جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة كربلاء

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

دراسة إزالة صبغتي Safranin وMethyl Red من محاليلها المائية بامتزازها على صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور

رسالة مقَدمة إلى

مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة ـ جامعة كربلاء

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل الطالب

علي حسين جفات

(بكالوريوس/ كيمياء – جامعة كربلاء -2017)

بإشراف

أ.د. منير عبد العالي عباس الدعمي

1443 هـ **2022 م**

بسم الله الرحمن الرحيم

قَالَ رَبِّ اشْرَحْ لِي صَدْرِي ﴿25﴾ وَيَسِّرْ
لِي أَمْرِي ﴿26﴾ وَاحْلُلْ عُقْدَةً مِنْ
لِسَانِي ﴿27﴾ يَفْقَهُوا قَوْلِي ﴿28﴾

صدق الله العلي العظيم

"سورة طه"

الإهداء

إلى من تنتظر الخلائق طلعته شوقاااا.....

"صاحب الزمان عجل الله فرجه "

إلى صاحب القلب الكبير وصاحب الوجه النضر، وتاج الزمان ياسندي يا أمان.....

"أبي العزيز "

إلى الزهرة التي تفتحت لترويـنا بعطر صفائـها الزاكي .....

"أمي الحنونة"

إلى من ملؤا حياتي بالبهجة والسرور حفظهم الله من كل شرور.....

"أخي وأخواتي وزوجتي وطفلتي "

إلى كل من مَدّ ليَ يدَ العون وساعدني لكم مني جميعا الثناء والشكر الجزيل.....

الى كلّ قطرة دم سقت نخيل الوطن فارتفع شامخاً، وكلّ روح شهيد كسّرت قيود الطواغيت، وكل يتيم غسل بدموعه جسد أبيه الموسّم بالدماء ، وكل أم ما زالت عيناها تراقب الباب منتظرة اللقاء.....

أهدي **إليهم جميعاً جهدي المتواضع**

عـلـي

شكر وتقدير

الحمد لله الذي علَّم بالقلم علَّم الانسان ما لم يعلم ، والصلاة والسلام على البشير النذير ، والمعلم الخبير خاتم الأنبياء والمرسلين محمد وعلى آله أقمار الدياجير الذين أذهب الله عنهم الرجس وطهرهم تطهيرا .

أشكر الله تعالى على فضله إذ اعانني على انجاز هذا العمل ، فله الحمد أولاً وآخراً، ثم أشكر أولئك الأخيار الذين مدَّوا لي يدَ المساعدة طوال مدة البحث ، وفي مقدمتهم أستاذي المشرف على الرسالة الأستاذ الدكتور/ منير عبد العالي عباس الدعمي لاقتراحه موضوع الرسالة ومتابعته المستمرة ولما بذله من جهدٍ في مساعدتي مع تمنياتي له بالنجاح الدائم والعطاء المستمر .

وأتقدم بخالص شكري وتقديري إلى عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة متمثلة بعميدها الاستاذ الدكتورة حميدة عيدان سلمان ورئاسة قسم الكيمياء المتمثلة برئيسها الاستاذ المساعد الدكتور ساجد حسن كزار لما أبدوه من مساعدة في توفير متطلبات انجاز هذه الرسالة .

وأتقدم بخالص شكري وتقديري إلى الأستاذ الدكتورة ايمان طالب كريم في كلية العلوم لما قدمته لي من إرشادات وتوجيهات علمية ، وفقها الله لكل خير وجعل ما قدمته في ميزان اعمالها ، وأيضا الى الست الاء هادي حسين .

والى عائلتي التي لولا جهودهم المبذولة لما تمكنتُ من مواصلة الطريق.واشكركل من ساندني، وعلمني فجزاهم الله عني كل خير ....

علـي

إقرار المشرف

أقر بأن إعداد الرسالة الموسومة:
(دراسة إزالة صبغتي Safranin وMethyl Red من محاليلها المائية بامتزازها على صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور)
قد جرى تحت اشرافي في قسم الكيمياء /كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء (الكيمياء التحليلية)

التوقيع :

المشرف : أ.د.منير عبد العالي عباس الدعمي

إقرار رئيس لجنة الدراسات العليا ورئيس القسم

بناءً على التوصيات المقدمة من قبل السيد المشرف أرشح هذه الرسالة للمناقشة

رئيس لجنة الدراسات العليا
ورئيس قسم الكيمياء

التوقيع :
الاسم : أ.م د. ساجد حسن كزار
التاريخ :١٢/ ٦ / 2022

إقرار المقوم اللغوي

أقر بأن رسالة الماجستير الموسومة:
(دراسة إزالة صبغتي Safranin وMethyl Red من محاليلها المائية بامتزازها على صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور).
التي تقدم بها الطالب علي حسين جفات
قد جرى تقويمها لغوياً بإشرافي وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء (الكيمياء التحليلية).

التوقيع:
الاسم: ٣٠٢ سليمان صبا محسن
المرتبة العلمية: مدرس مساعد
مكان العمل: جامعة كربلاء - كلية العلوم الإسلامية
التاريخ 15/ 6/ 2022

إقرار المقوم العلمي

أقر بأن رسالة الماجستير الموسومة :
(دراسة إزالة صبغتي Safranin وMethyl Red من محاليلها المائية بامتزازها على صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور).

التي تقدم بها الطالب علي حسين جفات
قد جرى تقويمها علميا بإشرافي وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء (الكيمياء التحليلية).

التوقيع :
الاسم : د. زينا محمد كاظم
المرتبة العلمية: أستاذ
مكان العمل: جامعة القادسية / كلية العلوم
التاريخ : / /2022

إقرار المقوم العلمي

أقر بأن رسالة الماجستير الموسومة:
(دراسة إزالة صبغتي Safranin وMethyl Red من محاليلها المائية بامتزازها على صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور).
التي تقدم بها الطالب علي حسين جفات
قد جرى تقويمها علميا بإشرافي وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء (الكيمياء التحليلية).

التوقيع:
الاسم : د. احمد سعدون عباس
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
مكان العمل: جامعة بابل / كلية العلوم
التاريخ :2022/6/1

إقرار لجنة المناقشة

نشهد بأننا أعضاء لجنة المناقشة إطلعنا على هذه الرسالة الموسومة(دراسة إزالة صبغتي Safranin وMethyl Red من محاليلها المائية بامتزازها على صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور) وقد ناقشنا الطالب علي حسين جفات ووجدناه جدير بالقبول لنيل درجة الماجستير في الكيمياء/ كيمياء تحليلية وبتقدير (امتياز)

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم : د. قاسم كاظم محمد

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : كلية الطوسي الجامعة

التاريخ: / /٢٠٢٢

عضو اللجنة

التوقيع :

الاسم: د. ساجد حسن كزار

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ : / /٢٠٢٢

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم :د. كاظم خلف هاشم

المرتبة العلمية :أستاذ مساعد

العنوان :جامعة القاسم الخضراء/ كلية علوم البيئة

التاريخ : / /٢٠٢٢

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الاسم : د. منير عبد العالي عباس

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: / /٢٠٢٢

مصادقة عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة

التوقيع:

الاسم: د. حميدة عيدان سلمان

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: ٢٠٢٢/٦/١٩

الخلاصة :-

تضمنت هذه الرسالة دراسة أمتزاز صبغتي Safranin **و** Methyl Redعلى سطح صخورالبورسيلينات العراقية وشكلها المحور.تم معاملة صخورالبورسيلينات العراقية مع الميلامين لتحضيرمعقد البورسيلينات–ميلامين ثم تمت عملية البلمرة للمعقد مع الفورمالديهايد لتحضيربوليمرالبورسيلينات–ميلامين–فورمالديهايد(PMFP).تم تشخيص صخور البورسيلينات العراقية و شكلها المحور باستخدام تقنيات الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، حيود الاشعة السينية XRDوتم تعين المظهر الخارجي باستخدام مجهر المسح الالكتروني (SEM)، بالاضافة إلى التشخيص بمجهر القوى الذرية (AFM) للسطح . أجريت سلسلة من التجارب وتم دراسة متغيرات تجريبية عدة تضمنت :- زمن الاتزان ، وزن السطح الماز ،الدالة الحامضية pH،تأثير الشدة الأيونية ،تأثير درجة الحرارة (الايزوثيرمات). أظهرت النتائج أن الاتزان يحصل لصبغة Methyl Redعند زمن اتزان 20 min ووزن السطح الماز 0.02 g وعند دالة حامضية pH=4.4 بالنسبة لصخورالبورسيلينات العراقية, بينما كان زمن الاتزانmin 10 ووزن السطح المازg 0.01 وعند pH=4.4بالنسبة للشكل المحور لصخور البورسيلينات العراقية.أما بالنسبة لصبغة Safranin أظهرت النتائج أن الاتزان يحصل عند زمنmin 20 و وزن السطح الماز g 0.02 ودالة حامضية pH=8 بالنسبة لصخور البورسيلينات العراقية، بينما كان زمن الاتزان 10min ووزن السطح الماز g 0.01 عندpH=8 بالنسبة للشكل المحور لصخور البورسيلينات العراقية.أما الشدة الايونية إذ تشير نتائج دراسة تأثير الشدة الأيونية على امتزاز صبغتي Safranin و Methyl Redعلى صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور الى نقصان سعة الامتزاز مع زيادة الشدة الايونية، وايضا اشارت نتائج الدراسة إلى اختلاف تأثير الأملاح المستخدمة المختلفة في الشحنة و الحجم على الصبغتين إذ نلاحظ أنه كلما يكون الايون أكبر شحنة وأكبر حجم يتداخل أكثر في الامتزاز مع صبغة Methyl Red بحسب الترتيب الآتي

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

حيث تكون النسبة المئوية لازالة صبغة Methyl Red مع ملح كلوريد الصوديوم أعلى من النسبة المئوية مع ملح كلوريد الكالسيوم ، بينما يكون تأثير هذه الأملاح مع صبغة Safraninعلى العكس تماما من صبغة Methyl Red ويكون ترتيب تأثير الايونات على النحو الآتي:

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

ويكون تاثيرتركيز هذه الأملاح على صبغتي Safranin وMethyl Red حيث كلما كانت زيادة في تركيز الملح يقابلها نقصان في النسبة المئوية للإزالة.

تم حساب قيم الدوال الثرموديناميكية وهي (ΔG ,ΔH ,ΔS) من خلالها تبين انَّ عملية الامتزاز لصبغتي Safranin, Methyl Red على سطح صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور هي عملية تلقائية ،باعثة للحرارة ونقصان في العشوائية من خلال القيم السالبة لطاقة كبس والقيم السالبة للتغير في الانثالبي والانتروبي . تمت دراسة أزالة صبغتي Methyl Red ,Safranin على سطح صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور كسطوح مازة بدرجات حرارية مختلفة (298-338K) لتعيين ايزوثيرمات الامتزاز والدوال الثرموديناميكية .

تم استعمال فرضيات ايزوثيرمات لانكماير ،فرندلش وتمكن من أجل وصف الايزوثيرمات التجريبية وثوابت الايزوثيرمات ،أظهرت بيانات الاتزان لصبغتي Safranin وMethyl Red بأنها تتفق بشكل جيد مع فرضية ايزوثيرم فرندلش ولانكماير أكثر من تمكن على سطح صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور . وشكل الايزوثيرم لكلا الصبغتين يأخذ شكل حرف S_4 طبقا لتصنيف جيلز . تم مقارنة بين استخدام كلا السطحين لأمتزاز صبغتي Safranin و MethylRed وقد وجد أن أمتزاز صبغتيSafranin و Methyl Redعلى السطح المحور لصخور البورسيلينات العراقية كانت أفضل من أستخدام سطح صخور البورسيلينات العراقية العادية .

المحتويات

ت	العنوان	الصفحة
	الخلاصة	I - II
	قائمة المحتويات	III-V
	قائمة الجداول	VI -VII
	قائمة الاشكال	VIII-X
	قائمة الرموز والمختصرات	XI
الفصل الأول /الجزء النظري		
1.1	التمهيد	1
2.1	الامتزاز وانواع الامتزاز	2
1.2.1	الامتزاز الفيزيائي	4
2.2.1	الامتزاز الكيميائي	4
3.2.1	الامتزاز الموقعي وغير الموقعي	8
3.1	الامتزازفي المحلول	8
4.1	العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز	9
1.4.1	طبيعة المادة الممتز	9
2.4.1	طبيعة المادة المازة	9
3.4.1	تركيز المادة الممتزة	9
4.4.1	الدالة الحامضية	10
5.4.1	درجة الحرارة	10
6.4.1	الشدة الايونية	11
7.4.1	المذيب و قاعدة تروبي	11
5.1	ايزوثيرمات الامتزاز	13
6.1	نظريات الامتزاز	14
1.6.1	معادلة لانكماير للامتزاز	15
2.6.1	معادلة فرندلش للامتزاز	16
3.6.1	معادلة تمكن للامتزاز	18
7.1	السطح الماز (صخورالبورسيلينات العراقية)	19
8.1	التلوث بالصبغات	21
1.8.1	صبغة Methyl Red	22
2.8.1	صبغة Safranin	23
9.1	المسح في الأدبيات لصبغتي ال Methyl Red وSafranin	24
1.9.1	المسح في الأدبيات لصبغة Methyl Red	24
2.9.1	المسح في الأدبيات لصبغة Safranin	28
10.1	الهدف من الدراسة	34

الفصل الثاني / الجزء العملي		
1.2	الأجهزة المستعملة	35
2.2	المواد الكيميائية	36
3.2	تحضير المحاليل القياسية لصبغتي Methyl Red , Safranin	36
4.2	تحضير محاليل الأملاح	37
5.2	تعيين الطول الموجي الأعظم ومنحني المعايرة لكل صبغة	37
6.2	السطح الماز	40
1.6.2	صخورالبورسيلينات العراقية	40
2.6.2	السطح المحور	41
1.2.6.2	تحضير معقد بورسيلينات – ميلامين	41
2.2.6.2	تحضير بوليمر (بورسيلينات – ميلامين – فورمالديهايد)	41
7.2	تعيين زمن الاتزان لأنظمة الامتزاز	41
8.2	ايزوثيرمات الامتزاز	42
9.2	العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز	43
1.9.2	تأثير وزن السطح الماز	43
2.9.2	تأثير الدالة الحامضية	43
3.9.2	تأثير الشدة الأيونية	43
4.9.2	تأثير درجة الحرارة	44
الفصل الثالث / النتائج والمناقشة		
3A	إزالة صبغتي Safranin , Methyl Red من محاليلها المائية باستعمال سطح صخور البورسيلينات العراقية	45
1.3A	تشخيص صخور البورسيلينات العراقية	45
1.1.3A	تشخيص طيف الاشعة تحت الحمراء	45
2.1.3A	تشخيص حيود الاشعة السينية	46
3.1.3A	تشخيص مجهر المسح الالكتروني	47
4.1.3A	تشخيص مجهر القوة الذرية	48
2.3A	دراسة العوامل المؤثرة في إزالة صبغتي Safranin ,Methyl Red من المحاليل المائية باستعمال صخور البورسيلينات العراقية	48
1.2.3A	زمن الاتزان	49
2.2.3A	آيزوثيرمات الامتزاز	50
3.2.3A	تأثير وزن السطح الماز	60
4.2.3A	تأثير الدالة الحامضية	61
5.2.3A	تأثير الشدة الأيونية	63
6.2.3A	تأثير درجة الحرارة	65

3B	إزالة صبغتي Safranin , Methyl Red من محاليلها المائية على سطح صخور البورسيلينات العراقية المحور(بوليمر صخور البورسيلينات العراقية – ميلامين – فورمالديهايد)	68
1.3B	تشخيص السطح	68
1.1.3B	تشخيص طيف الاشعة تحت الحمراء	68
2.1.3B	تشخيص حيود الاشعة السينية	69
3.1.3B	تشخيص مجهر المسح الالكتروني	70
4.1.3B	تشخيص مجهر القوة الذرية	71
2.3B	دراسة العوامل المؤثرة في إزالة صبغتي Safranin, Methyl Red من المحاليل المائية باستعمال صخور البورسيلينات العراقية المحورة	72
1.2.3B	زمن الاتزان	72
2.2.3B	آيزوثيرمات الامتزاز	74
3.2.3B	تأثير وزن السطح الماز	83
4.2.3B	تأثير الدالة الحامضية	85
5.2.3B	تأثير الشدة الأيونية	86
6.2.3B	تأثير درجة الحرارة	88
3.3	مقارنة بين سطح البورسيلينات العراقية وشكلها المحور (بوليمر صخور البورسيلينات العراقية - ميلامين- فورمالديهايد) في ازالة صبغتي Safranin, Methyl Red	90
4.3	الاستنتاجات	92
5.3	التوصيات	92
	المصادر	93
	الخلاصة باللغة الانجليزية	

رقم الجدول	عناوين الجداول	الصفحة
1.1	مقارنة بين الأمتزاز الفيزيائي والأمتزاز الكيميائي	7
2.1	انواع الايزوثيرمات	14
3.1	مقارنة بين مكونات البورسيلينات من مناطق مختلفة من العالم	20
4.1	تصنيف الصبغات	21
5.1	مسح ادبيات صبغة Methyl Red	25
6.1	مسح ادبيات صبغة Safranin	29
1.2	الأجهزة المستعملة في هذه الدراسة	35
2.2	بعض صفات المواد الكيميائية	36
3.2	التحليل الكيميائي لصخور البورسيلينات العراقية	40
1.3A	النسب المئوية لإزالة صبغتي Safranin, Methyl Red من المحاليل المائية باستعمال سطح صخور البورسيلينات العراقية وعند أزمان مختلفة في درجة الحرارة 298K.	50
2.3A	قيم الامتزاز لصبغتي Safranin, Methyl Red على سطح صخور البورسيلينات العراقية في درجات حرارة ضمن المدى (298K-338).	51
3.3A	البيانات الخاصة بامتزاز صبغتي Safranin, Methyl Red على سطح صخور البورسيلينات العراقية بدرجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة لانكماير .	53
4.3A	البيانات الخاصة بامتزاز صبغتي Safranin, Methyl Red على سطح صخور البورسيلينات العراقية بدرجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة فرندليش	55
5.3A	البيانات الخاصة بامتزاز صبغتي Safranin, Methyl Red على سطح صخور البورسيلينات العراقية بدرجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة تمكن.	57
6.3A	قيم ثوابت لانكماير ،فريندلش وتمكن ومعاملات الارتباط لامتزاز صبغتي Safranin, Methyl Red على سطح صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارة مختلفة .	59
7.3A	النسب المئوية لإزالة محاليل صبغتي Safranin, Methyl Red من المحاليل المائية باستعمال أوزان مختلفة من سطح صخور البورسيلينات العراقية وعند درجة حرارة 298K .	61
8.3A	تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Safranin, Methyl Redعند درجة حرارة 298K .	63
9.3A	تأثير الشدة الايونية في النسبة المئوية لإزالة صبغتيMethylRed عند pH=4.4 Safranin عند pH=8عند درجة حرارة 298K.	65
10.3A	قيم ثوابت التوازن لازالة لصبغتي Safranin, Methyl Red باستعمال سطح صخور البورسيلينات العراقية في درجات حرارة ضمن المدى (298K -338).	67
11.3A	الدوال الثرموداينمكية ΔG،ΔH, ΔSلازالة صبغتي Safranin , Methyl Redعلى سطح صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارة مختلفة	67

1.3B	النسب المئوية لإزالة صبغتيSafranin, Methyl Red من المحاليل المائية باستعمال سطح PMFP عند درجة حرارة 298K	73
2.3B	قيم سعة ألامتزاز لصبغتيSafranin, Methyl Red على سطح صخور البورسيلينات العراقية المحور PMFP ضمن درجات حرارية (298K-338)	74
3.3B	البيانات الخاصة بامتزاز صبغتيSafranin, Methyl Red على سطح صخور البورسيلينات العراقية المحور PMFP بدرجات حرارية مختلفة بتطبيق معادلة لانكماير	77
4.3B	البيانات الخاصة بامتزاز صبغتي Safranin, Methyl Red على سطح صخور البورسيلينات العراقية المحور PMFP بدرجات حرارية مختلفة بتطبيق معادلة فرندليش	79
5.3B	البيانات الخاصة بامتزاز صبغتيSafranin, Methyl Red على سطح صخور البورسيلينات العراقية المحور PMFP بدرجات حرارية مختلفة بتطبيق معادلة تمكن	81
6.3B	قيم ثوابت لانكماير،فرندلش وتمكن ومعاملات الارتباط لامتزاز صبغتي Safranin, Methyl Redعلى سطح PMFP عند درجات حرارية مختلفة	83
7.3B	النسب المئوية للإزالة محاليل صبغتي Safranin, Methyl Redمن المحاليل المائية باستخدام اوزان مختلفة من سطح PMFP عند درجة حرارة 298K	84
8.3B	تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Safranin, Methyl Redعلى سطح PMFP عند درجة حرارة 298K	86
9.3B	تأثير الشدة الايونية في النسبة المئوية لإزالة صبغة Methyl Redعند pH=4.4 و Safranin عند pH=8 على سطح PMFP عند درجة حرارة 298K	88
10.3B	قيم ثابت التوازن لإزالة صبغتي Safranin, Methyl Red على سطح PMFP عند درجات حرارية مختلفة	89
11.3B	الدوال الثرموداينمكية الحرارية ΔG وΔH وΔS لإزالة صبغتي Safranin, Methyl Redمن محاليلها المائية باستعمال سطح PMFP عند درجات حرارية مختلفة	89
12.3B	مقارنة بين سطح صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور في إزالة صبغتي Safranin, Methyl Red من محاليلها المائية	91

رقم الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
1.1	عملية الامتزاز والامتصاص	3
2.1	الامتزاز الفيزيائي و الكيميائي	5
3.1	تحول الامتزاز من الفيزيائي إلى الكيميائي عند ارتفاع درجات الحرارة	6
4.1	قاعدة تروبي	12
5.1	الأصناف المختلفة من الايزوثيرمات الامتزاز حسب تصنيف Giles	13
6.1	a- ايزوثيرم لانكماير b- العلاقة الخطية لايزوثيرم لانكماير	16
7.1	a- ايزوثيرم فرندليش b- العلاقة الخطية لايزوثيرم فرندلش	17
8.1	a- ايزوثيرم تمكن b- العلاقة الخطية لايزوثيرم تمكن	18
9.1	صخور البورسيلينات العراقية	20
10.1	الصيغة التركيبية لصبغة Methyl Red	22
11.1	الصيغة التركيبية لصبغة Safranin	24
1.2	طيف الامتصاص للاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحلول صبغة Methyl Red ذي تركيز 12mg/L عند pH=4.4	38
2.2	طيف الامتصاص للاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحلول صبغة Safranin ذي تركيز 9mg/L عند pH=8	38
3.2	منحني المعايرة لتقدير صبغة Methyl Red في المحلول المائي	39
4.2	منحني المعايرة لتقدير صبغة Safraninفي المحلول المائي	39
1.3A	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لصخور البورسيلينات العراقية	46
2.3A	طيف X-RD لسطح صخور البورسيلينات العراقية	47
3.3A	صورة مجهر المسح الالكتروني SEM لسطح صخورالبورسيلينات العراقية	47
4.3A	صورة AFM لسطح صخور البورسيلينات العراقية	48
5.3A	تأثير زمن الاتزان في إزالة صبغتي Safranin, Methyl Red باستعمال سطح صخور البورسيلينات العراقية في درجة حرارة 298K	49
6.3A	آيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Methyl Red باستعمال 0.02g من لسطح صخور البورسيلينات العراقية عند زمن اتزان 20minعند درجات حرارية مختلفة	52
7.3A	آيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Safranin باستعمال 0.02g من سطح صخور البورسيلينات العراقية عند زمن اتزان 20minعند درجات حرارية مختلفة	52
8.3A	آيزوثيرمات لانكماير لامتزاز صبغة Methyl Red على سطح صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة	54
9.3A	آيزوثيرمات لانكماير لامتزاز لصبغة Safranin على سطح صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة	54

10.3A	آيزوثيرمات فرندلش لامتزاز لصبغة Methyl Red على سطح صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة	56
11.3A	آيزوثيرمات فرندلش لامتزاز لصبغة Safranin على سطح صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة	56
12.3A	آيزوثيرمات تمكن لامتزاز صبغة Methyl Red على سطح صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة	58
13.3A	آيزوثيرمات تمكن لامتزاز صبغة Safranin على سطح صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة	58
14.3A	تأثير وزن سطح صخور البورسيلينات العراقية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Safranin, Methyl Red عند درجة حرارة 298K	60
15.3A	تأثير الدالة الحامضية في نسب إزالة صبغتي Safranin, Methyl Red على سطح صخور البورسيلينات العراقية عند درجة حرارة 298K	62
16.3A	تأثير الشدة الايونية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Safranin, Methyl Redعند درجة حرارة 298K	64
17.3A	قيم LnKeq مقابل 1/T لامتزاز صبغتي Safranin, Methyl Red على سطح صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية (298-338K)	66
1.3B	طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR لسطح المازPMFP	69
2.3B	طيف X-RD لسطح الماز PMFP	70
3.3B	صورة SEM لسطح الماز PMFP	70
4.3B	صورة AFM للسطح الماز PMFP	71
5.3B	تأثير زمن الاتزان في إزالة صبغتي Safranin, Methyl Red باستعمال سطح صخور البورسيلينات العراقية المحور في درجة الحرارة 298K	72
6.3B	آيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Methyl Redباستعمال 0.01gعلى سطح صخور البورسيلينات العراقية المحور عند زمن اتزان 10min عند درجات حرارية مختلفة	75
7.3B	آيزوثيرمات الامتزاز لصبغة Safraninباستعمال 0.01gعلى سطح صخور البورسيلينات العراقية المحورعند زمن اتزان 10min عند درجات حرارية مختلفة	75
8.3B	آيزوثيرمات لانكماير لامتزاز صبغة Methyl Red على سطح صخور البورسيلينات العراقية المحورعند درجات حرارية مختلفة	78
9.3B	آيزوثيرمات لانكماير لامتزاز صبغة Safranin على سطح صخور البورسيلينات العراقية المحورعند درجات حرارية مختلفة	78
10.3B	آيزوثيرمات فرندلش لامتزاز صبغة Methyl Red على سطح صخور البورسيلينات العراقية المحورعند درجات حرارية مختلفة	80

11.3B	آيزوثيرمات فرندلش لامتزاز صبغةSafranin على سطح صخور البورسيلينات العراقية المحورعند درجات حرارية مختلفة	80
12.3B	آيزوثيرمات تمكن لامتزاز صبغة Methyl Redعلى سطح صخور البورسيلينات العراقية المحور عند درجات حرارية مختلفة	82
13.3B	آيزوثيرمات تمكن لامتزاز صبغة Safranin على سطح صخور البورسيلينات العراقية المحورعند درجات حرارية مختلفة	82
14.3B	تأثير وزن سطح صخور البورسيلينات العراقية المحور في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Safranin, Methyl Redعند درجة حرارة 298K	84
15.3B	تأثير الدالة الحامضية في نسب إزالة صبغتي Safranin, Methyl Red على سطح صخور البورسيلينات العراقية المحورعند درجة حرارة 298K	85
16.3B	تأثير الشدة الايونية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي Safranin, Methyl Redعلى سطح صخور البورسيلينات العراقية المحور عند درجة حرارة 298K	87
17.3B	قيم LnKeq مقابل 1/T لامتزاز صبغتي Safranin, Methyl Red على سطح صخور البورسيلينات العراقية المحور عند درجات حرارية (338-298K)	88

قائمة الرموز والمختصرات

الرمز	التعريف
a , b	ثوابت ايزوثيرم لانكماير
AFM	مجهرالقوى الذرية
A_T , B	ثوابت ايزوثيرم تمكن
C	التركيز
C.I.No.	درجة شدة اللون
C_0	التركيز الابتدائي للمادة الممتزة
Ce	تركيز المادة الممتزة في المحلول عند الاتزان
Fe-PSA	رماد قشرة الفول السوداني المشرب بالحديد
FT - IR	تحويل فورييه – طيف الاشعة تحت الحمراء
L.O.I	المواد المتبقية المحترقة
MR	المثيل الأحمر
n , Kf	ثوابت ايزوثيرم فرندلش
PH	الدالة الحامضية
PMC	بورسيلينات – ميلامين – معقد
PMFP	بورسيلينات – ميلامين – فورمالديهايد بوليمر
ppm	جزء من مليون جزء
Qe	السعة الوزنية للمادة الممتزة
R	ثابت العام للغازات
R%	النسبة المئوية للازالة
r^2	معامل الارتباط
rpm	دورة لكل دقيقة
SEM	المجهر المسح الالكتروني
SF	سفرانين
T	درجة الحرارة المطلقة بالكلفن
t	الزمن
V_{sol}	الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة
XRD	حيود الاشعة السينية
Z	شحنة الأيون
ΔG	التغير في طاقة كبس
ΔH	التغير في الانثالبي
ΔS	التغير في الانتروبي
λ max	الطول الموجي الأعظم للامتصاص
μ	الشدة الأيونية

الفصل الأول

المقدمة

(1-1) تمهيد Preface

يعد الماء من أبرز النعم التي أنعم الله تعالى علينا بها وذلك لأنه أساس الحياة ، لقد اثبت علم الخلية أنَّ الماء هو المكون المهم في تركيب مادتها حيث أَن الخلية وحدة البناء في تركيب الكائن الحي سواء كان نباتاً او حيواناً . ويشكل الماء المساحة الأكبر من الكرة الأرضية تقدر بنسبة 71% من مساحتها الكلية إذ يتضمن هذا الجزء البحيرات والبحار والمحيطات والأنهار [1] لقد اتفق عدد من العلماء على تعريف التلوث المائي بأنه عبارة عن اضافة مواد او طاقة كافية من قبل الانسان الى البيئة المائية كافية لأحداث ضرر في صحة الانسان او المواد الحية والانظمة البيئية ، هناك الكثير من الظواهر التي تحدث في المياه من خلالها يمكن التنبؤ عن تلوث تلك المياه مثل قلة الاوكسجين المذاب ، زيادة المواد المغذية الذائبة ، زيادة الاجسام المعلقة بالماء (الكدرة) وتأثيراتها على تخلل الضوء ، تغير خواص القاع ووجود فضلات سمية وكذلك زيادة في حرارة الماء [2] . ان من الطرق التي تؤدي الى حدوث التلوث في البيئة المائية هي طرح المنتجات الصناعية او مخلفاتها عن طريق رميها بشكل مباشر في الانهار والبحار ، طرح مخلفات الصرف الصحي ، تسرب المواد التي تستخدم في الغابات والزراعة الى الاراضي ، وكحالة اعتيادية جارية في الوقت الحاضر عمليات التفريغ للمواد الملوثة من البواخر ، كذلك عمليات الاستثمار التي تحدث في قاع البحر للنفط والمعادن وقد يحدث التلوث نتيجة سقوط مواد ملوثة من الجو للمياه زد على ذالك التجارب والمعامل والانفجارات الذرية [3][4] .

