يفضل مساحة كبيرة لتوفير سعة امتزاز كبيرة، ولكن إنشاء مساحة داخلية كبيرة في حجم محدود يؤدي حتمًا إلى ظهور أعداد كبيرة من المسام ذات الحجم الصغير بين أسطح الامتزاز. أن توزيع حجم المسام الصغيرة هو خاصية مهمة أخرى لتوصيف امتزاز المواد المازة [46]، أن المادة المازة ذات المساحة السطحية العالية تتطلب وقتًا أقل ليكون أفضل وقت عند الاتزان، إذ تتطلب إزالة الملوثات معالجة لفترة قصيرة، ومن ثم إزالة الملوثات [47].

**Value pH**

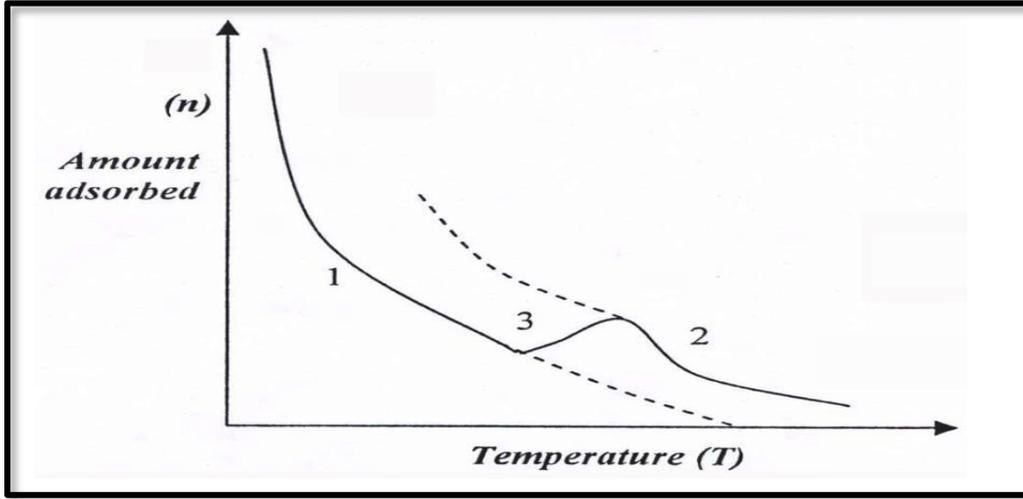
## (2-5-1) قيمة الاس الهيدروجيني

تأثير الرقم الهيدروجيني على امتزاز الأصباغ، أحد أهم العوامل التي تؤثر على عملية الامتزاز هو الرقم الهيدروجيني، لأنه يمكن أن يؤثر على شحنة امتزاز السطح ودرجة التأين للمجاميع الوظيفية الممتزة، و يمكن ايضا ان يؤثر على آلية الامتزاز [48].

**Temperature**

## (3-5-1) درجة الحرارة

أن لدرجة الحرارة دورا مهما في حدوث عملية الامتزاز ونوع الامتزاز اذ يمكن ان يحدث امتزاز فيزيائي في درجة حرارة واطئة يتبعه حدوث امتزاز كيميائي عند درجات الحرارة العالية. كما في حالة امتزاز الهيدروجين على سطح النيكل [49]، الذي هو موضح في الشكل (5.1):



الشكل (5.1): يوضح تحول الامتزاز من الفيزيائي إلى الكيميائي عند ارتفاع درجات الحرارة. المنحني (1): نقصان الامتزاز الفيزيائي مع درجة الحرارة، المنحني (2): الامتزاز الكيميائي المنحني (3): يوضح منطقة التحول من الامتزاز الفيزيائي إلى الكيميائي.

### Solvent and Trauble's Rule

### (4-5-1) المذيب و قاعدة تروبي

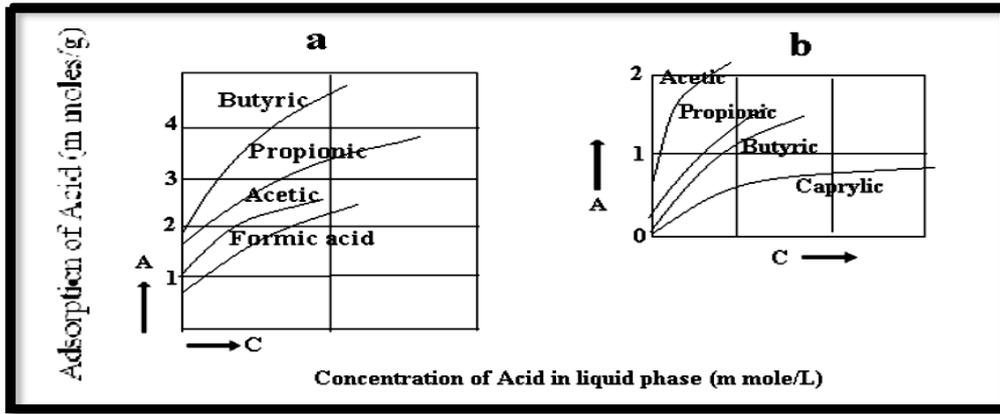
تتضمن عملية الامتزاز في المحلول حدوث تماس سطحي بين الطورين السائل والصلب مع بعضها البعض، أن الطور السائل أما نقي أو يحتوي على مادة أو أكثر مذابة فيه [50]. في عملية الامتزاز يكون للمذيب تأثير واضح على المادة الممتزة (المذاب) وكذلك السطح الماز، من أجل الحصول على مواقع الامتزاز الموزعة على الممتزات، تتنافس الجزيئات المادة الممتزة (المذاب) مع جزيئات المذيب في هذه العملية، وهذا التنافس يكون وفقا الى التفاعل بين (المذيب، المذاب، السطح الماز). عندما تكون الذوبانية قليلة (واطئة) للمادة المذابة (الممتز) في المذيب سوف ينتج عنها قوة امتزاز عالية على السطح الماز وبالتالي تكون سعة الامتزاز كبيرة، هناك دراسات اولية مهمة تشير الى تأثير نوعية المذيب فضلا عن تأثير السطح الماز ومن هذه الدراسات هي دراسة تروبي حيث سميت باسمه (Trouble's Rule) وتنص على أنه " تزداد كمية الامتزاز للمواد العضوية من محاليلها المائية زيادة منتظمة بزيادة طول السلسلة الهيدروكربونية " [51].

وهذا يوضح في الشكل (a6.1) علاقة كمية الامتزاز لسلسلة من الحوامض الكربوكسيلية والتي تعتبر تطبيقا عمليا لقاعدة تروبي (Trouble's Rule) امتزاز سلسلة من الحوامض الكربوكسيلية من محاليلها المائية على سطح فحم حيواني (كاربون)، و وجد أن سعة امتزازها تزداد على النحو الآتي:

Butyric >Propionic >Acetic >Formic acid

بينما يوضح الشكل (b6.1) امتزاز سلسلة من الحوامض الكربوكسيلية على سطح هلام السليكا من التلوين، فيظهر العكس من ذلك بأستخدام مذيب لا قطبي و سطح قطبي فوجد ان سعة الامتزاز للحوامض الكربوكسيلية تترتب على النحو الآتي [52]:

Acetic >Propionic> Butyric>Caprylic



الشكل(6.1): يوضح قاعدة تروبي Trouble's Rule

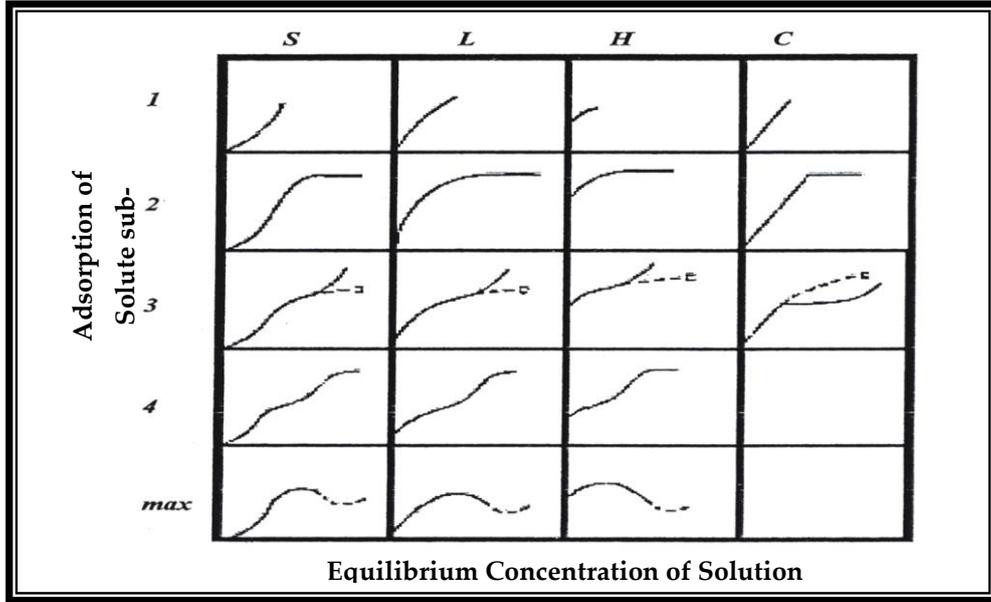
(a)امتزاز احماض كابوكسيلية من محاليل مائية على سطح الفحم الحيواني. (b)امتزاز احماض كابوكسيلية من التلوين على سطح هلام السليكا [53].

## Adsorption Isotherms

### (6-1) ايزوثيرمات الامتزاز

يمكن تعريف الايزوثيرم (بأنه العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح ما (Qe) مع التركيز المادة الممتزة عند حالة الاتزان (Ce) ) بثبوت درجة الحرارة [54].

قد قام (Giles) وجماعته على وضع تصنيف للايزوثيرمات يعتمد على هيئة المقاطع الابتدائية للايزوثيرمات للمساعدة في فهم عمليات الامتزاز واعطى هذا التصنيفات رموزا هي (C، H، L،S) و توجد ضمن الاصناف الرئيسية أصناف ثانوية يشار إليها بـ (1، 2، 3، 4 و max) و كما موضح في الشكل (7.1) [55].



الشكل (7.1): يوضح الاصناف المختلفة من الايزوثيرمات حسب تصنيف Giles.

(1) **الصنف S:** يكون فيه الايزوثيرم متخذا شكل (S) الذي يكون توجه الجزيئات الممتزة على السطح الماز مائلا او عموديا بالإضافة الى ان المذيب قد يعاني امتزازا شديدا على السطح.

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

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

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

## Theories of Adsorption

## (7-1) نظريات الامتزاز

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

الجدول (1-2): يوضح انواع الايزوثيرمات

Isotherm	Application	Equation
Langmuir <sup>[56]</sup>	Physical and chemical Adsorption	$Q_e = \frac{a b C_e}{1 + b C_e}$
Freundlich <sup>[57]</sup>	Physical and chemical Adsorption	$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$
Temkin <sup>[58]</sup>	Chemical adsorption	$Q_e = B \ln A_T + B \ln C_e$
Redlich-Peterson <sup>[59]</sup>	Physical and chemical Adsorption	$Q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta}$
Toth <sup>[60]</sup>	Multimolecular Physical Adsorption	$Q_e = \frac{a C_e}{(K_T + C_e^n)^{1/n}}$

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

### Langmuir Adsorption Equations

### (1-7-1) معادلة لانكماير للإمتزاز

هذه المعادلة شهدت انتشاراً واسعاً بعد أن طورها العالم (Irving langmuir) عام(1918) لوصف امتزاز جزيئات الغاز المواد المذابة في الطور السائل على السطوح الصلبة. وقد افترض لانكماير حدوث الامتزاز عندما اي جزيئة تصطدم بالسطح سوف تمتز عليه، وباستمرار عملية الامتزاز يصبح من غير الممكن ان تمتز كل جزيئة تصطدم بالسطح، و أن الجزيئة التي تمتز هي التي تصطدم بموقع فارغ فقط <sup>[61, 62]</sup>.

$$Q_e = \frac{X}{m} = \frac{a b C_e}{1 + b C_e} \dots\dots\dots (1-2)$$

قانون (1- 2) تمثل معادلة لانكماير للامتزاز من المحلول <sup>[56]</sup>.

إذ ان:

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

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

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

b: ثابت لانكماير يرتبط بطاقة الامتزاز أو ثابت الاتزان بوحدة (mg/L) كما مشار في

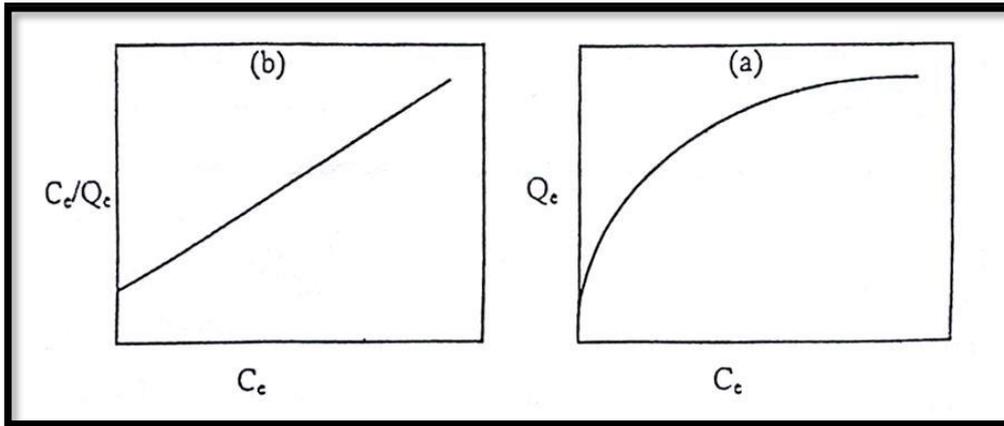
المعادلة (1-2).

ويمكن كتابة المعادلة (1-2) بالصورة الخطية لتصبح على النحو الآتي:

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{C_e}{a} \dots\dots\dots (1-3)$$

و عند رسم Ce/Qe مقابل Ce فان الميل يساوي 1/a و تقاطعه يساوي القيمة 1/ab، كما في

الشكل (8.1) [63].



الشكل (8.1): يوضح (a) ايزوثيرم لانكماير (b) العلاقة الخطية لايزوثيرم لانكماير

### Freundlich Adsorption Equation (2-7-1) معادلة فريندلش للإمتزاز

في عام ( 1926 م) وضع العالم الألماني (Freundlich) معادلة تعد من أهم المعادلات المستعملة بنجاح في حالة الإمتزاز من المحلول، و قد تكون السطوح معظمها غير متجانسة (Heterogeneous) أي إن تغيرات الطاقة الكامنة غير منتظمة بسبب وقوع مواقع الإمتزاز عند مستويات متباينة من الطاقة [64]، وهذا يؤدي إلى تغير في ايزوثيرم الإمتزاز، وبذلك وضعت معادلة فريندلش لتمثيل التغير في مقدار المادة الممتزة (Qe) في وحدة المساحة أو كتلة المادة المازة مع تركيز الاتزان (Ce)، والصيغة الرياضية لمعادلة فرندليش تكون كالآتي:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \dots\dots\dots(1-4)$$

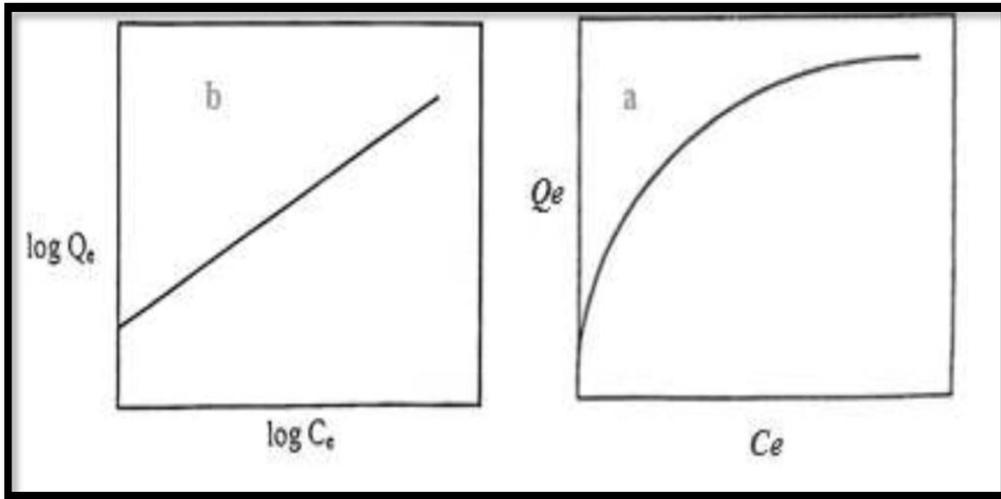
وبأخذ لوغار تم للمعادلة (1-4) نحصل على

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \dots\dots\dots (1-5)$$

حيث (K<sub>f</sub>, n) ثوابت فرندلش التجريبية حيث ان:

(n مقياس لشدة الإمتزاز، بينما K<sub>f</sub> مقياس لكمية الإمتزاز) التي يمكن الحصول عليها من رسم

العلاقة بين (log Q<sub>e</sub>) مقابل (log C<sub>e</sub>) حيث نحصل على خط مستقيم ميله (  $\frac{1}{n}$  ) وتقاطعته (log K<sub>f</sub>)، وقيم هذه الثوابت تعتمد على طبيعة كل من المادة الممتزة و السطح الماز ودرجة الحرارة. وتختلف معادلة فريندلش عن معادلة لانكماير في التوزيع حيث يكون الامتزاز الفيزيائي بسمك عدة طبقات وهي تنطبق على أسطح المواد الغير متجانسة (Heterogeneous)، كما في الشكل (9.1) [65].



الشكل (9.1): يوضح (a) ايزوثيرم فريندلش (b) العلاقة الخطية لايزوثيرم فريندلش

**Temkin Adsorption Equation**

**(3-7-1) معادلة تمكن للإمتزاز**

نموذج تمكن يقترح أن الحرارة المرتبطة مع عملية الامتزاز لجميع الجزيئات في الطبقة سوف تنخفض خطيا مع تغطية السطح بسبب التفاعلات بين المادة الممتزة (Adsorbate) والسطح الماز (Adsorbent) [66].

ايزوثيرم تمكن يمثل بواسطة المعادلة التالية :

$$q_e = B \ln A (A_T \cdot C_e) \dots\dots\dots(1-6)$$

حيث ان :-

$A_T$ : هو ثابت توازن الربط يمثل اقصى طاقة الربط. ( $L/g$ )

$B$ : ثابت ايزوثيرم تمكن الذي يمكن حسابه كالاتي :-

$$B = RT/b$$

$R$ : يمثل ثابت العام للغازات ( $8.314J/mol.k$ ).

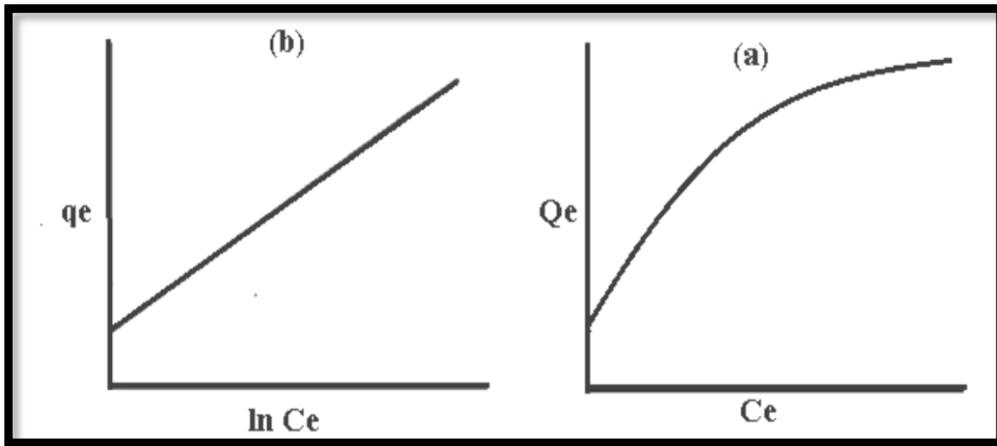
$T$ : تمثل درجة الحرارة المطلقة ( $K$ ).

$b$ : ثابت حرارة الامتزاز ( $J/mol$ ).

الشكل الخطي للمعادلة تمكن هو :-

$$Q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \dots\dots\dots(1-7)$$

قيم ( $A_T$  ،  $B$ ) يمكن أن تحسب من خلال الميل والقطع بواسطة الرسم البياني ( $q_e$ ) مقابل  $\ln C_e$  [67]، كما موضح في الشكل (10.1).



الشكل (10.1): يوضح (a) ايزوثيرم تمكن (b) العلاقة الخطية لايزوثيرم تمكن

## (8-1) التلوث بالصبغات

## The Pollution by Dyes

إنَّ الصبغات تُعد من أكثر الملوثات في البيئة المائية نتيجة لما تنتجه الأنشطة الصناعية والكيميائية من مخلفات في الأنهار والبحيرات، ان معظم هذه الصبغات ضارة على حياة الانسان، والحياة المائية، وهذا يدعو الى القلق الشديد، وصلت كمية الصبغات المنتجة عام 1996 الى 4.5 مليون طن و معظم هذه الكميات تستخدم في الصناعات التكميلية في صباغة الأنسجة [68]. ومعظم هذه الصبغات إما خاملة أو غير سامة، ولكن بعضها الآخر يكون له تأثيرات سمية كبيرة على الإنسان كمادة (Benzidine) بالإضافة إلى الصبغات المنتشرة التي تكون لها تأثيرات ملحوظة على البيئة الحياتية. ويُعدّ الامتزاز من أكثر الطرق استخداماً للتخلص من الملوثات. وبما أنه لوحظ استخدام كميات كبيرة من الصبغات في الصناعات النسيجية فإن هذا سيؤدي الى انتاج كمية كبيرة من النفايات في البيئة [69]. وقد تم تطوير عدد من التكنولوجيات على مر السنين لإزالة الملوثات المختلفة الموجودة في المياه [70].

الصبغات هي عبارة عن مواد ملونة تستطيع أن ترتبط بطريقة ما بالمواد المراد صبغها وتكسبها الواناً زاهية بحيث لا تتأثر بالغسل والضوء والاكسجين والحوامض والقواعد وتمتاز هذه الصبغات باعطائها امتصاصات شديدة في المنطقة المرئية بسبب توفر الانظمة الاقترانية وعدم تمركز الكترونات  $\pi$  في تركيبها [71]. يعود سبب المركب الملون الى وجود مجموعات وظيفية معينة فيه مما تؤدي إلى جعله ملونا إذ يطلق عليها بالمجموعات الكروموفورية (Chromophores)، وتعني المجموعات الحاملة للون (Colour bearing groups) وتشمل على مجموعات (-C=C-)، (-C=S-)، (-C=O-)، (-N=O-)، (-NO<sub>2</sub>-)، (-N=N-) اما التي تعمل على زيادة شدة اللون فتسمى المجموعة المساعدة، أو الأوكسوكرومات (Auxochromes) وتعني معمقات اللون، وهي مجموعات دافعة للإلكترونات، ولها أهمية أخرى، إذ تمنح الجزيئة صفة الحامضية أو القاعدية، وبذلك تزيد قدرتها على الارتباط بالسطوح المازة [72]، يمكن تصنيف الصبغات الى عدة انواع وفقا الى تركيبها الكيميائي كما موضح في الجدول (3-1) [73].

الجدول (3-1): يوضح تصنيف الصبغات

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

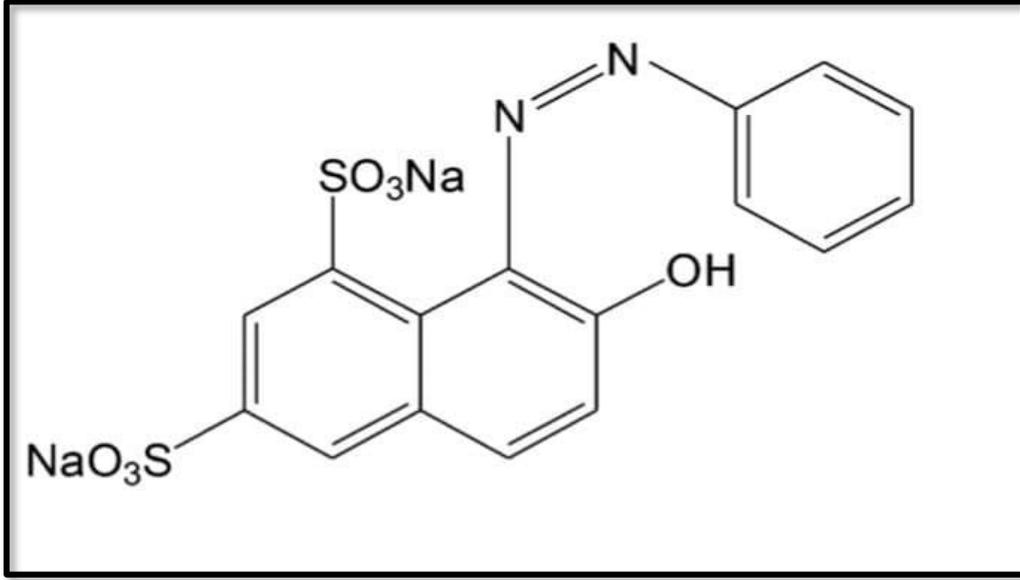
### (1-8-1) الصبغة البرتقالية

### Orange-G Dye

وهي من الاصباغ الانيونية النموذجية قابلة للذوبان في الماء. وكثيرا ما تستخدم في الصناعات الورقية ولها تأثيرات سامة على المعيشة الكائنات الحية [74]. وتمتلك الصيغة الكيميائية  $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$  [75]. والوزن الجزيئي 452 g/mol [76]. هي صبغة أحادية اللون ذات شحنة سالبة وتستخدم على نطاق واسع في صناعات الطباعة والمنسوجات. تم الإبلاغ عن أن الصبغة شديدة السمية للبشر بسبب طبيعتها المسرطنة والمسببة للأمراض [77]. وهي تعتبر أيضا صبغة أزو النموذجية في مياه الصرف الصحي للنسيج [76].

(1,3-Naphthalenedisulfonic acid, 7-hydroxy- 8-(phenylazo)-, disodium salt) [78].

الصيغة التركيبية للصبغة الموضحة في الشكل (11.1) [79].