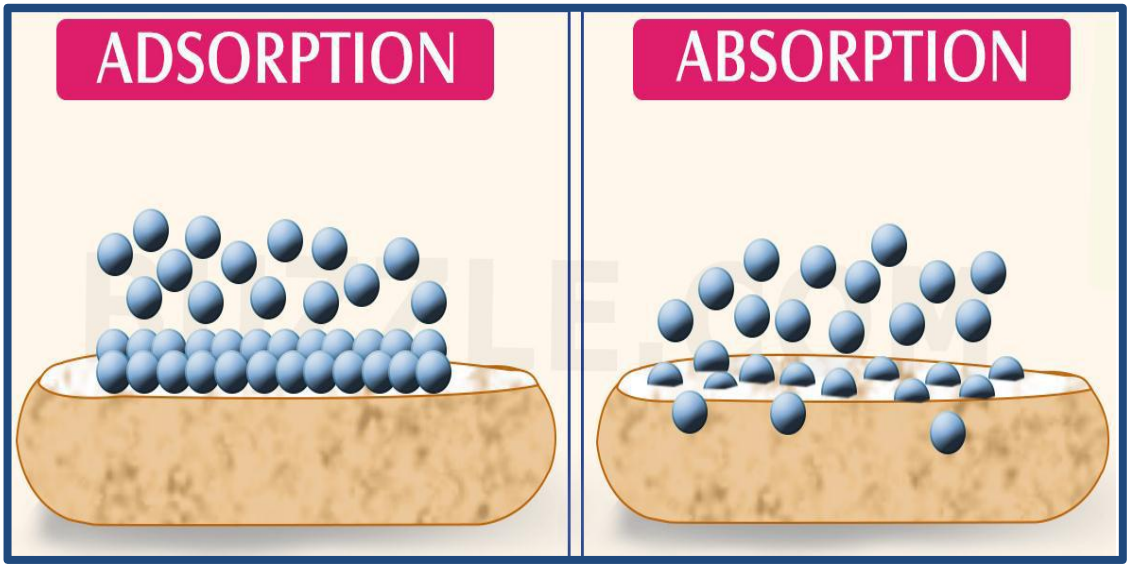
تم استخدام تقنيات مختلفة لمعالجة تلوث المياه مثل الترسيب والامتصاص والأكسدة والأوزون والتخثر والطرق البيولوجية ،التبادل الأيوني والامتزاز في وقت الضرورة للتخلص من الصبغات والنفايات العضوية السائلة التي تنتجها الصناعات [5]. تستخدم الصبغات على نطاق واسع لأغراض التلوين وقد تم اعتبار العديد من الصبغات خطرة وسامة يستهلك منها 2% بعد انتاجها الى مياه الصرف الصحي ويستهلك منها 10% اخرى اثناء عملية تلوين النسيج [6]. تعتبر تقنية الامتزاز من التقنيات التي استخدمت في معالجة تلوث المياه لكفاءتها العالية وسهولة استعمالها اذا ما قورنت بالتقنيات الاخرى اذ ان تقنية الامتزاز ذات كلفة اقتصادية مناسبة او قليلة . حيث نلاحظ ان اغلب الباحثين اتجه الى تطوير مواد مازه مستحدثة بالاستعانة بالمواد الطبيعية التي يمكن استخدامها كسطوح مازه امثال الطين ونفايات بعض النباتات وكذلك الفحم وغيرها [8,7].

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

يعرف الامتزاز بأنه قدرة المواد الصلبة او السائلة على جذب جزيئات الغاز او المحاليل السائلة على تماس مباشر معها [9],[10] يطلق على المادة التي توفر سطحاً للامتزاز Adsorbent بينما يطلق على المادة التي تمتز على سطح صلب ب(Adsorbate)ويطلق على الجزيئة التي تكون عرضة للامتزاز (Adsorptive) [11]. يتضح إن عملية الامتصاص تختلف عن عملية الامتزاز حيث الامتصاص يخترق إلى داخل الجسم لكن الامتزاز يتجمع على سطح الجسم [12] إذ أنّ الامتزاز ظاهرة سطحية بينما الامتصاص يشمل الحجم الكامل للمادة كما في الشكل (1-1)، على الرغم من أنّ الامتزاز يسبق الامتصاص غالباً ويشمل الامتصاص كلا العمليتين بينماالأبتزاز (desorption) عكس ذلك ، على غرار التوتر السطحي فان الامتزاز هونتيجة للطاقة السطحية [13]. يوجد الامتزاز في العديد من الأنظمة الطبيعية والفيزيائية والبيولوجية والكيميائية ويستخدم على نطاق واسع في التطبيقات الصناعية مثل المحفزات غير المتجانسة ، الفحم النشط ، والتقاط واستخدام الحرارة المهدرة لتوفير الماء البارد لتكييف الهواء ومتطلبات العمليات الأخرى (مبردات الامتزاز) ، الراتنجات الاصطناعية ، زيادة سعة تخزين الكربون المشتق من الكربيد وتنقية المياه[14]. ان من مزايا الامتزاز الذي يعتبر من العمليات المفضلة لإزالة الصبغات هو استخدام الطرق التقليدية بسبب كفائتها العالية وتشغيلها السريع والسهل التصميم علاوة على ذلك يمكن استعادة المواد الماصة بسهولة واعادة استخدامها [15] . يستخدم الامتزازعلى نطاق واسع لإزالة ملوثات النسيج من المياه بسبب انخفاض التكلفة وسهولة المقارنة بالطرق الأخرى ،تستخدم طريقة الامتزاز مواد بسيطة مثل الأسطح الممتصة لإزالة الملوثات من المحاليل المائية بما في ذلك طين البنتونيت ، قشر الأرز ، قشر الموز ، قشور البرتقال، الامتزاز هو التخلص من ملوثات المياه من النفايات الصناعية وجعلها صالحة للاستعمال ويتم ذلك عن طريق استخدام أسطح ماصة قادرة على امتصاص الملوثات من محلولها المائي[16] . الامتزازهو عملية تلقائية تحدث عند ظروف مناسبة من ضغط ودرجة حرارة أي ان الطاقة الحرة سالبة (ΔG= -) كما يصاحب الامتزاز نقصان في الانتروبي (ΔS= -) الجزيئات التي عانت امتزازاً اصبحت مقيدة بسبب ارتباطها بالسطح (Adsorbente) وبالتالي سوف تقل عشوائيتها

أو درجة حريتها إذا ما قورنت قبل عملية الامتزاز وحسب علاقة كبس فان عملية الامتزاز تكون باعثة للحرارة (Exothermic) [17] .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1.1)$$



شكل(1-1) عملية الامتزاز والامتصاص

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

1- الامتزاز الفيزيائي PHysical adsorption (PHysisorption)

2- الامتزاز الكيميائي Chemical adsorption (Chemisorption)

(1-2-1) الامتزاز الفيزيائي PHysical Adsorption (PHysisorption)

هناك بعض السطوح خاملة في عملية الامتزاز ويعود سبب ذلك الى التشبع الالكتروني لذراتها وينتج هذا التشبع بسبب تكون روابط تحدث بين هذه الذرات الغير المشبعة مع الذرات الاخرى المجاورة للسطح نفسه حيث يتم الامتزاز على مثل هذه السطوح من خلال التجاذب الطبيعي والتي تكون مشابهة للقوى المسببة للانحراف او الحيود الغازات الحقيقية عن الغاز المثالي . أنّ سبب اسالة الغازات يعود لهذا النوع من القوى ويطلق على هذا النوع من الامتزاز بالامتزاز الطبيعي او الفيزيائي وتكون قوى رابطة هي قوة فاندرفالز [18].

إنّ الامتزاز الطبيعي لايتميز بالخصوصية (Non – Specific) ويعود سبب عدم الخصوصية للذرة او الجزيئة في هذا النوع من الامتزاز لعدم ارتباطها كيميائياً بذرات السطح الماز ولكن تشغل جزء معين من السطح ويعتمد هذا الجزء المشغول من قبل الجزيئة اوالذرة الممتزة على حجمها . ويجب الانتباه إلى أن الذرة أو الجزيئة التي تم امتزازها طبيعياً على السطح لها القدرة على الحركة ضمن مساحة محددة من السطح ولكن هذه الحركة للذرات أو الجزيئات أقل من حركة الذرات والجزيئات في الحالة السائلة [19]. ومن الملاحظ في هذا النوع من الامتزاز لاتوجد سطوح مختصة به أي يحدث على سطح أي مادة بشرط أنْ تكون درجة غليان السطح (Adsorbente) أقل أو تقترب من درجة غليان المادة الممتزة(Adsorbate) [20].

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

السطوح التي تكون نشطة اثناء عملية الامتزاز تمتاز بعدم تشبع ذراتها الكترونياً أي اغلفة التكافؤ لم تصل الى حد الاشباع وبالتالي الاستقرار وكما قلنا سابقاً في الامتزاز الفيزيائي بأن الذرات تكون روابط مع الذرات الاخرى فعلى الرغم من ذلك تبقى ذرات هذه السطوح غير مشبعة الكترونياً لذلك تشارك او تكون هذه الذرات اوالجزيئات روابط كيميائية مع الذرات او الجزيئات التي تم امتزازها مع السطح ويطلق على هذا النوع من الامتزاز بالامتزاز الكيميائي [21]. هناك ثلاثة أنواع من الامتزاز الكيميائي اعتماداً على درجة الحرارة الى :-

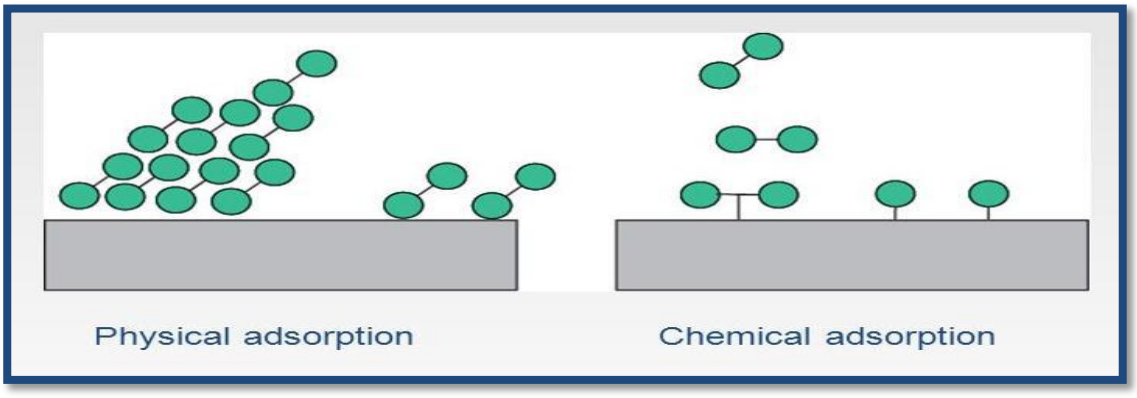
النوع الأول : يتضمن ارتباط قوه للمادة الممتزة بالسطح الماز ويحدث هذا النوع في درجات الحرارة المنخفضة والمعتدلة .

النوع الثاني : أيضا يتضمن ارتباط قوه المادة الممتزة بالسطح الماز في درجات حرارة التي تزيد على 100C°.

النوع الثالث : يكون اضعف من النوعين السابقين ويحدث في درجات الحراة المنخفضة حيث ان الحرارة المصاحبة لتكوينه تكون اعلى بقليل من حرارة الامتزاز الطبيعي .

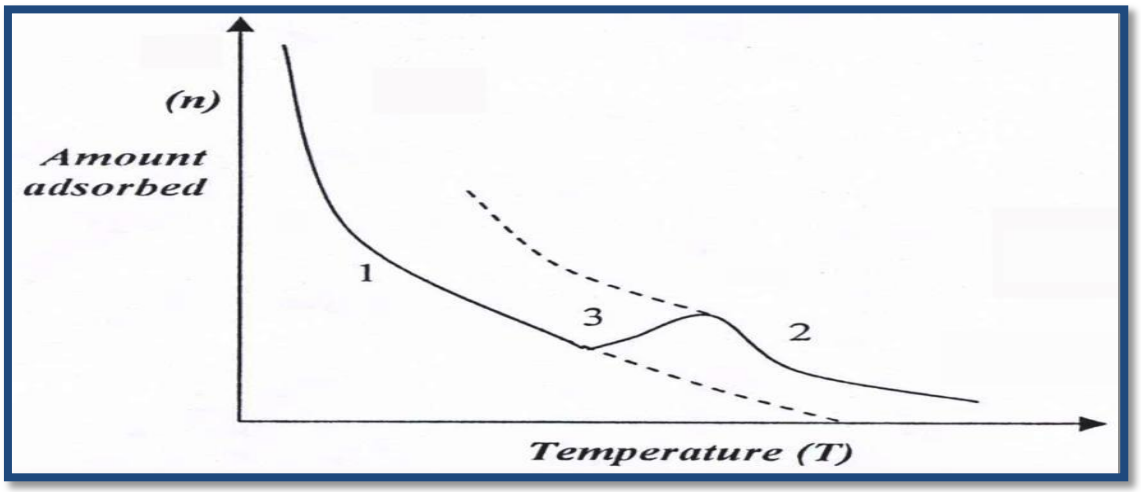
أنَّ النوع الأول يحتاج حدوث طاقة تنشيط كبيرة لأنه من المفترض تفكك الجزيئة قبل الامتزاز . اما النوع الثاني فان الجزيئات فيه متأينة جزئياً وقد حدث فيها انتقال الالكترونات من غلاف التكافؤ (S) الى الغلاف (d) الخالي للسطح الذي يحدث علية الامتزاز لذلك هذا النوع يحتاج الى طاقة تنشيط اقل لحدوث الامتزاز .

ومن الجدير بالذكر هنا ان الامتزاز الكيميائي يحدث على السطوح معينة في ظروف معينة وقد لايحدث على سطوح اخرى عند الظروف نفسها وقد لايحدث على السطوح نفسها عند تغير الظروف لذلك يعتبر امتزاز انتقائي, الشكل (1-2) يوضح الامتزاز بنوعيه الفيزيائي والكيميائي [22].



شكل (1-2) الامتزاز الفيزيائي و الكيميائي

أنَّ درجة الحرارة ونوع الامتزاز يؤثران على الامتزاز بشكل عام كما موضح في الشكل (3-1) حيث أنَّ الامتزاز الفيزيائي يحدث في درجات حرارة منخفضة أما الامتزاز الكيميائي يحدث في درجات حرارة عالية .



الشكل (3-1) 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 .

ونستطيع أنْ نستنتج مقارنة بين الأمتزاز الفيزيائي والكيميائي بحسب جدول (1-1)

جدول (1-1) مقارنة بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي[23][24].

ت	الامتزاز الكيميائي	الامتزاز الفيزيائي
1	الروابط بين جزيئات المادة الممتزة وسطح الامتزاز روابط كيميائية تتضمن انتقال الالكترونات	الروابط بين جزيئات المادة الممتزة وسطح الامتزاز روابط طبيعية
2	حرارة الامتزاز اكثر من 80KJ/mol	حرارة الامتزاز أقل من 40KJ/mol
3	يحدث فقط في حالة امكانية الانتقال للإلكتروني بين الغاز والسطح الصلب وهو نوع اختياري	يحدث مع انظمة الغاز الصلب شرط توافر الظروف المناسبة من الضغط ودرجة الحرارة وهو نوع اختياري
4	يحدث بطريقة غير انعكاسية.	يحدث بطريقة انعكاسية
5	تتكون طبقة واحدة فقط على السطح الماز ويطلق علية امتزاز احادي الجزيئة Unimolecular Adsorption	من الممكن ان يكون عديد الطبقات Multimolecular Adsorption
6	يحدث عند درجات الحرارة العالية ويقل معدله بزيادة درجة الحرارة العالية	يكون محسوس عند درجات الحرارة المنخفضة والضغط العالي
7	يحتاج الى طاقة تنشيط لانه يعتبر الخطوة الأولى في التفاعل الكيميائي	لايحتاج الى طاقة تنشيط كما في حالة تكثيف بخار السائل
8	يمتاز بالخصوصية اذ انه يحدث في ظروف معينة ولايحدث على سطح اخر عند نفس الظروف المناسبة من ضغط ودرجة حرارة	لايمتاز الامتزاز الفيزيائي بالخصوصية
9	يقل معدل الامتزاز مع زيادة ضغط الغاز الممتز	يزداد معدل الامتزاز مع زيادة ضغط الغاز الممتز

(3-2-1)الامتزازالموقعي والغير موقعي Localized and Non- Localized Adsorption

الامتزازالموقعي Localized Adsorption

عندما تتغير المواقع على السطح سوف تتأرجح الطاقة الكامنة على تلك المواقع فعندما تكون الطاقة محسوسة فان النقاط الصغرى للطاقة الكامنة تعبر عن مواقع الامتزاز (Adsorption Sites) يطلق على هذا النوع الامتزاز الموقعي Localized Adsorption [25] .

الامتزازالغير الموقعي Non- Localized Adsorption

إذا كانت تغيرات الطاقة الكامنة على السطح صغيرة وغيرمحسوسة هنا يعتبر السطح غير محتوي على مواقع الامتزاز وبالتالي يطلق على هذا النوع الذي يحدث على هذه السطوح الامتزازالغير الموقعي Non-Localized Adsorption [26] . ومن الجدير بالذكر اذا كان فرق الطاقة بين موقعين على السطح مقداراً ثابتاً وان مواقع الامتزاز عند نفس المستوى من الطاقة الكامنة هنا يطلق على السطح الناتج سطح متجانس (Homogeneous) او منتظم (Uniform) أمَّا إذا كانت الطاقة الكامنة غير منتظمة بسبب اختلاف مواقع الامتزاز يدعى السطح غير متجانس (Heterogeneuous) أوغير منتظم (Non- Uniform) [27]، [28] .

(3-1) الامتزاز في المحلول Adsorption In Solution

ان السطوح الصلبة لها القابية على امتزاز الغازات وكذلك المواد الذائبة في المحاليل .على سبيل المثال حامض الايثانويك مع الكاربون المنشط فان جزء من الحامض يمكن ان يستهلك على سطح الكاربون وهذا يؤدي الى نقص في تركيز المحلول وهناك امثلة اخرى على ذلك حيث يمكن للكاربون المنشط ان يزيل النوشادر من محلولNH_4OH [29].

إنَّ ظاهرة الامتزاز يمكن ان تلاحظ في التحليل الكمي فمثلاً راسب AgCl المحضر حديثاً سوف تمتز على سطحة ايونات الفضة او ايونات الكلوريد وهذا يعتمد على نسبة تواجدهم في المحلول وكذلك الحال في رواسب كبريتيدالزرنيخ يميل الى امتزاز الكبريتيد [30]، [31]. إنَّ الامتزاز في المحاليل يكون مشابهة للامتزاز في الغازات حيث يتضمن اتزاناً بين الكمية الممتزة على السطح وتركيز المادة في المحلول . إذ أنَّ مساحة السطح وخفض درجة الحرارة تساعدان على الامتزاز [32].

(4-1) العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز

Factors Influencing of Adsorption Process

(1-4-1) طبيعة المادة الممتزة Natural of Adsorbate

إنَّ عمليـة الامتـزاز تتـأثر بطبيعـة المـادة الممتـزة إذ أنَّ عمليـة الامتـزاز تتـأثر بالخصـائص الفيزيائيـة للمـادة الممتـزة اذ يـزداد الامتـزاز بزيـادة الكتلـة المولية وكـذلك تتـأثر بالخصـائص الكيميائية للمادة الممتزة فان وجود المواقع الفعالة في تركيب المادة الممتزة لـه دور في عملية الامتزاز مقارنة من عدم وجودها .اذ ان السطح الماز يميل الى امتزاز المكون الاكثر قطبية في المحلول ومن ناحية اخرى فان سعة الامتزاز تزداد بزيادة تركيز المادة الممتزة [33] .

(2-4-1) طبيعة المادة المازة Natural of Adsorbent

تؤثر طبيعة المادة المازة على عملية الامتزاز، وهذا التأثير يعتمد على طبيعة السطح، اذ ان السطوح التي تحتوي في تركيبها على جزيئات قطبية تميل الى المكون الاكثر قطبية في المحلول كما ان وجود المسامات على سطح المادة المازة لـه دور في زيادة سعة الامتزاز بالاضافة الى ذالك فان زيادة المساحة السطحية للسطح أو المادة المازة أيضا يزيد من سعة الامتزاز .من الجدير بالذكر هنا أنَّ سعة الامتزاز هي كمية المادة الممتزة لكل وحدة كتلة اوحجم من المادة المازة والتي بدورها تعتمد على تركيز المادة الممتزة في المحلول [34] , [35] من المهم ذكره هنا أنَّ معظم انظمة الامتزاز تستخدم الفحم المنشط Activated carbon الذي هو مادة مسامية على هيأة متبلورة حيث ان فيها خللا في تركيبها البلوري اثناء انتاجها وكذلك نقص في هيدروجينها وهو على نوعين الفحم المنشط الحبيبي Granular Activated carbon والفحم المنشط المسحوق powderd Activated carbon حيث يمتاز بمساحته السطحية الكبيرة الناتجة من وجود مسامات كبيرة [36],[37] .

(3-4-1) تركيز المادة الممتزة Concentration of adsorbate

كلما زاد تركيز المادة الممتزة (adsorbate) زادت عملية الامتزاز على السطح الماز أي زيادة سعة المادة الممتزة على السطح وبالتالي حصول الانتقال لكتلة المادة الممتزعلى ذلك السطح وفي بعض الحالات تتوقف عملية الامتزاز عندما تتكون طبقة واحدة من المادة الممتزة

على السطح الا انه قد يستمر في حالات اخرى ليكون عدة طبقات من المادة الممتزة على سطح المادة المازة وعندما تكون كمية المادة الممتزة اكبر من الأمتزاز احادي الطبقة

إنَّ الشكل الذي يوضح العلاقة بين كمية المادة الممتزة وتركيز الاتزان يسمى ايزوثيرم الأمتزاز (Adsorption Isotherm) ومن شكل الأيزوثيرم نستطيع التنبؤ بعلاقة كمية الأمتزاز مع تركيز المادة الممتزة [38] .

(4-4-1) الدالة الحامضية pH Value

قيمة PH تؤثر على مواقع الامتزاز الفعالة على السطح الماز فإذا كان السطح يحتوي على مواقع مشحونة جزئياً بالشحنة الموجبة واخرى مشحونه بالشحنة السالبة اذ في الوسط الحامضي تزداد عدد الايونات الموجبة التي ستتوجه الى الشحنات السالبة بالسطح فتكون معه اصرة تعيق ارتباط المادة الممتزة بالسطح وبالتالي يقل الامتزاز ونفس المبدأ في الوسط القاعدي[39] وبالتالي يمكن ان يزيد مدى الامتزاز او ينقص اويبقى دون تغير نتيجة تغير الاس الهيدروجيني حيث يمكن ان تتضمن هذه العملية عدة متغيرات مثل الحالة الفيزيائية للمادة الممتزة والسطح الماز وهنا المنافسة مطلوبة بين [H^+] او [OH^-] بالتفاعل مع المذاب او المذيب او السطح [41][40] .

(5-4-1) درجة الحرارة Temperature

تأثير درجة الحرارة على سعة الأمتزاز يعتمد على نوع الامتزاز وطبيعة كل من الممتزات والسطح الماز [42] . عادة ما تكون عملية الأمتزاز هي عملية باعثة للحرارة وبالتالي وفقاً لقاعدة لي شاتلي (Le-chatelier's) فان انخفاض درجة حرارة النظام يؤدي الى زيادة في سعة الأمتزاز [43] مثلا في الأمتزاز الفيزيائي اذ ان الانخفاض في درجة الحرارة تزيد من سعة الامتزاز . أمَّا في الأمتزاز الكيميائي فان سعة الأمتزاز قد تزداد او تنخفض مع ارتفاع درجة الحرارة اعتماداً على نوع التفاعل والترابط بين السطح والجزيئات الممتزة . من ناحية اخرى فان زيادة الأمتزاز مع ارتفاع درجة الحرارة يعني ان العملية هي ماصة للحرارة [44] .

(6-4-1) الشدة الايونية Ionic Strength

يعتمد تأثير الشدة الأيونية في عملية الأمتزاز على طبيعة المادة الممتزة وكذلك السطح الذي تجري علية عملية الأمتزاز [45] .في بعض الاحيان اذا كانت ذوبانيه الاملاح المستخدمة أعلى من ذوبانيه المادة الممتزة في المذيب فالقوة الأيونية تؤثر في الامتزاز وتؤدي الزيادة سعة الامتزاز ،اما اذا كانت المادة الممتزة أيونية فأنها تؤدي الى زيادة ذوبان المادة الممتزة وبالتالي تقل سعة الامتزاز [46] . اما في حالة تكوين معقد تناسقي بين الأيونات المضافة في المحلول والمادة الممتزة فان ذلك يؤثر على عملية الأمتزاز التي تعتمد بشكل اساسي على ذوبانية المعقد المتكون وشحنته [47]. ان تأثير الشدة الايونية يعتمد على قطبية او عدم قطبية الأسطح المازة ففي حالة الأسطح غيرالقطبية لايوجد تأثير للشدة الأيونية على تلك الاسطح . وفي حالة الاسطح الأيونية هناك تأثير على المواقع الفعالة الموجودة على السطح حيث يحدث تنافس بين الايونات الممتزة مع المواقع الفعالة في السطح ومن جانب اخر بين الأيونات المضافة والمواقع الفعالة وبالتالي هذا التنافس يؤدي الى تقليل عملية الأمتزاز على السطح الماز [48]. وبأستخدام المعادلة الاتية يمكن حساب القوة الايونية .

$$\mu = 1/2 \sum C_i Z^2_i \quad \text{.....(1-2)}$$

حيث ان : μ :- تمثل الشدة الايونية ، C_i :- تركيز الأيون ، Z_i:- شحنة الأيون.

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

إنَّ المواقع الفعالة الموزعة على أسطح المواد المازة يحدث عليها تنافس من قبل جزيئات المذيب والمذاب وان هذه المنافسة معتمدة بشكل اساسي على المذيب والمذاب والسطح الماز من جانب ومن جانب اخر بين المذاب والمذيب على الطبقة الممتزة في السطح [49] . وهنا يجب ان نشير إلى ان قابلية ذوبان الممتز (المذاب) إذا كانت قليلة في المذيب فان سعة الأمتزاز سوف تزداد . ان قاعدة تروبي (Troubes Rule) هي احد الدراسات التي بينت تأثير نوعية المذيب إذ انَّ القاعدة تنص (تزداد كمية الأمتزاز للمواد العضوية في محاليلها المائية زيادة منتظمة بزيادة طول السلسلة الهيدروكاربونية [50]. يوضح الشكل (4-1a) تطبيقاً لقاعدة تروبي (Troubes Rule) إذ يوضح الشكل امتزاز سلسلة من الحوامض الكربوكسيلية في محاليلها المائية على سطح الفحم الحيواني حيث وجد ان زيادة الأمتزاز تكون على النحو الآتي:

CH_3- CH_2- CH_2- COOH > CH_3- CH_2- COOH > CH_3- COOH > H-COOH

حامض البيوتانويك **حامض البروبانويك** **حامض الخليك** **حامض الفورميك**

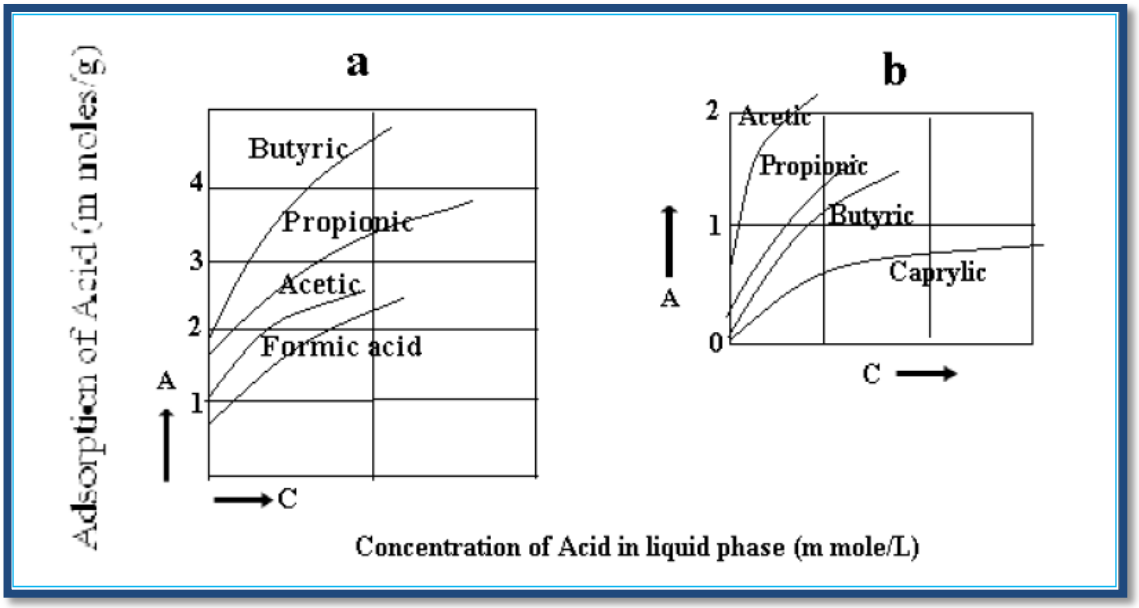
(Butyric acid) (Propionic acid) (Acetic acid) (Formic acid)

كما يوضح الشكل (4-1b) تطبيقاً لقاعدة تروبي (Troubes Rule) إذ يوضح امتزاز سلسلة من الحوامض الكربوكسيلية على سطح هلام السليكا من التلوين إذ نلاحظ استخدام مذيب لاقطبي واستخدام سطح قطبي فأنَّ سعة الأمتزاز للحوامض الكربوكسيلية تكون بالشكل الآتي [50].