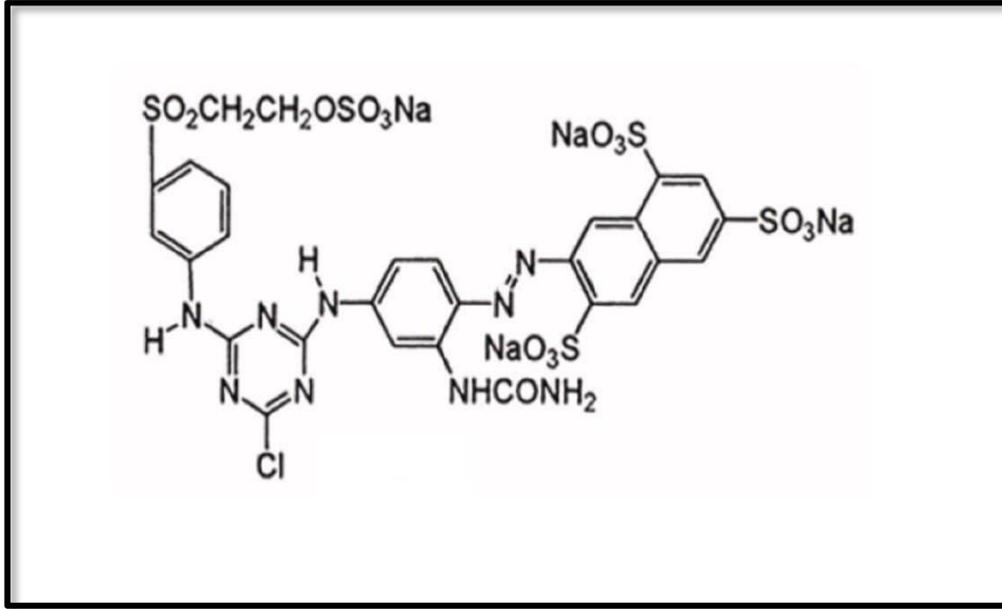


الشكل ( 11.1 ): يوضح الصيغة التركيبية لصبغة Orange-G

### Reactive Yellow 145 Dye

### (2-8-1) الصبغة الصفراء التفاعلية ١٤٥

صبغة Reactive Yellow 145 لها الصيغة الكيميائية  $C_{28}H_{20}ClN_9O_{16}S_5Na_4$  والوزن الجزيئي لها  $1026.25 \text{ g / mol}$  [80]. تستخدم هذه الصبغة في صباغة القطن والحريير الصناعي والبولي استر في المنسوجات الصناعية وفي الطباعة [81]. لديها تأثيرات مسرطنة على البشر و الكائنات المائية. لديها مجموعة azo بالإضافة إلى مجموعة كبريتات مرتبطة مع إيثيل سلفون و احادي كلورو تريازين (MCT)، مما يجعله عنيد بطبيعته [82]. وهي تعتبر أكبر فئة من الأصباغ المستخدمة من نوع Azo، تتميز هذه الفئة عادةً بوجود رابطة أزو أو أكثر (-N=N-) والحلقات الاروماتية، والتي تعتبر سامة للكائنات الحية [83]. من الصعب تحليل صبغات الأزو، التي تشكل حوالي 70% من جميع الأصباغ المستخدمة، بسبب تركيبها المعقدة وطبيعتها التركيبية [84,85]. الصيغة التركيبية للصبغة الموضحة في الشكل (12.1) [80].

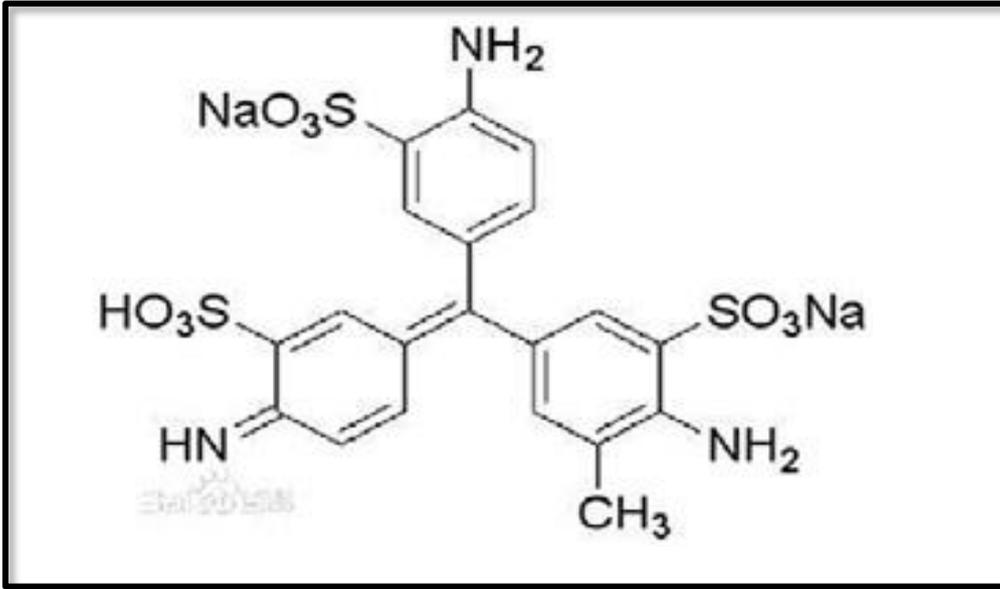


الشكل (12.1): يوضح الصيغة التركيبية لصبغة Reactive Yellow 145

### Acid Fuchsin Dye

### (3-8-1) صبغة فوشين الحامضية

صبغة Fuchsin الحامضية لها الصيغة الكيميائية  $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$  [86]. صبغة حامض الفوشين (AF) هي صبغة أنيونية تتكون من إطار ثلاثي فينيل ميثان متعاقبة للغاية. تستخدم على نطاق واسع لصبغة أقمشة المنسوجات، وتصنيع المبيدات، والتلوين البيولوجي. تسبب سُميتها العالية ومثابرتها آثارًا مسرطنة على البشر وتؤثر بشكل ضار على البيئة [87]. وهي أيضا واحد من الأصباغ السامة وغير الشفافة المتولدة من صبغة المنسوجات الأقمشة والحريير والنايلون والصوف، وتستخدم أيضًا في الصناعات الجلدية، وكذلك استخدامات المختبر [88]. والوزن الجزيئي لهذه الصبغة هي 585.54 g/mole [86]. الصيغة التركيبية للصبغة الموضحة في الشكل (13.1) [86].



الشكل (13-1): يوضح الصيغة التركيبية لصبغة Acid Fuchsin

## The Literature Survey

## (9-1) الدراسة الأستقصائية في الأدبيات

قام الباحث Islam M. Ibrahim وجماعته في تحضير الجسيمات النانوية لأكسيد الزركونيوم عن طريق الترسيب من سلانف الأحماض العضوية المختلفة ومنها (oxalic، citric و malic) والاشتعال عند 750 درجة مئوية. تم تشخيص العينات بتقنيات منها (XRD و FT-IR و UV-Vis و HR-TEM). وكل واحدة اثبتت شي معين. وتم اختبار إحدى العينات المحضرة كعامل مساعد للتحلل الضوئي لصبغة Orange G في عينات مياه الصرف الصحي بوجود  $H_2O_2$  حيث تم الحصول على إزالة الصبغة بنسبة 100% بعد حوالي 180 دقيقة [89]

قامت الباحثة Neha Garg وجماعتها في هذه الدراسة بتقييم إزالة اللون وتحلل صبغة النسيج الصفراء ١٤٥ (RY145) باستخدام سلالات بكتيرية نقية Pseudomonas aeruginosa (RS1) و Thiosphaera pantotropha ATCC 35512. كانت كلتا السلالتين قادرة على إزالة لون الصبغة. وأظهرت الثقافات المتأقلمة إزالة ألوان بنسبة 54% من RY145 في الوسائط المعدنية (MM) حتى في حالة عدم وجود مصدر كربون خارجي قابل للتحلل بسهولة [90].

قام الباحث Jian Yu وجماعته في استخدام Pr و Co ومشاركة المنشط  $TiO_2$  على الجرافيت المقشر حيث تم تحضير أقطاب الجسيمات واستخدامها لتحلل حامض الفوشين (Acid Fuchsin) الغير شفاف او المعتمة في نظام تحفيز ضوئي ثلاثي الأبعاد. وأظهرت نظرية برونور ايميت تيلر (Brunauer-Emmett-Teller)، الفحص المجهرى الإلكتروني، التحليل الطيفي للإلكترون الضوئي بالأشعة السينية، والتحليل الطيفي بالأشعة ما تحت الحمراء أن Pr و Co قد تم تعاطيها بنجاح على جسيمات  $TiO_2$  وعزوا إلى حد كبير خصائص سطحهم ونشاطهم التحفيزي حيث تمت إزالة أكثر من 90% من AF في غضون 40 دقيقة<sup>[86]</sup>.

قام الباحث Sarathkumar Krishnan وجماعته في دراسة امتزاز صبغة (Acid Fuchsin) من المحاليل المائية على السطح المصنع تدريجيا لمركبات  $MgO - SiO_2$  (MSNT) النانوية الوظيفية لأمينوتيترازول (aminotetrazole) بطريقة كيميائية رطبة بسيطة ودراسة العوامل المؤثرة في الامتزاز مثل: درجات الحرارة، الدالة الحامضية pH، وايزوثيرمات الامتزاز للصبغة على السطح الماز وبعدها تم تحليل فكانت النتائج متطابقة مع فرضية فرنديش (Freundlich) بصورة جيدة فوجد ان امتصاص سريع لصبغة الفوشين الحامضية (78% إزالة اللون في غضون دقيقتين) مع قدرة امتزاز عالية<sup>[91]</sup> (775.6 mg/g).

استطاع الباحثان Seyed Reza Nabavi، Nasim Jalalian في دراسة امتزاز صبغة (Acid Fuchsin) من المحاليل المائية على السطح المصنع من جسيمات الشيتوزان النانوية المزخرفة / غشاء بولي أميد (CSNPs / PA6) عن طريق الجمع بين طرق العزل الكهربائي والرش ودراسة العوامل المؤثرة في الامتزاز مثل: تركيز الصبغة الابتدائية، درجات الحرارة، الدالة الحامضية pH، وايزوثيرمات الامتزاز للصبغة على السطح الماز وبعدها تم دراسة فرضيات (Freundlich و Langmuir) ودراسة الدوال الترموداينمكية ( $\Delta S$ ،  $\Delta G$ ،  $\Delta H$ ) من خلال النتائج لوحظ ان عملية الامتزاز هي عملية تلقائية و باعثة للحرارة<sup>[92]</sup>.

قام الباحث Indra D. Mall وجماعته في دراسة امتزاز صبغة (Orange-G (OG)) من المحاليل المائية على السطح الرماد المتطاير لنقل قصب السكر (BFA) (الناتج كمواد نفايات من مطحنة السكر) ودراسة العوامل المؤثرة في الامتزاز مثل: تركيز الصبغة الابتدائية، درجات الحرارة، الدالة الحامضية pH، وايزوثيرمات الامتزاز، وزمن الاتزان للصبغة على السطح الماز وبعدها تم دراسة فرضيات (Freundlich و Langmuir) ودراسة الدوال الترموداينمكية ( $\Delta S$ ،  $\Delta G$ ،  $\Delta H$ )<sup>[93]</sup>.

درس الباحثان Xiang-Rong Xu, Xiang-Zhong Li استخدام التحلل التأكسدي لصبغة الأزو البرتقالية G في المحاليل المائية بواسطة كاشف persulfate/Fe<sup>+2</sup> تم فحص تأثيرات الأس الهيدروجيني pH ودرجة الحرارة بوجود أيونات غير عضوية (Cl<sup>-</sup> ، NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ، HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ، H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) على تحلل الصبغة OG [76].

تمكن الباحث M.Arulkumar وجماعته في استخدام الكربون المنشط المحضر لإزالة صبغة البرتقالية G من المحاليل المائية و تمت دراسة تأثيرات العوامل المختلفة مثل زمن الاتزان، وتركيز الصبغة الأولي، والدالة الحامضية pH، ودرجة الحرارة، وايزوثيرمات الامتزاز، للصبغة على السطح الماز وبعدها تم دراسة فرضيات (Langmuir و Freundlich) أظهرت نتائج أن سطح الكربون المنشط قد تحول من اللون الداكن إلى الفاتح بعد امتصاص الصبغة [75].

قام الباحث S. Benkaddour وجماعته في استخدام بذور البطيخ المعالجة بالهكسان لإزالة الصبغة الصفراء الفعالة 145 من المحاليل المائية. تم تقييم تأثير العوامل الفيزيائية والكيميائية مثل زمن الاتزان، وتركيز الصبغة الأبتدائي، والدالة الحامضية pH، ودرجة الحرارة، وايزوثيرمات الامتزاز وبعدها تم دراسة فرضيات (Langmuir و Freundlich و Temkin) تؤكد النتائج التي توصلوا إليها هي مادة ماصة جيدة ومنخفضة التكلفة يمكن استخدامها لإزالة الأصباغ من المحاليل المائية [94].

## Aim of Study

## (10-1) الهدف من الدراسة

يهدف العمل في هذه الرسالة إلى إمكانية استخدام البوليمر النانوي المشترك في إزالة الصبغات Orange-G، Reactive Yellow 145 و Acid Fuchsin في محاليلها المائية و دراسة الظروف الفضلى لعملية الإزالة و المتمثلة بـ ( كمية السطح الماز Weight of adsorbant، الدالة الحامضية pH، درجة الحرارة Temperature ) . و ثم حساب الدوال الترموديناميكية لعملية الإزالة ( انثالبي عملية الإزالة ΔH، انتروبي عملية الإزالة ΔS و الطاقة الحرة لعملية الإزالة ΔG)، وكذلك دراسة ايزوثيرمات الامتزاز و مدى انطباقها مع معادلات لانكماير و فريندلش و تمكن.

## الفصل الثاني: الجزء العملي

## Chemical and Techniques

## (1-2) المواد الكيميائية وتقنيات العمل

## Chemicals

## (1-1-2) المواد الكيميائية

يوضح الجدول التالي (1-2) جميع المواد الكيميائية الصلبة والسائلة المستخدمة في هذه

الدراسة

الجدول (1-2): يبين المواد الكيميائية، نقاوتها والشركة المصنعة

Materials	Purities	Company
Glycerol	99.5%	BHD
Phthalic Anhydride	99%	ALPHA
Dimethylsulfoxide (DMSO)	99.5%	CDH
Orange G Dye	>90%	Milwaukee
Ortho-xylene	99%	MERCK
Reactive Yellow 145 Dye	>99%	BOC Sciences
Acid Fuchsin Dye	99%	MERCK

## Equipment used at work

## (2-1-2) الاجهزة المستخدمة في العمل

1. مطياف الاشعة تحت الحمراء FT-IR (Fourier Transformer Infra-Red ) Spectroscopy) في مدى ( $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ ) باستخدام قرص بروميد البوتاسيوم على مقياس طيف الاشعة الحمراء جهاز بروكر ( FT-IR-instrument Bruker ) (spectrophotometer) / صنع في الولايات المتحدة الأمريكية (USA) ، قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة بابل.

2. الرنين المغناطيسي النووي  $^1\text{H-NMR}$  ، Varian Inova ، 500 MHz ، صنع في الولايات المتحدة الأمريكية (USA) ، فرنسا مع  $\text{DMSO } d_6$  ، مختبر الوكالة المركزية ، إيران.

3. مجهر القوى الذرية AFM ( Atomic Force Microscope ) ، أكسفورد (Oxford) ، صنع في الولايات المتحدة الأمريكية (USA) ، قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة بغداد.
4. المسعر المسح التفاضلي DSC (Differential scanning calorimetry) ، Shimadzu ، اليابان / جامعة بابل / كلية هندسة المواد.
5. حيود الأشعة السينية XRD (X-Ray Diffraction) ، Rigaku Ultima IV ، اليابان ، مختبر بيرتا للتحقيقات المعملية ، إيران.
6. الفحص المجهر الإلكتروني TEM (Transmission Electron Microscopy) ، Philips ، CM30 ، هولندا، معمل بيرتا للتحقيقات المعملية ، إيران.
7. مطياف الأشعة فوق البنفسجية (UV.-Vis. Spectrophotometer) ، Jenway ، Genova Plus ، قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء.

## (2-2) تحضير البوليمر المشترك النانوي Preparation of Nano Co-Polymer

تم استخدام عملية الأسترة لتحضير البوليمر النانوي حيث تم وضع (1.5 mole، 222 g) من أنهيدريد الفثاليك (Phthalic Anhydride) و (33 mL) من DMSO في بيكر سعة 200 mL و تم خلطهم معاً، هذا البيكر مجهز بميزان حرارة، تم تسخين الخليط بعناية باستخدام محرك مغناطيسي والصفحة ساخنة حتى  $70^{\circ}\text{C}$  حتى يتم تكوين سائل صافٍ وإضافة (1.0 mole، 92 g) من الكليسرول (Glycerol) إلى المحلول. تم تسخين الخليط بعناية إلى  $100^{\circ}\text{C}$  ثم تمت إضافة 10 mL من الزيلين (p-Xylene) بعناية إلى دورق التفاعل على شكل دفعات (ثلاث قطرات في كل دفعة) ، حيث يتم سحب الماء المتكون بواسطة عملية الأسترة، ثم يسخين الدورق برفق ، ثم إيقاف التسخين بعد (52 دقيقة،  $117^{\circ}\text{C}$ ) ، عند التوقف يتكون الماء في عملية تحضير البوليمر المشترك النانوي . ثم يضاف الماء المقطر البارد بوفرة الى مزيج التفاعل حيث يتكون محلول معلق، نترك المحلول المعلق حتى يترسب طوال الليل، ثم يصفى ويغسل بالماء المقطر ويترك حتى يجف.

**Preparation of Dye Solutions****(3-2) تحضير محاليل الصبغة****(1-3-2) تحضير محلول الصبغة البرتقالية****Preparation of Orange-G the Dye Solution**

تحضير المحلول القياسي للصبغة البرتقالية-G (Orange-G) وذلك بإذابة (0.5g) من الصبغة بكمية معينة من الماء المقطر ثم إكماله إلى (1000 mL) لتحضير تركيز (500 ppm) من هذا المحلول. من هذا المحلول المركز، تم تحضير المحاليل المخففة بتركيز (5، 10 و15 ppm) بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز ثم تخفيفه باستخدام (100 mL) ماء مقطر.

**(2-3-2) تحضير محلول الصبغة الصفراء التفاعلية 145****Preparation of Reactive Yellow 145 The Dye Solution**

تحضير المحلول القياسي للصبغة الصفراء التفاعلية 145 (Reactive Yellow 145) وذلك بإذابة (0.5g) من الصبغة بكمية معينة من الماء المقطر ثم إكماله إلى (1000 mL) لتحضير تركيز (500 ppm) من هذا المحلول. من هذا المحلول المركز، تم تحضير المحاليل المخففة بتركيز (5، 10 و15 ppm) بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز ثم تخفيفه باستخدام (100 mL) ماء مقطر.

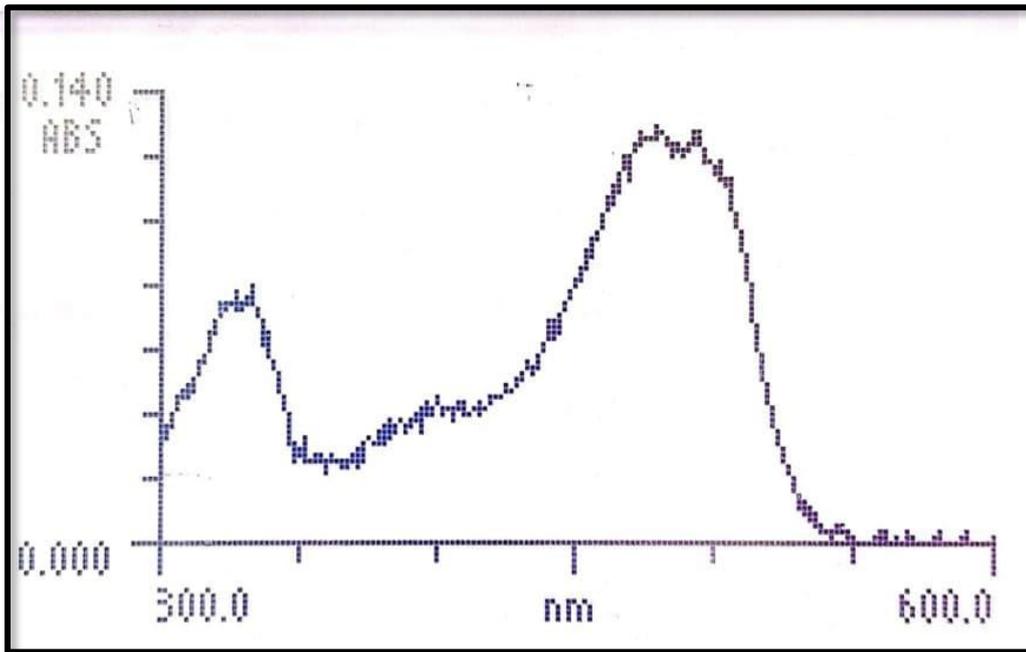
**(3-3-2) تحضير محلول الصبغة الفوشين الحامضية****Preparation of Acid Fuchsin The Dye Solution**

تحضير المحلول القياسي للصبغة الفوشين الحامضية (Acid Fuchsin) وذلك بإذابة (0.5g) من الصبغة بكمية معينة من الماء المقطر ثم إكماله إلى (1000 mL) لتحضير تركيز (500 ppm) من هذا المحلول. من هذا المحلول المركز، تم تحضير المحاليل المخففة بتركيز (5، 10 و15 ppm) بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز ثم تخفيفه باستخدام (100 mL) ماء مقطر.

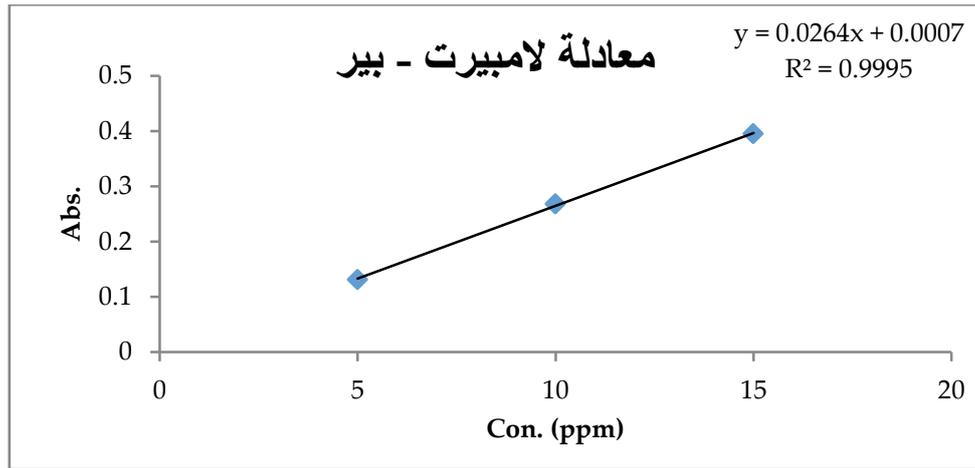
## (4-2) تحديد منحنى المعايرة

## Determination of Calibration Curve

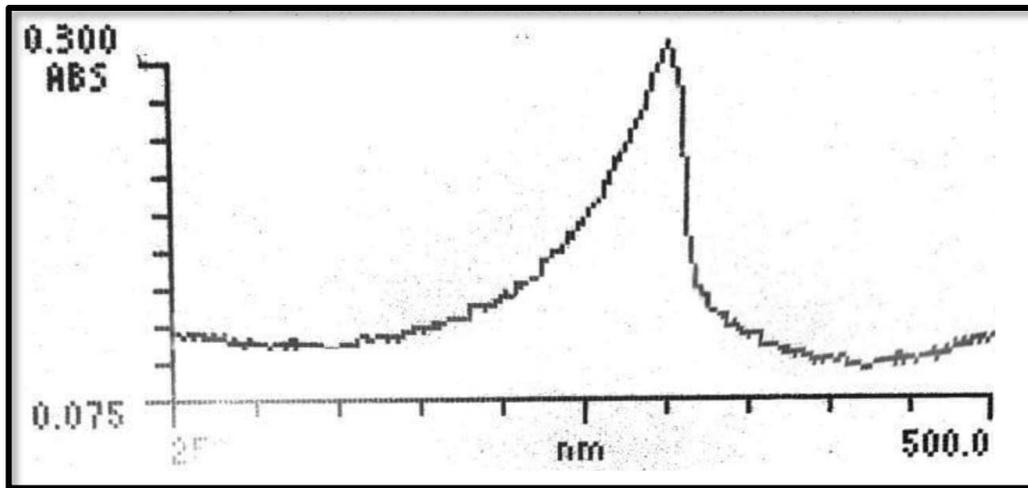
منحنى المعايرة يمثل العلاقة بين الامتصاص والتركيز تم تحديده من خلال ثلاثة تراكيز محضرة (5، 10 و 15 ppm) من (Orange-G) و (Reactive Yellow 145) و (Acid Fuchsin) المستخدمة في الدراسة ، تم قياس امتصاص هذه التركيزات من اجل تعيين الطول الموجي الاعظم ( $\lambda_{max}$ ) لصبغات حيث ان ( $\lambda_{max} = 480 \text{ nm}$ ) لصبغة (Orange-G) كما هو موضح في الشكل (1.2 a)، وبعد ذلك يتم رسم المنحنى القياسي بين الامتصاص والتركيز كما في الشكل (1.2 b)، و الطول الموجي الاعظم ( $\lambda_{max} = 418 \text{ nm}$ ) لصبغة (Reactive Yellow 145) كما هو موضح في الشكل (2.2 a)، وبعد ذلك يتم رسم المنحنى القياسي بين الامتصاص والتركيز كما في الشكل (2.2 b)، و الطول الموجي الاعظم ( $\lambda_{max} = 550 \text{ nm}$ ) لصبغة (Acid Fuchsin) كما هو موضح في الشكل (3.2 a)، وبعد ذلك يتم رسم المنحنى القياسي بين الامتصاص والتركيز كما في الشكل (3.2 b) .