CH_3- COOH > CH_3- CH_2- COOH > CH_3- CH_2- CH_2- COOH > $CH_3(CH_2)_6COOH$

حامض الخليك **حامض البروبانويك** **حامض البيوتانويك** **حامض الكابريليك**

(Acetic acid) (Propionic acid) (Butyric acid) (Caprylic acid)



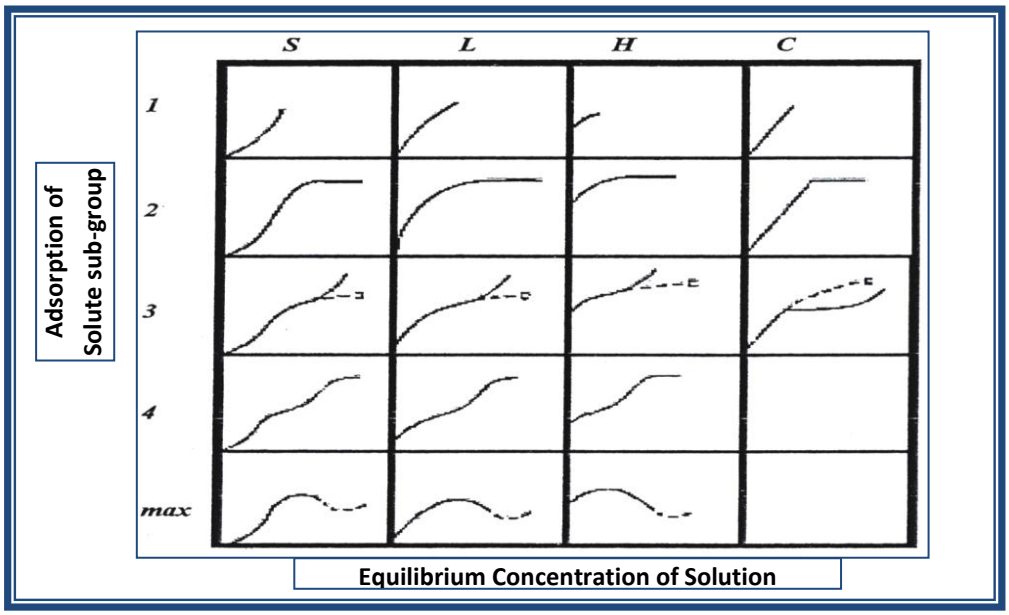
الشكل (4-1) قاعدة تروبي

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

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

(5-1) ايزوثيرمات الامتزاز Adsorption Isotherms

الغاز الذي يعاني عملية امتزاز على سطح معين في حرارة معينة فأنه يحدث في اكثر الاحيان اتزان بين كمية الغاز التي عانت عملية امتزاز على السطح والكمية التي بقيت في الحالة الغازية ،نستنتج من ذلك ان سعة الامتزاز في درجة حرارة ثابتة تصبح في حالة اتزان مع ضغط الاتزان للغاز الذي لم يعاني اتزان وعند حدوث سعة امتزاز اكبر سوف يحصل اتزان جديد عند نفس درجة الحرارة بين الكمية الجديدة للامتزاز والضغط الجديد للغاز الذي بقي في حالة حرة ،اذن هناك كميات اتزان متعاقبة على السطح وتكون مناظرة للضغوط المختلفة من ذلك يمكن القول ان كمية الامتزاز تعتمد على ضغط الاتزان عند ثبوت درجة الحرارة .إنَّ مثل هذه العلاقة تسمى بالايزوثيرم [51] ويعرف الايزوثيرم أيضا بانه العلاقة بين كمية المادة الممتزة على السطح والضغط (في حالة الغاز) وتركيز الاتزان (في حالة المحلول) للمادة الممتزة عند درجات حرارة ثابتة . وقد قام (Giles) [52] وجماعته على وضع تصنيف للايزوثيرمات يعتمد على هيئة المقاطع الابتدائية للايزوثيرمات للمساعدة في فهم عمليات الامتزاز واعطى هذا التصنيفات رموزا هي (S, L, H, C) و توجد ضمن الأصناف الرئيسة أصناف ثانوية يشار إليها بـ (1,2,3,4,and max) و كما موضح في الشكل (5-1).



الشكل (5-1): الاصناف المختلفة من الايزوثيرمات حسب تصنيف Giles .

1) **الصنف S :-** يوضح هذا الشكل أنَّ المذيب يعاني امتزازاً شديداً على السطح المـاز ويكون توجه الجزيئات الممتزة على السطح الماز عمودياً او مائلاً ويكون فيه الايزوثيرم متخذاً شكل S – Shape

2) **الصنف L :-** يكون فيه توجه الجزيئات الممتزة نحو السطح بصورة افقية كما ان الامتزاز احادي الطبقة وهذا الصنف خاص بنوع ايزوثيرمات لانكماير (Langmuir) .

3) **الصنف H :-** يمكن ملاحظة هذا الصنف في المحاليل المخففة جداً عندما تكون الجزيئات الممتزة الكبيرة جداً مثل البوليمرات .

4) **الصنف C :-** يشير هذا الصنف إلى حصول امتزاز كيميائي كما يشير إلى وجود معامل توزيع (Partition constant) بين المادة الممتزة من جهة والمحلول مع السطح الماز من جهة اخرى .

(6-1) نظريات الامتزاز Theories of Adsorption

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

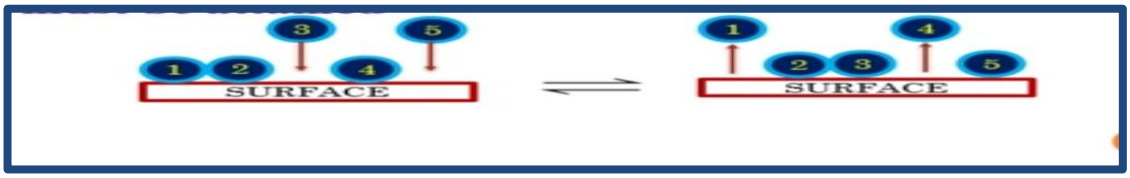
جدول (1-2) انواع الايزوثيرمات

Isotherm	Application	Equation
Langmuir [53]	PHysical and chemical Adsorption	$Q_e = \frac{a\, b\, C_e}{1 + b\, C_e}$
Freundlich[54]	PHysical and chemical Adsorption	$Log\ Q_e = LogK_f + \frac{1}{n} LogC_e$
Temkin[55]	Chemical adsorption	$Q_e = B \ln A_T + B \ln Ce$
Redlich-Peterson[56]	PHysical and chemical Adsorption	$Q_e = \frac{Kp}{1+apg}$
Toth[57]	Multimolecular PHysical Adsorption	$Q_e = \frac{aCe}{(K_T + Ce^n)^{1/n}}$

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

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

وضع العالم لانكماير Langmuir في عام 1916 نموذج لعملية الأمتزاز في حالة الاتزان الكيميائي[58] وقد بنى هذا النموذج على فرضيات منها، ان جميع المناطق النشطة للسطح لها نفس الطاقة [59]، وان الغازات الممتزة على سطح صلب عند ضغط منخفض تكون طبقة واحدة ، وقد وضح لانكماير ان في أي نقطة على السطح يحصل اتزان ديناميكي أي يحدث امتزاز (Adsorption) وفي نفس الوقت يحدث الأبتزاز (Desorption)بنفس المعدل[60] .



حيث نلاحظ ان الشكل اعلاه ان الجزيئات ① و ②و ④ قد عانت امتزاز (Adsorption) وفي المقابل نلاحظ ان جزيئات ① و ④ حدث فيها (Desorption) في الرسم الاخر ، بحيث ان نفس عدد الجزيئات سوف تمتز على السطح وهذا يعني انه اتزان ديناميكي. وقد افترض لانكماير ان السطح الماز يكون متجانس، وكذلك افترض ان الجزيئات الممتزة على السطح لايحصل تفاعل بينهما ، وكذلك ان حرارة الأمتزاز لاتعتمد على الجزء المغطى (θ)من السطح نتيجة الأمتزاز (ΔH in dependent on θ) .

يمكن كتابة معادلة لانكماير للإمتزاز من المحلول بالصورة الاتية :

$$Q_e = \frac{X}{M} = \frac{abC_e}{1+bC_e} \dots\dots\dots\dots (1-3)$$

حيث ان

Q_e: كمية المادة الممتزة بوحدات (mg/g).

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

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

b: ثابت لانكماير يرتبط بطاقة الامتزاز او ثابت الاتزان بوحدات (mg/ L)

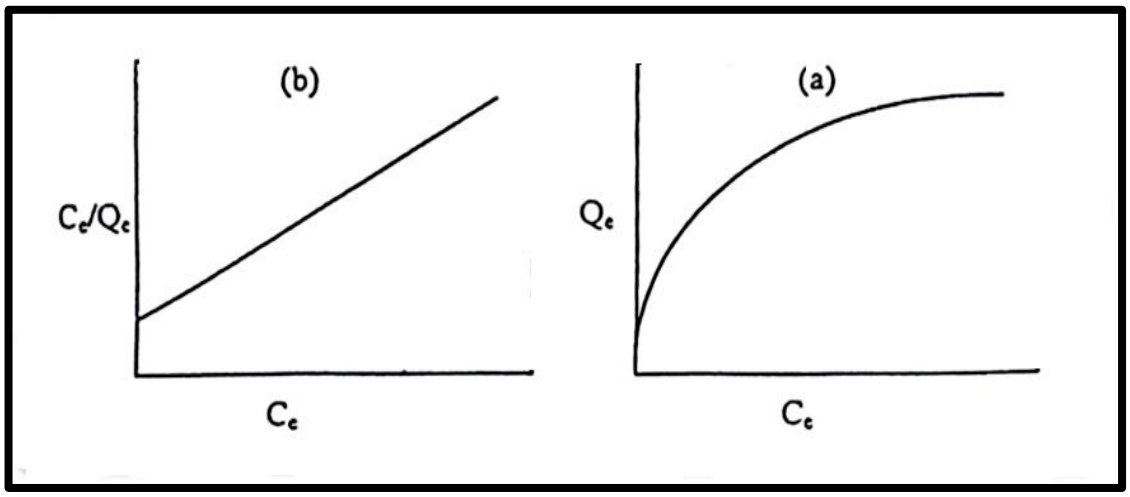
X : كمية المادة الممتزة بوحدة (mg)

m : وزن المادة المازة (g)

يمكن كتابة المعادلة (3-1) بالصورة الخطية بالشكل الاتي لغرض الرسم:

$$\frac{Ce}{x/m} = \frac{Ce}{Qe} = \frac{1}{ab} + \frac{Ce}{a} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1-4)$$

وعند رسم Ce/Qe مقابل Ce فان الميل يساوي 1/a وتقاطعه يساوي القيمة 1/ab كما في الشكل (6-1) ، [61]



شكل (6-1) (a) ايزوثيرم لانكماير (b العلاقة الخطية لايزوثيرم لانكماير

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

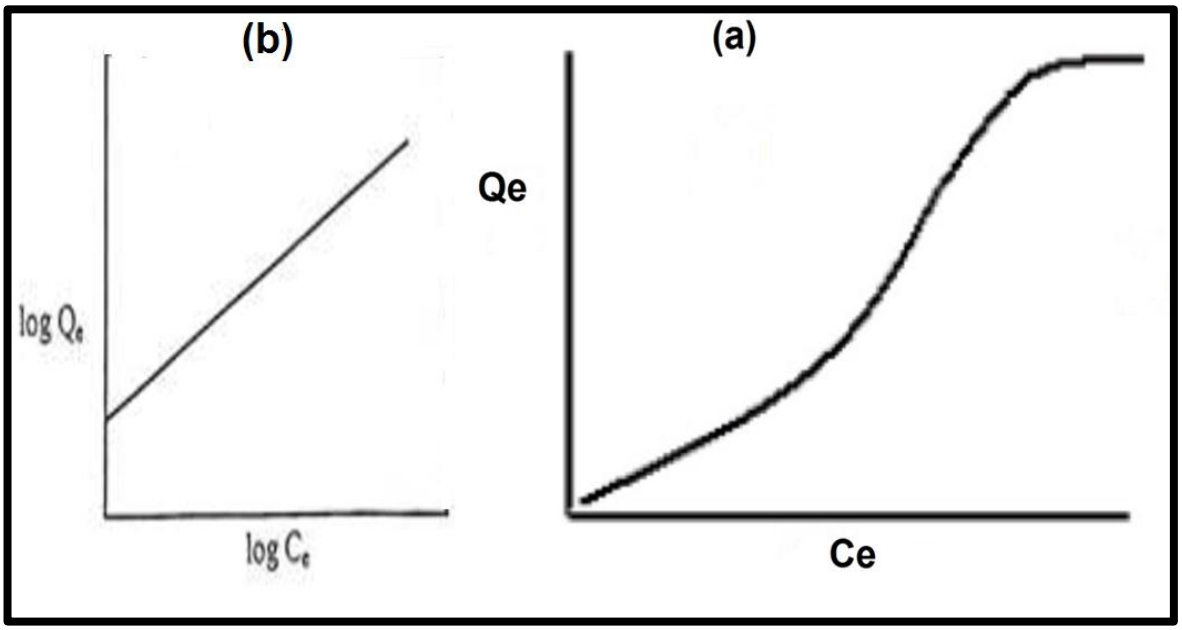
اقترح العالم فرندلش Freundlich في عام 1909 نموذج لتفسير الأمتزاز الأيزوثيرمي وذلك باستخدام معادلة تربط كمية الغاز الممتز على سطح ماز صلب والضغط وتسمى هذه المعادلة Freundlich Equation وهذه المعادلة لقيت قبول ونجاح كبير في حالة الأمتزاز من المحلول فهناك سطوح غير متجانسة (Heterogeneous) وبالتالي فان تغيرات الطاقة الكامنة تكون غير منتظمة بسبب اختلاف مواقع الامتزاز مما يؤدي الى اختلاف مستويات الطاقة [62] ان معادلة فرندلش تمثل التغير في مقدار المادة الممتزة (Qe) في وحدة المساحة او كتلة المادة المازة مع تركيز الأتزان (Ce). المعادلة العامة لـ (Freundlich) هي [62]

$$Qe = K_f Ce^{\frac{1}{n}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1-5)$$

ويمكن الحصول على العلاقة الرياضية التالية وذلك بأخذ Log لطرفي المعادلة

$$\log Qe = \log K_f + \frac{1}{n}\log Ce \quad \ldots\ldots\ldots (1\text{-}6)$$

حيث (K_f,n) ثوابت فرندلش التجريبية (n مقياس لشدة الإمتزاز، بينما K_f مقياس لكمية الإمتزاز) . وبرسم العلاقة بين Log Qe على محور y مقابل Log Ce على محور X نحصل على خط مستقيم



الشكل (1-7) (a) أيزوثيرم فرندلش (b) العلاقة الخطية لايزوثيرم فرندلش

ميله $\frac{1}{n}$ وتقاطعه Log K_f وقيم الثوابت تعتمد على طبيعة كل من المادة الممتزة والسطح الماز ودرجة الحرارة [64] .

(3-6-1) معادلة تمكن للإمتزاز Temkin adsorption Equation

نموذج تمكن يقترح أنَّ الحرارة المرتبطة مع عملية الامتزاز لجميع الجزيئات في الطبقة سوف تنخفض خطيا مع تغطية السطح بسبب التفاعلات بين المادة الممتزة (Adsorbate)والسطح الماز(Adsorbent)[65] . ايزوثيرم تمكن يمثل بواسطة المعادلة التالية:

$$qe = B_T \ln (A_T .Ce) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1\text{-}7)$$

حيث ان :-

A_T : هو ثابت توازن الامتزاز يمثل اقصى طاقة الامتزاز

B_T : ثابت ايزوثيرم تمكن الذي يمكن حسابه كالاتي :- $B_T = \frac{RT}{b}$

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

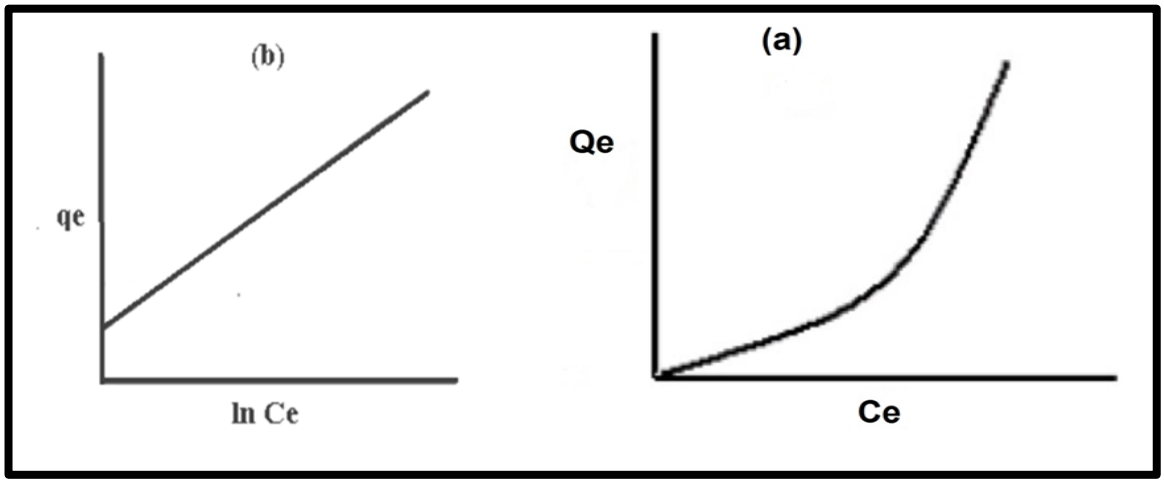
T: تمثل درجة الحرارة المطلقة (K).

b: ثابت حرارة الامتزاز (J/mol).

الشكل الخطي للمعادلة تمكن هو :-

$$qe = B_T \ln A_T + B_T \ln Ce \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1\text{-}8)$$

قيم (A_T ، B_T) يمكن ان تحسب عن طريق الميل ، والقطع بواسطة الرسم البياني (qe) مقابل lnCe كما موضح بالشكل (1-8)



الشكل (1-8) (a) ايزوثيرم تمكن (b) العلاقة الخطية لايزوثيرم تمكن

(7-1) السطح الماز Adsorbent surface

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

البورسيلينات هي أحدى الصخور الرسوبية الصناعية المهمة . حيث تم تصنيفها تحت اكثر من اسم مختلف ، والعديد منها عبارة عن علامات تجارية مثل : الدياتومي(diatomite) ، تراب دياتومي(diatomaceous earth) ، سيلايت (celite) ، فيلتاك (filtac) وغيرها ..

وقد عرف مصطلح البورسيلينات من قبل العديد من المؤلفين ، حيث أنَّ افضل تعريف يعتمد على الملمس والتركيب حيث طبقه Jabboory عام 1999 بأن البورسيلينات عبارة عن صخور رسوبية تتكون من 50 % على الأقل من الكريستوبولايت (Cristobalite) والتريدمايت (Tridymite) وهو منتج متطور للسليكا . و تستخدم Cristobalite و Tridymite لصناعة المرشحات بسبب تركيبها البلوري ونفاذيتها العالية اذ تتميز بتركيب بلوري مفتوح يحتوي على قنوات بلورية تسمح بأمتزاز ايونات كبيرة الحجم [66]. تتميز البورسيلينات بالوزن الخفيف واللمعان الترابي المتصلب وقد يكون ذو ملمس ناعم ، و يتراوح لون البورسيلينات من الأبيض الى الاصفر الى الباهت في بعض العينات[67] . وقد أُجريت دراسة عديدة لتقيم كفاءة صخور البورسيلينات العراقية كوسيط مرشح في تصفية مياه الشرب اذ يمكن استخدام هذه الصخور كوسط مرشح من المرشحات الثنائية الوسط وبالأشتراك مع الرمل ومن ثم مقارنته مع المرشحات الأعتيادية الحاوية على الرمل فقط [68] . إذ تم الاستنتاج بأن مرشحات البورسيلينات أو المرشحات ثنائية الوسط يمكن استخدامها بدلاً من المرشحات الرملية المستخدمة حالياً في منظومات ومحطات معالجة المياه المحلية للحصول على كفاءة افضل بسبب كفاءة الأداء المتوقع للبورسيلينات وبدون اجراء أي تغيرات ميكانيكية للمرشحات الحالية [69] .كذالك استخدمت صخورالبورسيلينات العراقية في صنع القواشط والصواقل لامتلاكها المواصفات الكيميائية والفيزياوية التي تجعلها صالحة لهذه الاغراض. إنَّ البورسيلينات هو مصطلح يستخدمه الجيلوجي العراقي للتعرف على الصخور السيليسية التي تشبه الديوتومايت اذ تم العثور على هذه الصخور في العراق في اماكن مختلفة في مناطق الصحراء الغربية[70]، [71] .اذ تم العثور على رواسب الديوتومايت حيث تختلف في جودتها واستخداماتها من منطقة إلى أخرى ،في الولايات المتحدة الامريكية ، المانيا ، طرابلس في الجزائر . تعتبر الولايات المتحدة الامريكية اكبر دولة في انتاج وتصدير الديوتومايت في العالم واستخداماته الرئيسة في التصفية في صنع المرشحات

.ومن الجدير ذكره هنا أنَّ الصخور العراقية تمتاز باحتوائها على نسب أقل من اكاسيد الحديد اذا ما قورنت مع الصخور الامريكية والجزائرية كما موضح في الجدول (1-3).

جدول (1-3) مقارنة بين مكونات البورسيلينات من مناطق مختلفة من العالم[72]

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

الشكل (1-9) صخور البورسيلينات العراقية.

(8-1) التلوث بالصبغات The Pollution by Dyes

تعتبر الصبغات من بين الملوثات التي تؤثر في النظام البيئي المائي لانها تتكون من عدد كبير من المواد الكيميائية الضارة ,إنَّ صناعة النسيج احد الأسباب التي تزيد من مشكلة تلوث البيئة إذ أنَّ صناعة النسيج تستهلك كميات كبيرة من المياه وبالتالي سوف تنتج كميات كبيرة من المياه الملوثة بالصبغات المختلفة ، ان الصعوبات التي تواجه معالجة المياة الملوثة بالصبغات يعود للصبغات نفسها اذ ان هذه الصبغات العضوية وتراكيبها الجزيئية المعقدة وامتلاكها وزن جزيئي عالي (كتلة مولية) كان احد الأسباب لبروز مشكلة وصعوبة معالجة المياه الملوثة بهذه الصبغات [73] . إنَّ الصبغات تستخدم في كثير من الصناعات مثل المنسوجات ،الورق ،المطاط ،البلاستيك ،مستحضرات التجميل وغيرها لتلوين منتجاتها إذ أنَّ هذه الصبغات موجودة بشكل ثابت في النفايات الصناعية وبالتالي يتم تصريفها في موارد المياة السطحية ، حيث ان المواد لا تسبب مشكلة من الناحية الجمالية للماء فقط بل تمنع دخول ضوء الشمس وبالتالي تقلل من تفاعل التمثيل الغذائي وبالنظر لثباتية الصبغات الحديثة اصبحت طرق المعالجة الفيزياوية والكيميائية التقليدية غير فعالة في ازالتها [74],[75] مثل التخثر والتلبد .

تصنف الصبغات إلى عدة أنواع بالأعتماد على التركيب الكيميائي منها الحامضية والقاعدية والمباشرة والفعالة والدهنية وكما موضح حسب الجدول (1-4) .

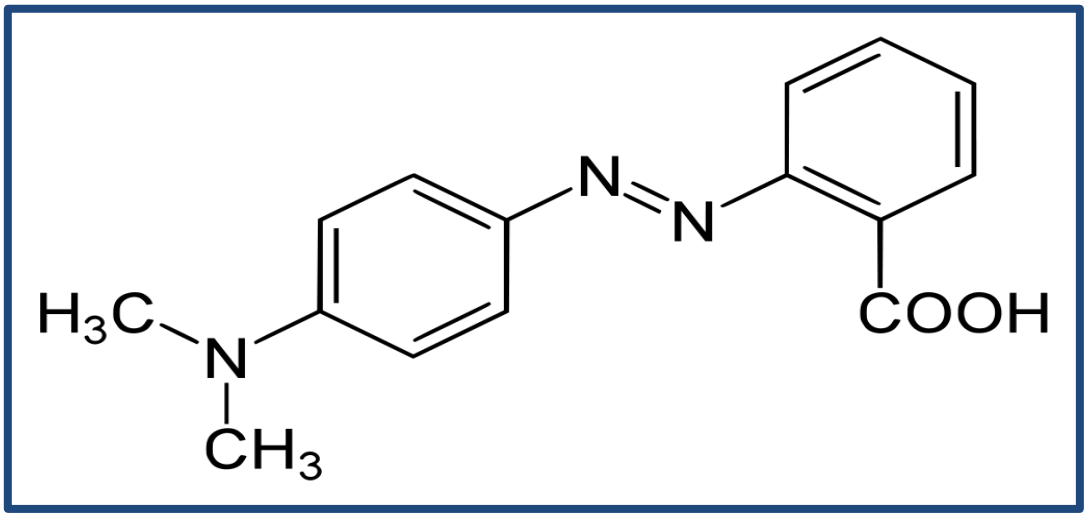
الجدول (1-4) تصنيف الصبغات [76]

نوع الصبغة	مثال	التطبيقات
الصبغات الحامضية	Methyl orange, Methyl red, and CBB-G250 Congo red	الصوف ،الحرير،الياف البولي يورثين ،النايلون .
الصبغات القاعدية	Aniline yellow, Safranin, and Malachite green	البولي استرات الصيدلانية ، القطن ،الورق .
الصبغات المباشرة	Martius yellow and Congo red	القطن، الصوف، الحرير، النايلون
الصبغات الفعالة	Procion dye (2,4,6-tri chloro 1,3,5-triazine)	القطن ، الصوف ،الحرير .
الصبغات الدهنية	Indigo ,Benzanthro and Tyrian purple	الصوف، عامل تلوينا في الغذاء

إنَّ معظم الصبغات خاملة غير سامة وبالمقابل هناك صبغات سامة ذات تأثير سمي على الانسان مثل (Benzidine) وهناك اصباغ لها تأثيرات ملحوظة على البيئة الحياتية [77] وقد وضع العلماء العديد من الطرق لتخلص من هذه الاصباغ والتي تكون من اهمها الأمتزاز والأكسدة الكيميائية والمعاملة بالأوزون والضغط الازموزي العكسي والطرق البايلوجية [78]. ان الكاربون الفعال من اكثر المواد شيوعاً لتخلص من الصبغات [79]. يعتبر الأمتزاز من الطرق المهمة او نستطيع القول من اهم الطرق المستخدمة لتخلص من الصبغات اذ ان معظم الدراسات التي تناولت موضوع الأمتزاز كانت مهتمة بالسطوح الكاربون المنظمة غير القطبية، ونتيجة لتطور التحليلات الطيفية واستخدام سطوح اخرى غير الكاربون مثل الزيولايت واطيان الكاوؤلين والبنتونايت[80] .

(1-8-1) صبغة Methyl Red

صبغة المثيل الأحمر (MR) هي صبغة حامضية أحادية الآزو شائعة الاستخدام في الاختبارات المعملية والمنسوجات وغيرها من المنتجات التجارية قابلة للذوبان في الماء والكحول ؛ ومع ذلك ، فإنه قد يسبب حساسية للعين والجلد وتهيج البلعوم أو الجهازالهضمي إذا تم استنشاقه أو ابتلاعه .كذلك تستخدم صبغة (MR) كمؤشرللأس الهيدروجيني؛ إنه أحمرفي درجة الحموضة أقل من 4.4 ،أصفر في درجة حموضة أعلى من6.2 ، وبرتقالي بينهما [81] .