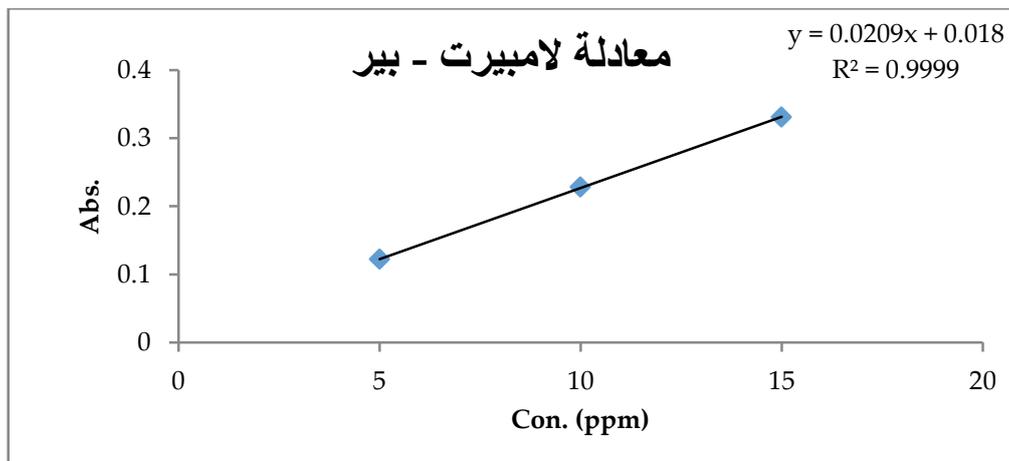
الشكل (1.2 a): يوضح الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{max}$ ) لصبغة Orange-G



الشكل (1.2 b): يوضح المنحنى القياسي بين الامتصاص والتركيز لصبغة Orange-G

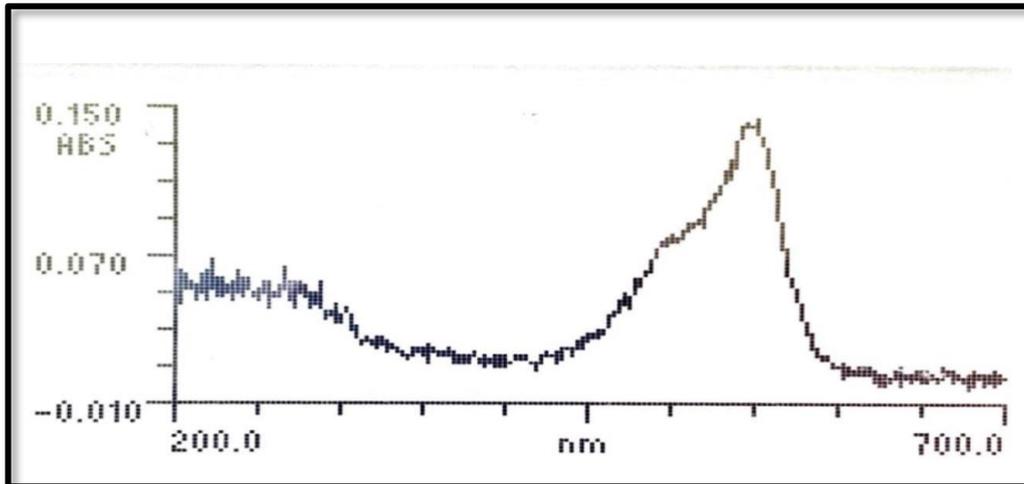


الشكل (2.2 a): يوضح الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{max}$ ) لصبغة Reactive Yellow 145

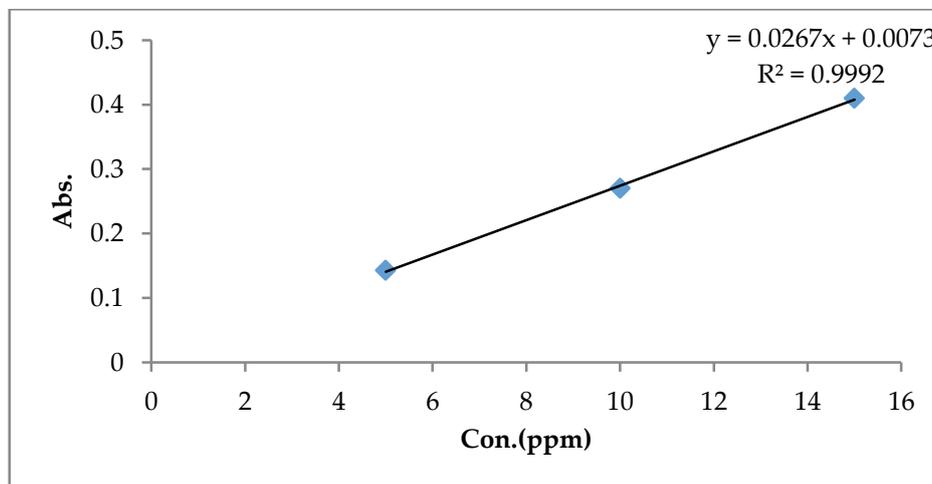


الشكل (2.2 b): يوضح المنحنى القياسي بين الامتصاص والتركيز لصبغة Reactive

Yellow 145



الشكل (3.2 a): يوضح الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{max}$ ) لصبغة Acid Fuchsin



الشكل (3.2 b): يوضح المنحنى القياسي بين الامتصاص والتركيز لصبغة Acid Fuchsin

## (5-2) تحديد ايزوثيرمات الامتزاز Determination of Adsorption Isotherms

ولغرض إيجاد ايزوثيرمات الامتزاز تم تحضير ثلاثة محاليل بتركيز (5 ppm ،  
 10 ppm و 15 ppm) من (Orange-G) و (Reactive Yellow 145) و (Acid Fuchsin) ،  
 ثم اخذ (15 ml) من كل تراكيز الثلاثة المحضرة من صبغة (Orange-G) ، تؤخذ وتوضع  
 في قوارير حجمية موضوع فيها الوزن المحدد (0.06g) من السطح الماز (Nano Co-  
 Polymer) ، بعدها وضع هذه القوارير بجهاز الهزاز (Shaking Device) بدرجة حرارة  
 298K وبعد الوصول إلى زمن التوازن المحدد (30 دقيقة) ، وكذلك تم أخذ (15 ml) من كل

تراكيز الثلاثة المحضرة من صبغة (Reactive Yellow 145) ، تؤخذ وتوضع في قواريرحجمية موضوع فيها الوزن المحدد (0.04g) من السطح الماز (Nano Co-Polymer)، بعدها وضع هذه القوارير بجهاز الهزاز (Shaking Device) بدرجة حرارة 298K وبعد الوصول إلى زمن التوازن المحدد (40 دقيقة) ، وتم كذلك أخذ ( 15 ml ) من كل تراكيز الثلاثة المحضرة من صبغة (Acid Fuchsin). تؤخذ وتوضع في قواريرحجمية موضوع فيها الوزن المحدد (0.02g) من السطح الماز (Nano Co-Polymer)، بعدها وضع هذه القوارير بجهاز الهزاز (Shaking Device) بدرجة حرارة 298K وبعد الوصول إلى زمن التوازن المحدد (20 دقيقة)، تم ترشيح المحاليل بواسطة ورق الترشيح ليتم قياس الامتصاصية لكل واحد منها عند الطول الموجي الاعظم المحدد للاصباغ الثلاثة بواسطة استعمال جهاز مطياف الاشعة فوق البنفسجية\_ المرئية.

وتحديد تركيز كل محلول عند التوازن (Ce (mg / L) لمنحنيات المعايرة ثم تحديد وحساب كمية المادة الممتزة (Qe (mg / g) من المعادلة التالية [95]:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V_{sol} / W_t \dots \dots \dots (2-1)$$

حيث أن:

- Qe : كمية الامتزاز بوحدات (mg\g)
- C<sub>0</sub> : التركيز الابتدائي لمحلول المادة الممتزة بوحدات (mg\L)
- C<sub>e</sub> : التركيز عند الأتزان لمحلول المادة الممتزة بوحدات (mg\L)
- W<sub>t</sub> : وزن المادة المازة بوحدات (g)
- V<sub>sol</sub> : الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة بوحدات (L)

ومن النتائج تم حساب النسبة المئوية لإزالة الاصباغ الثلاثة (Orange-G) و ( Reactive Yellow 145) و ( Acid Fuchsin) بأستعمال المعادلة التالية [96]:

$$Re \% = ( C_0 - C_e \ / C_0 ) \times 100 \dots \dots \dots (2-2)$$

حيث أن:

Re % : النسبة المئوية للإزالة

(6-2) حساب قيم الدوال الترموديناميكية ( $\Delta H, \Delta G, \Delta S$ )**Calculation of The Values of The Thermodynamic Functions ( $\Delta S, \Delta G, \Delta H$ )**

تم حساب قيم الدوال الترموديناميكية المتمثلة ( $\Delta H, \Delta G, \Delta S$ ) حيث تم حساب قيمة  $\Delta H$  من خلال رسم العلاقة بين ( $\text{Log } X_m$ ) مقابل مقلوب درجة الحرارة ( $1/T$ ) لكل من الاصبغ التالية (**Acid Fuchsin** و **Reactive Yellow 145**، **Orange\_G**)، بالاعتماد على معادلة Vant-Hoff-Arrhenius Equation [97].

$$\text{Log } X_m = (-\Delta H / 2.303RT) + C. \dots\dots\dots(2-3)$$

حيث أن:

**Log X<sub>m</sub>** : لوغاريتم أعظم كمية امتزاز (mg/g).

**R** : الثابت العام للغازات.

**T** : درجة الحرارة (K).

**C** : ثابت قانون فانن هوف.

وتم الحصول على العلاقة خطية ومن ميل هذه العلاقة تم حساب قيمة  $\Delta H$  ، والميل يساوي :

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

وحساب قيمة التغير بالطاقة الحرة ( $\Delta G$ ) من المعادلة التالية :

$$\Delta G = -R T \text{Ln} (Q_e/C_e) \dots\dots\dots(2-4)$$

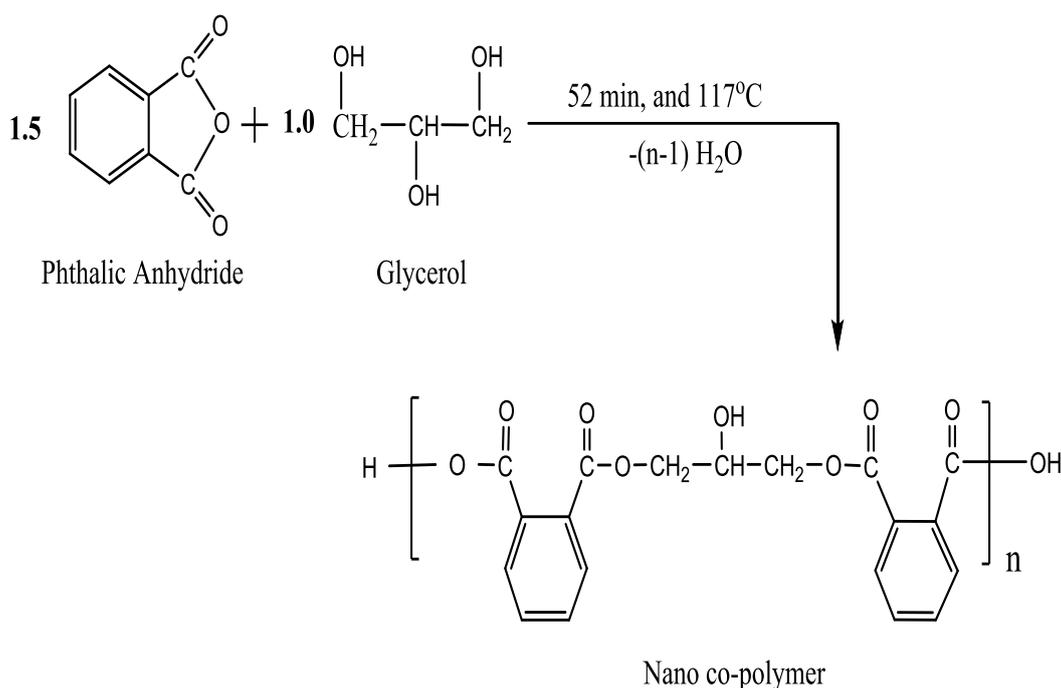
وعند تطبيق معادلة كبس يتم الحصول على قيم التغير بالانتروبي ( $\Delta S$ ) لكل من الاصبغ التالية (**Acid Fuchsin** و **Reactive Yellow 145**، **Orange\_G**) [12].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots(2-5)$$

## الفصل الثالث: النتائج و المناقشة

### (1-3) تحضير البوليمر المشترك النانوي

تم تحضير البوليمر المشترك ذو الجسيم النانوي باستخدام عملية الإذابة عن طريق بلورة التكتيف من تفاعل (0.1mole) من الكليسرول (Glycerol) مع (1.5mole) من أنهيدريد الفثاليك (Phthalic Anhydride) عند 52 دقيقة، 117°C مع إطلاق الماء كنتاج ثانوي ، كما هو موضح في المعادلة (1).



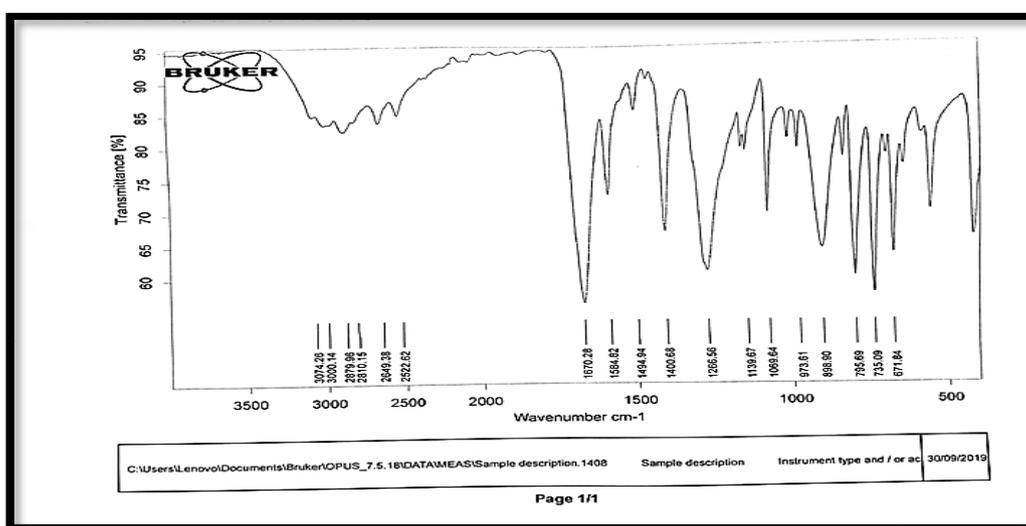
المعادلة (3-1): تفاعل تحضير البوليمر المشترك النانوي

تم تشخيص البوليمر المشترك النانوي (Nano Co-Polymer) بتقنيات (FT-IR، DSC، AFM، <sup>1</sup>H-NMR، XRD و TEM).

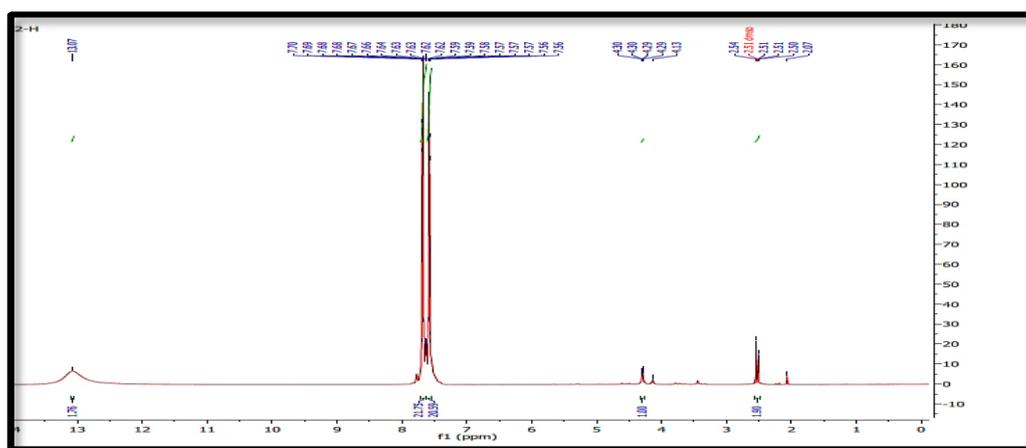
الشكل (1.3) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمركب البوليمر المشترك النانوي المحضر نلاحظ وجود قمة عريضة عند مدى عند (3500-3100 cm<sup>-1</sup>) تعود إلى وجود الأصرة (O-H) الكاربوكسيلية، وكذلك وجود قمة عند (3003 cm<sup>-1</sup>) تعود إلى اصرة (C-H) الأروماتية، وقمتين عند حوالي (2879-2810 cm<sup>-1</sup>) لمط القمم الأواصر (C-H) المتماثلة وغير المتماثلة، وقمة قوية عند (1668 cm<sup>-1</sup>) تعود إلى مجموعة الكاربونيل (C=O)، وكذلك نلاحظ قمم عند (1494، 1400 و 1584 cm<sup>-1</sup>) المنسوبة إلى (C=C)

الاروماتية ، وقمة استر (C-O) عند حوالي ( $1069\text{ cm}^{-1}$ )، وتظهر قمم عند (735، 898  $\text{cm}^{-1}$ ) يعزى إلى التعويض الثانوي للحلقة الاروماتية .

الشكل (2.3) يوضح طيف الرنين المغناطيسي النووي  $^1\text{H-NMR}$ ، والذي يفسر singlet signal عند 13.07 ppm الذي يعود الى البروتون المميز في مجموعة حامض الكربوكسيل . وكذلك (multiplet) في المنطقة 7.56-7.70 ppm التي تعود إلى جميع البروتونات في الحلقة الاروماتية، و (signals) عند 4.29-4.30 ppm تعود لأربعة بروتونات ميثيلين في تركيب البوليمر المشترك ، و (multiple) عند 4.13 ppm التي تعود الى بروتونات الميثيل، ولكن (singlet signal) عند 3.48 ppm هو بسبب وجود بروتون الكحول الأليفاتي.

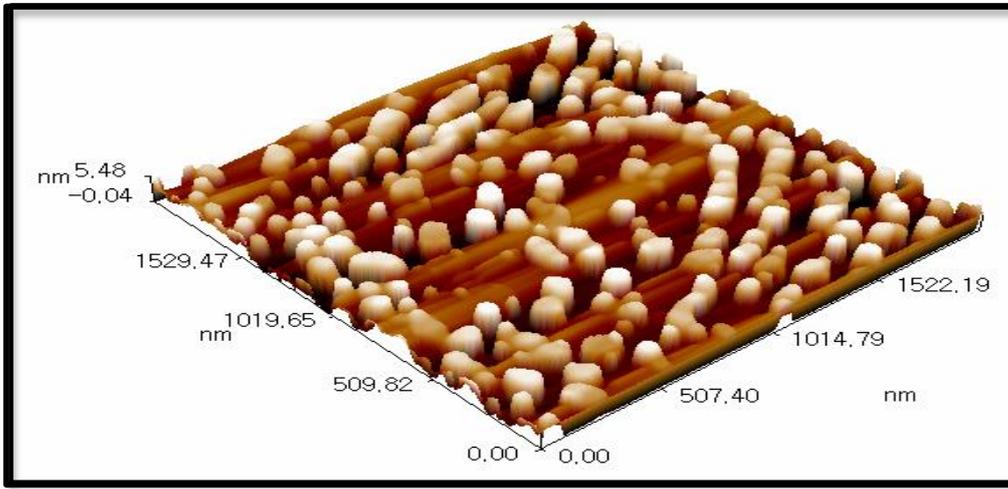


الشكل (1.3): يوضح FT-IR للبوليمر المشترك النانوي

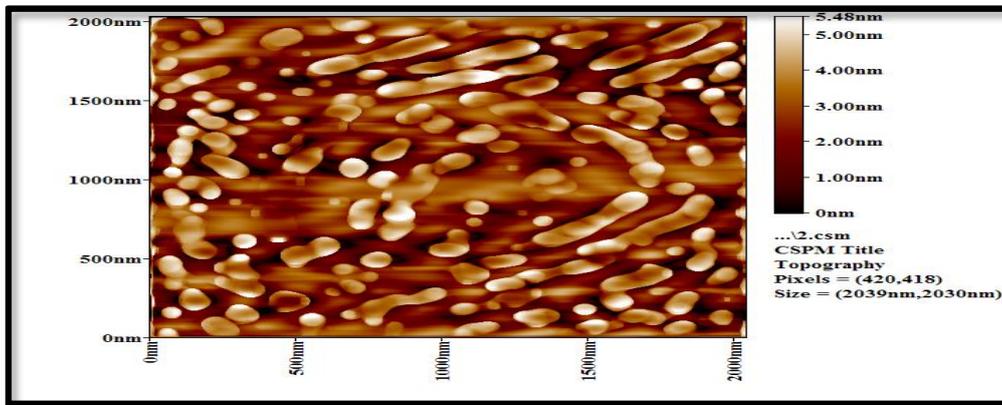


الشكل (2.3): يوضح طيف  $^1\text{H-NMR}$  للبوليمر المشترك النانوي

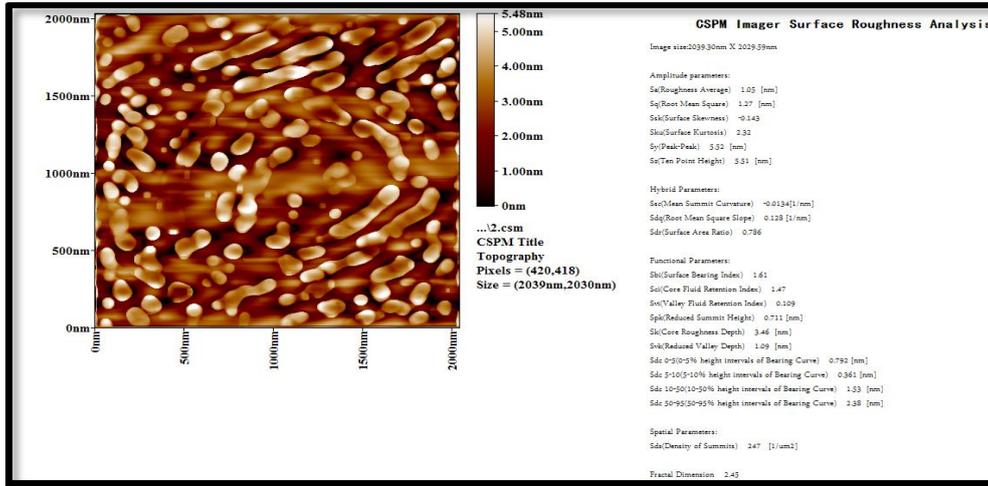
يوضح الشكل (3.3) (a، b و c) تقنية (AFM) للسطح الخارجي للجسيمات النانوية للبوليمر المشترك. كان معامل خشونة لسطح البوليمر المشترك هو 1.05 nm وكان الجذر التربيعي يساوي 1.27 nm. يشير هذا إلى أن الحجم الغامق للجسيمات النانوية يلعب دورًا مهمًا في خشونة السطح ونظامه البلوري المنتظم وتجانس السطح. وإن متوسط ارتفاع الجسيمات هو 5.48 nm، كما هو موضح في الشكل (3.3 a). ويمثل الجدول (1-3) المعدل الإجمالي لأحجام الجسيمات النانوية الشائعة والنسب المختلفة لهذه الأحجام، تشير النتائج إلى أن الحجم الجزيئي للجسيم النانوي للبوليمر المشترك كان 85.31 nm ويمثل الشكل (4.3) توزيع النسب المختلفة لأحجام الجسيمات النانوية للبوليمر المشترك.



الشكل (3.3 a): يوضح صورة المجهر القوى الذرية (AFM) للبوليمر المشترك النانوي وتظهر بشكل صورة ثلاثية الأبعاد (3D).



الشكل (3.3 b): يوضح صورة المجهر القوى الذرية (AFM) للبوليمر المشترك النانوي وتظهر بشكل صورة ثنائية الأبعاد (2D).

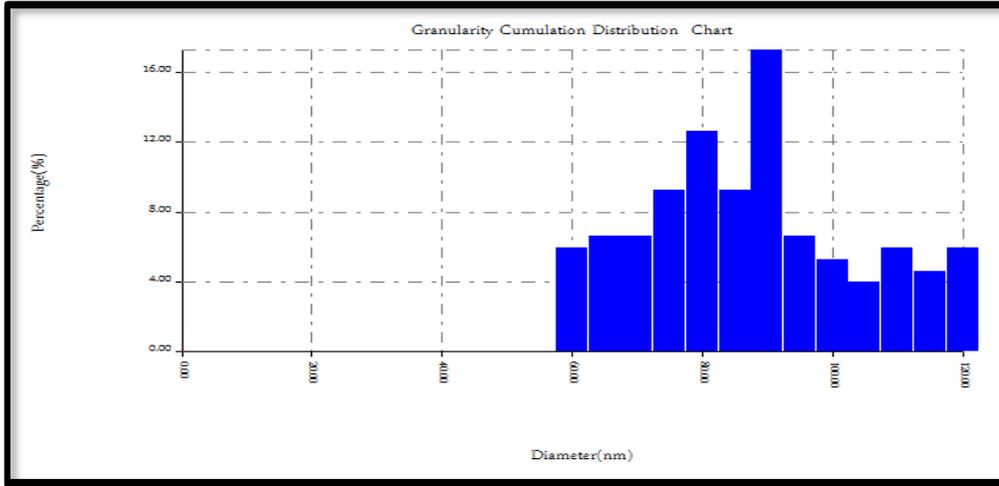


الشكل (3.3 c): يوضح صورة المجهر القوى الذرية (AFM) للبوليمر المشترك النانوي وتظهر بشكل صورة ثنائية الأبعاد (2D) وتظهر جميع تفاصيل الجسيمات.

الجدول (1-3): يبين المعدل الإجمالي لأحجام الجسيمات للبوليمر المشترك النانوي للجسيم النانوي والنسب المختلفة لهذه الأحجام .

<b>Sample: 2</b>	<b>Code: Sample Code</b>
<b>Line No.: lineno</b>	<b>Grain No.:151</b>
<b>Instrument: CSPM</b>	<b>Date: 2020-09-24</b>
<b>Avg. Diameter: 85.31 nm</b>	<b>&lt;=10% Diameter:60.00 nm</b>
<b>&lt;=50% Diameter: 80.00 nm</b>	<b>&lt;=90% Diameter:110.00 nm</b>

Diameter (nm)<	Volum (%)	Cumulation (%)	Diameter (nm)<	Volum (%)	Cumulation (%)	Diameter (nm)<	Volum (%)	Cumulation (%)
60.00	5.96	5.96	85.00	9.27	50.33	110.00	5.96	89.40
65.00	6.62	12.58	90.00	17.22	67.55	115.00	4.64	94.04
70.00	6.62	19.21	95.00	6.62	74.17	120.00	5.96	100.00
75.00	9.27	28.48	100.00	5.30	79.47			
80.00	12.58	41.06	105.00	3.97	83.44			



الشكل (4.3): يوضح توزيع النسب المختلفة لأحجام الجسيمات للبوليمر المشترك النانوي

يوضح الشكل (5.3) يوضح حيود الأشعة السينية (XRD) في البوليمر المشترك للجسيمات النانوية قممًا عند قيم  $2\theta$  ( $30.5^\circ$  و  $26.9^\circ$ ،  $22.2^\circ$ ،  $21.1^\circ$ ،  $18.5^\circ$ ،  $15.4^\circ$ ). أشارت هذه القمم إلى أن البوليمر المشترك المحضر قد تم تشكيله كمركب بلوري يحتوي على عدد أقل من ذرات الكربون غير المتبلورة. وكان متوسط المسافة بين الذرات ( $d_{hkl}$ ) هو 0.415 nm وفقًا لقانون Bragg's:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \dots\dots\dots (3-2)$$

حيث أن:

- n : عدد صحيح
- $\lambda$  : الطول الموجي للأشعة بوحدة (nm)
- d : المسافة بين الذرات بوحدة (nm)
- $\theta$  : الزاوية بين الشعاع الساقط ومستوى الطبقة البلورية

وكان إجمالي متوسط حجم البلورات 85.13 nm بالنسبة إلى قانون Scherrer's :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \dots\dots\dots (3-3)$$

حيث أن:

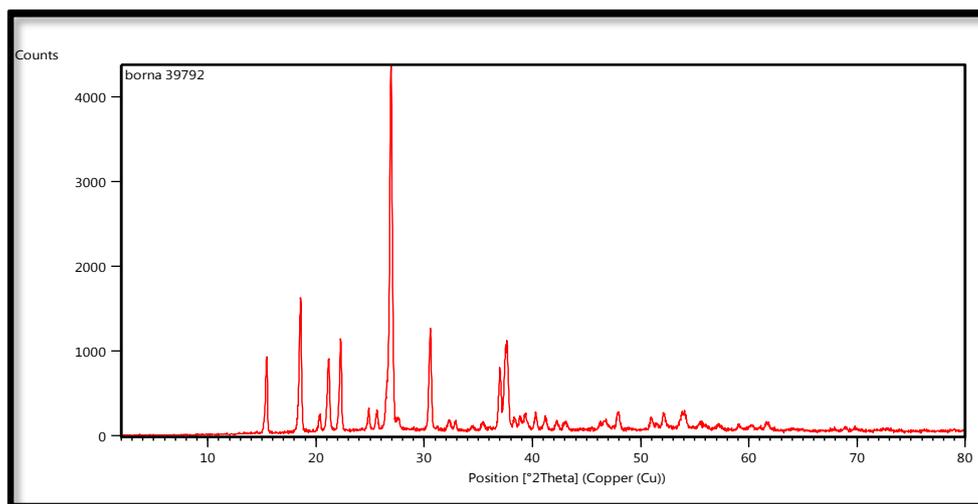
D : حجم الحبيبة النانوية

K : ثابت ويعتمد على شكل البلورة وغالبا ما يكون بحدود (0.9)

$\beta$  : عرض القمة عند متوسط الارتفاع

$\lambda$  : الطول الموجي للأشعة بوحدات (nm)

$\theta$  : الزاوية براك

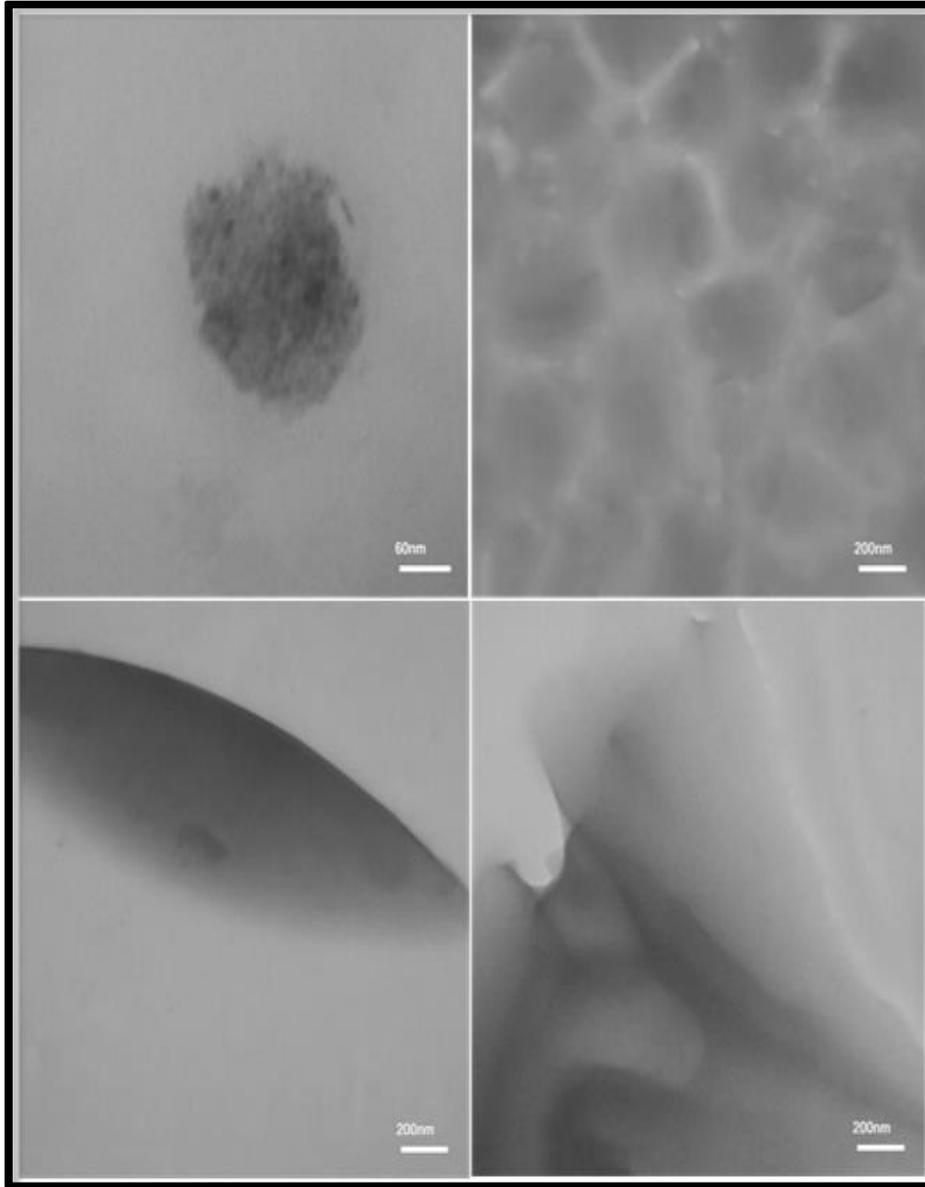


الشكل (5.3): يوضح حيود الأشعة السينية XRD في البوليمر المشترك للجسيمات النانوية

الجدول (2-3): يبين النسب وأحجام البلورات والمسافات بين الذرات (d-spacing) في البوليمر المشترك النانوي

2 $\theta$	$\theta$	FWHM	D nm	d <sub>hkl</sub> nm	D (Av.) Nm	d <sub>hkl</sub> (Av.) nm
15.4185	7.70925	0.077372	103.6135	0.574224	<b>85.1369</b>	<b>0.4156</b>
18.55062	9.27531	0.096004	83.84597	0.477917		
21.15168	10.57584	0.10133	79.75537	0.419698		
22.26306	11.13153	0.088563	91.42186	0.398991		
26.93032	13.46516	0.118207	69.10626	0.330808		
30.55521	15.27761	0.099126	83.07896	0.292338		

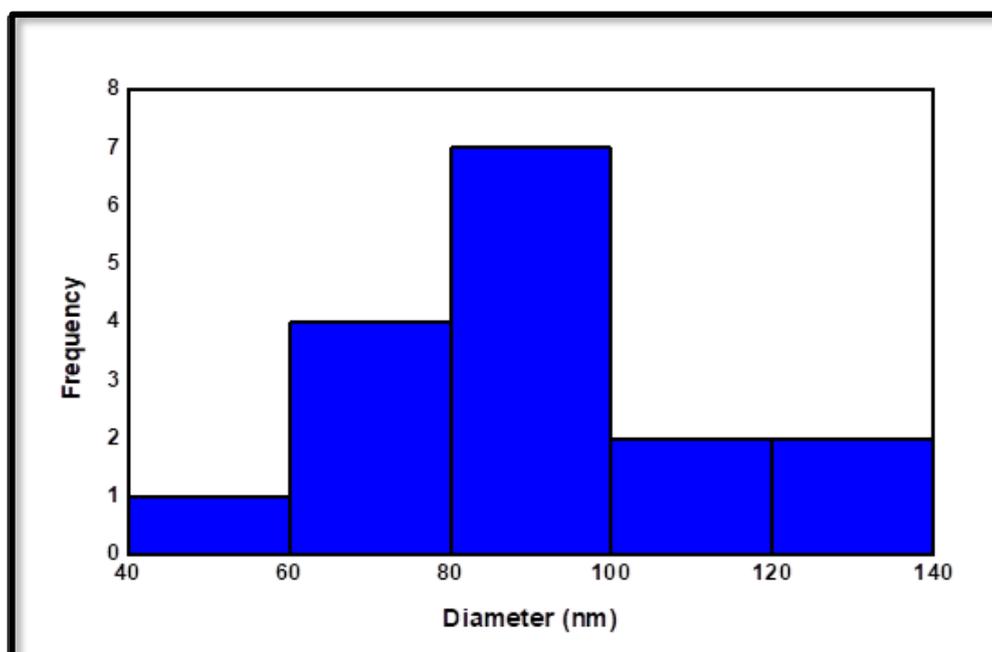
يوضح الشكل (6.3) الصور المجهرية TEM للبوليمر المشترك للجسيمات النانوية ، والتي تحتوي على أحجام وأشكال مختلفة تتراوح من شكل مترابط كروي منتظم وشكل شبه كروي وشكل لوح شفاف وشكل قرص حلقي. وتم العثور على متوسط حجم الجسيمات للبوليمر المشترك النانوي ليكون 84.84 nm. يوضح الجدول (2-3) نسب الأقطار والزوايا والانحرافات المعيارية للبوليمر المشترك النانوي باستخدام نظام (Image-j Software)، ويمثل الشكل (7.3) الرسم البياني لتوزيع النسب المختلفة لأحجام الجسيمات في البوليمر المشترك النانوي.



الشكل (6.3): يوضح الصور المجهرية TEM للبوليمر المشترك للجسيمات النانوية.

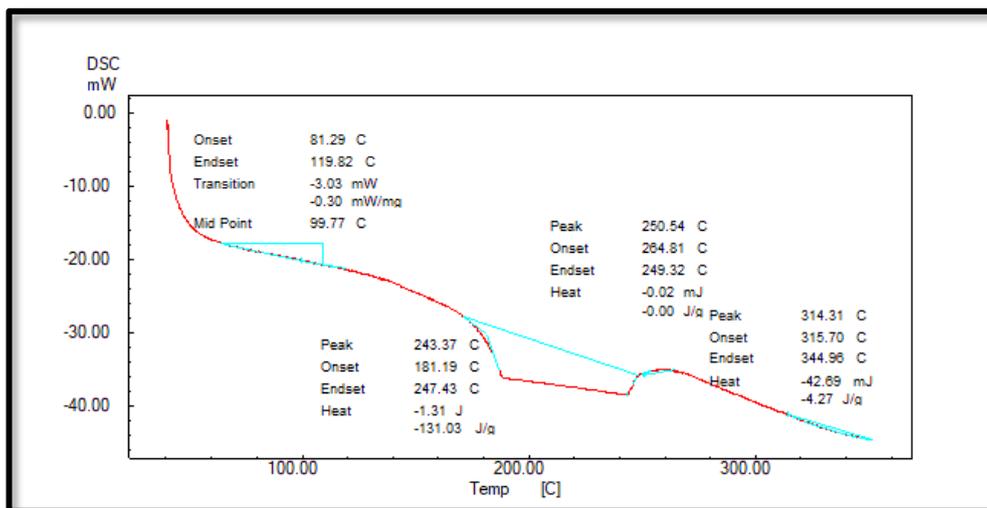
الجدول (3-3): يوضح نسب الأقطار والزوايا والانحرافات المعيارية للبوليمر المشترك النانوي

Area	StdDev	Angle	Diameter nm	D(av.) nm
45.931	6.678	-104.036	47.421	<b>84.844</b>
58.792	5.776	-18.435	60.618	
63.385	7.13	-28.072	65.174	
70.419	6.292	-90	72.172	
70.734	7.488	-47.121	73.244	
81.757	11.515	-92.603	84.43	
84.513	8.473	-138.576	86.918	
84.408	8.733	63.435	87.153	
87.059	10.392	-83.66	89.433	
90.025	7.765	-65.556	92.648	
91.862	10.224	-58.241	94.688	
91.862	8.501	180	95.845	
49.211	9.778	-55.713	102.082	
109.316	7.685	-144.689	112.755	
123.095	9.302	-131.348	127.671	
127.688	11.611	-35.538	131.918	



الشكل (7.3): يوضح رسم بياني لتوزيع النسب المختلفة لأحجام الجسيمات للبوليمر المشترك النانوي.

يوضح الشكل (8.3) المسعر المسح الحراري التفاضلي (DSC thermograms) للبوليمر المشترك النانوي، ويمثل الانتقال الحراري الأول عند القمة (99.77°C) درجة حرارة انتقال الزجاج (Tg)، ويمثل الانتقال الثاني عند القمة (243.37°C) تمثل درجة حرارة التبلور (Tc)، والانتقالات الثالثة والرابعة عند القمم (250.54°C و 314.31°C) درجة حرارة الانصهار (T<sub>m1</sub> و T<sub>m2</sub>) على التوالي للبوليمر المشترك النانوي.



الشكل (8.3): يوضح المسعر المسح الحراري التفاضلي (DSC thermograms) للبوليمر المشترك النانوي

### Removal of Pollutants

### (2-3) إزالة الملوثات

تمت إزالة الملوثات باستخدام عملية الامتزاز حيث تم استخدام البوليمر المشترك النانوي كسطح ماز مع الصبغات (Acid Fuchsin و Reactive Yellow 145، Orange-G) كمواد ممتزة (للملوثات).

### (1-2-3) تأثير درجة الحرارة على الامتزاز

### The Effect of Temperature on Adsorption

تأثير درجة الحرارة على امتزاز الأصباغ (Acid Fuchsin و Reactive Yellow 145، Orange-G) على سطح البوليمر المشترك النانوي الذي تم دراسته ضمن النطاق الحراري (298K، 308K و 318K)، وتم تحديد تركيز كل محلول عند التوازن Ce (mg/L) ولكل

درجة حرارة من خلال رسم العلاقة بين التراكيز والامتصاصية نحصل على معادلة لامبرت بير وهي (  $y = 0.0264x + 0.0007$  )

حيث أن:

y : يمثل الامتصاصية

0.0264 : يمثل الميل

x : يمثل التركيز عند الأتزان (Ce) لمحلول المادة الممتزة بوحدة (mg/L)

0.0007 : يمثل القطع

$$Ce = X = (y - 0.0007) / 0.0264$$

$$Ce = 0.01136 \text{ mg/L}$$

ثم حساب كمية المادة الممتزة (Qe (mg / g) من المعادلة التالية [95]:

$$Qe = (C_0 - C_e) \cdot V_{sol} / W_t \dots \dots \dots (3-4)$$

حيث أن:

Qe : كمية الامتزاز بوحدة (mg/g)

C<sub>0</sub> : التركيز الابتدائي لمحلول المادة الممتزة بوحدة (mg/L)

C<sub>e</sub> : التركيز عند الأتزان لمحلول المادة الممتزة بوحدة (mg/L)

W<sub>t</sub> : وزن المادة الممتزة بوحدة (g) (لكل صبغة وزن معين)

V<sub>sol</sub> : الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة بوحدة (L)

$$Qe = (5\text{ppm} - 0.0113 \text{ mg/L}) \cdot 100\text{L} / 0.06\text{g}$$

$$Qe = 8314.39 \text{ mg/g}$$

حيث ان وزن المادة الممتزة بوحدة (g) (لكل صبغة وزن معين)

و(C<sub>0</sub>) هو التراكيز (5، 10، 15)ppm

وأظهرت النتائج التجريبية أن امتزاز الأصباغ (Orange-G، Reactive Yellow

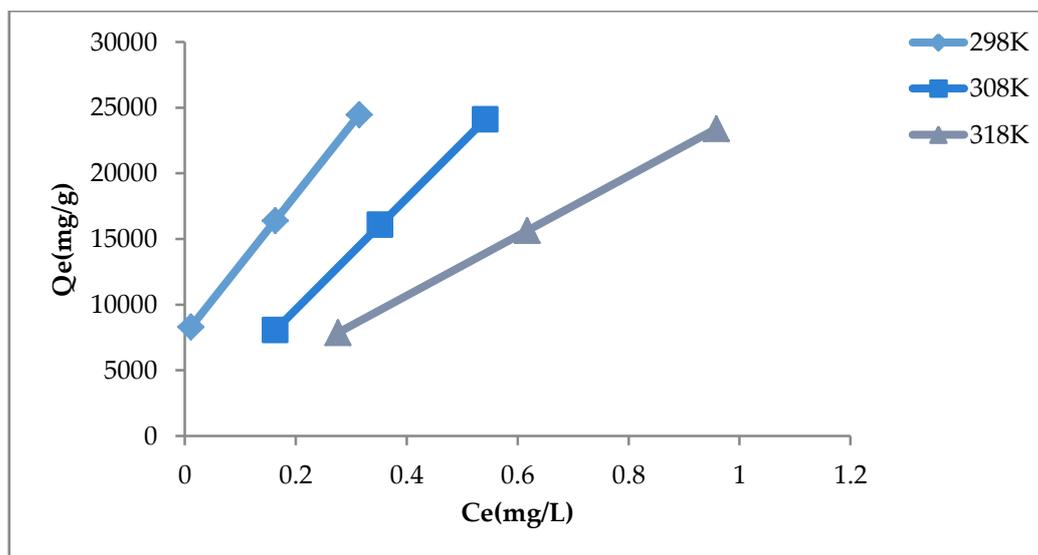
145 و Acid Fuchsin) على سطح البوليمر المشترك النانوي التي تم تحضيره أن كمية

الامتزاز تتناقص مع زيادة درجة الحرارة ، مما يعني أن العملية هي عملية باعثة للحرارة، يشير

هذا إلى وجود عملية ابتزاز أي فصل الجسيمات الممتازة من على سطح الماز وإعادتها إلى المحلول [98] ، مما يقلل سرعة انتشار الجزيئات مع ارتفاع درجة الحرارة [99] ، كما هو موضح في الجداول (4-3 ، 5-3 و 6-3) والاشكال (9.3، 10.3 و 11.3) عند درجات الحرارة (298K ، 308K و 318K).

الجدول (4-3): يوضح تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Orange\_G

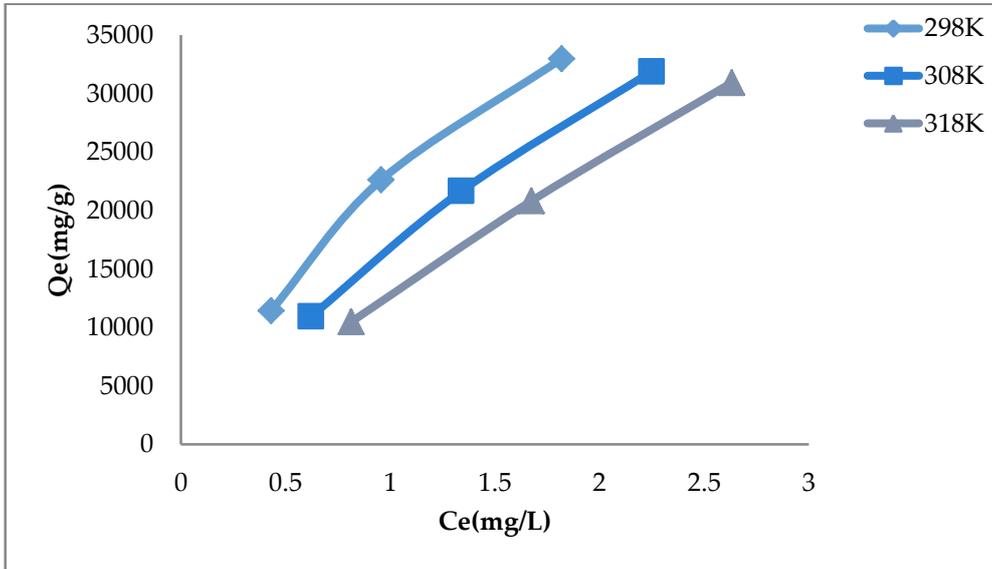
CONC. (ppm)	Nano Co-Polymer					
	298K		308K		318K	
	Ce(mg/L)	Qe(mg/g)	Ce(mg/L)	Qe(mg/g)	Ce(mg/L)	Qe(mg/g)
5	0.01136	8314.39	0.16287	8061.86	0.27651	7872.47
10	0.16287	16395.20	0.35227	16079.54	0.61742	15637.62
15	0.31439	24476.01	0.54166	24097.22	0.95833	23402.77



الشكل (9.3): يوضح تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Orange\_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند درجة حرارة (298K ، 308K و 318K). وعند تراكيز (5ppm ، 10ppm و 15ppm).

الجدول (3-5): يوضح تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Reactive Yellow 145

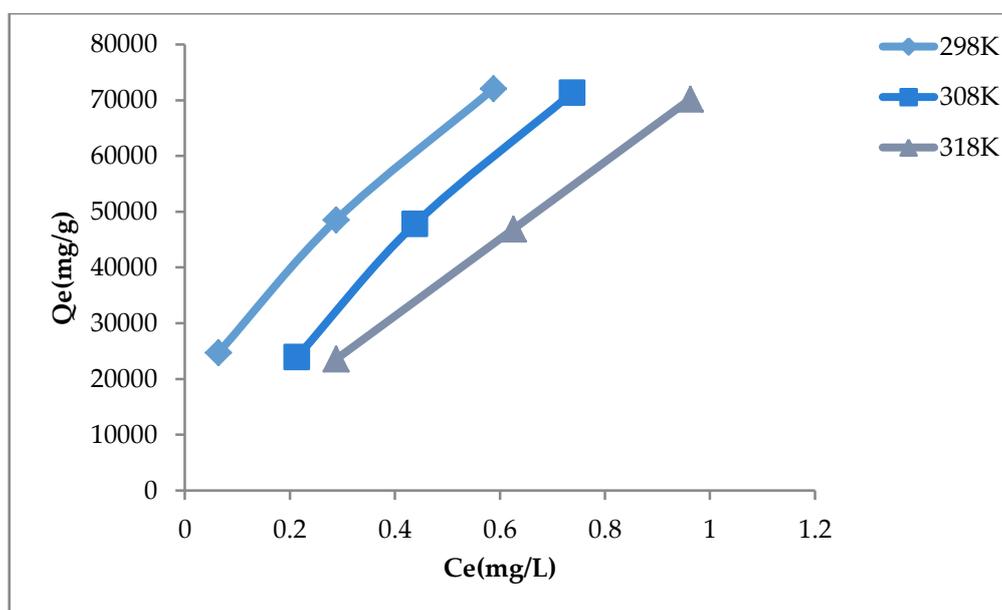
CONC. (ppm)	Nano Co-Polymer					
	298K		308K		318K	
	Ce(mg/L)	Qe(mg/g)	Ce(mg/L)	Qe(mg/g)	Ce(mg/L)	Qe(mg/g)
5	0.43062	11423.44	0.62201	10944.98	0.81339	10466.51
10	0.95693	22607.65	1.33973	21650.72	1.67464	20813.40
15	1.81818	32954.54	2.24880	31877.99	2.63157	30921.05



الشكل (10.3): يوضح تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند درجة حرارة (298K، 308K و 318K). وعند تراكيز (5ppm، 10ppm و 15ppm).

الجدول (3-6): يوضح تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Acid Fuchsin

CONC. (ppm)	Nano Co-Polymer					
	298K		308K		318K	
	Ce(mg/L)	Qe(mg/g)	Ce(mg/L)	Qe(mg/g)	Ce(mg/L)	Qe(mg/g)
5	0.06367	24681.65	0.21348	23932.58	0.28839	23558.05
10	0.28839	48558.05	0.43820	47808.99	0.62546	46872.66
15	0.58801	72059.93	0.73782	71310.86	0.96254	70187.27



الشكل (11.3): يوضح تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند درجة حرارة (298K، 308K و 318K). وعند تراكيز (5ppm، 10ppm و 15ppm).

## (2-2-3) تأثير الدالة الحامضية على الامتزاز

**The Effect of pH on Adsorption**

تمت دراسة تأثير الدالة الحامضية pH في امتزاز الاصباغ الثلاثة (Orange-G، Reactive Yellow 145 و Acid Fuchsin) على سطح البوليمر المشترك النانوي وعند قيم مختلفة للحامضية (pH=2,7,9) وبينت النتائج في الجداول التالية (3-7 ، 3-8 و 3-9) والشكل (12.3) لصبغة Orange\_G، الشكل (13.3) لصبغة Reactive Yellow 145 والشكل (14.3) لصبغة Acid Fuchsin، إن أثر الدالة الحامضية ينبغي أن ينظر إليه من ناحية تأثيرها في كل من السطح الماز والمادة الممتزة والتداخلات التي تحدث بينهما. وهذه الدراسة توصلت إلى أن الدالة الحامضية لها تأثير كبير على السطح، وفي الصبغات ، يختلف تأثيرها من صبغة لأخرى [100].