الشكل (1-10)الصيغة التركيبية لصبغة Methyl Red [82]

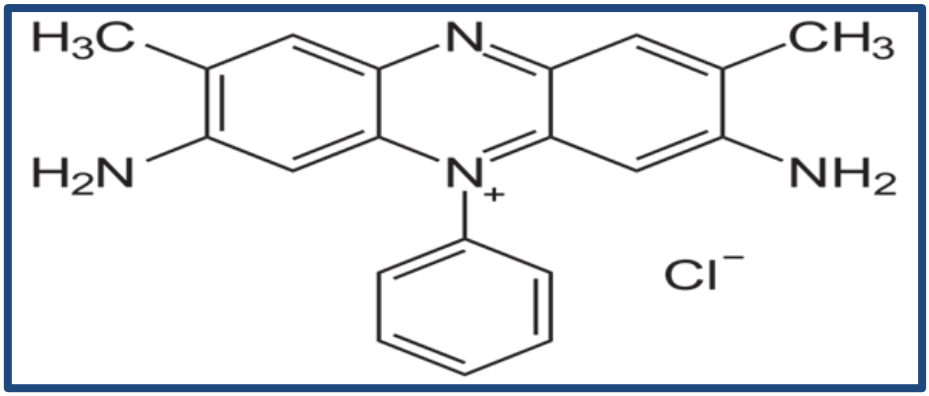
كصبغة آزو ، يمكن تحضير المثيل الاحمر بواسطة ديازوتيزيشن من حمض أنثرانيليك ، متبوعًا بتفاعل مع ثنائي ميثيل انيلين. للمثيل الأحمر استخدام خاص في علم التشريح المرضي لإظهار الطبيعة الحمضية للأنسجة ووجود كائنات حية ذات جدران خلوية حمضية طبيعية[83] ، يحتوي الميثيل الأحمر أيضًا على تطبيقات مهمة، مثل التحديد الطيفي الضوئي للبروم ، وهو مفيد جدًا للتحكم في تركيز هذا الهالوجين. وتجدر الإشارة إلى أن البروم موجود خاصة في مختبرات النشاط الحيوي الكيميائي وكذلك في النفايات المتبقية الناتجة عن المعامل التي تنتج و تصنع المواد الكيميائية للاستخدام الصيدلاني التي تشتمل على البروم كعنصر كيميائي رئيسي. بالإضافة إلى ذلك ، فقد تم استخدامه كنموذج لتقييم عمل جسيمات السيليكا النانوية التي يمكن أن تعمل على تحلل المخلفات التي تحتوي على أصباغ الآزو. تم استخدام المثيل الأحمر في العديد من التحقيقات ، من أجل إيجاد حل ممكن لتطهير مصادر المياه التي تستقبل النفايات السامة الناتجة عن صناعات النسيج ، والتي تستخدم أصباغ آزو المختلفة. من ناحية أخرى ، يتم التحقيق في مؤشر الأس الهيدروجيني هذا باعتباره مادة مفيدة محتملة في تدمير الهيدروكربونات المكلورة بالعوامل الكهروكيميائية. هذا مهم للغاية ، لأن الهيدروكربونات المكلورة هي مركبات سامة تضر بالبيئة [84] .

(2-8-1) صبغة Safranin

هو صبغة حيوية قابلة للذوبان في الماء تستخدم في علم الأنسجة وعلم الخلية. حيث يستخدم السفرانين كصبغة تباين في بعض بروتوكولات الصباغة إذ يصبغ نواة الخلية بلون أحمر. وهو يعتبر صبغة تباين كلاسيكية تستخدم في صبغ الأبواغ الداخلية. وهو يستخدم للكشف عن الغضاريف ، وبروتين الموسين الذي تنتجه خلايا النسيج الطلائي، ويستخدم للكشف عن حبيبات الخلايا الصارية[85]،

السفرانين هو أحد الاصباغ الكاتيونية الأكثر استخدامًا التي تضر بالإنسان يمكن أن يسبب تهيج العين والجلد وتهيج الجهاز التنفسي كما يمكن أن يسبب إصابة دائمة في القرنية والملتحمة عند الإنسان. بشكل نموذجي السفرانين يمتلك تركيبا كيميائيا كالموضح في الشكل(1-11) لذا يوصف أحيانا بأنه ثنائي مثيل سفرانين.هناك أيضا ثلاثي ميثيل سفرانين الذي يمتلك مجموعة ميثيل مضافة على الموقع أورثو من الحلقة السفلى. كلا المركبين السابقين يسلكان بشكل أساسي سلوكا مماثلا في تطبيقات الصبغ الحيوي، ومعظم منتجي السفرانين وأصحاب المصانع

والمعامل التي تنتجه لا تميز أو تفرق بين المركبين. تحضير السفرانين للأغراض التجارية عادة ما يحتوي على خليط ومزيج من المركبين السابقين [86]



الشكل (1-11) الصيغة التركيبية لصبغة Safranin[87]

السفرانين هو عامل ملوث ويستخدم على نطاق واسع كصبغة في الصناعات النسيجية والجلود والورق وكذلك في الأبحاث المتعلقة بالنسيج وعلم الجراثيم. وهي كذلك صبغة الفينازين التي تم استخدامها محسس ضوئي في تفاعلات نقل الإلكترون والطاقة وتستخدم على نطاق واسع كمؤشر الأكسدة والاختزال في الكيمياء التحليلية. بالاضافة الى ذلك استعملت ككاشف تحليلي لـتحديد النتريت في الوسط الحمضي ؛ تفاعل سفرانين مع النتريت لتكوين كاتيون الديازونيوم ، مما تسبب في تغيير اللون البرتقالي المحمر لمحلول الصبغة إلى اللون الأزرق [88] .

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

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

1 .9.1 المسح في الأدبيات لصبغة Methyl Red

The Literature Survey of Methyl Red dye

هناك الكثير من الباحثين عملوا على إزالة صبغة Methyl Red من محاليلها المائية بأستخدام اسطح امتزاز مختلفة وقاموا بدراسة الظروف الفضلى لعملية الازالة المتمثلة بزمن الاتزان ، كمية السطح الماز ،الدالة الحامضية ،درجة الحرارة ،الشدة الايونية وكذلك حساب الدوال الثرموديناميكية لعملية الازالة وايزوثيرمات الامتزاز . كما موضح في الجدول (1-5) .

جدول (1-5) مسح ادبيات صبغة Methyl Red

ت	اسم الباحث	السطح الماز	ظروف الامتزاز	Model	المصادر
1	Kouadio,D.L., Dalogo, K. A. P., Vroh, B. T. P., Diarra, M., Dongui, B. K., Mamadou, K.,	الفحم من قشرة الكاكاو	في هذه الدراسة استخدم الفحم من قشرة الكاكاو في ازالة صبغة MR وجد وقت التوازن عند 40 دقيقة، كانت السعة القصوى للامتصاص 12.2343 mg/g	Langmuir and Freundlich متوافقة مع Langmuir	[89]
2	Rajoriya, S., Saharan,V.K., Pundir, A. S., Nigam, M., Roy, K	مسحوق قشر البيض (ESP)	في هذه الدراسة تم استخدام مسحوق قشر البيض (ESP) لازالة صبغة MR أظهرت دراسات الامتزاز أن مسحوق قشر البيض أزال ما يقارب 82% من صبغةMR في الظروف المحسنة عند درجة حموضة2 وتركيز الصبغة الأولي 20mg/L، ووقت التلامس 180دقيقة و درجة حرارة 25 درجة مئوية.ومن خلال دراسة الدوال الديناميكية تبينت ان العملية ماصة للحرارة وهنالك زيادة في العشوائية بين السطح الماز والمادة الممتزة	Langmuir and Freundlich متوافقة مع Langmuir	[90]
3	Ali, D. A., Shawky, M. S., & Elsawy, H.A	هيدروكسيباتيت	في هذه الدراسة تم استخدام هيدروكسيباتيت كممتز لازالة صبغة MR ,عملية الامتزاز أجريت بأربع تجارب مختلفة الأولى عند90 دقيقة كانت نسبة الازالة 97% ,الثانية نفس الزمن عندPH=4 كانت النسبة91.6% ,الثالثة عند نفس الظروف السابقة مع تغير تركيز الصبغة وجدت النسبة 94.6%,الرابعة عند تغير جرعة الممتزات وجد أن جرعة الامتصاص هي 2g بنسبة ازالة 94.6 %	Freundlich and Halsey and Dubinin-Radushkevich and Langmuir متوافقة مع Freundlich and Halsey	[91]

4	Romdhane, D.F., Satlaoui, Y., Nasraoui, R., Charef, A., & Azouzi, R	معادن الطين الطبيعية raw(ANb) and purified clays (Anp)	استخدم سطح معادن الطين الطبيعية لازالة صبغة MR كان وقت التلامس 5 دقائق كتل المواد الماصةالأفضل 0.25g، 0.5عند PH=7 و PH=5على التوالي, نسبة الازالة 98%كانت العملية ماصة للحرارة تلقائية.	Langmuir and Freundlich متوافقة مع Langmuir	[92]
5	Omokpariola, D. O., & Otuosorochi, J. N	مسحوق قشور الأرز (RHP)	في هذه الدراسة استخدام مسحوق قشرة الارز لازالة صبغةMR بينت التجارب ان وقت التلامس كان 100دقيقة عند دالة حامضية 10 في 303K كان التركيز الابتدائي للصبغة 50mg/L عند 1g من الجرعة الماصة تم حساب الدوال الثرموديناميكية H,G النتائج الي حصلوا عليها تشير إلى الطبيعة التلقائية والباعثة للحرارة لعملية الامتزاز	Langmuir and Freundlich متوافقة مع Freundlich	[93]
6	Xiang,P., Deng, C., Liu, L., & Huang, Y	الكيتـــــــــوزان والبنتونيت	في هذا البحث تم استخدام الكيتوزان والبنتونيت كان معدل الإزالة لMR هو الأفضل؛ كمية المادة الماصة المستخدمة هي 0.7mg للوصول إلى التشبع		[94]
7	Shiferaw, Y., Yassin, J. M., Tedla, A	معادن الطين الطبيعية المعدلة وهم Zemero, Seladengay Mehal	استخدمت في هذه الدراسة انواع مختلفة من معادن الطين هي Zemero, Mehal, Seladengay تم تعديل أسطحها بشكل منفصل بحمض H_2SO_4 وحمض HNO_3 وحمض HCl على التوالي بنسب مقدارها. اضهرت النتائج أن معدن الطين Zemero كان أكثر كفاءة في ازالة صبغةMR مقارنة مع Seladengay و Mehal المنشط بنسبة ازالة بلغت 99.33%	Langmuir and Freundlich متوافقة مع Langmuir	[95]

8	Sari, I. P., & Simarani, K	Lysinibacillus fusiformis W1B6	أظهر Lysinibacillus fusiformis W1B6 أعلى إزالة ملونة لحوالي 96% من الميثيل الأحمر خلال ساعتين. تم تحقيق إزالة اللون الأمثل عند درجة الحموضة 7.5،عند 30 درجة مئوية	Langmuir and Freundlich متوافقة مع Langmuir	[96]
9	Ahmad,M.A Ahmed,N.A B., Adegoke, K. A., & Bello, O. S	الكربون المنشط المستند إلى أوراق الليمون (LGLAC)	في هذا البحث تم استخدام الكربون المنشط المستند إلى أوراق الليمون (LGLAC) لوحظ إمتزاز صبغة الميثيل الحمراء يزداد مع زيادة تركيز الصبغة الأولي ووقت التلامس ودرجة حرارة المحلول لوحظت النسبة المثلى من صبغة الميثيل الحمراء المزالة عند الرقم الهيدروجيني2	Langmuir and Freundlich Koble-Corrigan متوافقة مع Langmuir and Koble-Corrigan	[97]
10	Mozaffari,M Emami, M. R. S., & Binaeian, E	الكيتوزان المعدل بالثيوسيميكاربزيد	في هذا البحث تم استخدام الكيتوزان المعدل بالثيوسيميكاربزيد كممتز جديد لإزالة صبغة MR ,تم العثور على أقصى نسبة إزالة لـ MR بحوالي 91% عند PH=5 تم تحديد الدوال الديناميكية الحرارية بما في ذلك G و H تظهر النتائج أن عملية الامتصاص كانت تلقائية وممتص للحرارة	Langmuir and Freundlich Temkin متوافقة مع Langmuir Freundlich	[98]
11	Bekele, B.A., Demelash, M. A. B. F. B	الرماد المتطاير للفحم المتولد من محطة توليد الطاقة الحرارية القائمة على الفحم	تمت دراسة إزالة صبغةMRباستخدام الرماد المتطاير للفحم المتولد من محطة توليد الطاقة الحرارية القائمة على الفحم ووجد أن نسبة إزالة الصبغة تزداد بزيادة جرعة الممتزات ، تركيز الصبغة الأولي.ووقت التلامس كان 120 دقيقة	Langmuir and Freundlich متوافقة مع Langmuir and Freundlich	[99]

12	Enenebeaku, C. K., Okorocha, N.J., Uchechi, E. E., & Ukaga, I. C.	مســـحوق قشـــرة البطاطس الأبيض	استخدم مسحوق قشرة البطاطس الابيض في ازالة صبغة MR وكان وقت التوازن80 دقيقة عند2=PH وعند درجة حرارة303K حيث كان تركيز الصبغة 50mg/L وزن السطح الممتز0.1g بلغت نسبة الازالة 86.81%	Langmuir and, Freundlich متوافقة مع Freundlich	[100]
13	Abdulhussein, H. A., & Hassan, A. A	قشـــور الـــرز المطحونة	في هذه الدراسة استخدم قشـور الـرز المطحونـة كمـادة مـازة (مزيلـة)في ازالـة صبغة MR وكانت نسـبة الأزالـة% 65عنـد التركيـز الأولـي mg/L 50 ووزن المـادة المـازة 10gووجـــد ان إزالـــة الميثيل الأحمر يزيد مع زيـادة جرعـة الممتـزات المســتخدمة وتركيــزات الصبغة الأولية.	Langmuir and Freundlich متوافقة مع Langmuir Freundlich	[101]

2 .9.1 – المسح في الأدبيات لصبغة Safranin

The Literature Survey of Safranin dye

هناك الكثير من الباحثين عملوا على إزالة صبغة Safranin من محاليلها المائية بأستخدام اسطح امتزاز مختلفة وقاموا بدراسة الظروف الفضلى لعملية الازالة المتمثلة بزمن الاتزان ، كمية السطح المـاز ،الدالـة الحامضـية ،درجـة الحـرارة ،الشدة الايونيـة وكـذلك حسـاب الـدوال الثرموديناميكية لعملية الازالة وايزوثيرمات الامتزاز . كما موضح في الجدول (1-6) .

جدول (1-6) مسح ادبيات صبغة Safranin

ت	اسم الباحث	السطح الماز	ظروف الامتزاز	Model	المصادر
1	Vidovix, T. B., Quesada, H.B., Bergamasco,R, Vieira, M. F., Vieira, A. M. S	جسيمات أوكسيد النحاس النانوية (CuO-NP) ، التي تم الحصول عليها من مستخلص أوراق الرمان	يتم دراسة الجسيمات النانوية الخضراء على نطاق واسع ، نظرًا لتكلفتها المنخفضة ، وعدم سميتها ، وكفاءتها العالية في عمليات الامتزاز اذ تميز CuO-NP بالتحليل الكيميائي الفيزيائي. تشير هذه التحليلات إلى أن عملية الأكسدة والاختزال حدثت بكفاءة اسفرت دراسة التوازن عن قدرة امتصاص قدرها 189.5mg/g عند 298K وقت التوازن لازالة صبغة Sf هو 480 دقيقة	Langmuir Freundlich متوافقة مع Langmuir	[102]
2	Kamel, M.M., Alsohaimi,I.H., Alhumaimess, M. S., Hassan, H., Alshammari,M ، S.	كحول البولي فينيل / هلام السيليكا	في هذه الدراسة تم استكشاف فاعلية مركب هجين زجاجي من كحول البولي ينيل / هلام السيليكا لإزالة SF من المحاليل المائية. كانت السعات القصوى للامتصاص عند 298 و 303 و 318 كلفن 9.5 mg/g و 11 و 12.5 على التوالي.اعتقدت الدراسات الديناميكية الحرارية أن عملية الإزالة كانت تلقائية، ماصة للحرارة $\Delta H = 17.48$ kJ mol^{-1}	Langmuir Freundlich متوافقة مع Langmuir	[103]
3	Suleman, M., Zafar, M., Ahmed, A., Rashid, M. U., Hussain, S., Razzaq, A., Park, Y. K	الفحم الحيوي CBC and CBM	في هذه الدراسة تم استخدام CBC,CBM لازالة صبغة استعملت درجات حرارية (400,500,600) ظهرت مادة CBC600 إزالة أعلى لصبغة SF ٪99.60 وقدرة امتصاص 4.98mg/g بينما CBC500 ٪90.50 وقدرة امتصاص 4.52mg/g و CBC400 83.90% وقدرة امتصاص 4.20mg/g بينما اظهر 64.40% CBM	Langmuir Freundlich متوافقة مع Langmuir	[104]

4	Bensalah, J., Habsaoui, A., Dagdag, O., Lebkiri, A., Ismi, I., Rifi, E. H., ... Zarrouk, A	الراتنج الموجب Amberlite ®IRC-50	في هذه الدراسة استخدمت الراتنجات الموجبة من نوع ®IRC-50 أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن امتصاص الصبغة كان سريعًا خلال الدقائق القليلة الأولى ووصل معدل الإزالة إلى أكثر من 97% في أول 60 دقيقة من وقت التلامس مع مادة الامتصاص، ثم استقر عند 120دقيقة. أظهرت جميع النتائج بوضوح، أن سطح ®IRC-50 مسامي وغير منتظم، وهو أمر مناسب لامتصاص فعال لجزيئات صبغة SF	Langmuir Freundlich Temkin متوافقة مع Langmuir	[105]
5	Jain, P., Shrivastava, P., Malviya, V., Rai, B., Dwivedi, M.K.	الزيوليت من رماد الفحم المتطاير	وضحت النتائج أن إزالة صبغة Sf كانت معتمدة بشدة على الرقم الهيدروجيني ولوحظ الحد الأقصى لإزالة الصبغة عند درجة حموضة التوازن 9 ، ووجد أن جرعة امتصاص المثلى 5mg/L ووقت التلامس 180 دقيقة. وجد أن الامتزاز يزداد مع زيادة درجة الحرارة مما يدل على أن العملية طاردة للحرارة في الطبيعة. تم العثور على الحد الأقصى لإزالة صبغة الزعفران بنسبة 97.14 % عند 298K	Langmuir Freundlich Temkin Dubinin متوافقة مع Langmuir Freundlich	[106]
6	Elsherif, K. M., El-Dali, A., Ewlad-Ahmed, A. M., Treban, A., & Alttayib, I	مسحوق اور أوراق الزيتون (OLP)	في هذا البحث تم اختبار ملائمة مسحوق (OLP) للعمل كممتز لإزالة صبغة SF من المحاليل المائية. وقت الاتزان عند40 دقيقة وقيمة PH= 5.0	Langmuir Freundlich Temkin Dubinin متوافقة مع Langmuir Freundlich	[107]

7	Heydari, S., Z., Hosseinpour Zaryabi, M	Ni NPs	في هذا البحث تم وصف طريقة سهلة وصديقة للبيئة لتحضير جزيئات النيكل النانوية ((Ni NPs) بناءً على التخفيض الحيوي ل Niالمائية مع مستخلص PHlomis cancellata Bunge تشير النتائج الى أن درجة حرارة التفاعل البالغة90 درجة مئوية ومدة 30 دقيقة،ودرجة الحموضة 9.5 وتركيز 26mg/L من $Ni(NO_3)_2$ستنتج أكبر كمية من الجسيمات النانوية تمت دراسة هذه النيكل NPs بسبب الدور المحتمل في التحلل الضوئي لصبغة SF تحت إشعاع الضوء الشمسي. في الظروف المثلى ، تحلل صبغة SFبنسبة تصل إلى % 90 .		[108]
8	Januário, E. F. D., Vidovix, T. B., Araújo, L. A. D., Bergamasco Beltran, L., Bergamasco, R., Vieira, A. .M. S	منتجات الثانوية الزراعية مثل قشور اليوسفي (MP)	تمت دراسة ازالة صبغةSF من المحاليل المائية بأستخدام قشور (MP) حيث كانت اعلى نسبة امتزاز84.75% تم دراسة دوال الثرموداينمك ΔG , ΔH كانت العملية ماصة للحرارة و تلقائية	Langmuir, Freundlich Temkin متوافقة مع Langmuir	[109]
9	Hussain, A. F A., Halboos, M.H	أوكسيد الحديد النانوي CA and Nano FeO/CA	تمت دراسة ازالة صبغة SF من محاليلها المائية بواسطة CA and FeO/CA حيث كان التركيز الأولي للصبغة (5mg/L) وكانت نسبة الازالة للصبغة 97.691 % بسعة امتزاز بلغت 1.910mg/g		[110]
10	Abukhadra, M. R., & Mohamed, A. S	ثلاث انواع من الزيوليت الطبيعي وهم heulandite, clinoptilolite and pHillipsit	تم استخدام الزيوليت الطبيعي في ازالة صبغة Sfوفقًا للدراسة، تم اكتشاف 40 دقيقة على أنها توازن إزالة اللون من Sfبواسطة Heulandite تمClinoptilolite, الكشف عن البيئة القاعدية لتكون أفضل وسط لإزالة	Langmuir and Freundlich Temkin متوافقة مع Freundlich Langmuir	[111]

11	Alhumaimess, M. S	نشارة الخشب المفسفرة (RSD @ P)	في هذا العمل تمت دراسة فعالية نشارة الخشب المفسفرة (RSD @ P) لامتصاص صبغة SF و من الأنظمة المائية. عوامل الامتزاز ذات الصلة ؛ الرقم الهيدروجيني ،وقت التحريك ، تم توضيح تركيز الصبغة الأولية و وزن RSD @ P وجدت سعات الامتصاص المحسوبة باستخدام نموذج Langmuir 124.72 ، 109.22,135 عند298K 318,303،على التوالي ،اكدت الدراسات الديناميكية الحرارية أن عملية الامتزاز كانت تلقائية ، ماصة للحرارة وفيزيائية بطبيعتها	Langmuir Freundlich متوافقة مع Langmuir	[112]
12	Ikhlaq, A., Anwar, H. Z., Javed, F., & Gull, S	رمـاد قشـرة الفـول السـوداني المشـرب بالحديـــــــد (Fe-PSA)	تم دراسة إزالة صبغة SF من محلول مائي باستخدام رماد قشرة الفول السوداني المشرب بالحديد Fe-PSA كعامل مساعد في عملية Fenton غير المتجانسة بمساعدة الأشعة فوق البنفسجية (Fe-PSA / H2O2 / UV). عند PH=3 التركيز الأولي لـSF 50mg/L، درجة الحرارة 298K. أظهرت النتائج كفاءة أداء Fe-PSA كمحفز في عملية Fe-PSA / H2O2 / UV للمعالجة SF	Langmuir Freundlich Temkin متوافقة مع Langmuir	[113]
13	Abukhadra, M. R., Shaban, M	السيليكا المسامية من النوع MCM-48	تم تصنيع مواد السيليكا المسامية من النوع MCM-48 بنجاح باستخدام أنواع مختلفة من مادة صلبة حاملة للسليكا النفايات بما في ذلك دخان السيليكا ، وهلام السيليكا من رماد قشر الأرز ومخلفات الزجاج كمواد ماصة لصبغSF .	Langmuir Freundlich متوافقة مع Freundlich	[114]

[115]	Langmuir Freundlich Temkin متوافقة مع Freundlich	Ppy NF/Zn-Fe LDH تم استخدامه لازالة صبغة SF يمكن تحقيق الإزالة التحفيزية الكاملة للصبغة باستخدام تركيز 5mg/L من الصبغة بعد ان كان وقت التوازن 20 دقيقة باستخدام وزن من المركب 0.05g	polypyrrole nanofiber Ppy NF/Zn-Fe LDH layered double hydroxide nanocomposite (Ppy)	Mohamed,F., Abukhadra, M. R., & Shaban, .M	**14**
[116]	Langmuir Freundlich Temkin متوافقة مع Langmuir	تمت دراسة ازالة صبغة Sfمن المحاليل المائية بأستخدام كربون الجرافيت PG المحضر من رماد قشرة الارز , أظهرت الدراسات الحركية أنه تم الوصول إلى توازن الامتصاص بعد 480 دقيقة و Qmax المحسوب هو 20.66mg/g عند PH= 6	كربون الجرافيت (PG) المصنع من رماد قشر الأرز	Shaban, M., Abukhadra, M. R., Mohamed, A. S., Shahien, M. G., Ibrahim, S. S	**15**

(10-1) الهدف من الدراسة Aim of Study

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

الفصل الثاني

الجزء العملي

2.الجزء العملي Experimental Part

1.2- الأجهزة المستعملة Instruments Used

لقد تم استعمال الأجهزة الموضحة في الجدول (2-1) في هذه الدراسة.

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

ت	اسم الجهاز	الشركة	مكان الجهاز
1	مطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية ثنائي الحزمة UV – Visible SpectropHotometer Double Beam-1800	Shimadzu ,Japan	جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
2	مجهر القوى الذرية AFM Atomic force microscopy–spamAA3000,USA2008	Shimadzu ,Japan	جامعة بغداد/كلية العلوم
3	مطياف الاشعة تحت الحمراء FT-IR Fourier Transform Infrared SpectropHotometer–8900s	Shimadzu ,Japan	جامعة بابل/ كلية الصيدلة
4	جهاز حيود الاشعة السينية X-Ray X-Ray Diffraction Spectroscopy – Lab XRD - 6000	Shimaduz, Japan	جامعة بغداد/ كلية التربية ابن الهيثم
5	مجهر المسح الالكتروني SEM Scanning Electron Microscopy	Shimaduz, Japan	جامعة كوفة/كلية العلوم
6	ميزان الكتروني حساس ذو اربع مراتب عشرية Electronic Balance TP-214	Germany Denver	جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
7	فرن تجفيف كهربائي Oven Memort LOD – 080 + N	Labtech, Korea	جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
8	جهاز الطرد المركزي Centerifuge – Hettich	Universal Germany	جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
9	جهاز الدالة الحامضية pH	Korea PHOENIK	جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
10	حمام مائي هزاز Thermo stated shaker GFL(D-300)	Germany	جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
11	طاحونة كهربائية Blender	Chine	جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة

2.2- المواد الكيميائية Chemicals

تضمنت هذه الدراسة استعمال المواد الكيميائية الموضحة في الجدول (2-2) ، الجدول يبين الصيغة الجزيئية لكل مادة ،الشركة المصنعة لها ، نقاوتها ، وأيضاً الوزن الجزيئي .

الجدول (2-2) بعض صفات المواد الكيميائية.

ت	المادة	الصيغة الجزيئية	الشركة	النقاوة	الوزن الجزيئي (g/mol)
1	صبغة Methyl Red	$C_{15}H_{15}N_3O_2$	SIGMA	99%	269.30
2	صبغة Safranin	$C_{20}H_{19}ClN_4$	HIMEDIA	98%	350.85
3	هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	B.D.H	98%	40
4	حامض الهيدروكلوريك	HCl	B.D.H	37%	36.5
5	فورمالديهايد	CH_2O	B.D.H	37%	30.03
6	ميلامين	$C_3H_6N_6$	B.D.H	98%	126
7	كلوريد البوتاسيوم	KCl	B.D.H	99%	74.551
8	كلوريد الصوديوم	NaCl	B.D.H	99%	58.442
9	كلوريد المغنيسيوم	$MgCl_2$	B.D.H	98%	95.211
10	كلوريد الكالسيوم	$CaCl_2$	B.D.H	99%	110.984
11	صخور البورسيلينات العراقية			99%	

3.2- تحضير المحاليل القياسية لصبغتي (MethylRed and Safranin)

Preparation of Standard Solutions for (MR and SF)

لقد تم تحضير محلول صبغة Methyl Red بتركيز(100mg/L) وذلك بأذابة (0.02g) في (200ml)من الماء المقطر،بعدها تم تحضيرمحاليل مخففة للصبغة بتراكيز تتراوح بين (5-21mg/L)من خلال عملية التخفيف بالماء المقطر ، إذ تم استعمال قناني حجمية قياسية ذات سعة 25 ml.

وبالطريقة نفسها تم تحضير محلول صبغة Safranin بتركيز (100 mg/L)بإذابة (0.02g)من الصبغة في(200ml)من الماء المقطر بعدها تم تحضير عدة محاليل مخففة للصبغة بتراكيز تتراوح مابين(0.5-17mg/L) من خلال عملية التخفيف بالماء المقطر، باستعمال قناني حجمية قياسية ذات سعة 25ml .

كذلك تم تحضير 1 لتر من محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز 0.1 mol/L ، اذ تم أضافة 8.33ml من حامض الهيدروكلوريك المركز (التركيز الأصلي 12mol/L) الى قنينة حجمية سعة 1 لتر تحتوي نصفها ماء مقطر، ثم اكملت العملية من خلال اضافة الماء المقطر البارد بحذر إلى القنينة لحد العلامة حتى حصلنا على حجم 1 لتر.