إذ أظهرت النتائج التجريبية أن امتزاز الأصباغ (Orange-G، Reactive Yellow 145 و Acid Fuchsin) على سطح البوليمر المشترك النانوي التي تم تحضيره أن كمية الامتزاز تزداد عندما يكون المحلول قاعديا (pH=9)، وتقل كمية الامتزاز عندما يكون المحلول متعادلا (pH=7)، وتقل أكثر عندما يكون المحلول حامضيا (pH=2) كما في الترتيب الآتي:

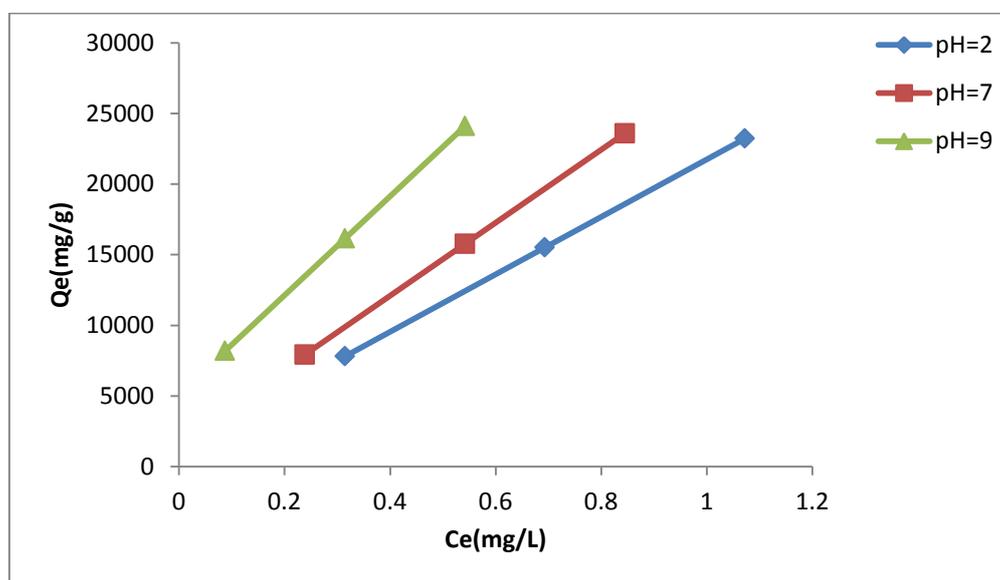
$$pH=9 > 7 > 2$$

ويفسر ذلك أن زيادة كمية الامتزاز في الوسط القاعدي وهو نتيجة حدوث تجاذب بين الشحنة السالبة لايونات الهيدروكسي القادمة من المركب الضابط للدالة الحامضية وهو (NaOH) والسطح [12].

أما في الوسط الحامضي يحصل نقصان في كمية الامتزاز بسبب زيادة في عملية البرتنة أي الشحنة الموجبة وبالتالي زيادة في الشحنة الموجبة للسطح وهذا يؤدي إلى حدوث تنافر بينهم وبالتالي سوف تقل كمية الامتزاز [101] كما موضح في الجداول (3-7) و(3-8) و(3-9) الأشكال (12.3) و(13.3) و(14.3) على التوالي :

الجدول (3-7): يوضح تأثير الدالة الحامضية على امتزاز صبغة Orange\_G

CONC. (ppm)	Nano Co-Polymer					
	pH=2		pH=7		pH=9	
	Ce(mg/L)	Qe(mg/g)	Ce(mg/L)	Qe(mg/g)	Ce(mg/L)	Qe(mg/g)
5	0.31439	7809.34	0.23863	7935.60	0.08712	8188.13
10	0.69318	15511.36	0.54166	15763.89	0.31439	16142.68
15	1.07197	23213.38	0.84469	23592.17	0.54166	24097.22



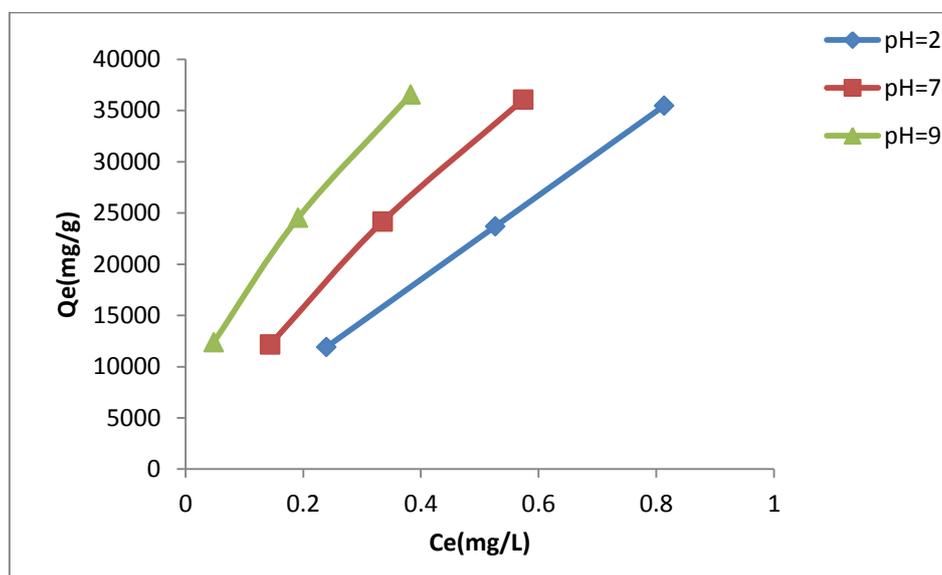
الشكل (3.12): يوضح تأثير الدالة الحامضية على امتزاز صبغة Orange\_G على سطح

البوليمر المشترك النانوي عند الـ pH (2,7,9) وعند تراكيز (5ppm, 10ppm

و (15ppm).

الجدول (3-8): يوضح تأثير الدالة الحامضية على امتزاز صبغة Reactive Yellow 145

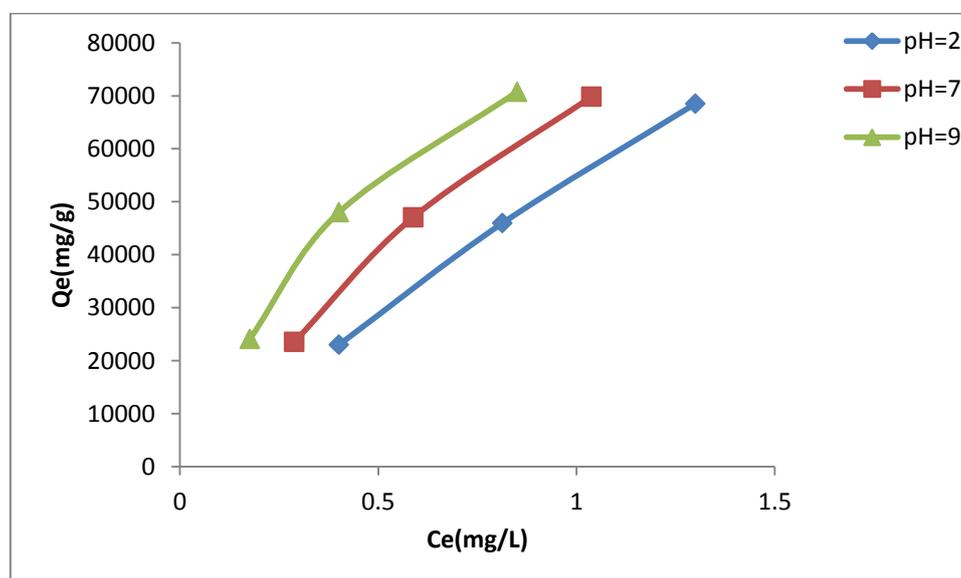
CONC. (ppm)	Nano Co-Polymer					
	pH=2		pH=7		pH=9	
	Ce(mg/L)	Qe(mg/g)	Ce(mg/L)	Qe(mg/g)	Ce(mg/L)	Qe(mg/g)
5	0.23923	11901.91	0.14354	12141.15	0.04784	12380.38
10	0.52631	23684.21	0.33492	24162.68	0.19138	24521.53
15	0.81339	35466.51	0.57416	36064.59	0.38277	36543.06



الشكل (3.13): يوضح تأثير الدالة الحامضية على امتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند الـ pH (2,7,9) وعند تراكيز (5ppm, 10ppm و 15ppm).

الجدول (3-9): يوضح تأثير الدالة الحامضية على امتزاز صبغة Acid Fuchsin

CONC. (ppm)	Nano Co-Polymer					
	pH=2		pH=7		pH=9	
	Ce(mg/L)	Qe(mg/g)	Ce(mg/L)	Qe(mg/g)	Ce(mg/L)	Qe(mg/g)
5	0.40074	22996.25	0.28839	23558.05	0.17603	24119.85
10	0.81273	45936.33	0.58801	47059.93	0.40074	47996.25
15	1.29962	68501.87	1.03745	69812.73	0.85018	70749.06



الشكل (14.3): يوضح تأثير الدالة الحامضية على امتزاز صبغة Acid Fuchsin على سطح

البوليمر المشترك النانوي عند الـ pH (2,7,9) وعند تراكيز (5ppm، 10ppm

و15ppm).

## Adsorption Isotherms

## (3-2-3) ايزوثيرمات الامتزاز

يمكن تعريف ايزوثيرم (بأنه العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح ما (Qe) مع التركيز المادة الممتزة عند حالة الاتزان (Ce) ) بثبوت درجة الحرارة [54].

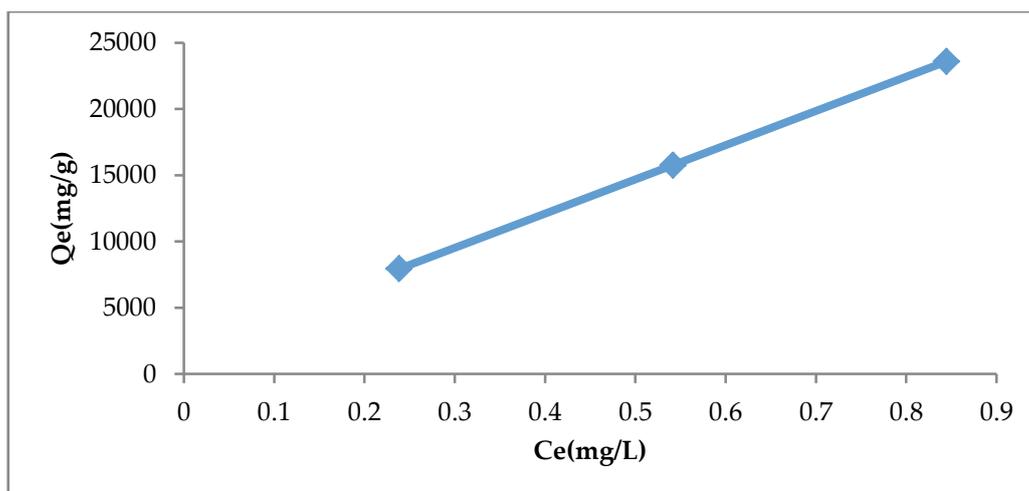
قد قام (Giles) وجماعته على وضع تصنيف للايزوثيرمات يعتمد على هيئة المقاطع الابتدائية للايزوثيرمات للمساعدة في فهم عمليات الامتزاز واعطى هذا التصنيفات رموزا هي (C، H، L، S) و توجد ضمن الأصناف الرئيسية أصناف ثانوية يشار إليها بـ (1، 2، 3، 4 و (max) و كما موضح في الشكل (7.1) [55].

وتمت دراسة امتزاز الاصباغ (Orange-G، Reactive Yellow 145 و Acid Fuchsin) على سطح البوليمر المشترك النانوي حيث تم الحصول على ايزوثيرمات الامتزاز عند درجة حرارة 298K ودالة حامضية (pH=7).

وأظهرت النتائج التجريبية كما موضح في الجدول (3-10) والشكل (3.15) على التوالي للصبغة Orange\_G انها من النوع ايزوثيرمات الامتزاز (C1) حسب تصنيف Giles ، هذا يشير الى وجود معامل التوزيع (Partition constant) بين المادة الممتزة من جهة والمحلول مع السطح الماز من جهة اخرى. كما يدل على احتمالية عالية لحدوث الامتزاز الكيميائي [55].

الجدول(3-10): يوضح تأثير ايزوثيرمات الامتزاز على امتزاز صبغة Orange\_G

CONC. (ppm)	TEMP. (K)	Nano Co-Polymer	
		pH=7	
		Ce(mg/L)	Qe(mg/g)
5	298	0.23863	7935.60
10	298	0.54166	15763.89
15	298	0.84469	23592.17



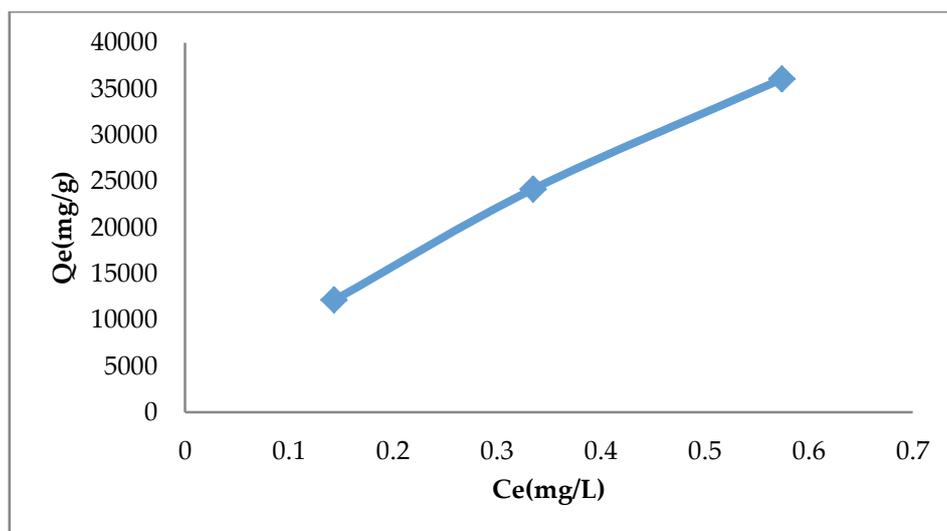
الشكل (15.3): يوضح تأثير ايزوثيرمات الامتزاز على امتزاز صبغة Orange\_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند الـ (pH=7) ودرجة حرارة (298K).

وكذلك أظهرت النتائج التجريبية كما موضح في الجدول (11-3) والشكل (16.3) على التوالي للصبغة Reactive Yellow 145 انها من النوع الايزوثيرمات الامتزاز (L) حسب تصنيف Giles ، هو خاص بنوع ايزوثيرمات لانكماير (Langmuir) ويكون توجه الجزيئات على الطبقة السطحية للمادة المازة افقيا كما ان الامتزاز يكون احادي الطبقة [55].

الجدول (11-3): يوضح تأثير ايزوثيرمات الامتزاز على امتزاز صبغة Reactive Yellow

145

CONC. (ppm)	TEMP. (K)	Nano Co-Polymer	
		pH=7	
		Ce(mg/L)	Qe(mg/g)
5	298	0.14354	12141.15
10	298	0.33492	24162.68
15	298	0.57416	36064.59

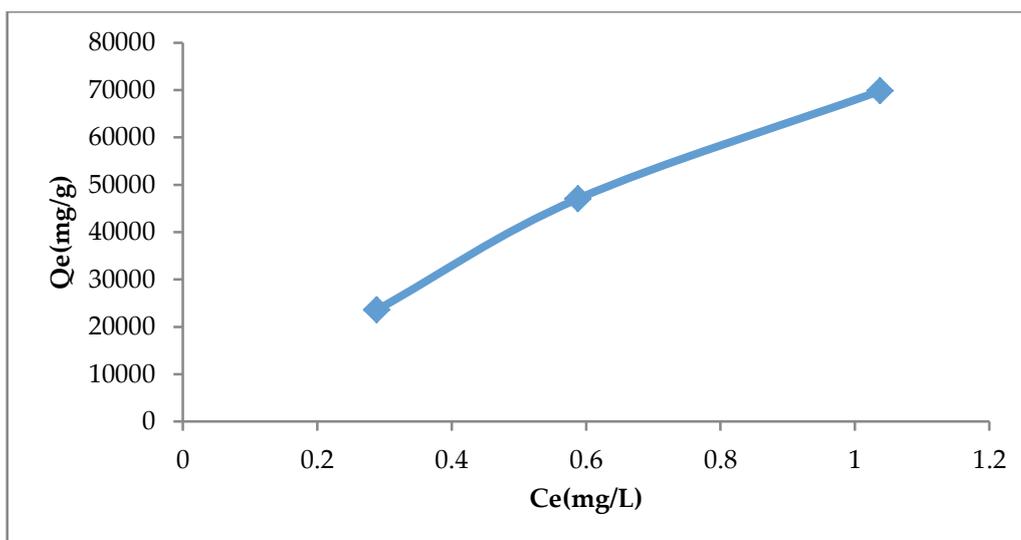


الشكل (16.3): يوضح تأثير ايزوثيرمات الامتزاز على امتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند الـ (pH=7) ودرجة حرارة (298K).

وكذلك أظهرت النتائج التجريبية كما موضح في الجدول (3-12) والشكل (3-17) على التوالي للصبغة Acid Fuchsin أنها من النوع الايزوثيرمات الامتزاز (L) بحسب تصنيف Giles، هو خاص بنوع ايزوثيرمات لانكماير (Langmuir) ويكون توجه الجزيئات على الطبقة السطحية للمادة المازة افقيا كما ان الامتزاز يكون احادي الطبقة [55].

الجدول (3-12): يوضح تأثير ايزوثيرمات الامتزاز على امتزاز صبغة Acid Fuchsin

CONC. (ppm)	TEMP. (K)	Nano Co-Polymer	
		pH=7	
		Ce(mg/L)	Qe(mg/g)
5	298	0.28839	23558.05
10	298	0.58801	47059.93
15	298	1.03745	69812.73



الشكل (17.3): يوضح تأثير ايزوثيرمات الامتزاز على امتزاز صبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند الـ (pH=7) ودرجة حرارة (298K).

### Freundlich Equation for Adsorption معادلة فريندلش للامتزاز (4-2-3)

طور العالم الألماني فريندلش المعادلة لشرح امتزاز المحاليل على أسطح المواد الغير المتجانسة ، والتي تعد واحدة من أهم المعادلات الايزوثيرمات الأمتزاز [98] . الصيغة الرياضية لمعادلة فريندلش :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \dots\dots\dots(3-5)$$

وبأخذ لو غارتم للمعادلة (3-5) نحصل على

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \dots\dots\dots(3-6)$$

حيث (K<sub>f</sub>, n) ثوابت فرندلش التجريبية حيث ان:

(n : مقياس لشدة الإمتزاز ، K<sub>f</sub> : مقياس لكمية الإمتزاز)

وان (K<sub>f</sub>) يمكن الحصول عليها من رسم العلاقة بين (log Qe) مقابل (log Ce) حيث نحصل على خط مستقيم ميله (1/n) وتقاطعة (log K<sub>f</sub>)، وقيم هذه الثوابت تعتمد على طبيعة

كل من المادة الممتازة و السطح الماز ودرجة الحرارة. وتختلف معادلة فرندلش عن معادلة لانكماير في التوزيع حيث يكون الامتزاز الفيزيائي بسمك عدة طبقات وهي تنطبق على أسطح المواد الغير متجانسة ( Heterogeneous ) [65] .

من الجدول (13-3a) و (13-3b) والشكل (18.3 c,b,a) للصبغة(Orange\_G) وكذلك من الجدول (14-3a) و (14-3b) والشكل (19.3 c,b,a) للصبغة ( Reactive Yellow 145) وايضا من الجدول (15-3a) و (15-3b) والشكل (20.3 c,b,a) للصبغة (Acid Fuchsin) نلاحظ من القيم الميل (Slope) ، ومعامل الارتباط ( $R^2$ ) من النتائج العلمية السابقة ان معادلة فريندلش هي الاكثر انطباقا من المعادلة لانكماير وتمكن في عملية امتزاز الاصباغ (Orange\_G) و(Reactive Yellow 145) و(Acid Fuchsin) بسبب الانطباق الخطي الظاهري الافضل لايزوثيرم فريندلش في الاشكال السابقة .

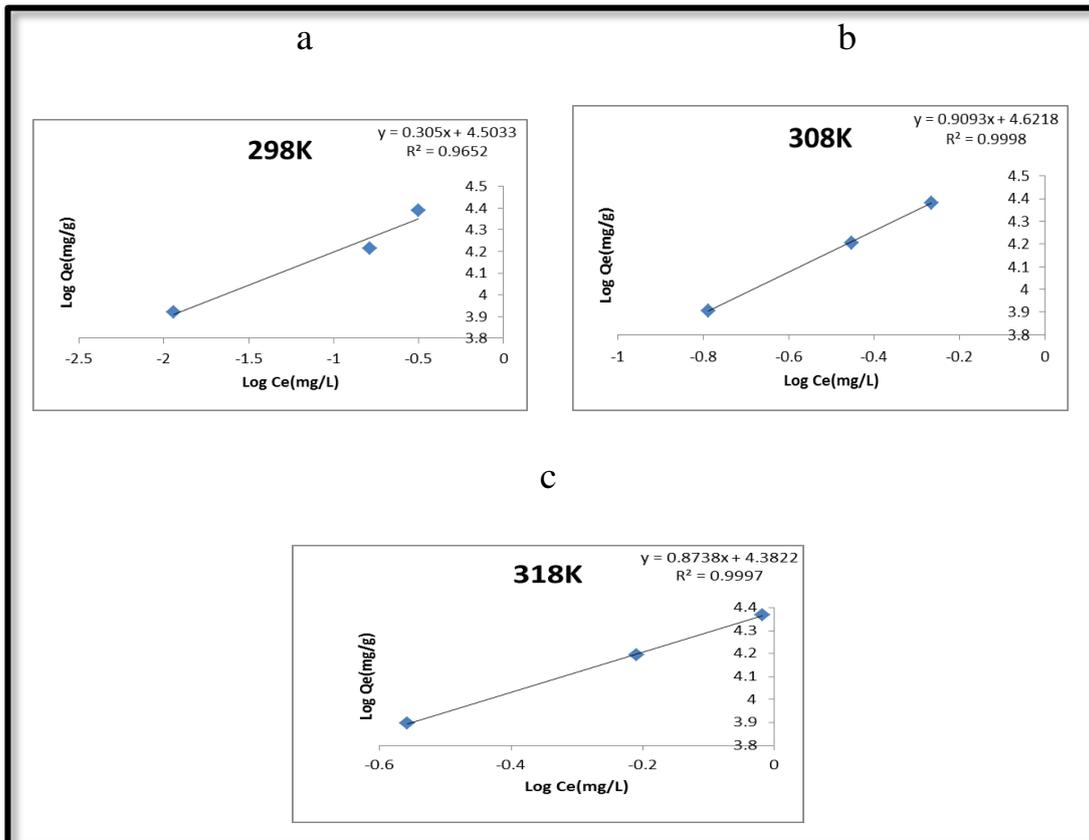
إذ أنّ قيمة (n) في معادلة فريندلش كانت المفضلة في الامتزاز، وذلك لانها تتعلق بطريقة ارتباط جزيئات الصبغة على السطح الماز [102] .

الجدول (13-3a): يوضح امتزاز صبغة Orange\_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K) بتطبيق معادلة Freundlich.

CONC. (ppm)	Nano Co-Polymer					
	298K		308K		318K	
	Log Ce(mg/L)	Log Qe(mg/g)	Log Ce(mg/L)	Log Qe(mg/g)	Log Ce(mg/L)	Log Qe(mg/g)
5	-1.94448	3.91983	-0.78814	3.90643	-0.55828	3.89611
10	-0.78814	4.21471	-0.45312	4.20627	-0.20942	4.19417
15	-0.50253	4.38874	-0.26627	4.38196	-0.01848	4.36926

الجدول (13-3b): يوضح قيم ثوابت Freundlich لامتزاز صبغة Orange\_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K، 308K و 318K ) .

TEMP. (K)	Nano Co-Polymer		
	n	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>
298	3.27868	31863.9784	0.9652
308	1.09974	41860.0748	0.9998
318	1.14442	24110.1548	0.9997



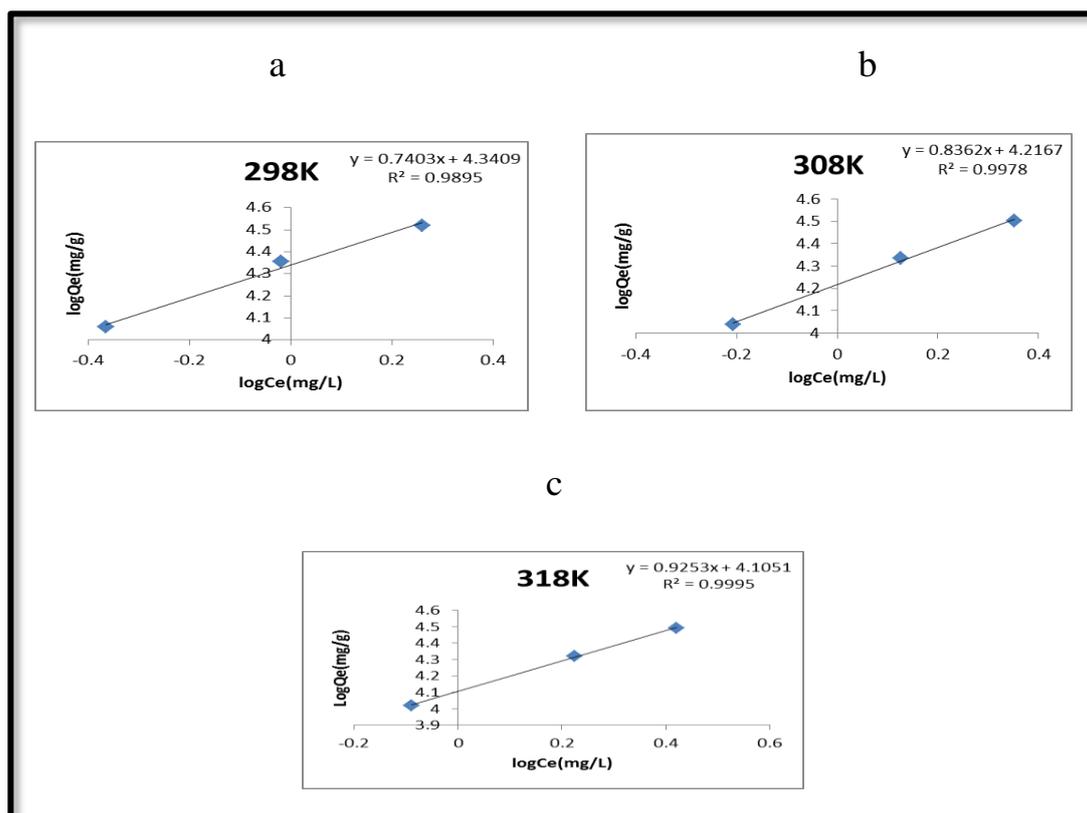
الشكل (18.3 c•b•a): يوضح تطبيق معادلة Freundlich على امتزاز صبغة Orange\_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K، 308K و 318K ) .

الجدول (14-3a): يوضح امتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K) بتطبيق معادلة Freundlich.

CONC. (ppm)	Nano Co-Polymer					
	298K		308K		318K	
	Log Ce(mg/L)	Log Qe(mg/g)	Log Ce(mg/L)	Log Qe(mg/g)	Log Ce(mg/L)	Log Qe(mg/g)
5	-0.3659	4.05779	-0.2062	4.03921	-0.0897	4.019802
10	-0.0191	4.35425	0.1270	4.33547	0.2239	4.31834
15	0.2596	4.51791	0.3519	4.50349	0.4202	4.49025

الجدول (14-3b): يبين قيم ثوابت Freundlich لامتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K) .

TEMP. (K)	Nano Co-Polymer		
	n	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>
298	1.3508	21923.0008	0.9895
308	1.1958	16470.2427	0.9978
318	1.0807	12737.9635	0.9995



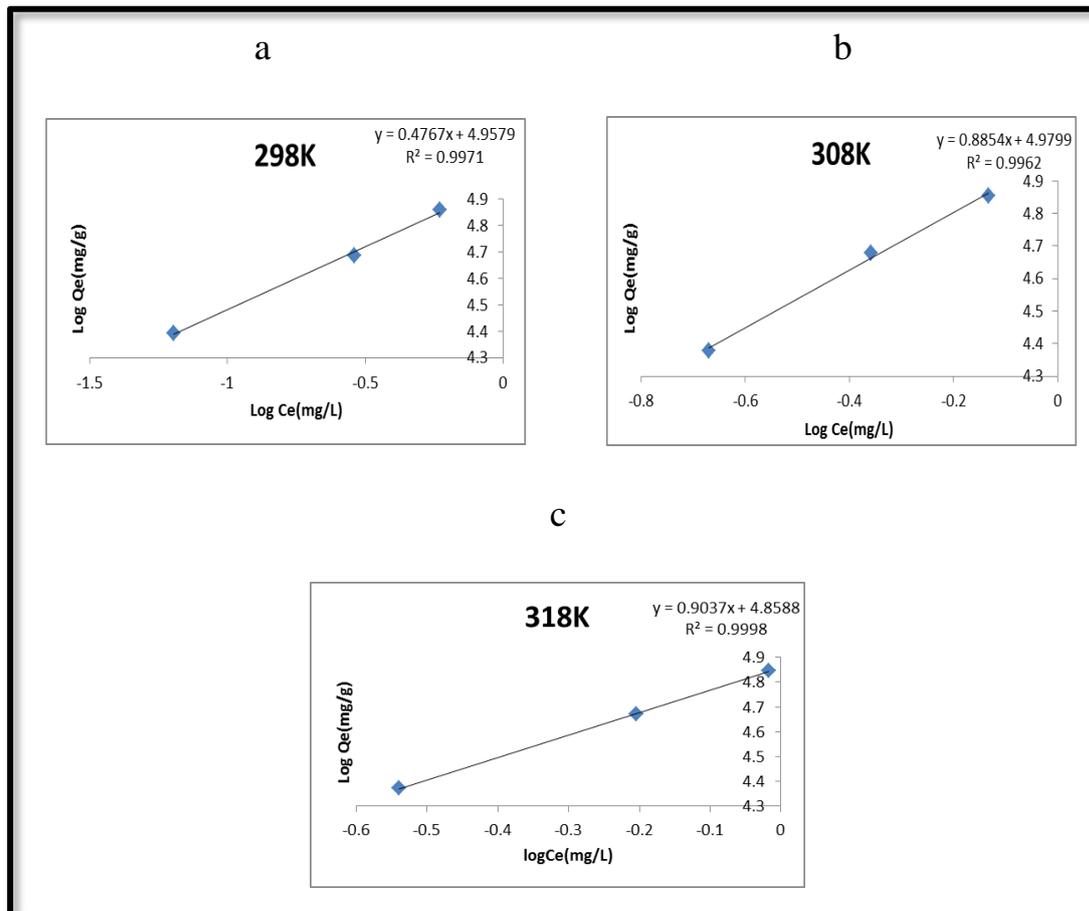
الشكل (a,b,c, 19.3): يوضح تطبيق معادلة Freundlich على امتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K).

الجدول (3a-15): يوضح امتزاز صبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K) بتطبيق معادلة Freundlich.

CONC. (ppm)	Nano Co-Polymer					
	298K		308K		318K	
	Log Ce(mg/L)	Log Qe(mg/g)	Log Ce(mg/L)	Log Qe(mg/g)	Log Ce(mg/L)	Log Qe(mg/g)
5	-1.19606	4.39237	-0.67064	4.37899	-0.54002	4.37213
10	-0.54002	4.68626	-0.35833	4.67951	-0.20379	4.67092
15	-0.23061	4.85769	-0.13205	4.85315	-0.01658	4.84625

الجدول (15-3b): يوضح قيم ثوابت Freundlich لامتزاز صبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K، 308K و 318K ).

TEMP. (K)	Nano Co-Polymer		
	n	$K_f$	$R^2$
298	2.09775	90761.15	0.9971
308	1.12943	95477.27	0.9962
318	1.10656	72243.70	0.9998



الشكل (20.3 c,b,a): يوضح تطبيق معادلة Freundlich على امتزاز صبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K، 308K و 318K ).

### Langmuir Equation for Adsorption

### (5-2-3) معادلة لانكماير للامتزاز

هذه المعادلة شهدت انتشارا واسعا بعد أن طورها العالم (Irving langmuir) عام (1918) لوصف امتزاز جزيئات الغاز ، المواد المذابة في الطور السائل على السطوح الصلبة . و قد افترض لانكماير حدوث الامتزاز عندما اي جزيئة تصطدم بالسطح سوف تمتز عليه ، وباستمرار عملية الامتزاز يصبح من غير الممكن ان تمتز كل جزيئة تصطدم بالسطح ، بل ان الجزيئة التي تمتز هي التي تصطدم بموقع فارغ فقط [61, 62] .

والصيغة الرياضية لمعادلة لانكماير بالصورة التالية :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{C_e}{a} \dots\dots\dots (3-7)$$

حيث ان :

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

$C_e$  : تركيز المذاب (الامتز) عند الاتزان بوحدات (mg/L).

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

$b$  : ثابت لانكماير يرتبط بطاقة الامتزاز أو ثابت الاتزان بوحدات (mg/L) كما مشار في المعادلة (3-7). وعند رسم  $C_e/Q_e$  مقابل  $C_e$  فان الميل يساوي  $1/a$  و تقاطعه يساوي القيمة  $1/ab$  [63] .

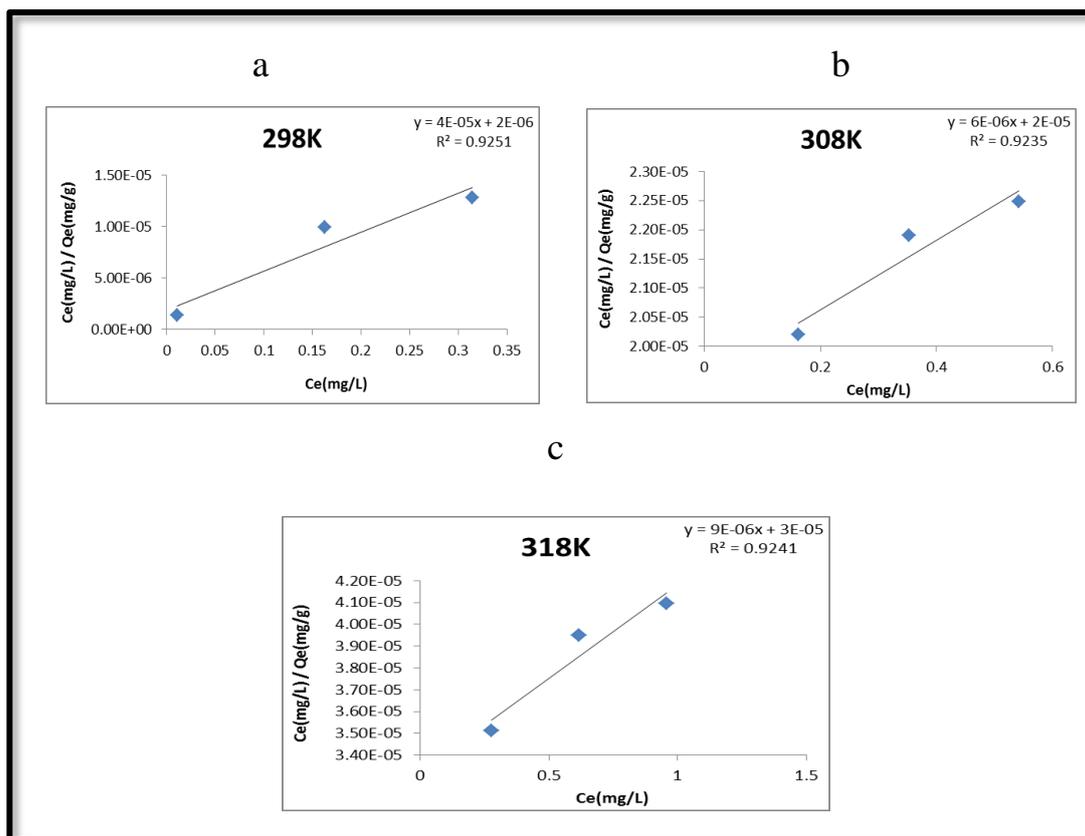
من الجدول (16-3a) و (16-3b) والشكل (21.3 c,b,a) للصبغة (Orange\_G) وكذلك من الجدول (17-3a) و (17-3b) والشكل (22.3 c,b,a) للصبغة ( Reactive Yellow 145) وايضا من الجدول (18-3a) و (18-3b) والشكل (23.3 c,b,a) للصبغة (Acid Fuchsin) على التوالي نلاحظ من القيم الميل (Slope) ، ومعامل الارتباط ( $R^2$ ) ومن النتائج العلمية السابقة ان معادلة لانكماير هي اقل انطباقا من المعادلة تمكن وإن الاكثر انطباقا هي معادلة فرينلش في عملية امتزاز الاصباغ (Orange\_G) و( Reactive Yellow 145) و(Acid Fuchsin) والسبب في أن معادلة لانكماير هي أقل انطباقا هو عدم الانطباق الخطي الظاهري لايزوثيرم في الأشكال السابقة [102] .

الجدول (16-3a): يوضح امتزاز صبغة Orange\_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K، 308K و 318K ) بتطبيق معادلة langmuir.

CONC. (ppm)	Nano Co-Polymer					
	298K		308K		318K	
	Ce(mg/L)	$\frac{Ce(mg/L)}{Qe(mg/g)}$	Ce(mg/L)	$\frac{Ce(mg/L)}{Qe(mg/g)}$	Ce(mg/L)	$\frac{Ce(mg/L)}{Qe(mg/g)}$
5	0.01136	1.37E-06	0.16287	2.02E-05	0.27651	3.51E-05
10	0.16287	9.93E-06	0.35227	2.19E-05	0.61742	3.95E-05
15	0.31439	1.28E-05	0.54166	2.25E-05	0.95833	4.09E-05

الجدول (16-3b): يوضح قيم ثوابت langmuir لامنتزاز صبغة Orange\_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K، 308K و 318K ).

TEMP. (K)	nano co-polymer		
	a(mg/g)	b(mg/L)	R <sup>2</sup>
298	2.50E-06	8.00E-13	0.9251
308	1.67E-07	3.00E+11	0.9235
318	1.11E-07	3.00E+11	0.9241



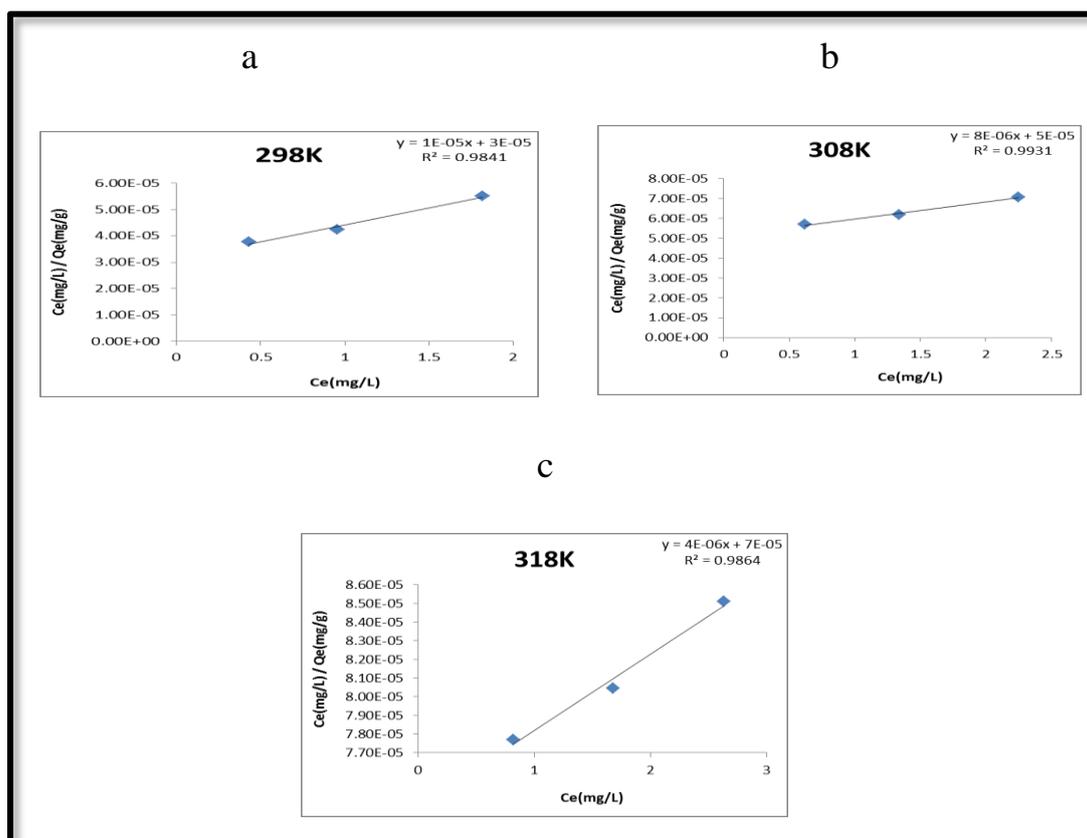
الشكل (a,b,c, 21.3): يوضح تطبيق معادلة langmuir على امتزاز صبغة Orange\_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K، 308K و 318K ).

الجدول (3a-17): يوضح امتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K، 308K و 318K ) بتطبيق معادلة langmuir.

CONC. (ppm)	Nano Co-Polymer					
	298K		308K		318K	
	Ce(mg/L)	$\frac{Ce(mg/L)}{Qe(mg/g)}$	Ce(mg/L)	$\frac{Ce(mg/L)}{Qe(mg/g)}$	Ce(mg/L)	$\frac{Ce(mg/L)}{Qe(mg/g)}$
5	0.43062	3.77E-05	0.62201	5.68E-05	0.81339	7.77E-05
10	0.95693	4.23E-05	1.33971	6.19E-05	1.67464	8.05E-05
15	1.81818	5.52E-05	2.24880	7.05E-05	2.63157	8.51E-05

الجدول (17-3b): يوضح قيم ثوابت langmuir لامتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K).

TEMP. (K)	Nano Co-Polymer		
	a(mg/g)	b(mg/L)	R <sup>2</sup>
298	100000	0.33333	0.9841
308	125000	0.16	0.9931
318	250000	2.80E-10	0.9864



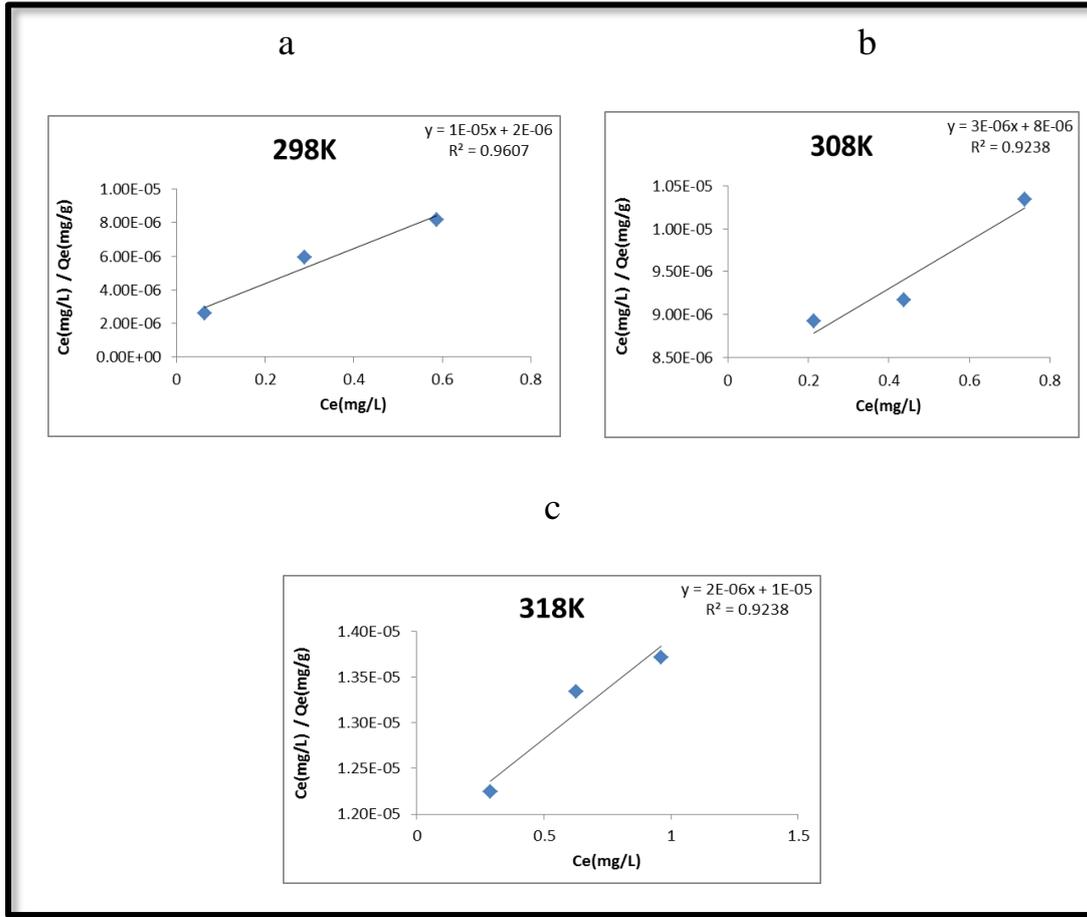
الشكل (a,b,c, 22.3): يوضح تطبيق معادلة langmuir على امتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K).

الجدول (18-3a): يوضح امتزاز صبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K) بتطبيق معادلة langmuir.

CONC. (ppm)	Nano Co-Polymer					
	298K		308K		318K	
	Ce(mg/L)	$\frac{Ce(mg/L)}{Qe(mg/g)}$	Ce(mg/L)	$\frac{Ce(mg/L)}{Qe(mg/g)}$	Ce(mg/L)	$\frac{Ce(mg/L)}{Qe(mg/g)}$
5	0.06367	2.58E-06	0.21348	8.92E-06	0.28839	1.22E-05
10	0.28839	5.94E-06	0.43820	9.17E-06	0.62546	1.33E-05
15	0.58801	8.16E-06	0.73782	1.03E-05	0.96254	1.37E-05

الجدول (18-3b): يوضح قيم ثوابت langmuir لامتزاز صبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K).

TEMP. (K)	Nano Co-Polymer		
	a(mg/g)	b(mg/L)	R <sup>2</sup>
298	100000	5	0.9607
308	3.33E-07	2.40E-13	0.9238
318	5.00E+05	2.00E-11	0.9238



الشكل (a,b,c, 23.3): يوضح تطبيق معادلة langmuir على امتزاز صبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K، 308K و 318K ).

### Temkin Equation for Adsorption

### (6-2-3) معادلة تمكين للامتزاز

نموذج تمكين يقترح إنَّ الحرارة المرتبطة مع عملية الامتزاز لجميع الجزيئات في الطبقة سوف تنخفض خطياً مع تغطية السطح بسبب التفاعلات بين المادة الممتزة ( Adsorbate ) والسطح الماز (Adsorbent) [66].

الشكل الخطي للمعادلة تمكين هو :-

$$Q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \dots\dots\dots(3-8)$$

حيث ان :-

$A_T$  : هو ثابت توازن الربط يمثل اقصى طاقة الربط (L/g).

$B$  : ثابت ايزوثيرم تمكين الذي يمكن حسابه كالآتي :-

$$B = RT/b$$

**R** : يمثل ثابت العام للغازات (8.314J/mol.k).

**T**: تمثل درجة الحرارة المطلقة (K).

**b** : ثابت حرارة الامتزاز (J/mol).

قيم ( $A_T$  ، B ) يمكن ان تحسب من خلال الميل والقطع بواسطة الرسم البياني (Qe) مقابل  $\ln C_e$  [67].

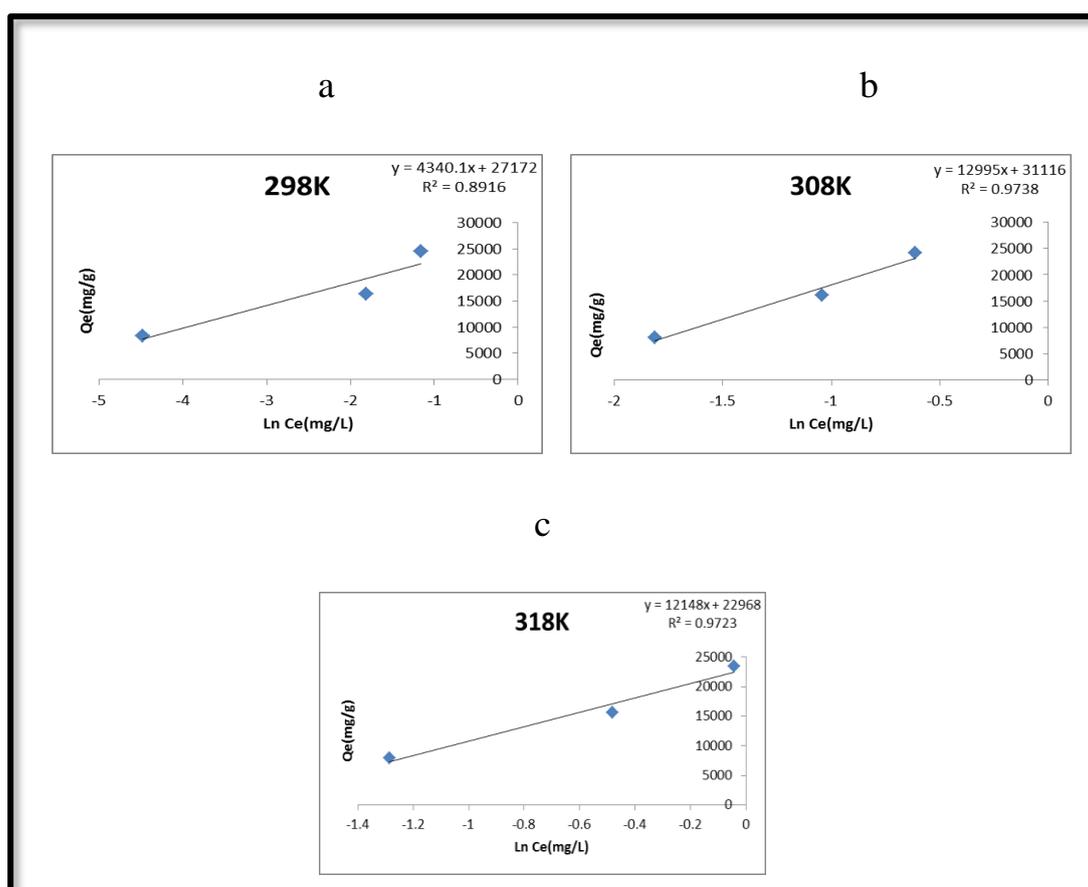
من الجدول (19-3a) و (19-3b) والشكل (24.3 c,b,a) للصبغة (Orange\_G) وكذلك من الجدول (20-3a) و (20-3b) والشكل (25.3 c,b,a) للصبغة ( Reactive Yellow 145) وايضا من الجدول (21-3a) و (21-3b) والشكل (26.3 c,b,a) للصبغة (Acid Fuchsin) على التوالي نلاحظ من القيم الميل (Slope) ، ومعامل الارتباط ( $R^2$ ) ومن النتائج العلمية السابقة ان معادلة تمكن هي اكثر انطباقا من المعادلة لانكماير وإن الأكثر انطباقا هي معادلة فريندلش في عملية امتزاز الاصبغ (Orange\_G) و( Reactive Yellow 145) و(Acid Fuchsin) والسبب في أن معادلة فيريندلش هي أكثر انطباقا هو بسبب الانطباق الخطي الظاهري لايزوثيرم في الاشكال السابقة [102].

الجدول (19-3a): يوضح امتزاز صبغة Orange\_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K ، 308K و 318K) بتطبيق معادلة Temkin.