وبالطريقة نفسها تم تحضير1 لتر من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.1mol/L وزنه الجزيئي 40g/mol بأذابة 4g من NaOH في قنينة حجميه سعة 1 لتر ثم اكمل المحلول بالماء المقطر لحد العلامه حتى حصلنا على 1 لتر من NaOH

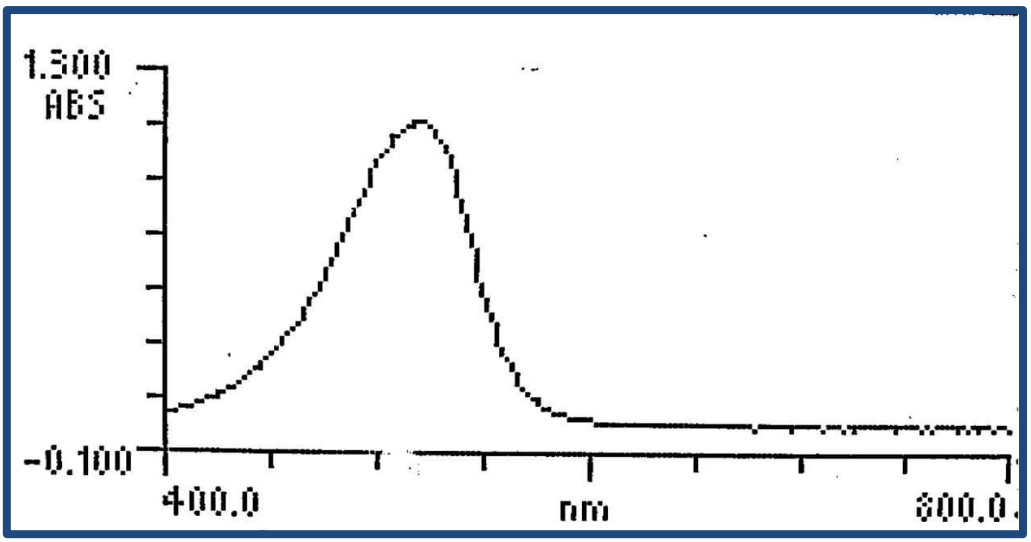
4.2- تحضير محاليل الاملاح Preparation of Salt Solution

تم تحضير محاليل الاملاح من أجل قياس ودراسة تأثير الشدة الأيونية ، بتركيز (0.5 M) لكل ملح من خلال إذابة (1.3873, 1.1901, 0.9319, 0.7305 g) من املاح كلوريد الصوديوم NaCl ، كلوريد البوتاسيوم KCl ، كلوريد المغنيسيوم $MgCl_2$ ، وكلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ على التوالي في 25 ml من الماء المقطر ، من هذه المحاليل تم تحضير مدى التراكيز (0.02 - 0.07 M) من خلال أخذ حجم معين من المحلول الأصلي وتخفيفه بالماء المقطر للحجم المحدد.

5.2- تعيين الطول الموجي الأعظم ومنحني المعايرة لكل صبغة

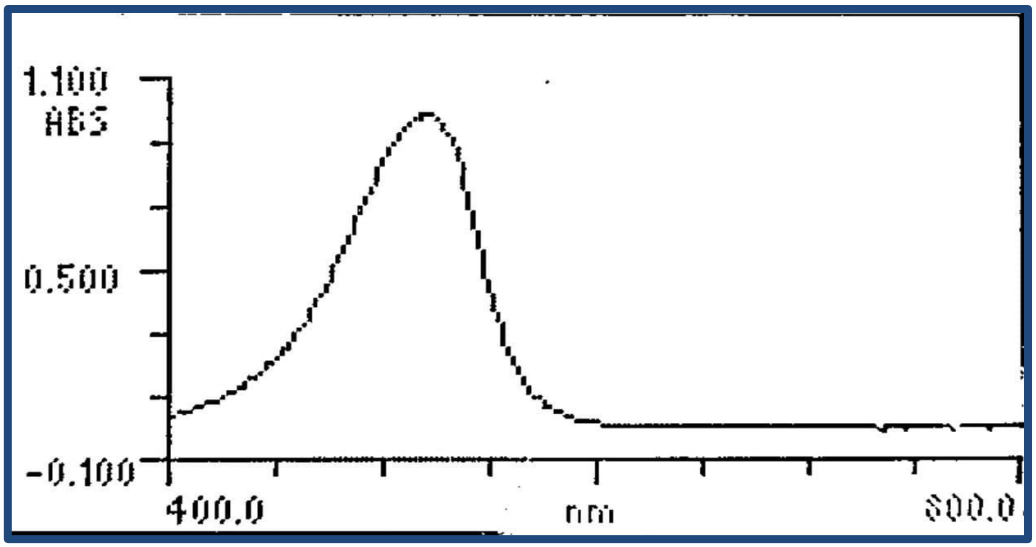
Determination of λ_{max} and Calibration curves for each dye

من أجل تعيين الطول الموجي الاعظم الذي يحصل عنده أعلى امتصاص (λ_{max}) للمحاليل المائية لصبغتي (Methyl Red،Safranin) يتم عن طريق تسجيل طيف الامتصاص باستعمال مطياف الأشعة (فوق البنفسجية – المرئية)، ضمن المدى (400-800nm) باستعمال خلايا من الزجاج سمك (1cm)،لوحظ أنَّ قيمة(λ_{max}) لصبغة (MethylRed)هي 520nmكما موضحة في الشكل (2-1)، اما قيمة(λ_{max}) لصبغة (Safranin)هي 530nmكما موضحة في الشكل (2-2).



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

لمحلول صبغة Methyl Red ذو تركيز(12. mg/L)

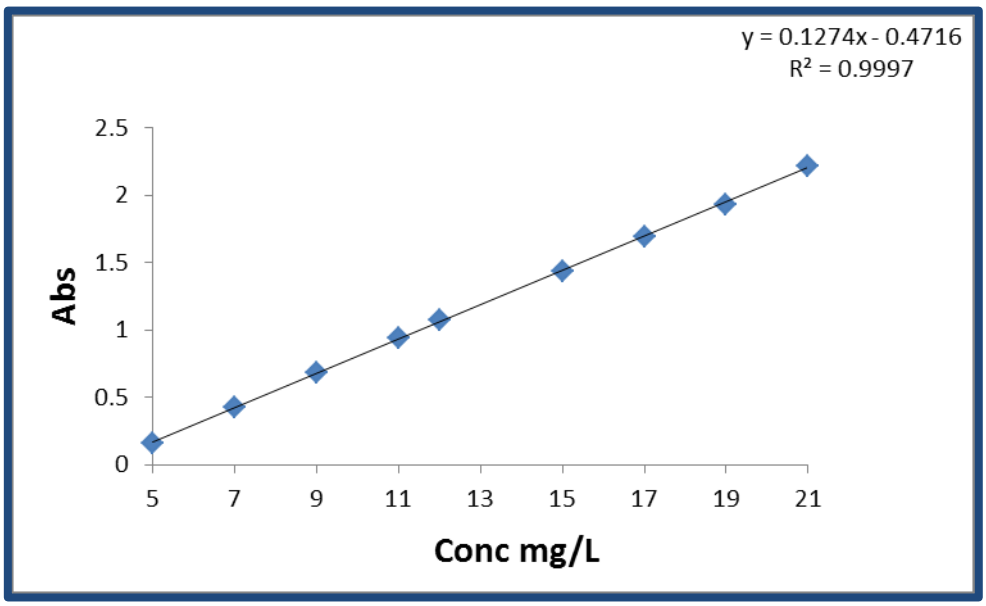


شكل (2-2) طيف الامتصاص للاشعة فوق البنفسجية – المرئية

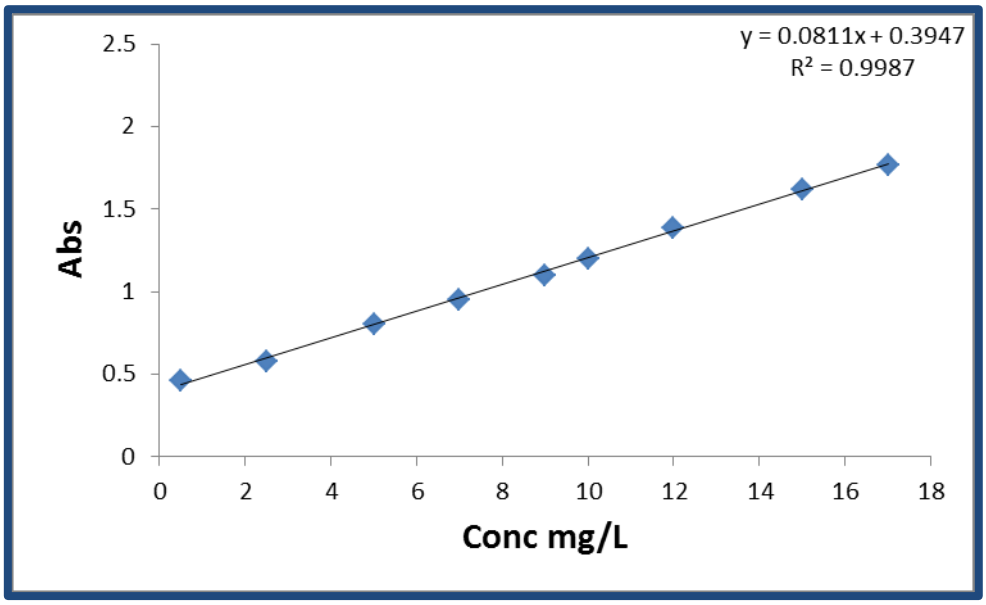
لمحلول صبغةSafranin ذو تركيز(9. mg/L)

لقد عُيِّنَ منحني المعايرة الذي يمثل العلاقة بين الامتصاصية والتركيز، إذا حُضِّرَت تراكيز مختلفة لصبغةMethyl RedولصبغةSafranin، بعدها قِيَستِ الامتصاصية لهذه التراكيز عند الطولين الموجيين 520 nm[117] و 530nm[118] لصبغتي MethylRed وSafranin على التوالي ، وعند تطبيق قانون لامبرت – بير لرسم منحني المعايرة القياسي بين قيم الامتصاصية (Absorbance) مقابل قيم التركيز (Concentration) اذ يمثل الشكل (2-3)

منحني المعايرة لتقدير صبغةMethylRed، أما الشكل (2-4) فهو يمثل منحني المعايرة لتقدير صبغة Safranin وبدرجة حرارة 298K .



الشكل (2-3) منحني المعايرة لتقدير صبغة Methyl Red في المحلول المائي عند طول موجي 520nm.



الشكل (2-4) منحني المعايرة لتقدير صبغة Safranin في المحلول المائي عند طول موجي 530nm.

6.2- السطح ألماز Adsorbent Surface

1.6.2- صخور البورسيلينات العراقية

تم الحصول على صخور البورسيلينات العراقية الطبيعية من وزارة الصناعة والمعادن/الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين، غسلت هذه الصخور بالماء المقطر لإزالة الشوائب والتخلص من المواد القابلة للذوبان في الماء من الأملاح وغيرها ، جففت العينات لمدة ثلاث ساعات في فرن حرارته (110 C°)، طحن المسحوق المجفف لغرض الحصول على دقائق ناعمة بواسطة طاحونة كهربائية إلى دقائق ناعمة ونخل المسحوق المطحون باستخدام منخل مختبري ذو حجم (75 µm) وحفظت بأوعية محكمة الغطاء لغرض الاستفادة منها في البحث. كما يظهر في الجدول (2-3) التحليل الكيميائي لصخور البورسيلينات العراقية [119] .

جدول (2-3) التحليل الكيميائي لصخور البورسيلينات العراقية

NO.	Chemical Composition	X-Ray Analyzer%
1	SiO_2	74.03
2	CaO	5.62
3	MgO	3.65
4	Al_2O_3	3.65
5	P_2O_5	1.16
6	Fe_2O_3	0.97
7	TiO_2	0.17
8	K_2O	0.17
9	Na_2O	0.06
10	Cr_2O_3	0.02
11	SO_3	0.009
12	MnO	0.004
13	L.O.I	11.20
	Sum	100.713

2.6.2- السطح المحور Modification of the surface

1.2.6.2- تحضير معقد بورسيلينات – ميلامين

Preparation of Porcelanite - Melamine Complex (PMC)

حضر معقد بورسيلينات ميلامين من خلال مزج (6.900g) من الميلامين مع (2.7600g) من مسحوق صخور البورسيلينات في هاون خزفي ،وإضافة ست قطرات من الماء المقطر إلى المزيج (لمدة نصف ساعة) ، ثم وضع المزيج في قنينة مغلقة ،وتُرِكَ لمدة 15 يوم من أجل إتمام عملية توزيع جزيئات الميلامين في البورسيلينات المسامية[120] .

2.2.6.2- تحضير بوليمر (بورسيلينات – ميلامين – فورمالديهايد)

Preparation of Porcelanite- Melamine-Formaldehyde Polymer (PMFP)

"البوليمرPMFP حضر من خلال أخذ وزن مقداره (8.6000g) من(PMC) وضع في دورق مخروطي، أضيف إليهِ (3mL) فورمالديهايد ترك المزيج لمدة نصف ساعة .ثم وضع المزيج في حمام مائي $90C^{\circ}$ لمدة ساعتين ، لإتمام عملية الترابط بين PMC ، الفورمالديهايد [121] .

7.2- تعيين زمن الاتزان لأنظمة الامتزاز

Equilibrium Time of Adsorption System

من أجل معرفة وتحديد الزمن اللازم لحصول الاتزان بين السطح الماز والمادة الممتزة تم استخدام قناني حجمية ذات سعة 25ml و وضع فيها تركيز 12mg/L و 9mg/L ووزن من السطح (صخور البورسيلينات العراقية) مقداره 0.02g لكلا الصبغتين Methyl Red وSafranin على التوالي، تم الرج في أزمان مختلفة تراوحت بين (5-120min.) و في درجة حرارة المختبر (298K). بعدها فُصِلَت المحاليل باستعمال جهاز الطرد المركزي ،و من ثم رشحت المحاليل، و قِيسَت الأمتصاصية عند الطول الموجي الأعظم 520nm و 530nm لكل من صبغتي Methyl Red وSafranin على التوالي . أمَّا بالنسبة لصخور البورسيلينات العراقية المحورة فقد تم استخدام الطريقة نفسها مع الأخذ بنظر الاعتبار تغيير وزن السطح ألماز (بوليمر صخور البورسيلينات– ميلامين – فورمالديهايد) إذ استُعمِلَ وزن مقداره 0.01g لكلا الصبغتين.

8.2- ايزوثيرمات الامتزاز Adsorption Isotherm

من أجل الحصول على ايزوثيرم الامتزاز لكل صبغة مع السطح الماز(مسحوق صخور البورسيلينات) فقد استُعملت تراكيز مختلفة تراوحت بين (3 - 30 mg/L)من صبغة Methyl Redمع وزن مقداره 0.02g و 0.01g من صخور البورسيلينات، وشكلها المحور على التوالي، مع ضبط الدالة الحامضية بحدود (pH=4.4) و باستعمال زمن رج مقداره (20min و10min) باستعمال صخور البورسيلينات، وشكلها المحور على التوالي، ودرجات حرارية ضمن المدى (298-338K).

أمَّا بالنسبة لصبغةSafranin فقد تم استعمال تراكيز تراوحت بين (3 -30 mg/L) مع وزن مقداره 0.02g و 0.01g من صخور البورسيلينات وشكلها المحور على التوالي مع ضبط الدالة الحامضية بحدود8= pH وعند درجات حرارية ضمن المدى (298-338K) مع استخدام زمن رج مقداره 20min و 10min باستخدام صخور البورسيلينات و شكلها المحور على التوالي . بعد ذلك فُصِلت هذه المحاليل باستعمال جهاز الطرد المركزي ،ثم رُشّحت هذه المحاليل ، وقيس الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم لكل صبغة ، باستعمال جهاز الأشعة فوق البنفسجية – المرئية ، بعدها تم إيجاد تركيز كل صبغة عند الاتزان (Ce mg/L) بالاعتماد على منحنيات المعايرة المعدة مسبقا ، و كما موضح في المعادلة الآتية:"

$$A = m C_e + b \quad \text{.....(2.1)}$$

A= الامتصاص

m= الميل (Slope)

C_e= التركيز عند الاتزان (mg/L)

b= التقاطع (Intercept)

وبعد تعين قيم Ce تم استخراج قيم السعة الوزنية للامتزاز(Qe) من المعادلة الآتية[122].

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

إذ أن :-

Qe= السعة الوزنية للامتزاز بوحدات (mg/g)

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

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

V = الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة بوحدات (L)

m = وزن المادة المازة بوحدات (g)

تم أيضا حساب النسبة المئوية لإزالة الصبغتين (Re%) وذلك باستخدام المعادلة الأتية [123].

$$Re\% = C_o\text{-}C_e/C_o * 100\% \ldots\ldots\ldots\ldots(2.3)$$

حيث أن:

Re % = النسبة المئوية للإزالة.

9.2- العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز

Factors Influencing on Adsorption Process

1.9.2- وزن السطح ألماز

Effect of the Weight of Surface Adsorbent

إنَّ تغير وزن السطح الماز له تأثير على الامتزاز، لذا دُرِسَ باستعمال تركيز مقداره 12 mg/L و 9 mg/L وباستعمال زمن رج مقداره (20min و 10min) لصبغتي MethylRed وSafranin من صخورالبورسيلينات وشكلها المحورPMFPعلى التوالي. وباستخدام أوزان مختلفة من السطوح المازة تراوحت بين (0.005-0.09g) بالنسبة لصخورالبورسيلينات العراقية و (0.003-0.07g) بالنسبة لشكلها المحورPMFP.مع ضبط درجة حرارة المختبر بحدود (298K).بعد ذلك فُصِلتَ هذه المحاليل باستعمال جهاز الطرد المركزي، ثم رُشّحت، وقيس الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم لكل صبغة باستعمال جهاز الأشعة فوق البنفسجية – المرئية، بعدها تم إيجاد تركيز كل صبغة عند الاتزان (Ce mg/L) بالاعتماد على منحنيات المعايرة المعدة سابقا بعدها حُسِبَت النسبة المئوية للإزالة.

2.9.2- الدالة الحامضية Effect of pH

دُرس تأثير تغير الدالة الحامضية على نسبة الإزالة ،وعملية الامتزاز من خلال استعمال تراكيز مقدارها 12 mg/L و 9 mg/L من صبغتي Methyl Red وSafranin على التوالي ، مع تثبيت الظروف الفضلى لعملية الامتزاز، مع تغير الدالة الحامضية ضمن المدى (PH= 2-12) ، بعدها اتُخِذَت الإجراءات نفسها التي ذكرت في الفقرة السابقة (1.9.2).

3.9.2- الشدة الايونية Effect of Ionic Strength

دُرسَ مدى تأثير الشدة الأيونية على سعة الامتزاز، ونسبة الإزالة من خلال استعمال تراكيز مختلفة تراوحت بين (0.02- 0.07M) من الاملاح ($NaCl, KCl, MgCl_2, CaCl_2$) حيث استُعملت تراكيز مقدارها12mg/L و9mg/L من صبغتيMethyl Red وSafraninعلى التوالي ، مع تثبيت الظروف الفضلى لعملية الامتزاز، بعدها تم استخدام الإجراءات نفسها التي ذكرت في الفقرة السابقة (1.9.2).

4.9.2- تأثير درجة الحرارة Effect of Temperature

إنَّ لدرجة الحرارة تأثير على عملية الامتزاز لذا تم دراستها ومعرفة سعة الامتزاز باستعمال تراكيز مقدارها 12 mg/L و9 mg/L لصبغتي Methyl Red وSafranin على التوالي مع تثبيت الظروف الفضلى لعملية الإزالة ، مع تغيير درجات الحرارة ضمن مدى الدرجات الحرارية (298-338K) . باستعمال مسحوق صخور البورسيلينات، وشكلها المحور كسطح ماز ، بعدها تم استعمال الإجراءات نفسها التي ذكرت في الفقرة السابقة (1.9.2.)

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

3-النتائج والمناقشة Results and Discussion

3A- إزالة صبغتيMethyl Red وSafranin من محاليلها المائية على سطح صخور البورسيلينات العراقية

Removal of Methyl Red and Safranin from aqueous solutions using Iraqi porcelanite Rocks

1.3A تشخيص صخور البورسيلينات العراقية

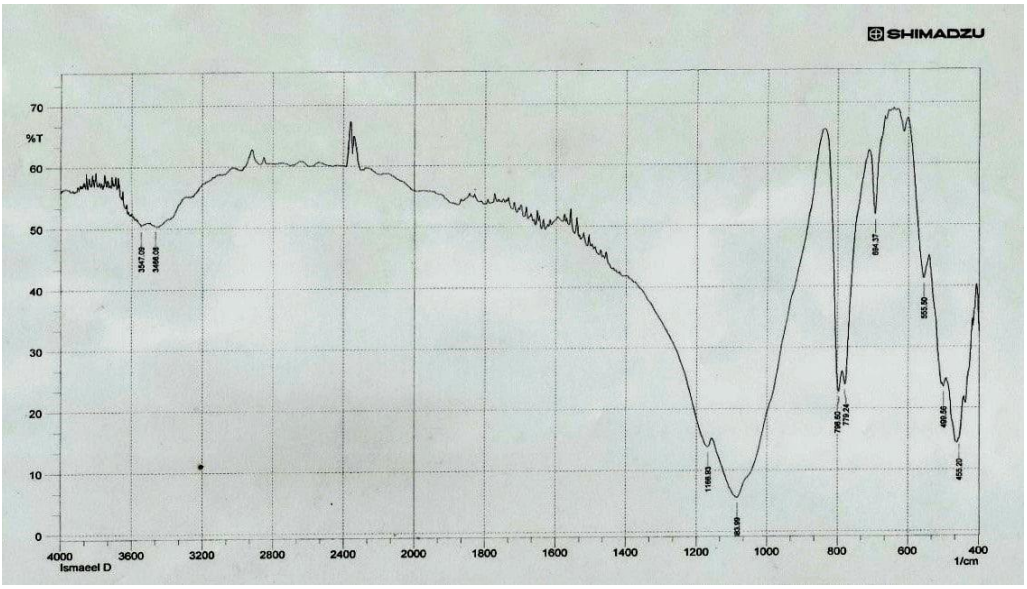
Characterization of Iraqi porcelanite Rocks

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

1.1.3A- تشخيص طيف الاشعة تحت الحمراء

Characterization of FT-IR

أظهرت نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR في الشكل (1-3A) وجود حزم الامتصاص الرئيسة ، إذ نلاحظ حزماً محصورة ما بين cm^{-1} (3547-3466) ناتجة من الاهتزاز المطاطي لمجاميع الهيدروكسيل. و حزمة الامتصاص عند ($1183\ cm^{-1}$) تعود إلى الآصرة في المجموعة (Si-O). كذلك اظهر الطيف حزمة امتصاص عند ($455\ cm^{-1}$) وتمثل امتصاص المجموعة (Fe-O). و أظهر الطيف حزمة امتصاص عند ($796\ cm^{-1}$) وتمثل امتصاص المجموعة (Al-O) ، إنَّ هذه المجاميع الكيميائية تمثل مواقع فعالة تحدث عليها عملية الامتزاز بسبب شحنتها السالبة التي تعطي قابلية لهذه المجاميع على تكوين أواصر كيميائية أو ارتباطات فيزيائية لاحتوائها على زوج الكتروني أو شحنة الكتروستاتيكية ممكن إن تشترك لتكوين رابط فيزيائي أو أصرة كيميائية [124].

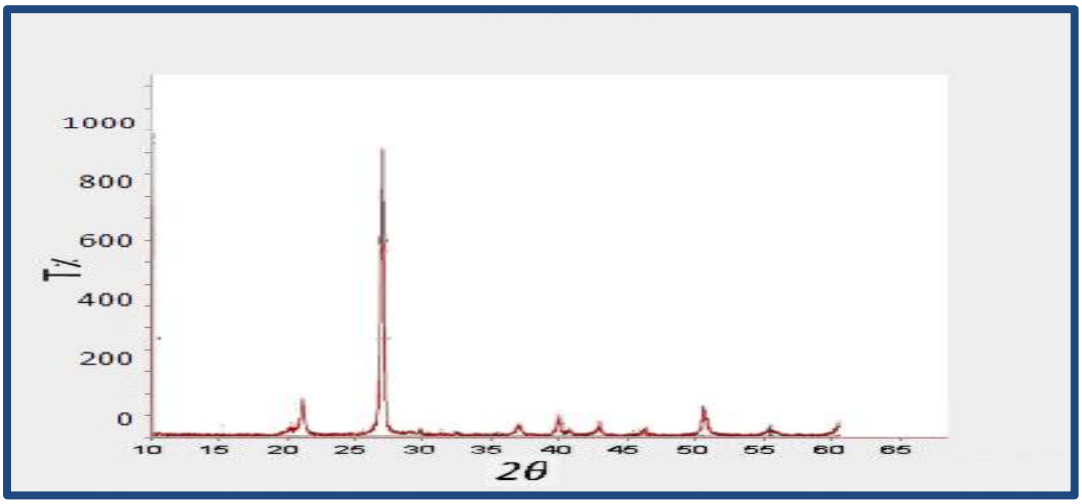


شكل (1-3A) طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لصخور البورسيلينات العراقية .

2.1.3A- تشخيص حيود الاشعة السينية

Characterization of X – RD

لقد اظهرت التحاليل الكيميائية للصخور بأنها تتكون من خليط من الكوارتز، والاوبال سي تي (Opal – CT) الذي يعرف بانه تداخل غير منتظم بين طوري الكرستوبلايت و الترايدامايت – الفا ، وكذلك وجود بعض الاطوار الطينية (الكاؤلين ، الاليات والسمكتايت) التي توجد متداخلة مع السيليكا الدقيقة الحجم[125]. كذلك توجد في هذه الصخور السيليكا وبنسبة عالية قد تصل الى 74.03 % ويمثل اوكسيد الكالسيوم الجزء الرئيس من المركبات الثانوية المرافقة في تركيب هذه الصخور إذ يبلغ المعدل العام لها 5.62% كما توجد مركبات أُخرى ، ولكن بنسب اقل هي ثاني أوكسيد التيتانيومTiO_2 و أوكسيد المغنسيومMgO وأوكسيد الالمنيوم AL_2O_3 و بعض الأكاسيد الأخرى [126] . يوضح الشكل (2-3A) نتائج تحليل الاشعة السينية X-RD .

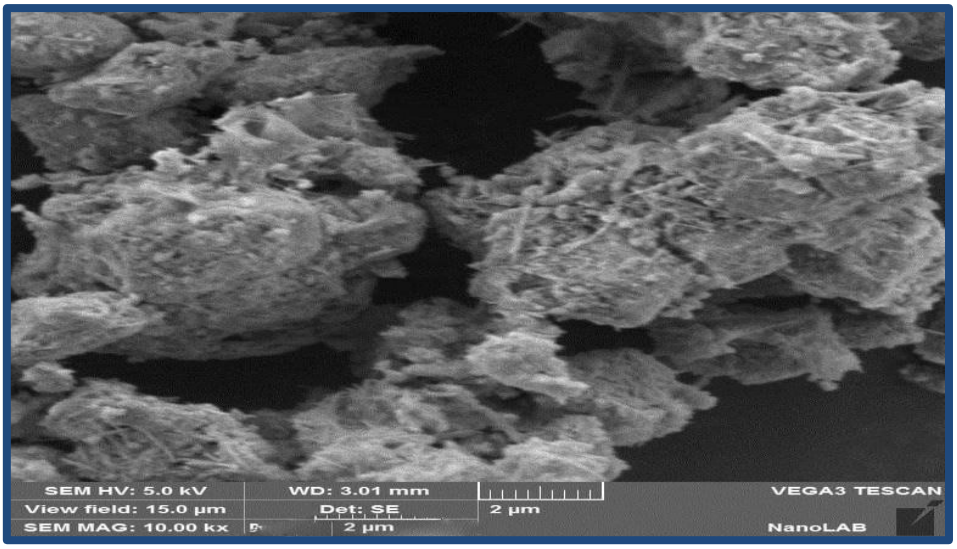


شكل (3A-2) طيف X-RD لصخور البورسيلينات العراقية .

3.1.3A- تشخيص مجهر المسح الالكتروني

Characterization of SEM

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

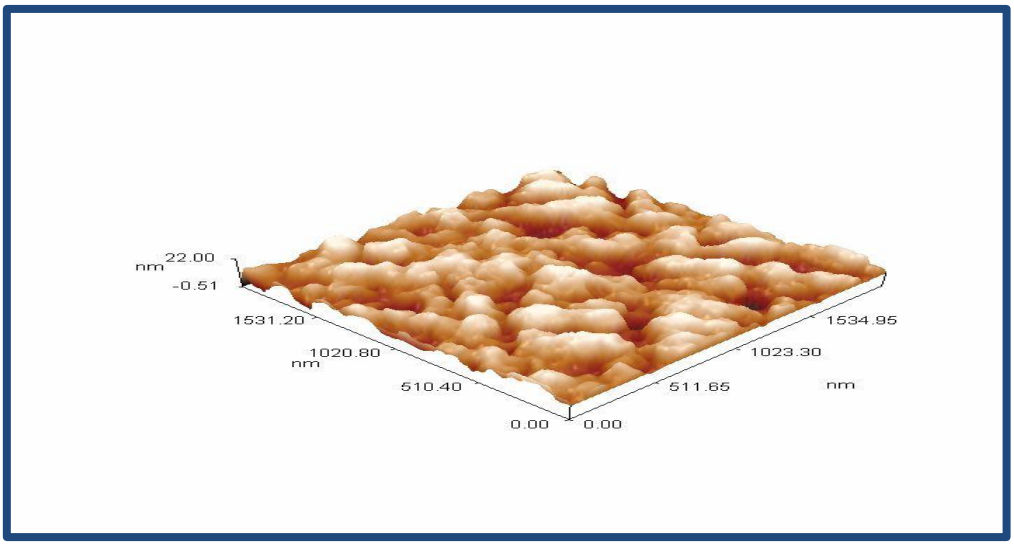


شكل (3A-3) صورة SEM لصخور البورسيلينات العراقية .