CONC. (ppm)	Nano Co-Polymer					
	298K		308K		318K	
	Ln Ce(mg/L)	Qe(mg/g)	Ln Ce(mg/L)	Qe(mg/g)	Ln Ce(mg/L)	Qe(mg/g)
5	-4.47734	8314.39	-1.81475	8061.86	-1.28549	7872.47
10	-1.81475	16395.20	-1.04335	16079.55	-0.48220	15637.63
15	-1.15711	24476.01	-0.61310	24097.22	-0.04256	23402.78

الجدول (19-3b): يوضح قيم ثوابت Temkin لامتزاز صبغة Orange\_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K، 308K و 318K ).

TEMP. (K)	Nano Co-Polymer		
	B	$A_T(L/g)$	$R^2$
298	4340.1	523.6531	0.8916
308	12995	10.9622	0.9738
318	12148	6.6238	0.9723



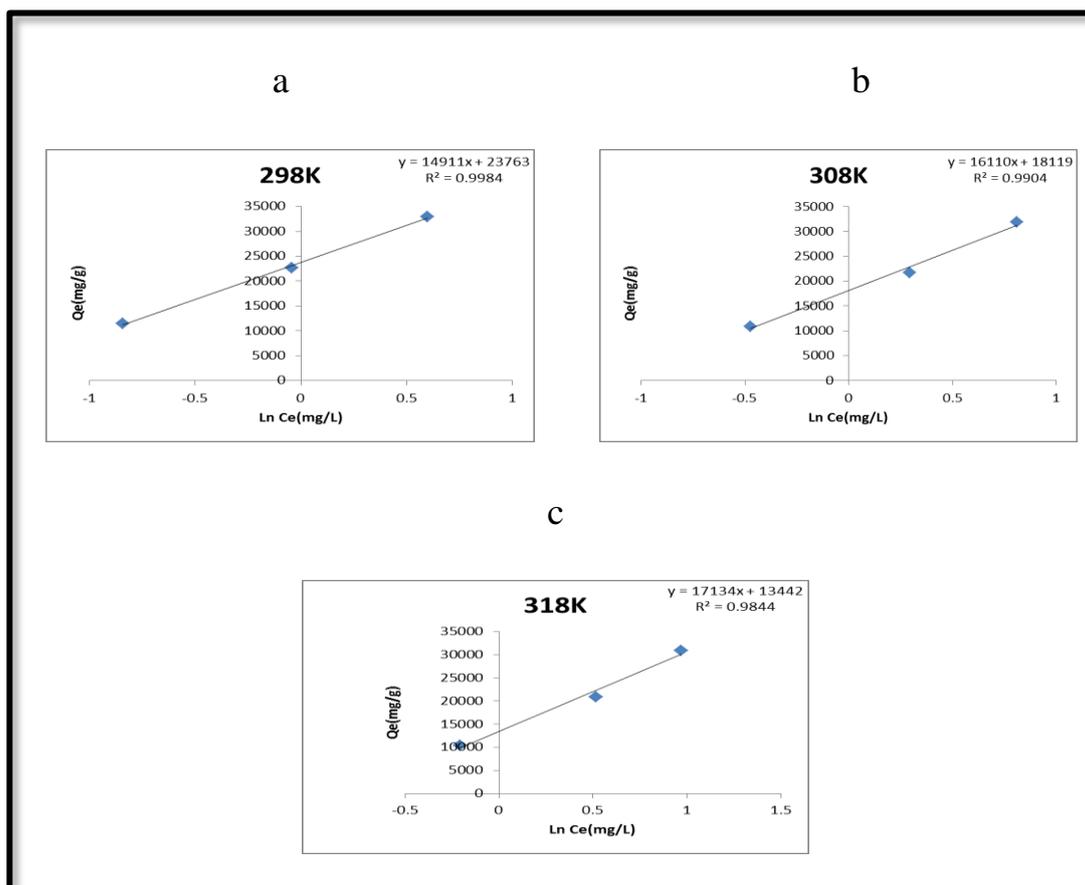
الشكل (24.3 c,b,a): يوضح تطبيق معادلة Temkin على امتزاز صبغة Orange\_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K، 308K و 318K ).

الجدول (20-3a): يوضح امتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K، 308K و 318K ) بتطبيق معادلة Temkin.

CONC. (ppm)	Nano Co-Polymer					
	298K		308K		318K	
	Ln Ce(mg/L)	Qe(mg/g)	Ln Ce(mg/L)	Qe(mg/g)	Ln Ce(mg/L)	Qe(mg/g)
5	-0.84252	11423.44	-0.4748	10944.98	-0.20654	10466.51
10	-0.04402	22607.66	0.2924	21650.72	0.51559	20813.40
15	0.59783	32954.55	0.8103	31877.99	0.96758	30921.05

الجدول (20-3b): يوضح قيم ثوابت Temkin لامتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K، 308K و 318K ).

TEMP. (K)	Nano Co-Polymer		
	B	A <sub>T</sub> (L/g)	R <sup>2</sup>
298	14911	4.9216	0.9984
308	16110	1.1247	0.9954
318	17134	2.1913	0.9844



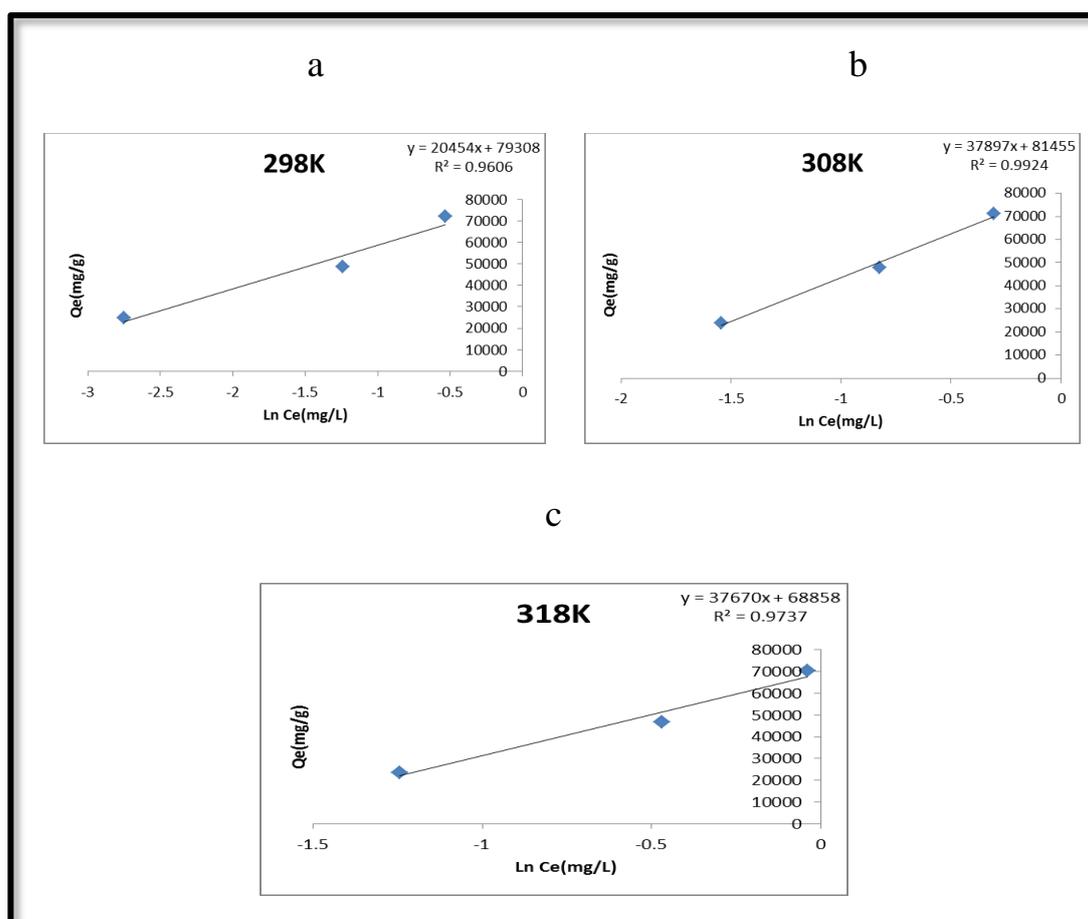
الشكل (a, b, c, 25.3): يوضح تطبيق معادلة Temkin على امتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K).

الجدول (21-3a): يوضح امتزاز صبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند (298K، 308K و 318K) بتطبيق معادلة Temkin.

CONC. (ppm)	Nano Co-Polymer					
	298K		308K		318K	
	Ln Ce(mg/L)	Qe(mg/g)	Ln Ce(mg/L)	Qe(mg/g)	Ln Ce(mg/L)	Qe(mg/g)
5	-2.75404	24681.65	-1.5442	23932.58	-1.24344	23558.05
10	-1.24344	48558.05	-0.8250	47808.99	-0.46925	46872.66
15	-0.53100	72059.93	-0.3040	71310.86	-0.03817	70187.27

الجدول (21-3b): يوضح قيم ثوابت Temkin لامتماز صبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K، 308K و 318K ).

TEMP. (K)	Nano Co-Polymer		
	B	A <sub>T</sub> (L/g)	R <sup>2</sup>
298	20454	48.29767	0.9606
308	37897	8.57945	0.9924
318	37670	6.22097	0.9737



الشكل (26.3 c,b,a): يوضح تطبيق معادلة Temkin على امتزاز صبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند ( 298K، 308K و 318K ).

(7-2-3) حساب قيم الدوال الترموديناميكية ( $\Delta H, \Delta G, \Delta S$ )

Calculation of The Values of The Thermodynamic Functions ( $\Delta S, \Delta G, \Delta H$ )

تم حساب قيم الدوال الترموديناميكية المتمثلة ( $\Delta H, \Delta G, \Delta S$ ) حيث تم حساب قيمة  $\Delta H$  من خلال رسم العلاقة بين ( $\log X_m$ ) مقابل مقلوب درجة الحرارة ( $1/T$ ) والموضحة قيمتها في الجدول (22-3)(23-3)(24-3)، لكل من الاصبغ التالية (**Reactive Orange\_G** و **Yellow 145 Acid Fuchsin**)، بالاعتماد على معادلة Vant-Hoff-Arrhenius Equation [97].

$$\log X_m = (-\Delta H / 2.303RT) + C. \dots\dots\dots(3-9)$$

حيث ان:

**Log X<sub>m</sub>** : لو غار يتم اعظم كمية امتزاز (mg/g).

**R** : الثابت العام للغازات.

**T** : درجة الحرارة (K).

**C** : ثابت معادلة فانن هوف.

وتم الحصول على العلاقة خطية ومن ميل معادلة لامبرت بير كما في الاشكال (27.3) (28.3)(29. 3) تم حساب قيمة  $\Delta H$ ، والميل يساوي :

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

معادلة لامبرت بير في الشكل (27.3) ( $y = 0.092 x + 4.0812$ )

حيث أن:

y : يمثل الامتصاصية

0.092 : يمثل الميل

x : يمثل التركيز عند الأتزان (Ce) لمحلول المادة الممتزة بوحدة (mg/L)

4.0812 : يمثل القطع

$$\Delta H = -(0.092)(2.303)(8.314 \text{ J/mol.K})$$

$$\Delta H = -1.7615 \text{ J/mol.K}$$

وحساب قيمة التغير بالطاقة الحرة ( $\Delta G$ ) لكل درجات الحرارة من المعادلة الآتية

$$\Delta G = -R T \text{ Ln } (Q_e/C_e) \dots \dots \dots (3-10)$$

$$\Delta G = -(8.314 \text{ J/mol.K})(298\text{K}) \text{ Ln } (24476.01/0.31439)$$

$$\Delta G = -27903.82748 \text{ J/mol} / 1000$$

$$\Delta G = -27.9038 \text{ KJ/mol}$$

وعند تطبيق معادلة كبس يتم الحصول على قيم التغير بالانتروبي ( $\Delta S$ ) المدونة قيمتها

بالجدول (25-3)(26-3)(27-3) لكل من الاصباغ التالية (Reactive Orange\_G، Acid Fuchsin و Yellow 145) [12].

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

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T$$

$$\Delta S = (-1.7615 \text{ J/mol.K} + 27903.82748 \text{ J/mol}) / 298\text{K}$$

$$\Delta S = 93.6310 \text{ J/mol}$$

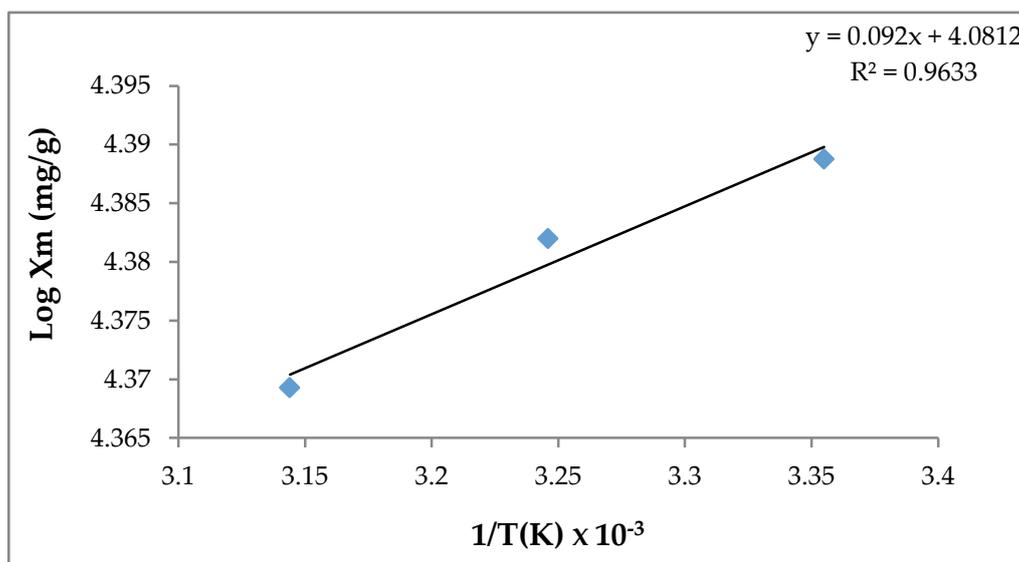
وأظهرت النتائج من الجدول (22-3) و (25-3) والشكل (27.3) للصبغة (Orange\_G) وكذلك من الجدول (23-3) و (26-3) والشكل (28.3) للصبغة (Reactive Yellow 145) وايضا من الجدول (24-3) و (27-3) والشكل (29.3) للصبغة (Acid Fuchsin) على التوالي ان قيم  $\Delta G$  السالبة عند مدى درجات حرارة (298K، 308K و318K)، يدل على ان امتزاز الاصباغ (Orange\_G) و (Reactive Yellow 145) و (Acid Fuchsin) على سطح البوليمر المشترك النانوي هي عملية تلقائية.

وإنَّ قيم انثالبي الامتزاز  $\Delta H$  ايضا سالبة عند امتزاز الاصباغ (Orange\_G) و(Reactive Yellow 145) و(Acid Fuchsin) على سطح البوليمر المشترك النانوي وهذا يشير إلى أن نوع الامتزاز هو باعث للحرارة Exothermic.

وإنَّ قيم  $\Delta S$  الموجبة تشير الى ان الجزيئات الممتزة تكون اقل انتظاما من هيئتها في المحلول عند حصول عملية الامتزاز [12,98].

الجدول (22-3): يبين قيم  $1/T$  ،  $\text{Log } X_m$  لصبغة Orange\_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند درجات حرارة ( 298K ، 308K و 318K ).

TEMP. (K)	$1/T(K) \times 10^{-3}$	Nano Co-Polymer
		Log $X_m$ (mg/g)
298	3.355	4.38874
308	3.246	4.38196
318	3.144	4.36926



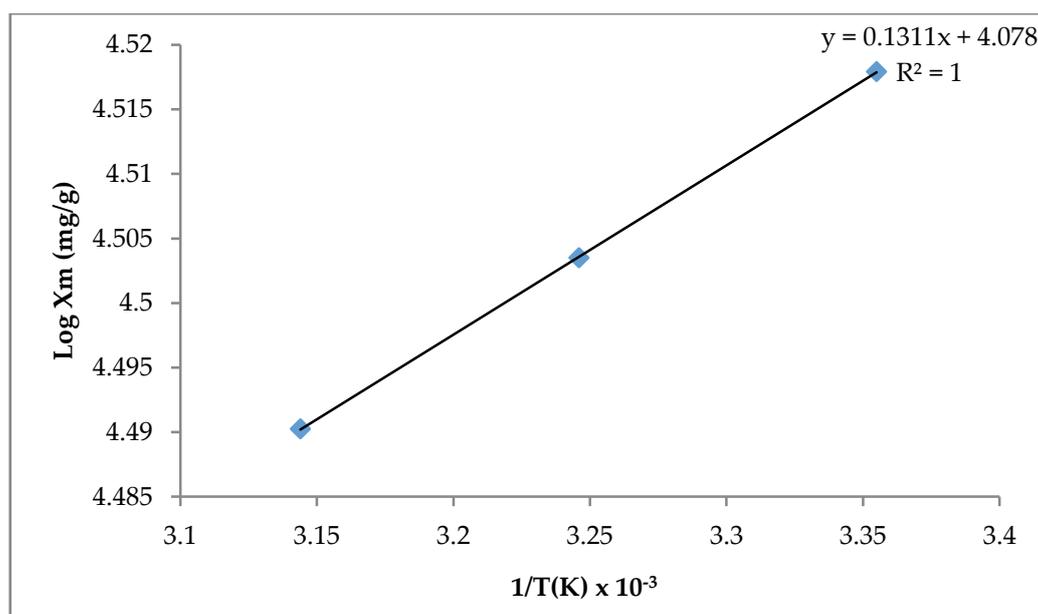
الشكل (27.3): يبين العلاقة بين  $1/T$  ،  $\text{Log } X_m$  لامتزاز صبغة Orange\_G على سطح البوليمر المشترك النانوي .

الجدول (25-3): يبين قيم ( $\Delta H, \Delta G, \Delta S$ ) لصبغة Orange\_G على سطح البوليمر المشترك النانوي عند درجات حرارة ( 298K ، 308K و 318K ).

<b>Nano Co-Polymer</b>			
<b>TEMP. (K)</b>	<b><math>\Delta H(J/mol)</math></b>	<b><math>\Delta G(KJ/mol)</math></b>	<b><math>\Delta S(J/mol.K)</math></b>
298	-1.7615	-27.9038	93.6310
308		-27.4072	88.9786
318		-26.7112	83.9919

الجدول (23-3): يبين قيم  $1/T$  ،  $\text{Log } X_m$  لصبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند درجات حرارة ( 298K ، 308K و 318K ).

<b>TEMP. (K)</b>	<b><math>1/T(K) \times 10^{-3}</math></b>	<b>Nano Co-Polymer</b>
		<b><math>\text{Log } X_m(mg/g)</math></b>
298	3.355	4.51791
308	3.246	4.50349
318	3.144	4.49025



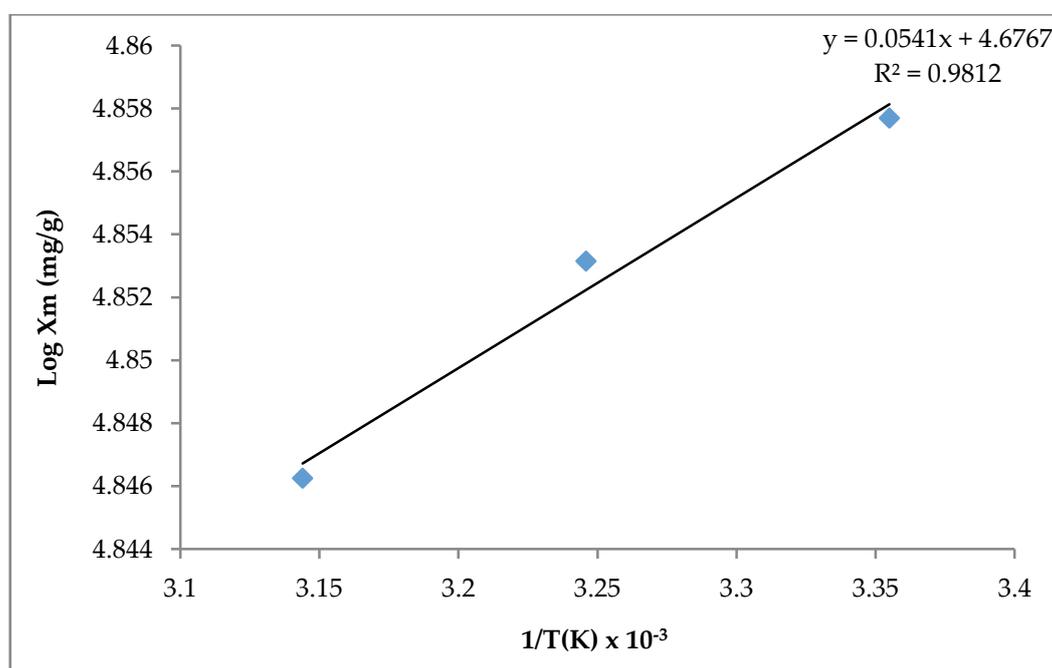
الشكل (28.3): يبين العلاقة بين  $1/T$ ،  $\text{Log } X_m$  لامتزاز صبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي .

الجدول (3-26): يبين قيم ( $\Delta H$ ،  $\Delta G$ ،  $\Delta S$ ) لصبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي عند درجات حرارة ( 298K ، 308K و 318K ).

Nano Co-Polymer			
TEMP. (K)	$\Delta H(\text{J/mol})$	$\Delta G(\text{KJ/mol})$	$\Delta S(\text{J/mol.K})$
298	-2.5101	-24.2927	81.5107
308		-24.4785	79.4674
318		-24.7771	77.9075

الجدول (24-3): يبين قيم  $\log X_m$ ،  $1/T$  لصبغ Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند درجات حرارة ( 298K، 308K و 318K ).

TEMP. (K)	$1/T(K) \times 10^{-3}$	Nano Co-Polymer
		$\log X_m(mg/g)$
298	3.355	4.85769
308	3.246	4.85315
318	3.144	4.84625



الشكل (29.3): يبين العلاقة بين  $\log X_m$ ،  $1/T$  لامتزاز صبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي .

الجدول (27-3): يبين قيم ( $\Delta H, \Delta G, \Delta S$ ) لصبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي عند درجات حرارة ( 298K، 308K و 318K ).

Nano Co-Polymer			
TEMP. (K)	$\Delta H(\text{J/mol})$	$\Delta G(\text{KJ/mol})$	$\Delta S(\text{J/mol.K})$
298	-1.0358	-29.0278	97.4045
308		-29.3940	95.4317
318		-29.6034	93.0891

(8-2-3) حساب النسبة المئوية للامتزاز

### Calculation of The Adsorption Percentage

لدراسة عملية الامتزاز للاصبغ الثلاثة (Orange\_G، Reactive Yellow145 و Acid Fuchsin) على سطح البوليمر المشترك النانوي تمت معالجة تراكيز مختلفة من الاصبغ الثلاثة (5ppm، 10ppm و 15ppm) بحجم (50mL) و اضيفت الى اوزان مختلفة من وزن سطح البوليمر المشترك النانوي لكل صبغة اذ تم تحديد كمية الامتزاز وايضا تم حساب النسبة المئوية للازالة للاصبغ الثلاثة (Orange\_G، Reactive Yellow145 و Acid Fuchsin)، من المعادلة التالية حساب كمية الامتزاز [95]:

$$Q_e = (C_o - C_e) \cdot V_{sol} / W_t \dots \dots \dots (3-12)$$

إذ أن :

Qe : كمية الامتزاز بوحدهات (mg/g)

C<sub>0</sub> : التركيز الأبتدائي لمحلول المادة الممتزة بوحدهات (mg/L)

Ce : التركيز عند الأتزان لمحلول المادة الممتزة بوحدهات (mg/L)

Wt : وزن المادة المازة بوحدهات (g)

V : الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة بوحدهات (L)

ومن النتائج تم حساب النسبة المئوية لإزالة الاصبغ الثلاثة (Orange-G) و (Reactive Yellow 145) و (Acid Fuchsin) بأستعمال المعادلة التالية [96] :

$$Re \% = (C_0 - C_e / C_0) \times 100 \dots\dots\dots(3-13)$$

حيث أن:

Re % : النسبة المئوية للازالة

والجداول (28-3) و(29-3) و(30-3) على التوالي توضح النتائج التي تم الحصول عليها على امتزاز الاصبغ (Orange\_G) و(Reactive Yellow 145) و(Acid Fuchsin) على سطح البوليمر المشترك النانوي حيث أنه من الواضح ان الزيادة الكبيرة في قيم كمية الامتزاز والنقصان الطفيف في قيم النسبة المئوية للازالة لوحظت عند زيادة التراكيز [103] .

هذا بسبب أن كمية الامتزاز Qe (mg/g) تتناقص مع زيادة درجة الحرارة ، مما يعني أن العملية هي عملية باعثة للحرارة. يشير هذا إلى وجود عملية ابتزاز أي فصل الجسيمات الممتزة من على سطح الماز وإعادتها إلى المحلول [98] ، اي تقل سرعة انتشار الجزيئات سطح المركب النانوي وبالتالي سوف تقل النسبة المئوية للازالة مع ارتفاع درجة الحرارة [99] .

الجدول (28-3): يوضح النسبة المئوية للزالة و كمية الامتزاز Qe (mg/g) لصبغة Orange\_G على سطح البوليمر المشترك النانوي وزنه (0.06g) وعند درجات حرارة ( 298K، 308K و 318K ) .

CONC. (ppm)	298K		308K		318K	
	Qe(mg/g)	Re%	Qe(mg/g)	Re%	Qe(mg/g)	Re%
5	8314.39	99.772	8061.86	96.742	7872.47	94.469
10	16395.2	98.371	16079.55	96.477	15637.63	93.825
15	24476.01	97.904	24097.22	96.388	23402.78	93.611

الجدول (29-3): يوضح النسبة المئوية للزالة و كمية الامتزاز Qe (mg/g) لصبغة Reactive Yellow 145 على سطح البوليمر المشترك النانوي وزنه (0.04g) وعند درجات حرارة ( 298K، 308K و 318K ) .

CONC. (ppm)	298K		308K		318K	
	Qe(mg/g)	Re%	Qe(mg/g)	Re%	Qe(mg/g)	Re%
5	11423.44	91.387	10944.98	87.559	10466.51	83.732
10	22607.66	90.430	21650.72	86.602	20813.4	83.253
15	32954.55	87.878	31877.99	85.007	30921.05	82.456

الجدول (30-3): يوضح النسبة المئوية للإزالة وكمية الامتزاز Qe (mg/g) لصبغة Acid Fuchsin على سطح البوليمر المشترك النانوي وزنه (0.02g) وعند درجات حرارة ( 298K، 308K و 318K ).

CONC. (ppm)	298K		308K		318K	
	Qe(mg/g)	Re%	Qe(mg/g)	Re%	Qe(mg/g)	Re%
5	24681.65	98.726	23932.58	95.730	23558.05	94.232
10	48558.05	97.116	47808.99	95.617	46872.66	93.745
15	72059.93	96.079	71310.86	95.081	70187.27	93.583

## الفصل الرابع: الاستنتاجات و التوصيات

## Conclusion

## (1-4) الاستنتاجات

استنادا إلى البيانات التجريبية للدراسة يمكن وضع الاستنتاجات الآتية :-

1- تصنيع البوليمر المشترك النانوي من أنهيدريد فثاليك و كلسرين وتم تشخيص هذه البوليمر المشترك النانوي بتقنيات (FT-IR ، <sup>1</sup>H-NMR ، DSC ، AFM ، XRD و TEM) .

2- إمكانية استخدام سطح البوليمر المشترك النانوي في إزالة الصبغات (Orange\_G ، Reactive Yellow 145 و Acid Fuchsin ) من محاليلها المائية.

3- كفاءة الازالة الصبغات (Orange\_G ، Reactive Yellow 145 و Acid Fuchsin ) تتأثر بالعوامل (تركيز الصبغة ، كمية السطح الماز ، الدالة الحامضية ، درجة الحرارة).

4- تم دراسة تأثير درجة الحرارة على امتزاز الصبغات الثلاث (Orange\_G ، Reactive Yellow 145 و Acid Fuchsin ) على سطح البوليمر المشترك النانوي المحضر حيث أوضحت النتائج التجريبية إنَّ عملية الامتزاز تقل مع زيادة درجة الحرارة ، مما يعني أن العملية هي عملية باعثة للحرارة Exothermic ، يشير هذا إلى وجود عملية ابتزاز أي فصل جسيمات الممتزة على السطح الماز وإعادتها إلى المحلول.

5- وكذلك دراسة تأثير الدالة الحامضية على امتزاز الصبغات (Orange\_G ، Reactive Yellow 145 و Acid Fuchsin ) على سطح البوليمر المشترك النانوي المحضر حيث أوضحت النتائج التجريبية ان الامتزاز يزداد عندما يكون الوسط حامضي pH=2 ، ويقل عند الوسط المتعادل pH=7 ، ويقل الامتزاز اكثر في الوسط القاعدي pH=9 .

6- بينت النتائج عملية الازالة للصبغات (Orange\_G ، Reactive Yellow 145 و Acid Fuchsin ) على سطح البوليمر المشترك النانوي بدلالة قيم الدوال الترموديناميكية  $\Delta S$  ،  $\Delta G$  و  $\Delta H$  ، تكون تلقائية لان قيم  $\Delta G$  تكون سالبة، وباعثة للحرارة Exothermic لان قيم  $\Delta H$  ايضا سالبة، ولكن  $\Delta S$  موجبة تشير إلى أن الجزيئات الممتزة تكون اقل انتظاما من هيتها في المحلول عند حصول عمليتي الامتصاص والامتزاز معا.

## Recommendation

## (2-4) التوصيات

- 1- من المفيد اجراء دراسات واسعة حول طرق تحضير المركبات النانوية المستخدمة نظرا لزيادة مستوى التلوث بالمواد الكيميائية، وذلك لقدرتها على احتجاز الملوثات العضوية مثل الاصبغ العضوية واللاعضوية الأخرى مثل ايونات والفوسفات والكلوريدات التي تكون موجودة في المياه السطحية والمياه الجوفية قبل أن تؤثر على حياة الانسان
- 2- إن المياه الملوثة الخارجة من الوحدات الصناعية تحتوي على مواد عضوية ولاعضوية وأنواع من الاصبغ الملوثة، لذا فإن دراسة حركية الامتزاز على مثل هذه الأنواع على السطح المركبات النانوية يكون ذات أهمية واسعة في مجالات تنقية المياه.
- 3- دراسة إمكانية استعمال سطوح جديدة و دراسة قابليتها لإزالة هذه الصبغات.
- 4- استخدام بوليمرات الجسيمات النانوية كنظم لتوصيل الأدوية .
- 5- استخدام عمليات أخرى لإزالة ملوثات المياه والهواء والأرض

# المصادر

---

1. **Gong, C., Shi, S., Dong, P., Kan, B., Gou, M., Wang, X., ... & Qian, Z.** (2009). Synthesis and characterization of PEG-PCL-PEG thermosensitive hydrogel. *International journal of pharmaceutics*, 365(1-2), 89-99.
2. **Chanda, M.** (2013). Introduction to polymer science and chemistry: a problem-solving approach. CRC Press.
3. **Bailey, F. E., & Koleske, J. V.** (2020). Alkylene oxides and their polymers. CRC Press.
4. **Berzelius, J. J.** (1833). Isomerie, Unterscheidung von damit analogen Verhältnissen. Jahresberichte über die Fortschritte der physichen der Wissenschaften, 12, 63-67.
5. **Jensen, W. B.** (2008). The origin of the polymer concept. *Journal of Chemical Education*, 85(5), 624.
6. **Lutz, J. F., Ouchi, M., Liu, D. R., & Sawamoto, M.** (2013). Sequence-controlled polymers. *Science*, 341(6146).
7. **Fried, J. R.** (2014). Polymer science and technology. Pearson Education.
8. **Painter, P. C. Coleman. MM** (1997), Fundamentals of polymer science. CRC. p.14.
9. **Palmer, R. J.** (2000). Polyamides, plastics. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.

10. **Harito, C., Bavykin, D. V., Yulianto, B., Dipojono, H. K., & Walsh, F. C.** (2019). Polymer nanocomposites having a high filler content: synthesis, structures, properties, and applications. *Nanoscale*, 11(11), 4653-4682.
11. **Szunerits, S., Teodorescu, F., & Boukherroub, R.** (2016). Electrochemically triggered release of drugs. *European Polymer Journal*, 83, 467-477.
12. **Nahlah J. H., & Hamida E. S., J.** (2017). Thermodynamic Kinetic Studies of Adsorption for Nitrate and Sulfate Ions on the(Zn/Al) Nano Double Hydroxide Surfaces, University of Karbala / College of Education for pure Science.
13. **Abdin, A. R., El Bakery, A. R., & Mohamed, M. A.** (2018). The role of nanotechnology in improving the efficiency of energy use with a special reference to glass treated with nanotechnology in office buildings. *Ain Shams Engineering Journal*, 9(4), 2671-2682.
14. **Keçili, R., Büyüktiryaki, S., & Hussain, C. M.** (2019). Advancement in bioanalytical science through nanotechnology: past, present and future. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 110, 259-276.
15. **Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., & Barczak, M.** (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere*, 58(8), 1049-1070.

16. **Srinivasan, A., & Viraraghavan, T.** (2010). Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. *Journal of environmental management*, 91(10), 1915-1929.
17. **Jayaswal, K., Sahu, V., & Gurjar, B. R.** (2018). Water pollution, human health and remediation. In *Water Remediation* (pp. 11-27). Springer, Singapore.
18. **Kumar Reddy, D. H., & Lee, S. M.** (2012). Water pollution and treatment technologies. *J Environ Anal Toxicol*, 2, e103.
19. **Khan, M. A., & Ghouri, A. M.** (2011). Environmental pollution: its effects on life and its remedies. *Researcher World: Journal of Arts, Science & Commerce*, 2(2), 276-285.
20. **Kanu, I., & Achi, O. K.** (2011). Industrial effluents and their impact on water quality of receiving rivers in Nigeria. *Journal of applied technology in environmental sanitation*, 1(1), 75-86.
21. **Altundoğan, H. S., Topdemir, A., Çakmak, M., & Bahar, N.** (2016). Hardness removal from waters by using citric acid modified pine cone. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 219-225.
22. **Abdel-Raouf, N., Al-Homaidan, A. A., & Ibraheem, I. B. M.** (2012). Microalgae and wastewater treatment. *Saudi journal of biological sciences*, 19(3), 257-275.
23. **Somerset, V., Petrik, L., & Iwuoha, E.** (2008). Alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites 3: the

- removal of mercury and lead ions from wastewater. *Journal of environmental management*, 87(1), 125-131.
24. **Durfor, C. N., & Becker, E.** (1964). Public water supplies of the 100 largest cities in the United States, 1962 (No. 1812). US Government Printing Office.
25. **Stoker, H. S., & Seager, S. L.** (1977). Organic chemical pollution: petroleum, pesticides, and detergents. In *Environmental Chemistry* (pp. 401-427). Springer, Boston, MA.
26. **Clark, R. M., & Boutin, B. K. (Eds.)**. (2001). Controlling disinfection by-products and microbial contaminants in drinking water. DIANE Publishing.
27. **Clark, M. (Ed.)**. (2011). *Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes*. Elsevier.
28. **Sarkar, S., Banerjee, A., Halder, U., Biswas, R., & Bandopadhyay, R.** (2017). Degradation of synthetic azo dyes of textile industry: a sustainable approach using microbial enzymes. *Water Conservation Science and Engineering*, 2(4), 121-131.
29. **Khan, M. A., & Ghouri, A. M.** (2011). Environmental pollution: its effects on life and its remedies. *Researcher World: Journal of Arts, Science & Commerce*, 2(2), 276-285.
30. **Zhang, B., Zeng, X., Xu, P., Chen, J., Xu, Y., Luo, G., ... & Yao, H.** (2016). Using the novel method of nonthermal plasma to add Cl active sites on activated carbon for removal of mercury

- from flue gas. *Environmental science & technology*, 50(21), 11837-11843.
31. **Benadjemia, M., Millière, L., Reinert, L., Benderdouche, N., & Duclaux, L.** (2011). Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves. *Fuel Processing Technology*, 92(6), 1203-1212.
32. **Al-Khalisy, R. S., Al-Haidary, A. M. A., & Al-Dujaili, A. H.** (2010). Aqueous phase adsorption of cephalexin onto bentonite and activated carbon. *Separation Science and Technology*, 45(9), 1286-1294.
33. **Abid, M. F., Abdulrahman, A. A., & Hamza, N. H.** (2014). Hydrodynamic and kinetic study of a hybrid detoxification process with zero liquid discharge system in an industrial wastewater treatment. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12(1), 1-16.
34. **Dash, J. G.** (2012). *Films on solid surfaces: the physics and chemistry of physical adsorption*. Elsevier.
35. **Zhang, X., Li, A., Jiang, Z., & Zhang, Q.** (2006). Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: effect of adsorbate size and pore size distribution. *Journal of hazardous materials*, 137(2), 1115-1122.
36. **Dąbrowski, A.** (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93(1-3), 135-224.

37. **Shaw, D. J.** (1980). Introduction to colloid and surface chemistry. Butterworths.
38. **Ibrahim, H. K., Al-Da Amy, M. A., & Kreem, E. T.** (2019). Decolorization of Coomassie brilliant blue G-250 dye using snail shell powder by action of adsorption processes. Research Journal of Pharmacy and Technology, 12(10), 4921-4925.
39. **King, D. A.** (1975). Thermal desorption from metal surfaces: A review. Surface Science, 47(1), 384-402.
40. **Ho, Y. S., & McKay, G.** (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chemical engineering journal, 70(2), 115-124.
41. **Liu, Y., & Liu, Y. J.** (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. Separation and purification technology, 61(3), 229-242.
42. **Allen, S. J., & Koumanova, B.** (2005). Decolourisation of water/wastewater using adsorption. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 40(3), 175-192.
43. **Kibrahim, H., Muneer, A. A., & TKreem, E.** (2018). Effective Adsorption of Azure B Dye from Aqueous Solution Using Snail Shell Powder. Journal of Biochemical Technology, 9(3), 39-44.
44. **Mangun, C. L., Benak, K. R., Economy, J., & Foster, K. L.** (2001). Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of

- activated carbon fibers and precursors treated with ammonia. *Carbon*, 39(12), 1809-1820.
45. **Dave, P. N., Subrahmanyam, N., & Sharma, S.** (2009). Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from aqueous solution by use of activated charcoal.
46. **de la Llave, E., & Scherlis, D. A.** (2010). Selenium-based self-assembled monolayers: The nature of adsorbate– surface interactions. *Langmuir*, 26(1), 173-178.
47. **Muneer, A., & Noor, A.** (2017). Removal of Remazol Brilliant Blue from Aqueous Solution by Iraqi Porcelanite rocks. *International Journal of Chem Tech Research*, 9, 731-738.
48. **Edokpayi, J. N., Odiyo, J. O., Popoola, E. O., Alayande, O. S., & Msagati, T. A.** (2015). Synthesis and characterization of biopolymeric chitosan derived from land snail shells and its potential for Pb<sup>2+</sup> removal from aqueous solution. *Materials*, 8(12), 8630-8640.
49. **Eckenrode, H. M., Jen, S. H., Han, J., Yeh, A. G., & Dai, H. L.** (2005). Adsorption of a cationic dye molecule on polystyrene microspheres in colloids: Effect of surface charge and composition probed by second harmonic generation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(10), 4646-4653.
50. **Ibrahim, H. K., Allah, M. A. A. H., Al-Da'amy, M. A., Kareem, E. T., & Abdulridha, A. A.** (2020, June). Adsorption of Basic Dye Using Environmental friendly adsorbent. In IOP

- Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 871, No. 1, p. 012027). IOP Publishing.
51. **Kipling, J. J.** (2017). Adsorption from Solutions of Non-electrolytes. Academic Press.
52. **Bara, Y., Nakao, T., Inoue, K., & Nakamori, I.** (1985). Adsorption mechanism of iodine on activated carbon. Separation Science and Technology, 20(1), 21-31.
53. **El-Khaiary, M. I.** (2008). Least-squares regression of adsorption equilibrium data: comparing the options. Journal of Hazardous Materials, 158(1), 73-87.
54. **Allen, S. J., Mckay, G., & Porter, J. F.** (2004). Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. Journal of colloid and interface science, 280(2), 322-333.
55. **Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A.** (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. Journal of colloid and interface science, 47(3), 755-765.
56. **Langmuir, I.** (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical society, 40(9), 1361-1403.
57. **Freundlich, H.** (1907). Über die adsorption in lösungen. Zeitschrift für physikalische Chemie, 57(1), 385-470.

58. **Temkin, M. J., & Pyzhev, V.** (1940). Recent modifications to Langmuir isotherms.
59. **Tosun, İ.** (2012). Ammonium removal from aqueous solutions by clinoptilolite: determination of isotherm and thermodynamic parameters and comparison of kinetics by the double exponential model and conventional kinetic models. *International journal of environmental research and public health*, 9(3), 970-984.
60. **Toth, J.** (1971). State equation of the solid-gas interface layers. *Acta chim. hung.*, 69, 311-328.
61. **Kuo, C. Y., Wu, C. H., & Wu, J. Y.** (2008). Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters. *Journal of colloid and interface science*, 327(2), 308-315.
62. **Ahmad, M. A., & Alrozi, R.** (2011). Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 171(2), 510-516.
63. **Zhang, Z., Zhang, Z., Fernández, Y., Menéndez, J. A., Niu, H., Peng, J., ... & Guo, S.** (2010). Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis. *Applied Surface Science*, 256(8), 2569-2576.

64. **Freundlich, H. (1907).** Über die adsorption in lösungen. Zeitschrift für physikalische Chemie, 57(1), 385-470.
65. **Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., & Verstraete, W. (2003).** Removal of PCBs from wastewater using fly ash. Chemosphere, 53(6), 655-665.
66. **Temkin, M. J., & Pyzhev, V. (1940).** Recent modifications to Langmuir isotherms.
67. **Kim, Y., Kim, C., Choi, I., Rengaraj, S., & Yi, J. (2004).** Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method. Environmental science & technology, 38(3), 924-931.
68. **Memon, F. N., & Memon, S. (2015).** Sorption and desorption of basic dyes from industrial wastewater using calix [4] arene based impregnated material. Separation Science and Technology, 50(8), 1135-1146.
69. **Parsa, N. (2012).** Environmental factors inducing human cancers. Iranian journal of public health, 41(11), 1.
70. **Zollinger, H. (2003).** Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments. John Wiley & Sons.
71. **Aleboyeh, A., Aleboyeh, H., & Moussa, Y. (2003).** Decolorisation of Acid Blue 74 by ultraviolet/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Environmental Chemistry Letters, 1(3), 161-164.

72. **Leng, L., Yuan, X., Zeng, G., Shao, J., Chen, X., Wu, Z., ... & Peng, X.** (2015). Surface characterization of rice husk bio-char produced by liquefaction and application for cationic dye (Malachite green) adsorption. *Fuel*, 155, 77-85.
73. **Martínez-Huitle, C. A., & Brillas, E.** (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3-4), 105-145.
74. **Mondal, M. K., Singh, S., Umareddy, M., & Dasgupta, B.** (2010). Removal of Orange G from aqueous solution by hematite: Isotherm and mass transfer studies. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27(6), 1811-1815.
75. **Arulkumar, M., Sathishkumar, P., & Palvannan, T.** (2011). Optimization of Orange G dye adsorption by activated carbon of *Thespesia populnea* pods using response surface methodology. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 827-834.
76. **Xu, X. R., & Li, X. Z.** (2010). Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Separation and purification technology*, 72(1), 105-111.
77. **Wang, S., Li, X., Wang, S., Li, Y., & Zhai, Y.** (2008). Synthesis of  $\gamma$ -alumina via precipitation in ethanol. *Materials Letters*, 62(20), 3552-3554.

78. **Gaunt, I. F., Wright, M., Grasso, P., & Gangolli, S. D.** (1971). Short-term toxicity of Orange G in rats. *Food and cosmetics toxicology*, 9(3), 329-342.
79. **Wang, T., Zhao, P., Lu, N., Chen, H., Zhang, C., & Hou, X.** (2016). Facile fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MIL-101 (Cr) for effective removal of acid red 1 and orange G from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 295, 403-413.
80. **Alahiane, S., Sennaoui, A., Sakr, F., Dinne, M., Qourzal, S., & Assabbane, A.** (2020). Photo-mineralization of azo dye reactive yellow 145 in aqueous medium by TiO<sub>2</sub>-coated non-woven fibres. *Mediterranean Journal of Chemistry*, 10(2), 107-115.
81. **Patil, N. N., & Shukla, S. R.** (2015). Degradation of Reactive Yellow 145 dye by persulfate using microwave and conventional heating. *Journal of Water Process Engineering*, 7, 314-327.
82. **Gharbani, P.** (2018). Modeling and optimization of reactive yellow 145 dye removal process onto synthesized MnOX-CeO<sub>2</sub> using response surface methodology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 548, 191-197.
83. **Singh, S., Pakshirajan, K., & Daverey, A.** (2010). Enhanced decolourization of Direct Red-80 dye by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* employing sequential design of experiments. *Biodegradation*, 21(4), 501-511.

84. **Maas, R., & Chaudhari, S.** (2005). Adsorption and biological decolourization of azo dye Reactive Red 2 in semicontinuous anaerobic reactors. *Process biochemistry*, 40(2), 699-705.
85. **Panic, V. V., Seslija, S. I., Nešić, A., & Veličković, S. J.** (2013). Adsorption of azo dyes on polymer materials. *Hemijska industrija*, 67(6), 881-900.
86. **Yu, J., Zou, J., Xu, P., & He, Q.** (2020). Three-dimensional photoelectrocatalytic degradation of the opaque dye acid fuchsin by Pr and Co co-doped TiO<sub>2</sub> particle electrodes. *Journal of Cleaner Production*, 251, 119744.
87. **Yang, Z., Yang, Y., Zhu, X., Chen, G., & Zhang, W.** (2014). An outward coating route to CuO/MnO<sub>2</sub> nanorod array films and their efficient catalytic oxidation of acid fuchsin dye. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(23), 9608-9615.
88. **Gong, N., Liu, Y., & Huang, R.** (2018). Simultaneous adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Acid fuchsin (AF) from aqueous solutions by CMC/bentonite composite. *International journal of biological macromolecules*, 115, 580-589.
89. **Ibrahim, I. M., Moustafa, M. E., & Abdelhamid, M. R.** (2016). Effect of organic acids precursors on the morphology and size of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic degradation of Orange G dye from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 223, 741-748.

90. **Garg, N., Garg, A., & Mukherji, S.** (2020). Eco-friendly decolorization and degradation of reactive yellow 145 textile dye by *Pseudomonas aeruginosa* and *Thiosphaera pantotropha*. *Journal of environmental management*, 263, 110383.
91. **Krishnan, S., Chatterjee, S., Solanki, A., Guha, N., Singh, M. K., Gupta, A. K., & Rai, D. K.** (2020). Aminotetrazole-Functionalized SiO<sub>2</sub> Coated MgO Nanoparticle Composites for Removal of Acid Fuchsin Dye and Detection of Heavy Metal Ions. *ACS Applied Nano Materials*, 3(11), 11203-11216.
92. **Jalalian, N., & Nabavi, S. R.** (2020). Electrospayed Chitosan Nanoparticles Decorated on Polyamide6 Electrospun nanofibers as Membrane for Acid Fuchsin Dye Filtration from water. *Surfaces and Interfaces*, 21, 100779.
93. **Mall, I. D., Srivastava, V. C., & Agarwal, N. K.** (2006). Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and pigments*, 69(3), 210-223.
94. **Benkaddour, S., Slimani, R., Hiyane, H., El Ouahabi, I., Hachoumi, I., El Antri, S., & Lazar, S.** (2018). Removal of reactive yellow 145 by adsorption onto treated watermelon seeds: kinetic and isotherm studies. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 10, 16-21.
95. **Hameed, B. H., Mahmoud, D. K., & Ahmad, A. L.** (2008). Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of

- basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. *Journal of hazardous materials*, 158(1), 65-72.
96. **Slimani, R., El Ouahabi, I., Elmchaouri, A., Cagnon, B., El Antri, S., & Lazar, S.** (2017). Adsorption of copper (II) and zinc (II) onto calcined animal bone meal. Part I: Kinetic and thermodynamic parameters. *Chemical Data Collections*, 9, 184-196.
97. **Weber Jr, W. J., & Morris, J. C.** (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-59.
98. **Khudhair, A. R., Sherazi, S. T. H., & Al-Baiati, M. N.** (2020, December). Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by using a novel nano co-polymer. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2290, No. 1, p. 030021). AIP Publishing LLC.
99. **Ravi, V. P., Jasra, R. V., & Bhat, T. S.** (1998). Adsorption of phenol, cresol isomers and benzyl alcohol from aqueous solution on activated carbon at 278, 298 and 323 K. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 71(2), 173-179.
100. **Bedelean, H., Maicaneanu, A., Burca, S., & Stanca, M.** (2009). Removal of heavy metal ions from wastewaters using natural clays. *Clay Minerals*, 44(4), 487-495.
101. **Grommen, R., Van Hauteghem, I., Van Wambeke, M., & Verstraete, W.** (2002). An improved nitrifying enrichment to

- remove ammonium and nitrite from freshwater aquaria systems. *Aquaculture*, 211(1-4), 115-124.
102. **Sangeetha, V., Kanagathara, N., Sumathi, R., Sivakumar, N., & Anbalagan, G.** (2013). Spectral and thermal degradation of melamine cyanurate. *Journal of Materials*, 262094.
103. **Forqan, M. H., & Hamida E.S., J.** (2021). Synthesis, Characterzation of crosslinked polymer Composites Chitosan and Titanium dioxide and application in removal of Methyl orange dye from its aqueous solution, University of Karbala / College of Education for pure Science.

## Abstract

This study involved the adsorption of (Orange-G), (Reactive Yellow 145) and (Acid Fuchsin) three types of different dyes on surface Nano Co-Polymer, The Nanoparticle Co-polymer was synthesized using the solubilization process by condensation polymerization from the reaction of one mole of glycerol with 1.5 mole of phthalic anhydride at 52min and 117°C with releasing water as a by-product, and then diagnosed using several techniques including (FT-IR, XRD, AFM, TEM, DSC and <sup>1</sup>H-NMR), a series of experiments were conducted and several experimental variables were studied, including : Surface mass, pH, Temperature effect and Adsorption Isotherms.

The values of thermodynamic functions were calculated  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ , through which it was shown that the adsorption process of dyes (Orange-G, Reactive Yellow 145 and Acid Fuchsin) on the surface Nano Co-Polymer is a spontaneous and exothermic process through the negative values of  $\Delta G$  and  $\Delta H$ , and an increase in randomness through the positive values of entropy  $\Delta S$ .

The removal of dyes (Orange-G, Reactive Yellow 145 and Acid Fuchsin) on the surface Nano Co-Polymer as an adsorbent surface at different temperatures (298K, 308K and 318K) was studied to determine the Adsorption isotherms and Thermodynamic functions.

The hypotheses isotherms of Freundlich, Temkin and Langmuir were used, in order to describe the experimental isotherms and isotherms constants, and data showed for dyes (Orange-G, Reactive Yellow 145 and Acid Fuchsin) on surface Nano Co-Polymer agrees with hypothesis isotherm the Freundlich, Temkin and Langmuir in the form of good.

Republic of Iraq  
Ministry of Higher Education &  
Scientific Research  
University of Kerbala  
College of Education for Pure Science  
Department of Chemistry



**Study the Possibility of Adsorption for dyes (Orange-G,  
Reactive Yellow 145 and Acid Fuchsin) from Water  
Solutions by Using a Novel Nanoparticle Co-Polymer**

A Thesis

Submitted to The Council of College of Education for pure Science University of  
Karbala /In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master in  
Chemistry Sciences

By

**Zahraa Mahamood Shaker Saiad**

B.Sc. in Chemistry / University of Kerbala – 2018

Supervisors

**Professor Dr.**

**Mohammad Nadhum Bahjat**

**Professor Dr.**

**Hamieda Idan Salman**

2021 A.D

1443 A.H