4.1.3A- تشخيص مجهر القوة الذرية Characterization of AFM

هواحد التقنيات المهمة والشائعة كأداة تكبير وقياس وتشخيص حيث تستخدم في مجال تقنية النانو من خلالها يتم معرفة ورسم تضاريس السطوح ذات الابعاد النانوية ، حيث له قدرة تحليل تصل إلى أجزاء من النانومتر بحيث تفوق حد تكبير الميكروسكوبات الضوئية بأكثر من 1000مره [127] .

نلاحظ من الشكل (4-3A) صورة ثلاثية الابعاد لسطح صخور البورسيلينات العراقية والتي يظهر فيها توزيع الطبقات والجزيئات تكون غير منتظمة تتخللها الفجوات



شكل (4-3A)صورة (AFM) سطح البورسيلينات العراقية.

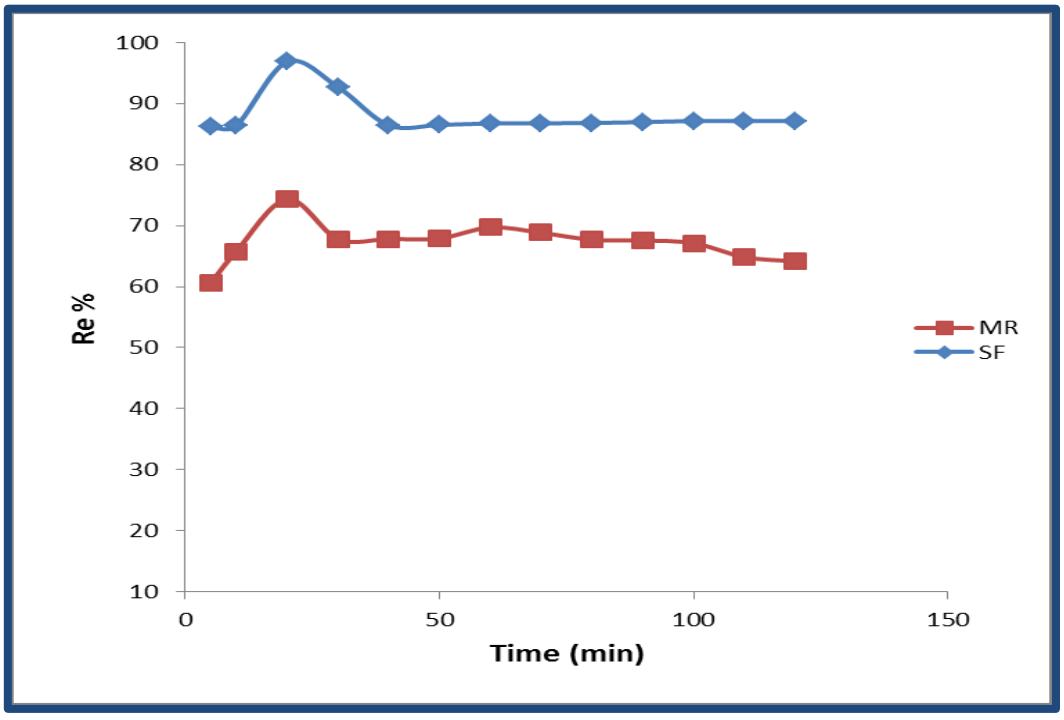
2.3A- دراسة العوامل المؤثرة على إزالة صبغتي SF and MRمن المحاليل المائية باستخدام صخور البورسيلينات العراقية

Study Factors influencing on Removal of MR and SF Dyes from aqueous solution using the Iraqi Porcelanite Rocks

يشمل هذا الجزء توضيح بعض العوامل التي تؤثر على استخدام صخور البورسيلينات العراقية في إزالة صبغتيMethyl Red و Safranin الملوثة للماء . وعلاوة على ذلك يتضمن العمل إيزوثيرمات الامتزاز، والنماذج النظرية التي تصف إلايزوثيرمات والدوال الثرموديناميكية لعملية الامتزاز.ودراسة إيزوثيرمات الامتزاز(لانكماير،فرندلش,وتمكن)، والعوامل تتضمن:-

1.2.3A- زمن الاتزان Equilibrium time

من العوامل المؤثرة على كمية الامتزاز وسعة الامتزازهو زمن الاتزان ، حيث تم دراسة زمن الاتزان بين السطح ألماز (صخورالبورسيلينات العراقية) و صبغتيMR و Sf باستخدام وزن مقداره 0.02g من السطح ألماز وتركيز مقداره 12mg/L و9mg/L من الصبغتين على التوالي وعند درجة حرارة مقدارها 298K وباستخدام ازمان مختلفة ضمن المدى (120min 5-) تبين النتائج الموضحة في الشكل (5-3A) و الجدول (1-3A) إنَّ الزمن 20 minهو أفضل زمن اتزان لصبغتي Methyl Red وSafraninعلى التوالي لانها تصل الى حالة اتزان تكون جميع المواقع الفعالة في مادة الامتزاز قد تم اشغالها من قبل كل صبغة على حدة فمثلا عن طريق تكوين اواصر هيدروجينية مع ايونات الاوكسجين الموجودة على سطح المادة المازة ،حيث أعطى أفضل نسبة إزالة لذلك تم تثبيتها في التجارب اللاحقة.



الشكل (5-3A) تأثير زمن الاتزان على إزالة صبغتي MRوSF على سطح صخور البورسيلينات العراقية في درجة حرارة 298K.

جدول (1-3A) النسب المئوية لإزالة صبغتي MRو SFمن المحاليل المائية باستخدام سطح صخور البورسيلينات العراقية وعند أزمان مختلفة في درجة حرارة 298K.

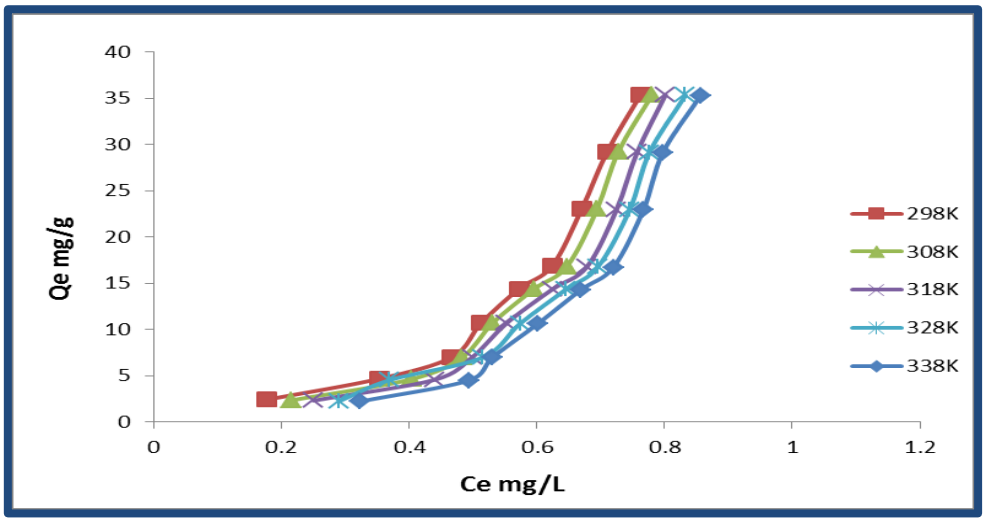
Time/min.	Removal% $=(\frac{Co-Ce}{Co}\times 100)$	
	Methyl Red	Safranin
5	60.6154	86.1739
10	65.7401	86.3571
20	74.3494	96.8631
30	67.8142	92.7242
40	67.8142	86.4534
50	67.9086	86.5226
60	69.7205	86.7622
70	68.8422	86.7841
80	67.6981	86.8361
90	67.5741	86.9742
100	67.1201	87.1600
110	64.8411	87.1601
120	64.1466	87.1632

2.2.3A-آيزوثيرمات الامتزاز The Adsorption Isotherms

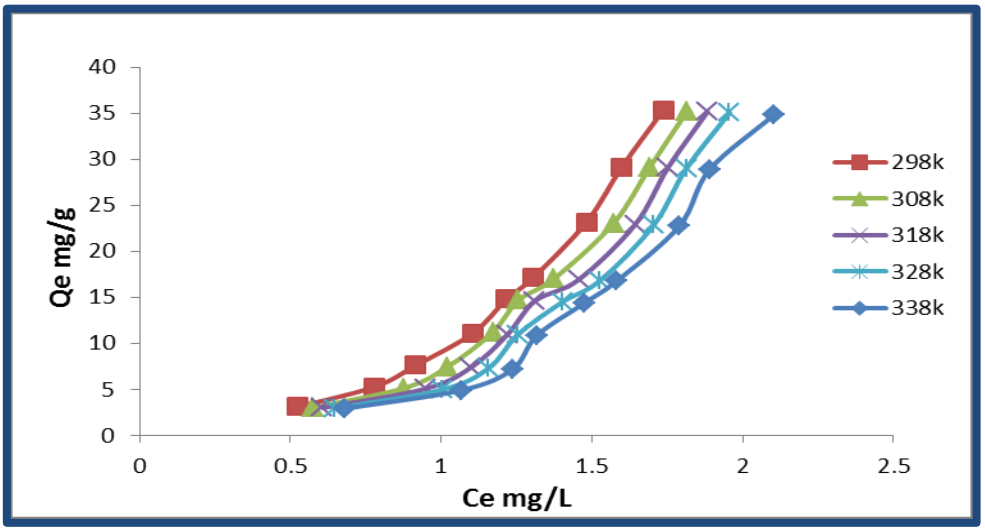
تم دراسة امتزاز صبغتي Methyl Red وSafranin على سطح صخور البورسيلينات العراقية ضمن مدى التراكيز (3mg/L - 30) لكل من صبغتيMethyl Red وSafranin على التوالي . و تم الحصول على ايزوثيرمات الامتزاز كما موضحة في الجدول (2.3A) عند درجات حرارية مختلفة ضمن المدى (298-338 K) وعند الظروف الفضلى للامتزاز لكلا الصبغتين. تم حساب السعة الوزنية للامتزاز (Qe) من المعادلة التي سبق ذكرها في الفقرة (8.2) معادلة (2.2)، ان رسم العلاقة بين السعة الوزنية (Qe) والتركيز عند الاتزان (Ce) للمادة المازة يعطي الاشكال العامة لايزوثيرمات الامتزاز عند الاتزان كما مبين في الشكلين-6 (3A) و(7-3A) والتي تبين ايزوثيرمات امتزاز صبغتي SF, MRعلى التوالي على سطح صخور البورسيلينات العراقية.

جدول (2-3A) قيم الامتزاز لصبغتي Methyl Red وSafranin على سطح صخور البورسيلينات العراقية في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K).

Temp.	298 K			308K		318K		328K		338K	
Adsorbate	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)
MR	3	0.2757	3.4053	0.3159	3.3551	0.3499	3.3126	0.3903	3.2621	0.4229	3.2213
	5	0.4531	5.6836	0.5028	5.6215	0.5401	5.5748	0.5693	5.5383	0.5936	5.5080
	7	0.5672	8.0410	0.5829	8.0213	0.5985	8.0018	0.6142	7.9822	0.6298	7.9627
	10	0.6129	11.7338	0.6308	11.7115	0.6522	11.6847	0.6737	11.6578	0.7011	11.6236
	13	0.6719	15.4101	0.6953	15.3808	0.7239	15.3451	0.7451	15.3186	0.7687	15.2891
	15	0.7234	17.8457	0.7468	17.8165	0.7781	17.7773	0.7952	17.7560	0.8195	17.7256
	20	0.7701	24.0373	0.7939	24.0076	0.8246	23.9692	0.8451	23.9436	0.8665	23.9168
	25	0.8099	30.2376	0.8274	30.2157	0.8569	30.1788	0.8762	30.1547	0.8971	30.1286
	30	0.8625	36.4218	0.8805	36.3993	0.9013	36.3733	0.9325	36.3343	0.9563	36.3046
SF	3	0.5238	3.0952	0.5776	3.0279	0.6063	2.9921	0.6481	2.9399	0.6792	2.9009
	5	0.7788	5.2764	0.8788	5.1514	0.9476	5.0654	1.0032	4.9709	1.0683	4.9146
	7	0.9162	7.6047	1.0231	7.4711	1.0988	7.3764	1.1578	7.3027	1.2374	7.2033
	10	1.1054	11.1182	1.1714	11.2211	1.2201	10.9748	1.2537	10.9328	1.3171	10.8536
	13	1.2164	14.7294	1.2564	14.6794	1.3114	14.6107	1.4021	14.4973	1.4761	14.4049
	15	1.3043	17.1196	1.3753	17.0308	1.4564	16.9294	1.5277	16.8403	1.5821	16.7723
	20	1.4814	23.1482	1.5714	23.0357	1.6440	22.9451	1.7052	22.8684	1.7903	22.7620
	25	1.5990	29.1513	1.6927	29.1341	1.7514	29.0607	1.8127	28.9841	1.8901	28.8874
	30	1.7364	35.3294	1.8165	35.2293	1.8827	35.1466	1.9563	35.0546	2.1053	34.8683



شكل (6-3A) آيزوثيرمات الامتزاز لصبغةMethyl Redباستخدام 0.0200gمن سطح صخور البورسيلينات العراقية وزمن اتزان 20min عند درجات حرارية مختلفة



شكل (7-3A) آيزوثيرمات الامتزاز لصبغةSafraninباستخدام 0.0200 g من سطح صخور البورسيلينات العراقية و زمن اتزان 20min وعند درجات حرارية مختلفة.

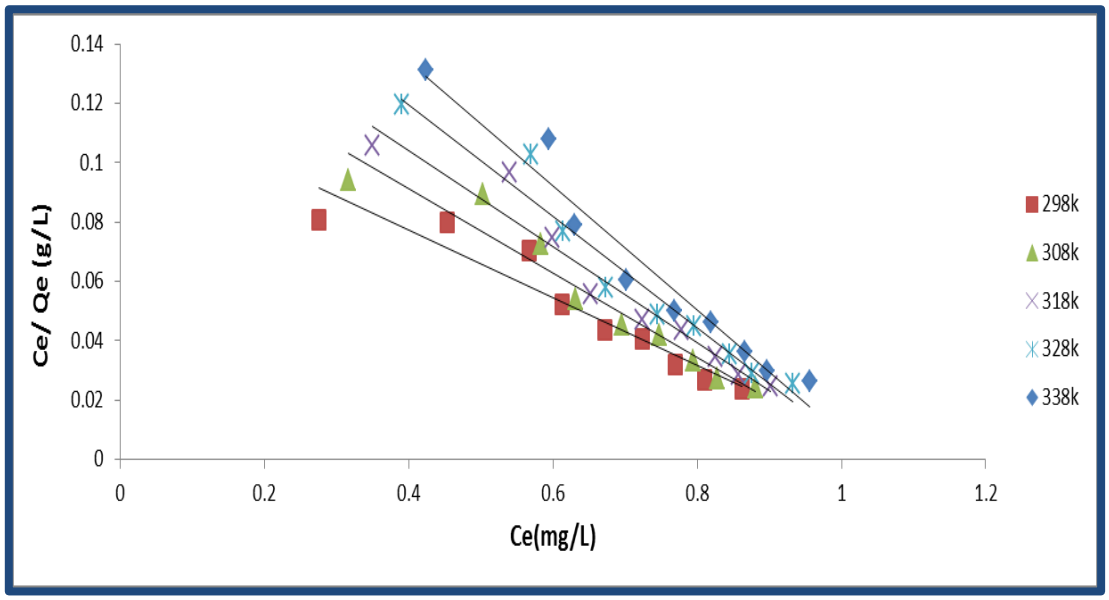
إنَّ أهمية دراسة آيزوثيرمات الامتزاز تعطي معلومات مهمة في وصف عملية الامتزاز وظروفها ومعرفة سعة الامتزاز للمادة الممتزة مع تركيزها عند حصول عملية الامتزاز.

إنَّ الشكل العام لايزوثيرم الصبغتين MethylRed وSafranin على سطح صخور البورسيلينات العراقية في الشكلين(6-3A) و (7-3A)، يتوافق بصورة جيدة مع الصنف S_4حسب تصنيف (Giles) والذي يشير إلى أن توجه المواقع الفعالة على من سطح صخور البورسيلينات العراقية يكون مائلا أو عموديا والى انجذاب عالي للصبغتين على السطح [128]. تم تطبيق البيانات التجريبية لإزالة صبغة Methyl Red وصبغة Safraninعلى معادلة لانكمايركما موضح في الجدول (3-3A) والشكلين (8-3A) و(9-3A)، وفريندلش كما موضح

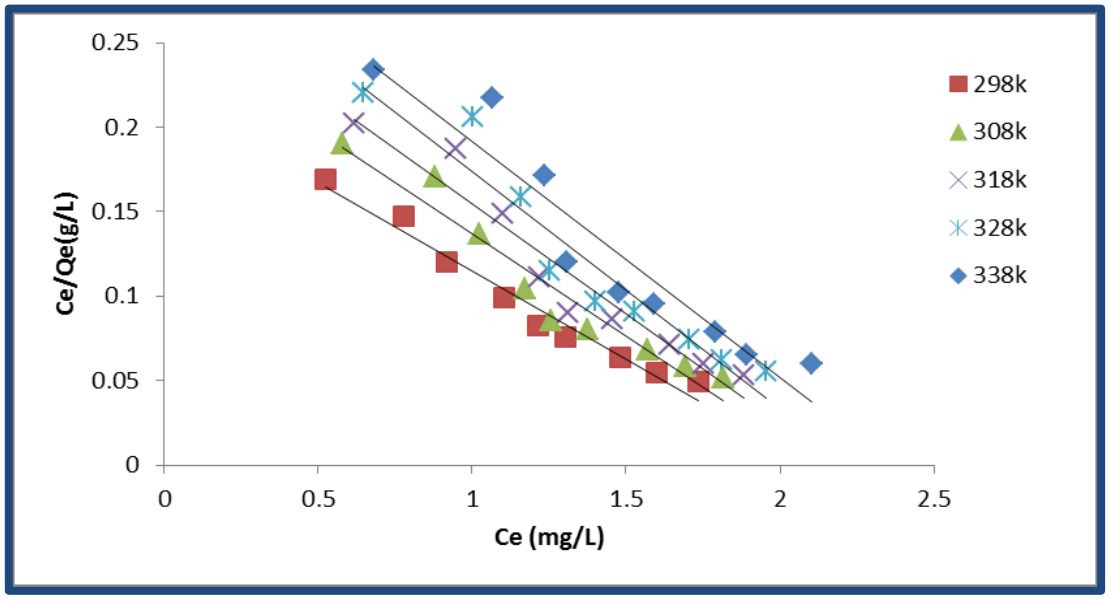
الجدول (4-3A) والشكلين (10-3A) و(11-3A) وتمكن كما موضح في الجدول (5-3A) والشكلين (12-3A) و(13-3A) من اجل معرفة مدى الانطباق لهذه المعادلات.

جدول (3-3A) البيانات الخاصة بامتزاز صبغتيMR وSF على سطح صخور البورسيلينات العراقيةعند درجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة لانكماير

Temp.	298K		308K		318K		328K		338K	
Adsorb	Ce (mg/L)	Ce/Qe (g/L)	Ce (mg/L)	Ce/Qe (g/L)	Ce (mg/L)	Ce/Qe (g/L)	Ce (mg/L)	Ce/Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Ce/Qe (g/L)
MR	0.2757	0.0809	0.3159	0.0941	0.3499	0.1056	0.3903	0.1196	0.4229	0.1312
	0.4531	0.0797	0.5028	0.0894	0.5401	0.0968	0.5693	0.1027	0.5936	0.1077
	0.5672	0.0705	0.5829	0.0726	0.5985	0.0747	0.6142	0.0769	0.6298	0.0790
	0.6129	0.0522	0.6308	0.0538	0.6522	0.0558	0.6737	0.0577	0.7011	0.0603
	0.6719	0.0436	0.6953	0.0452	0.7239	0.0471	0.7451	0.0486	0.7687	0.0502
	0.7234	0.0405	0.7468	0.0419	0.7781	0.0437	0.7952	0.0447	0.8195	0.0462
	0.7701	0.032	0.7939	0.033	0.8246	0.0344	0.8451	0.0352	0.8665	0.0362
	0.8099	0.0267	0.8274	0.0273	0.8569	0.0283	0.8762	0.029	0.8971	0.0297
	0.8625	0.0236	0.8805	0.0241	0.9013	0.0247	0.9325	0.0256	0.9563	0.0263
SF	0.5238	0.1691	0.5776	0.1907	0.6163	0.2026	0.6481	0.2204	0.6792	0.2342
	0.7788	0.1475	0.8788	0.1706	0.9476	0.1870	1.0032	0.2057	1.0683	0.2172
	0.9162	0.1203	1.0231	0.1368	1.0988	0.1488	1.1578	0.1585	1.2374	0.1717
	1.1054	0.0993	1.1714	0.1044	1.2201	0.1111	1.2537	0.1146	1.3071	0.1203
	1.2164	0.0824	1.2564	0.0854	1.3114	0.0896	1.4021	0.0967	1.4761	0.1024
	1.3043	0.0761	1.3753	0.0807	1.4564	0.086	1.5277	0.0906	1.5921	0.0950
	1.4814	0.064	1.5714	0.0682	1.6440	0.0716	1.7052	0.0745	1.7903	0.0786
	1.5990	0.0547	1.6927	0.0581	1.7514	0.0602	1.8127	0.0625	1.8901	0.0654
	1.7364	0.0491	1.8165	0.0515	1.8827	0.0535	1.9563	0.0557	2.1053	0.0603



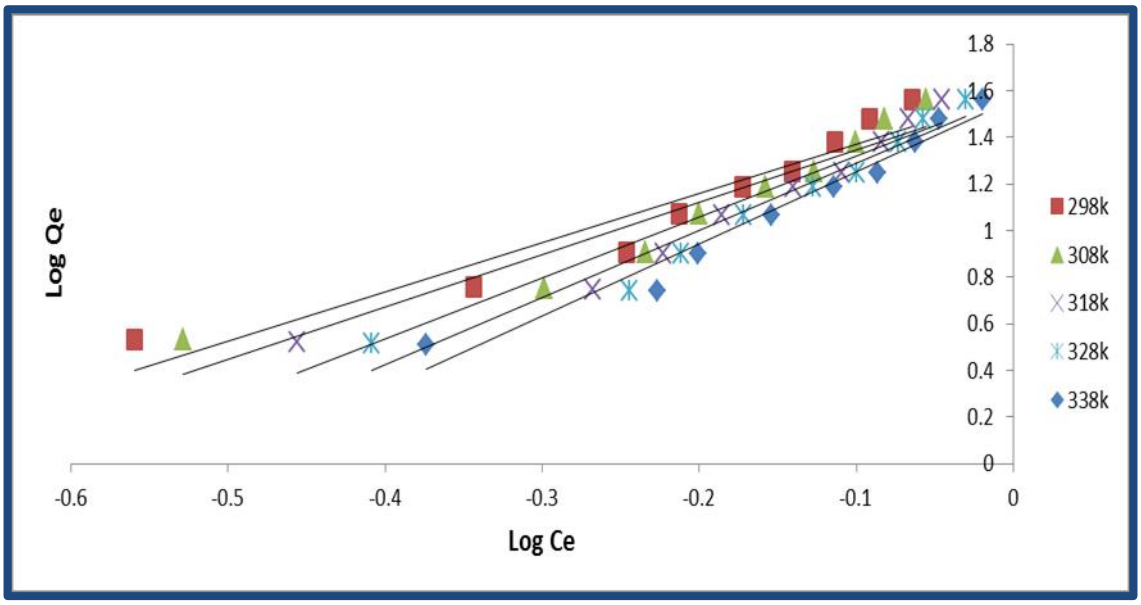
شكل (8-3A) ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغةMethyl Redعلى سطح مسحوق صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة.



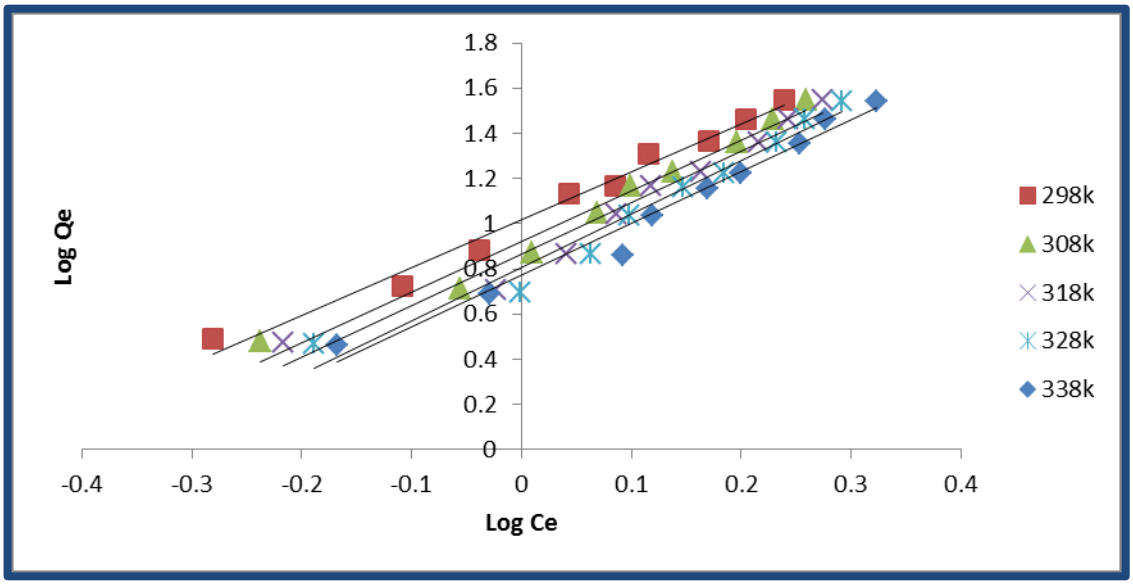
شكل (9-3A) ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة Safraninعلى سطح مسحوق صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة.

جدول (4-3A) البيانات الخاصة بامتزاز صبغتي MRوSF على سطح صخور البورسيلينات العراقية بدرجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة فريندلش

Temp	298K		308K		318K		328K		338K	
Adsorb.	Log Ce	Log Qe	Log Ce	Log Qe	Log Ce	Log Qe	Log Ce	Log Qe	Log Ce	Log Qe
MR	-0.5595	0.5321	-0.5288	0.5289	-0.456	0.5201	-0.4086	0.5134	-0.3737	0.5080
	-0.3438	0.7546	-0.2986	0.7498	-0.2675	0.7462	-0.2446	0.7433	-0.2265	0.7409
	-0.2462	0.9053	-0.2344	0.9042	-0.2229	0.9031	-0.2116	0.9021	-0.2007	0.9010
	-0.2126	1.0694	-0.2001	1.0686	-0.1856	1.0676	-0.1715	1.0666	-0.1542	1.0653
	-0.1726	1.1878	-0.1578	1.1869	-0.1403	1.1859	-0.1277	1.1852	-0.1142	1.1843
	-0.1406	1.2515	-0.1267	1.2508	-0.1089	1.2498	-0.0995	1.2493	-0.0864	1.2486
	-0.1134	1.3808	-0.1002	1.3803	-0.0837	1.3796	-0.073	1.3791	-0.0622	1.3787
	-0.0915	1.4805	-0.0822	1.4802	-0.067	1.4797	-0.0573	1.4793	-0.0471	1.4789
	-0.0642	1.5613	-0.0554	1.5610	-0.0451	1.5607	-0.0303	1.5603	-0.0194	1.5599
SF	-0.2808	0.4907	-0.2383	0.4812	-0.2173	0.4759	-0.1884	0.4684	-0.1679	0.4626
	-0.1086	0.7224	-0.0561	0.7119	-0.0234	0.7047	-0.0015	0.6965	0.0288	0.6915
	-0.0379	0.8811	0.0099	0.8734	0.0409	0.8679	0.0637	0.8635	0.0926	0.8576
	0.0436	0.1047	0.0688	1.0501	0.0865	1.0404	0.0983	1.0388	0.1197	1.0356
	0.0852	0.1682	0.0992	1.1668	0.1178	1.1647	0.1469	1.1613	0.1692	1.1586
	0.1155	1.2335	0.1385	1.2313	0.1634	1.2287	0.1841	1.2264	0.1993	1.2246
	0.1708	1.3646	0.1964	1.3624	0.2159	1.3607	0.2319	1.3593	0.2529	1.3573
	0.2039	1.4647	0.2287	1.4645	0.2435	1.4634	0.2584	1.4622	0.2765	1.4608
	0.2397	1.5482	0.2593	1.5469	0.2749	1.5459	0.2915	1.5449	0.3235	1.5425



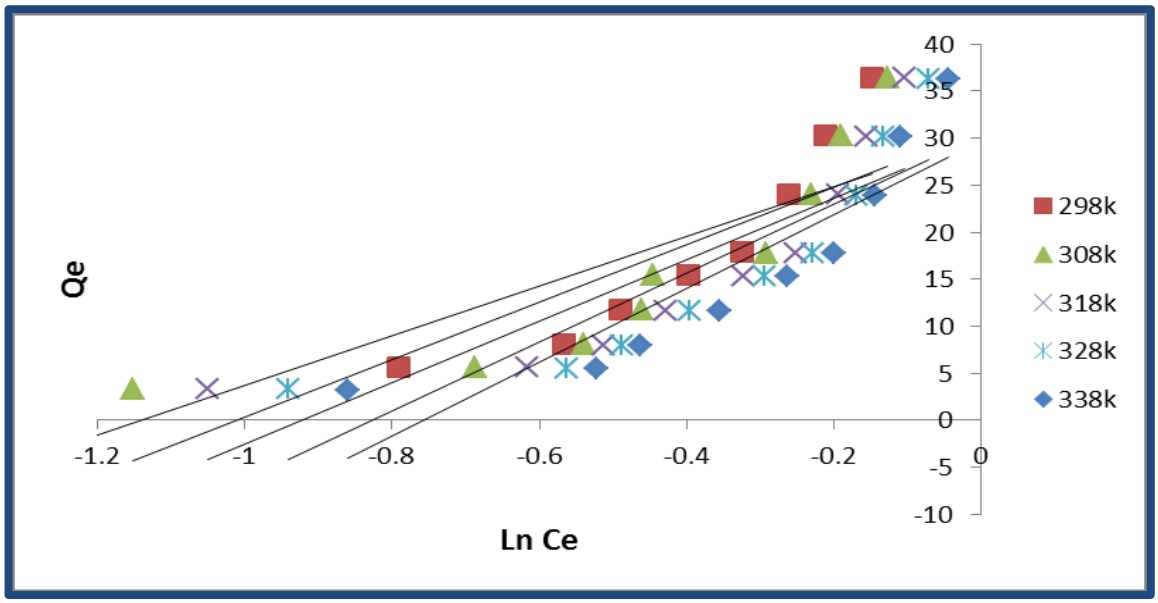
شكل (10-3A) ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة MRعلى سطح مسحوق صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة.



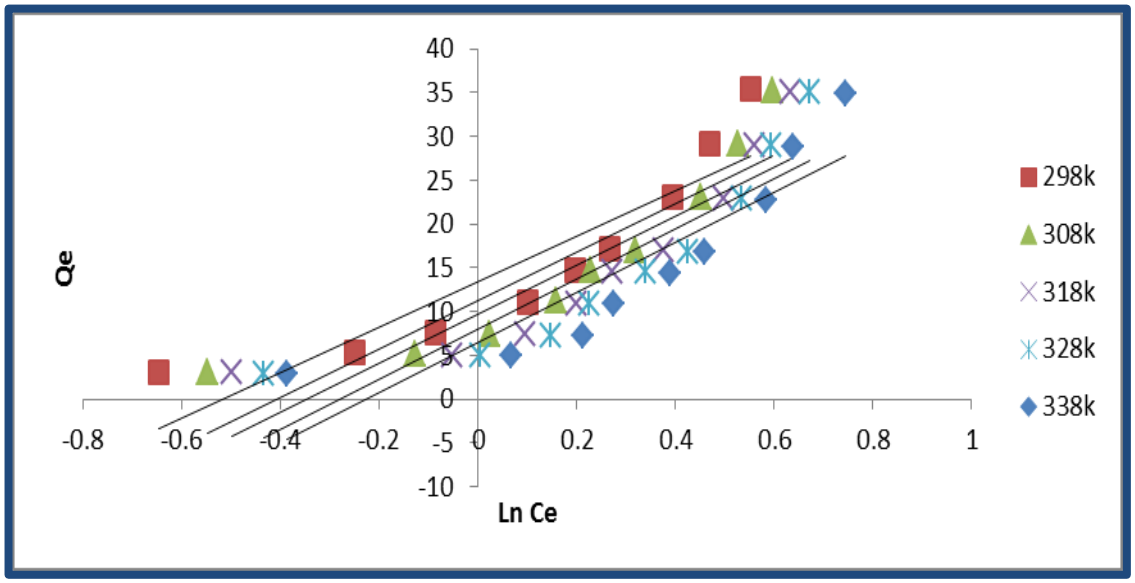
شكل (11-3A) ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغةSFعلى سطح مسحوق صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة

جدول (5-3A) البيانات الخاصة بامتزاز صبغتي MRوSF على سطح صخور البورسيلينات العراقية بدرجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة تمكن

Temp.	298 K		308K		318K		328K		338K	
Adsorbate	Ln Ce	Qe	Ln Ce	Qe	Ln Ce	Qe	Ln Ce	Qe	Ln Ce	Qe
MR	-1.2884	3.4053	-1.1523	3.3551	-1.0501	3.3126	-0.9408	3.2621	-0.8606	3.2213
	-0.7916	5.6836	-0.6875	5.6215	-0.616	5.5748	-0.5633	5.5383	-0.5215	5.508
	-0.567	8.0410	-0.5397	8.0213	-0.5133	8.0018	-0.4874	7.9822	-0.4623	7.9627
	-0.4895	11.7338	-0.4607	11.7115	-0.4274	11.6847	-0.3949	11.6578	-0.3551	11.6236
	-0.3976	15.4101	-0.4451	15.3808	-0.3231	15.3451	-0.2942	15.3186	-0.263	15.2891
	-0.3237	17.8457	-0.2919	17.8165	-0.2509	17.7773	-0.2291	17.756	-0.199	17.7256
	-0.2612	24.0373	-0.2307	24.0076	-0.1928	23.9692	-0.1683	23.9436	-0.1432	23.9168
	-0.2108	30.2376	-0.1894	30.2157	-0.1544	30.1788	-0.1321	30.1547	-0.1085	30.1286
	-0.1479	36.4218	-0.1272	36.3993	-0.1039	36.3733	-0.0698	36.3343	-0.0446	36.3046
SF	-0.6465	3.0952	-0.5488	3.0279	-0.5002	2.9921	-0.4338	2.9399	-0.3867	2.9009
	-0.2499	5.2764	-0.1291	5.1514	-0.0537	5.0654	0.0033	4.9709	0.0662	4.9146
	-0.0875	7.6047	0.0229	7.4711	0.0943	7.3764	0.1467	7.3027	0.2131	7.2032
	0.1003	11.1182	0.1583	11.2211	0.1990	10.9748	0.2262	10.9328	0.2756	10.8536
	0.1959	14.7294	0.2284	14.6794	0.2711	14.6107	0.3381	14.4973	0.3895	14.4049
	0.2658	17.1196	0.3188	17.0308	0.376	16.9294	0.4239	16.8403	0.4589	16.7723
	0.3931	23.1482	0.4521	23.0357	0.4971	22.9451	0.5338	22.8684	0.5825	22.763
	0.4694	29.1513	0.5264	29.1341	0.5604	29.0607	0.5949	28.9841	0.6367	28.8874
	0.5519	35.3294	0.5969	35.2293	0.6327	35.1466	0.6712	35.0546	0.7446	34.8683



شكل (12-3A) ايزوثيرم تمكن لامتزاز صبغةMRعلى سطح مسحوق صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة.



شكل (13-3A) ايزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة SFعلى سطح مسحوق صخور البورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة.

جدول (6-3A) قيم ثوابت لانكماير، فريندلش، تمكن ومعاملات الارتباط لامتزاز صبغتيSF, MR على سطح صخورالبورسيلينات العراقية عند درجات حرارية مختلفة

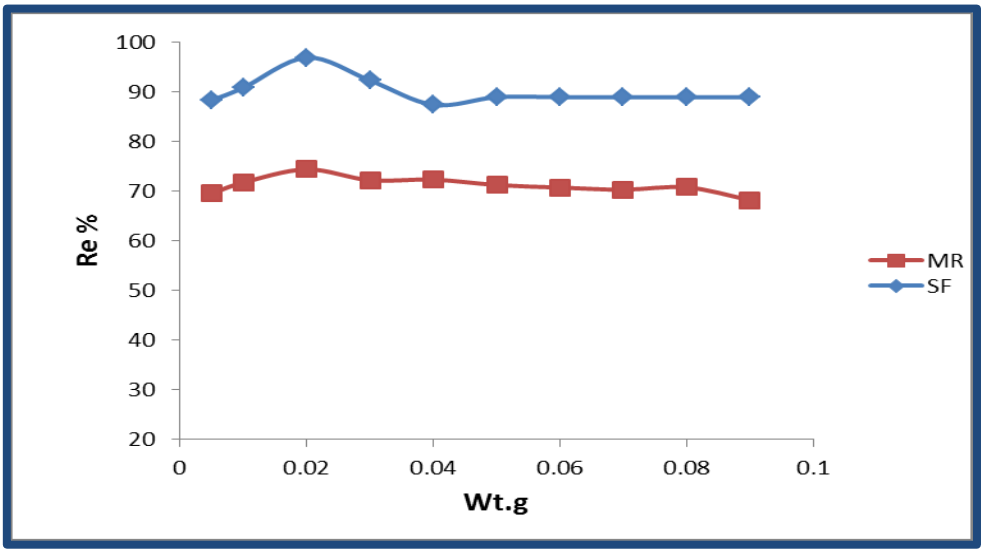
Temp. K		Langmuir isotherms				Freundlich isotherms			Temkin isotherms		
		a (mg/g)	b (mg/L)	r2	RL	Kf	n	r2	B	AT	r2
MR	298	8.7796	0.9282	0.9073	0.1333	5.5847	0.4720	0.9139	26.4380	3.1258	0.6930
	308	7.0274	0.9614	0.9353	0.1293	5.0084	0.4463	0.9036	30.5430	2.7541	0.7284
	318	6.1500	0.9604	0.9462	0.1294	4.5394	0.3839	0.9338	32.6780	2.5120	0.7291
	328	5.3106	0.9666	0.9525	0.1287	3.5212	0.3469	0.9527	36.5370	2.2853	0.7663
	338	4.7869	0.9609	0.9537	0.1294	3.1959	0.3236	0.9623	39.2330	2.1344	0.7832
SF	298	-9.7371	-0.4727	0.9815	-0.4347	11.2591	0.5971	0.9557	14.0011	3.0579	0.6448
	308	-8.4818	-0.4649	0.9609	-0.4436	9.5499	0.5839	0.9522	14.3081	2.7636	0.6297
	318	-6.3452	-0.4929	0.9531	-0.4083	8.2871	0.5308	0.9624	15.6241	2.3579	0.6459
	328	-6.2035	-0.4657	0.9445	-0.4427	7.5111	0.5264	0.9582	15.5262	2.2536	0.6339
	338	-6.2267	-0.4401	0.9337	-0.4808	6.6743	0.5198	0.9575	15.6591	2.1049	0.6387

قيم الثابت (a mg/g) لمعادلة لانكماير فتمثل ثابت يرتبط بسعة الامتزاز العظمى و كلما ازدادت قيمة الثابت تكون سعة الامتزاز افضل. وقيم الثابت (b mg/L) فترتبط بطاقة الامتزاز .وإنَّ قيم الثابت K_f في معادلة فريندلش هو مؤشر تقريبي لسعة الامتزاز وإنَّ ميل معادلة فريندلش الخطية (1/n) يشير الى شدة الامتزاز و هي ثوابت تتضمن جميع العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز [129]

نلاحظ من قيم الميل (Slope) و معامل الارتباط (r^2) من النتائج العملية السابقة أن معادلتي فريندلش ولانكماير هي الأكثر انطباقا من معادلة تمكن على عملية امتزاز صبغتيSF,MR بسبب الإنطباق الخطي الظاهري الافضل لايزوثيرم فريندلش ولانكماير في الاشكال السابقة. اذ أنَّ قيمة n في معادلة فرندلش كلما كانت اعظم كانت المفضلة في الامتزاز وذلك لأنها تتعلق بطريقة ارتباط جزيئات الصبغة على السطح ألماز.

3.2.3A- تأثير وزن السطح ألماز Effect of surface Weight

تغير وزن السطح الماز (صخور البورسيلينات العراقية) له تأثيرعلى عملية امتزاز صبغتي SF,MR لذا تم دراسة هذا التأثير باستخدام تركيز معين مقداره 12mg/L و9mg/L وزمن اتزان مقداره 20 min. لصبغتي ال MR و SF على التوالي و عند درجة حرارة 298K مع استخدام اوزان مختلفة من السطح الماز تراوحت بين (0.005- 0.09g) يتضح من النتائج المبينة في الجدول(7-3A) والشكل (14-3A) ، إنَّ نسبة الإزالة للصبغتين تزداد مع زيادة وزن السطح الماز والسبب يعود الى توفر مساحة سطحية أكبر مع زيادة في عدد المواقع الفعالة (Active Sites) المهيأة للامتزاز ومن ثم تزداد كمية الامتزاز للصبغتين من المحلول و بالتالي تزداد نسبة الإزالة [130] ، حتى تصل إلى قيمة محددة و ثابتة تمثل كمية المادة ألمازه في مرحلة الاشباع أي أنَّ السطح تشبع بالمادة الممتزة وبالتالي لا تتأثر بزيادة وزن السطح الماز (صخور البورسيلينات العراقية) ، لذا فأن الوزن 0.02g أعطى أفضل نسبة امتزاز لصبغتي M R و SFعلى التوالي لذا تم استخدامه في التجارب اللاحقة .



شكل (14-3A) تأثير وزن سطح صخور البورسيلينات العراقية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي MRوSF عند درجة حرارة 298K.

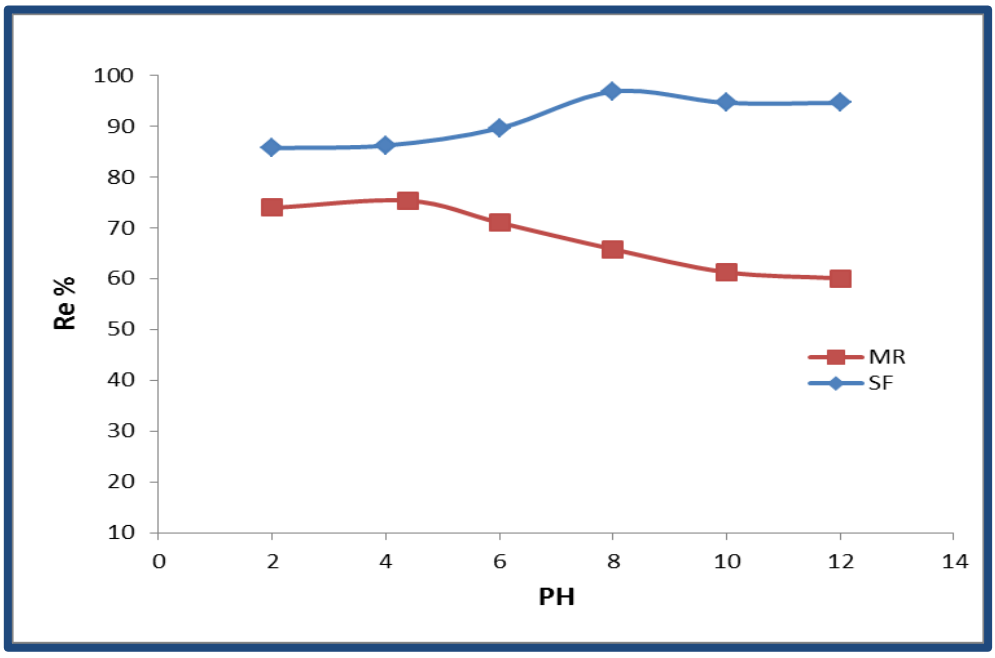
جدول(3A-7) النسب المئوية لإزالة محاليل صبغتي MR وSF من المحاليل المائية باستخدام أوزان مختلفة من سطح صخور البورسيلينات العراقية وعند درجة حرارة 298K .

Wt. (g)	Removal%= ($\frac{Co-Ce}{Co}$× 100)	
	Methyl Red	Safranin
0.0050	69.4537%	88.2441%
0.0100	71.6789%	90.7731%
0.0200	74.3463%	96.8631%
0.0300	72.1469%	92.2504%
0.0400	72.2875%	87.3426%
0.0500	71.1955%	88.8923%
0.0600	70.6813%	88.8923%
0.0700	70.2526%	88.8923%
0.0800	70.7258%	88.8923%
0.0900	68.1489%	88.8923%

4.2.3A- تأثير الدالة الحامضية Effect of pH

إنَّ تأثير الدالة الحامضية على ازالة صبغتي MR وSF سطح صخور البورسيلينات العراقية اهمية في عملية الامتزاز لذا تم دراسة هذا التأثير من خلال استخدام تركيز معين مقداره 12mg/L و9mg/ واستخدم لهذه التجربة زمن اتزان مقداره .20min و وزن السطح الماز (سطح صخورالبورسيلينات العراقية) 0.02g لصبغتي MRوSFعلى التوالي وعند درجة حرارة 298K و استخدام محاليل ذات دوال حامضية تراوحت بين (2-12)، تبين النتائج

الموضحة في الشكل (15-3A) و الجدول(8-3A) ان الدالة الحامضية 4.4 و8هي افضل دالة حامضية حيث اعطت افضل نسبة إزالة لصبغتي MR وSF على التوالي. . وهذه الدراسة توصلت إلى أن الدالة الحامضية لها تأثير كبير على السطح وعلى الصبغات ويختلف تأثيرها من صبغة لأخرى إذ أظهرت النتائج أن كمية إمتزاز صبغةMR تزداد في الوسط الحامضي بسبب تكوين ايون موجب للمادة الممتزة والذي يرتبط مع ذرات الاوكسجين الموجودة في السطح الماز وتقل في الوسط القاعدي بسبب عدم تكون ايون موجب على سطح صخور البورسيلينات العراقية و صبغة SF تزداد في الوسط القاعدي وتقل في الوسط الحامضي على سطح صخور البورسيلينات العراقية . لذلك تم اختيار الدالة الحامضية لصبغةMR (pH=4.4) بدون اضافة وقد اعتمدت هذه القيمة كدالة حامضية لأنظمة الامتزاز في عموم تجارب الدراسة وكانت النسبة المئوية للازالة هي75.3796%، بينما نلاحظ زيادة ملحوظة في كمية الامتزاز بزيادة الدالة الحامضية لصبغة SFتصل النسبة المئوية للإزالة الى96.8631%عند pH=8 وقد اعتمدت هذه القيمة كدالة حامضية لأنظمة الامتزاز في عموم تجارب الدراسة. والسبب في ذلك أن الـ pH للوسط الذي تجري فيه عملية الامتزاز له تأثير على كل من السطح ألماز والمادة الممتزة ، وان الحامضية تؤثر على مواقع الامتزاز الفعالة في المادة المازة وان لنوعية الشحنة السائدة على السطح الماز دوراً في كيفية تأثير الأس الهيدروجيني على عملية الامتزاز [131] .



شكل (15-3A) تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي ال MR وSFعند درجة حرارة 298K .

جدول (3A-8) تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي الMR وSFعند درجة حرارة 298K

PH	Removal%= $\frac{Co-Ce}{Co}$(× 100)	
	Methyl Red	Safranin
2	73.9681%	85.7283%
4.4	75.3796%	86.2441%
6	71.0467%	89.6352%
8	65.8265%	96.8631%
10	61.2832%	94.6426%
12	60.0719%	94.6426%

A 5.2.3- تأثير الشدة الأيونية Effect of Ionic Strength

تشير نتائج دراسة تأثير الشدة الأيونية في محاليل صبغتي Methyl Red و Safraninعلى سطح صخور البورسيلينات العراقية إلى نقصان سعة الامتزاز مع زيادة الشدة الأيونية التي ربما تعزى إلى أن ذوبانية الصبغة أعلى من ذوبانية الملح المستخدم في زيادة الشدة الأيونية[132] وهذا العامل بدورة يجعل من منافسة ايونات الاملاح المستخدمة على الارتباط مع السطح أكثر مما هو للصبغة وبذا تقل سعة الامتزاز. وأيضآ اشارت نتائج الدراسة إلى اختلاف تأثير الأملاح المستخدمة المختلفة في الشحنة و الحجم على الصبغتين اذ نلاحظ أنه كلما يكون الأيون أكبر شحنة وأكبر حجم يتداخل أكثر في الامتزاز مع صبغة Methyl Red حسب الترتيب التالي :

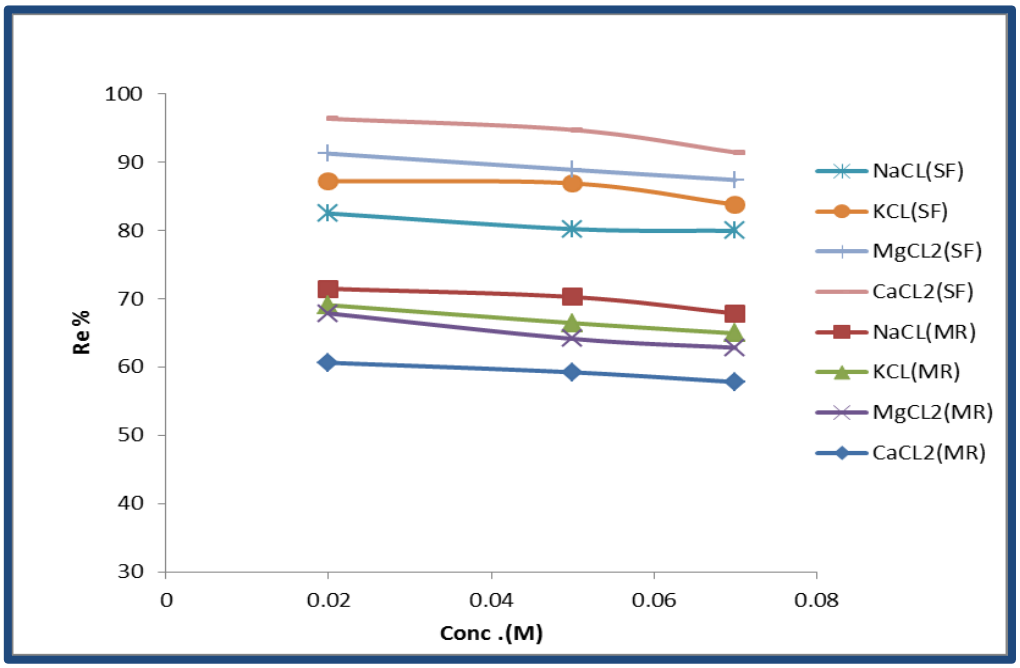
$$Ca^{+2} > Mg^{+2} > K^{+1} > Na^{+1}$$

حيث تكون النسبة المئوية للإزالة الصبغة Methyl Redمع ملح كلوريد الصوديوم أعلى من النسبة المئوية مع ملح كلوريد الكالسيوم ،

بينما يكون تأثير هذه الأملاح مع صبغة Safranin على العكس تماما من صبغة Methyl Redويكون ترتيب تأثيرالايونات على النحو التالي:

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

ويكون تأثيرتركيزهذه الأملاح على الصبغتين حيث كلما كانت زيادة في تركيز الملح يقابلها نقصان في النسبة المئوية للإزالة كما موضح في الشكل(16-3A) و الجدول (9-3A)



شكل (16-3A) تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغةMR عند pH=4.4 و صبغة SF عند pH=8عند درجة حرارة298K.

جدول (9-3A) تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغةMRعند PH=4.4 وصبغةSFعند pH=8عند درجة حرارة 298K.

	التركيـــــــــز المولاري للملـح (M)	النسبة المئوية للإزالة			
		NaCl	KCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$
MR	0.02	71.4712%	69.0639%	67.8511%	60.6419%
	0.05	70.2541%	66.4482%	64.1348%	59.2267%
	0.07	67.8484%	64.9301%	62.8233%	57.8127%
SF	0.02	82.4921%	87.2215%	91.2510%	96.3634%
	0.05	80.2109%	86.8902%	88.8924%	94.7301%
	0.07	79.9413%	83.7800%	87.3900%	91.4404%

6.2.3A - تأثير درجة الحرارة Effect of Temperature

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

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq} \quad \text{.....(3-1)}$$

حيث أنَّ:

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

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

Keq : ثابت التوازن.

تم حساب ثابت التوازن (Keq) لعملية الامتزاز عند كل درجة حرارة من المعادلة [133]

$$K_{eq} = \frac{Qe\ m}{Ce\ V} \quad \text{.....(3-2)}$$

m: وزن السطح ألماز (مسحوق صخور البورسيلينات العراقية).

الجدول (10-3A) يعطي قيم LnKeqفي درجات حرارة مختلفة نستطيع حسابΔH عن طريق رسم قيم LnKeqمع 1/Tنحصل على خط مستقيم من تقاطع وميل هذا الرسم نستخرج قيم حرارة الامتزاز طبقا لمعادلة فانت هوف Vent Hoff Arrhenius Equation

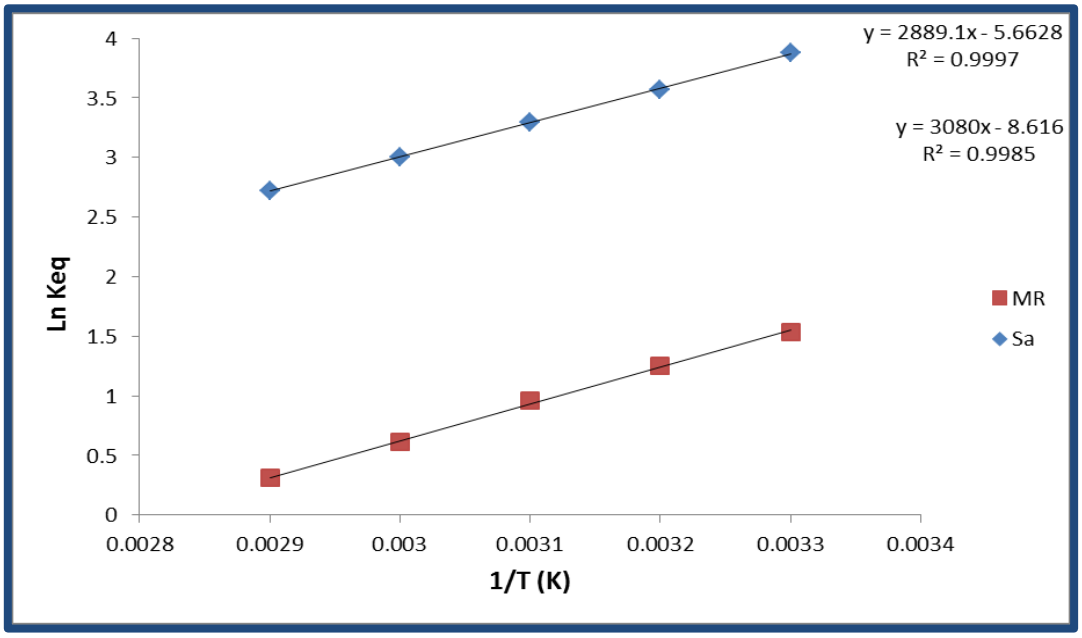
Ln Keq= (-ΔH/RT) +con. ..... (3-3)

"ويمكن حساب قيم التغير في الانتروبي ΔS من خلال المعادلة رقم (1.1).

ΔG =ΔH – TΔS …….. (1.1)

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

كما هو مبين في الشكل (17-3A)



شكل (17-3A) قيم Ln Keqمقابل 1/T(K) لامتزاز صبغتي MR وSF على سطح صخور البورسيلينات العراقية.

جدول (3A-10) قيم ثابت التوازن لإزالة صبغتي MR و SF باستخدام صخور البورسيلينات العراقية في درجات حرارة مختلفة.

Ln K_{eq} MR	Ln K_{eq} SF	T(K)	1/T (K^{-1})
1.53	3.8801	298	0.0033
1.25	3.5711	308	0.0032
0.96	3.2947	318	0.0031
0.61	2.9996	328	0.0030
0.31	2.7213	338	0.0029

جدول (3A-11) الدوال الثرموديناميكية ΔG، ΔH و ΔS لإزالة صبغتي MR وSF على سطح مسحوق صخور البورسيلينات العراقية في درجات حرارة مختلفة (338-298K)

Adsorbate	Temp.	-ΔG (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	-ΔS (KJ/mol.K)
MR	298K	3.7906	-25.6071	0.07320
	308K	3.2008		0.07274
	318K	2.5380		0.07254
	328K	1.6634		0.07299
	338K	0.8711		0.07318
SF	298K	9.6132	-24.0199	0.04834
	308K	9.1445		0.04829
	318K	8.7106		0.04814
	328K	8.1798		0.04829
	338K	7.6472		0.04843

نلاحظ من الجدول(3A-11) إنَّ قيم ΔG السالبة عند مدى درجات الحرارة (298-338K)، يدل على أن امتزاز صبغتي Methyl Red و Safranin على السطح الماز هي عملية تلقائية و إنَّ قيمة انثالبي الامتزاز ΔH السالبة عند امتزاز صبغتي Methyl Red وSafranin والتي تشير إلى أنَّ نوع الامتزاز باعث للحرارة Exothermic أمَّا قيمة الانتروبي ΔS السالبة تشير إلى نقصان في العشوائية عند التماس بين السطح ألماز والمحلول .

3B-إزالة صبغتي Methyl Red وSafranin من محاليلها المائية على سطح صخور البورسيلينات العراقية المحور (بوليمر صخور البورسيلينات العراقية – ميلامين – فورمالديهايد) .

Removal of Methyl Red and Safranin Dyes from aqueous solutions using Iraqi porcelanite Powder modified (Iraqi porcelanite -Melamine-Formaldehyde Polymer).

1.3B- تشخيص السطح Characterization Adsorbent

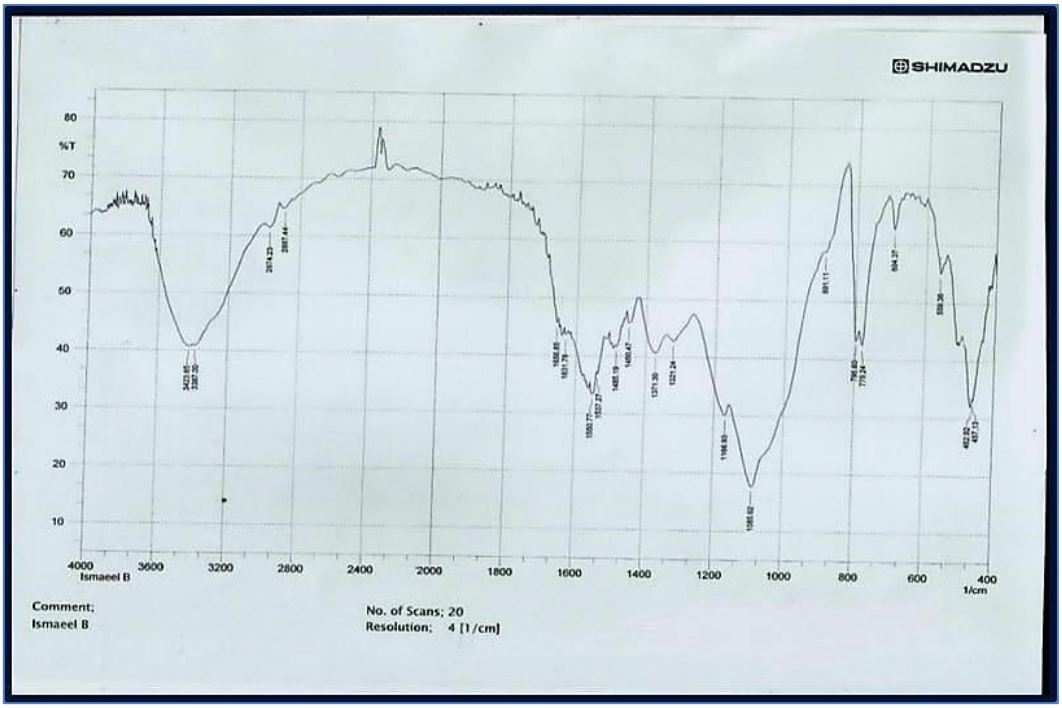
تم تشخيص سطح صخور البورسيلينات المحور PMFP بواسطة جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء FT-IR وجهاز حيود الاشعة السينية X-RD ومجهر الماسح الالكتروني SEM ومجهر القوى الذرية AFM .

1.1.3B- تشخيص طيف الاشعة تحت الحمراء

Characterization of FT-IR

ويبين الشكل (3B-1) طيف الأشعة تحت الحمراء للسطح ألماز PMFP ظهورحزمتين ضعيفتين للأصرة ضمن المدى ($3132-3407cm^{-1}$) يعزى إلى التمدد الاهتزازي الغير متماثل والمتماثل من مجموعة (-NH2) و ظهور الحزمة الواسعة في $3423cm^{-1}$ بسبب تمدد الاهتزاز لمجموعة الهيدروكسيل والحزمة الأخرى في $3387cm^{-1}$ تنتمي إلى تمتد الاهتزاز لمجموعة (-NH) ، من هذه الحقيقة يمكن القول أن هناك رد فعل حدث بين المركبين الميلامين الفورمالديهايد [134]، نتيجة ظهور حزمتين الأولى في $2979\ cm^{-1}$ المخصصة للاهتزاز غير المتماثلة لمجموعة الميثيلين (CH2) والحزمة الثانية في $2887\ cm^{-1}$ المخصصة لتمدد الاهتزازي المتماثل لهذه المجموعة. الحزمة في $1631cm^{-1}$ تعزى إلى الانحناء اهتزازي

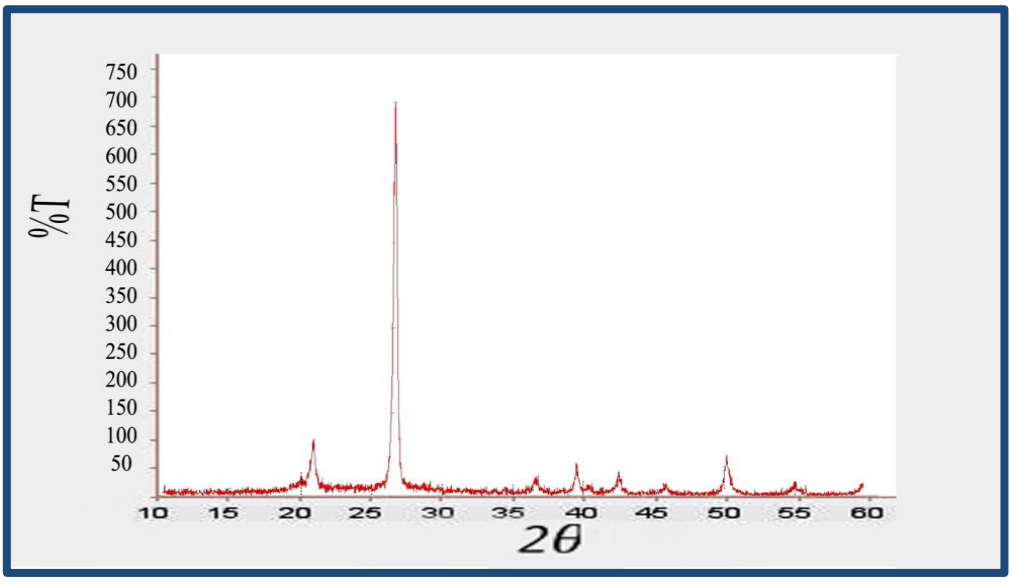
لمجموعة (NH) ، في حين أن الآصرتين عنده $1550cm^{-1}$ و $1537cm^{-1}$ المخصصة لتمتد اهتزاز (C = N) داخل حلقة الميلامين. الحزمة الضعيفة في$(CH2)1450cm^{-1}$ والحزمة الضعيفة الأخرى عند $1371cm^{-1}$ تنتمي إلى الانحناء المتماثل لهذه المجموعة [135] .



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

2.1.3B- تشخيص حيود الاشعة السينية Characterization of X-RD

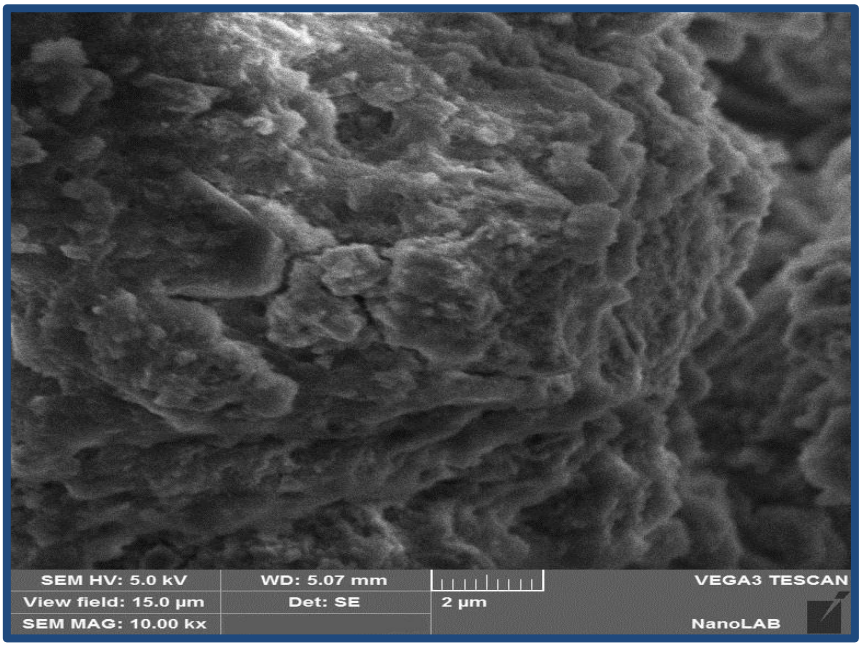
طيف X-RD الموضح في الشكل (2-3B) يظهر الحفاظ على الهيكل بعد التحوير لأن جميع القمم في عينة السطح المحور أوسع وكثافاتها أقل عند مقارنتها مع سطح صخور البورسيلينات العراقية ، التي قد تشير إلى تغيير في حجم البلورة لعينة السطح المحور.



شكل (2-3B) طيف X-RD للسطح ألماز PMFP

(3.1.3B) تشخيص مجهر المسح الالكتروني Characterization of SEM

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



شكل (3-3B) صورة SEM للسطح ألماز PMFP

4.1.3 B- تشخيص مجهر القوة الذرية Characterization of AFM

هو ميكروسكوب ذو قدرة تحليلية عالية تصل إلى اجزاء من النانومتر حيث انه يفوق حد تكبير الميكروسكوبات الضوئية بأكثر من 1000 مرة ويظهر صورة ثنائية وثلاثية الابعاد [136] وكما موضح في الشكل (4-3B) صورة ثلاثية الأبعاد لسطح صخور البورسيلينات العراقية المحورة (بوليمر بورسيلينات – ميلامين –فورمالديهايد) يتضح ان عملية البلمرة للسطح المحور تزيد من تجانس السطح مما يؤدي إلى تقليل التشتت و زيادة المساحة السطحية للامتزاز مما يزيد من نسبة الازالة للصبغات الملوثة.

شكل (4-3B) صورةAFM للسطح ألماز PMFP

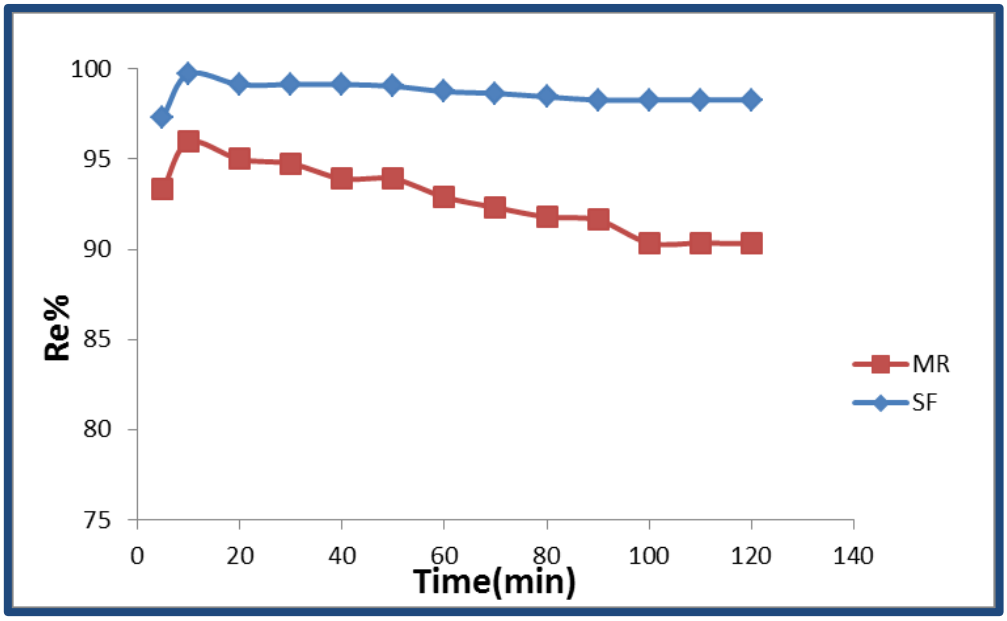
2.3B- دراسة العوامل المؤثرة على إزالة صبغتي Methyl Red و Safranin من المحاليل المائية باستخدام صخور البورسيلينات العراقية المحورة .

Study the Factors Influencing on Removal of Methyl Red and Safranin Dyes from aqueous Solutions using the PMFP

في هذا الجزء من الدراسة تم توضيح العوامل التي تؤثر على استخدام السطح الماز PMFP في إزالة صبغتي Methyl Red و Safranin من المحاليل المائية. وكذلك تتضمن الدراسة إيزوثيرمات الامتزاز (لانكماير ،فريندليش ،تمكن) والنماذج النظرية التي تصف الإيزوثيرمات والدوال الثرموديناميكية لعملية الامتزاز.

1.2.3B- زمن الاتزان Equilibrium time

من العوامل المؤثرة على كمية الامتزاز وسعة الامتزاز هو زمن الاتزان حيث تم دراسة زمن الاتزان بين السطح ألماز (صخور البورسيلينات العراقية المحورة) وصبغتي MR وSF باستخدام وزن مقداره 0.01g من السطح ألماز وتركيز مقداره 12 mg/L و 9 mg/L من الصبغتين على التوالي وعند درجة حرارة مقدارها 298K وباستخدام ازمان مختلفة ضمن المدى (5-120 min). تبين النتائج الموضحة في الشكل (5-3B) والجدول (1-3B) ان الزمن (10min) هو أفضل زمن اتزان لصبغتي MR وSF على التوالي حيث أعطى أفضل نسبة إزالة لذلك تم تثبيتها في التجارب اللاحقة.



شكل (5-3B) يوضح زمن الاتزان لصبغتي MR وSF على سطح صخور البورسيلينات العراقية المحورة PMFP.

جدول (1-3B) النسب المئوية لإزالة صبغتي MRوSF من المحاليل المائية باستخدام سطح مسحوق صخور البورسيلينات العراقية المحورة وعند درجة حرارة 298K.

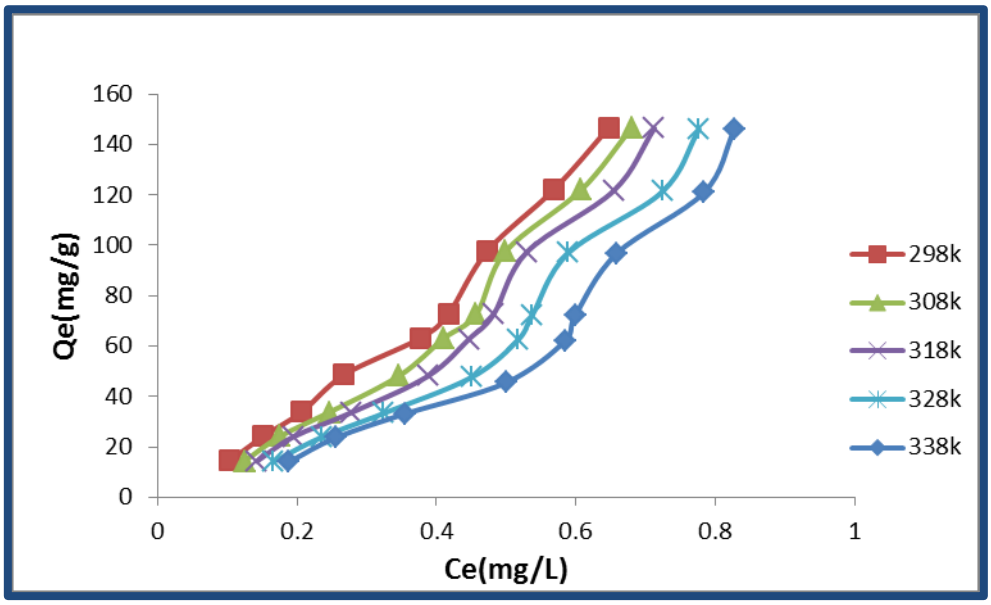
Time/min	Removal% =$(\frac{Co-Ce}{Co} \times 100)$	
	Methyl Red	Safranin
5	93.3174%	97.3323%
10	95.9582%	99.7353%
20	94.9974%	99.1382%
30	94.7583%	99.1452%
40	93.9173%	99.1453%
50	93.9126%	99.0482%
60	92.9011%	98.7525%
70	92.3262%	98.6553%
80	91.8016%	98.4596%
90	91.6274%	98.2825%
100	90.3554%	98.2796%
110	90.3512%	98.2796%
120	90.3142%	98.2796%

2.2.3B- آيزوثيرمات الامتزاز The Adsorption Isotherms

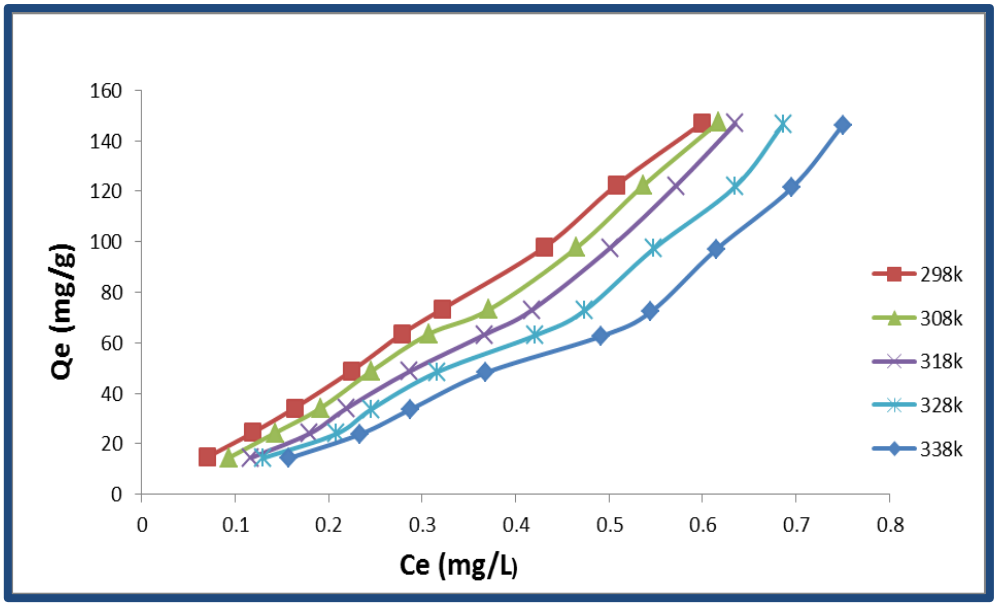
تم دراسة امتزاز صبغتي MR وSF على سطح صخور البورسيلينات العراقية المحور. وتم الحصول على ايزوثيرمات الامتزاز كما موضحة في الجدول (2.3B) عند درجات حرارية مختلفة ضمن المدى (298-338K) وعند الظروف الفضلى لكلا الصبغتين، بعدها تم حساب السعة الوزنية للامتزاز (Qe) من المعادلة التي سبق ذكرها في الفقرة (2-8) إنَّ رسم العلاقة بين السعة الوزنية (Qe) والتركيز عند الاتزان (Ce) للمادة المازة يعطي الاشكال العامة لايزوثيرمات الامتزاز عند الاتزان كما مبين في الشكلين (6-3B) و (7-3B) .

جدول (2-3B) قيم سعة الامتزاز لصبغتي MR وSF على سطح البورسيلينات العراقية المحور PMFP في درجات حرارة مختلفة.

Temp	298 K			308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)
MR	3	0.1036	14.4814	0.1248	14.3754	0.1425	14.2871	0.1662	14.1684	0.1886	14.0564
	5	0.1520	24.2394	0.1752	24.1234	0.1948	24.0254	0.2350	23.8244	0.2562	23.7184
	7	0.2072	33.9633	0.2463	33.7679	0.2776	33.6114	0.3246	33.3764	0.3559	33.2209
	10	0.2678	48.6604	0.3466	48.2664	0.3874	48.0623	0.4508	47.7453	0.4997	45.5011
	13	0.3762	63.1182	0.4096	62.9514	0.4461	62.7689	0.5165	62.4169	0.5841	62.0789
	15	0.4170	72.9144	0.4568	72.7155	0.4816	72.5914	0.5372	72.3134	0.5984	72.0074
	20	0.4724	97.6376	0.4986	97.5063	0.5293	97.3529	0.5891	97.0539	0.6578	96.7104
	25	0.5681	122.1589	0.6071	121.9639	0.6540	121.7294	0.7238	121.3804	0.7835	121.0809
	30	0.6470	146.7644	0.6792	146.6034	0.7120	146.4394	0.7761	146.1189	0.8266	145.8664
SF	3	0.0699	14.6505	0.0936	14.532	0.1169	14.4155	0.1301	14.3495	0.1571	14.2214
	5	0.1189	24.4055	0.1427	24.2865	0.1799	24.1005	0.2084	23.9580	0.2339	23.8305
	7	0.1636	34.1820	0.1911	34.0445	0.2187	33.9065	0.2462	33.7690	0.2874	33.5630
	10	0.2246	48.8770	0.2459	48.7705	0.2863	48.5685	0.3163	48.4185	0.3682	48.1590
	13	0.2787	63.6065	0.3071	63.4645	0.3666	63.167	0.4209	62.8955	0.4911	62.5445
	15	0.3217	73.3915	0.3718	73.1410	0.4173	72.9135	0.4734	72.6330	0.5448	72.2760
	20	0.4308	97.8460	0.4653	97.6735	0.5009	97.4955	0.5478	97.2610	0.6144	96.9280
	25	0.5079	122.4605	0.5367	122.3165	0.5714	122.143	0.6349	121.8255	0.6959	121.5205
	30	0.5994	147.0030	0.6173	147.4135	0.6352	146.824	0.6863	146.5685	0.7501	146.2495



شكل (3B-6) آيزوثيرمات الامتزاز لصبغة MR عند pH=4.4 باستخدام 0.01g من سطح البورسيلينات العراقية المحور وزمن اتزان مقداره (10min) وعند درجات حرارية مختلفة.

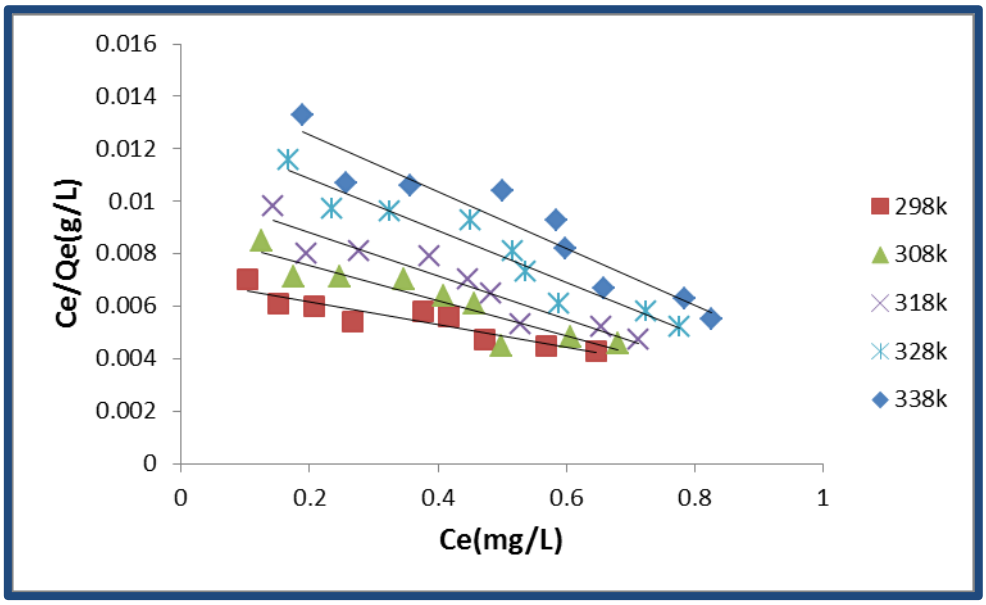


شكل (3B-7) آيزوثيرمات الامتزاز لصبغة SF عند pH=8 باستخدام 0.01 g من سطح البورسيلينات العراقية المحور وزمن اتزان مقداره (10min) وعند درجات حرارية مختلفة.

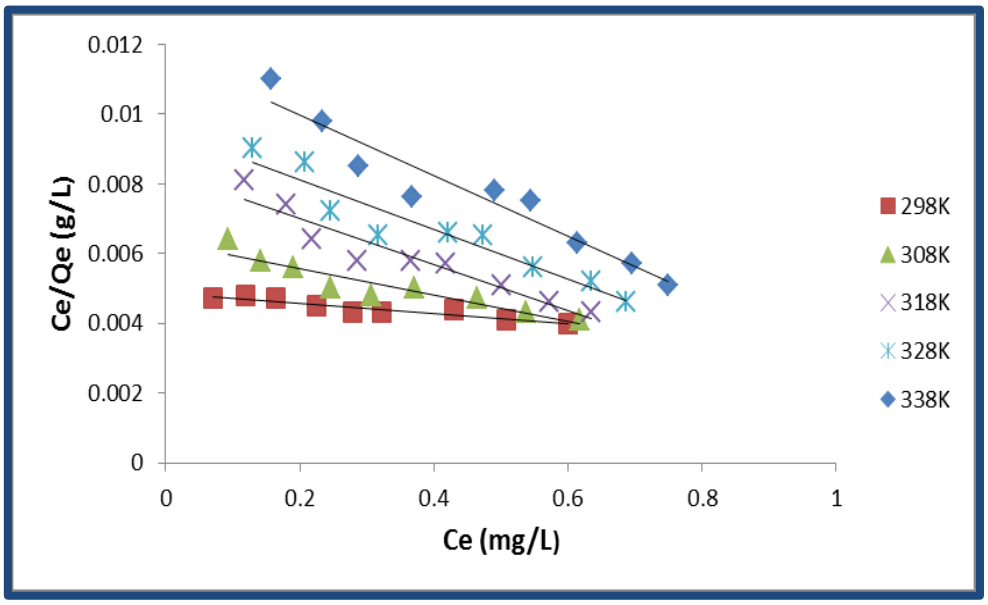
إنَّ دراسة آيزوثيرمات الامتزاز تعطي معلومات مهمة في وصف عملية الامتزاز وظروفها ومعرفة سعة الامتزاز للمادة الممتزة مع تركيزها عند حصول عملية الامتزاز. إنَّ الشكل العام لايزوثيرم الصبغتينMR وSF على السطح ألماز PMFP في الشكلين (6-3B) و (7-3B)، يتوافق بصورة عامة مع الصنف (S_4-Type) حسب تصنيف (Giles) والذي يشير إلى إن توجه المواقع الفعالة على سطح البورسيلينات العراقية المحورة يكون مائلا أو عموديا والى انجذاب عالي للصبغتين على السطح .تم تطبيق البيانات التجريبية لإزالة صبغة MR و صبغة SFعلى معادلة لانكماير ومعادلة فريندلش وتمكن لمعرفة مدى انطباقها على افتراضات المعادلات . يظهر من بيانات الجدول (5-3B) و الشكل (12-3B) و (13-3B) استبعاد معادلة تمكن في ميكانيكية الامتزازلعدم وجود علاقة خطية بين (Qe) وقيم (LnCe) في حين ان بيانات الاتزان اظهرت انطباق معادلة فريندلش بشكل واضح عند رسم log Qe مقابل قيم log Ce كما في الجدول (4.3B) والشكل (10-3B) و(11-3B) مقارنة مع تمكن وايضا يظهر الجدول (3-3B) والشكل (8-3B) و(9-3B) انطباق معادلة لانكمايربشكل جيد عند رسمCe/Qe مقابل قيم Ce.

جدول (3-3B) البيانات الخاصة بامتزاز صبغة MRوSF على سطح البورسيلينات العراقية المحور PMFP عند درجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة لانكماير.

Temp.	298 K			308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Ce/ Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Ce/ Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Ce/Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Ce/Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Ce/ Qe (mg/g)
MR	3	0.1036	0.0070	0.1248	0.0085	0.1425	0.0098	0.1662	0.0116	0.1886	0.0133
	5	0.1520	0.0061	0.1752	0.0071	0.1948	0.0080	0.2350	0.0097	0.2562	0.0107
	7	0.2072	0.0060	0.2463	0.0071	0.2776	0.0081	0.3246	0.0096	0.3559	0.0106
	10	0.2678	0.0054	0.3466	0.0070	0.3874	0.0079	0.4508	0.0093	0.4997	0.0104
	13	0.3762	0.0058	0.4096	0.0064	0.4461	0.0070	0.5165	0.0081	0.5841	0.0093
	15	0.4170	0.0056	0.4568	0.0061	0.4816	0.0065	0.5372	0.0073	0.5984	0.0082
	20	0.4724	0.0047	0.4986	0.0045	0.5293	0.0053	0.5891	0.0061	0.6578	0.0067
	25	0.5681	0.0045	0.6071	0.0048	0.6540	0.0052	0.7238	0.0058	0.7835	0.0063
	30	0.6470	0.0043	0.6792	0.0046	0.7120	0.0047	0.7761	0.0052	0.8266	0.0055
SF	3	0.0699	0.0047	0.0936	0.0064	0.1169	0.0081	0.1301	0.009	0.1571	0.0110
	5	0.1189	0.0048	0.1427	0.0058	0.1799	0.0074	0.2084	0.0086	0.2339	0.0098
	7	0.1636	0.0047	0.1911	0.0056	0.2187	0.0064	0.2462	0.0072	0.2874	0.0085
	10	0.2246	0.0045	0.2459	0.005	0.2863	0.0058	0.3163	0.0065	0.3682	0.0076
	13	0.2787	0.0043	0.3071	0.0048	0.3666	0.0058	0.4209	0.0066	0.4911	0.0078
	15	0.3217	0.0043	0.3718	0.005	0.4173	0.0057	0.4734	0.0065	0.5448	0.0075
	20	0.4308	0.0044	0.4653	0.0047	0.5009	0.0051	0.5478	0.0056	0.6144	0.0063
	25	0.5079	0.0041	0.5367	0.0043	0.5714	0.0046	0.6349	0.0052	0.6959	0.0057
	30	0.5994	0.004	0.6173	0.0041	0.6352	0.0043	0.6863	0.0046	0.7501	0.0051



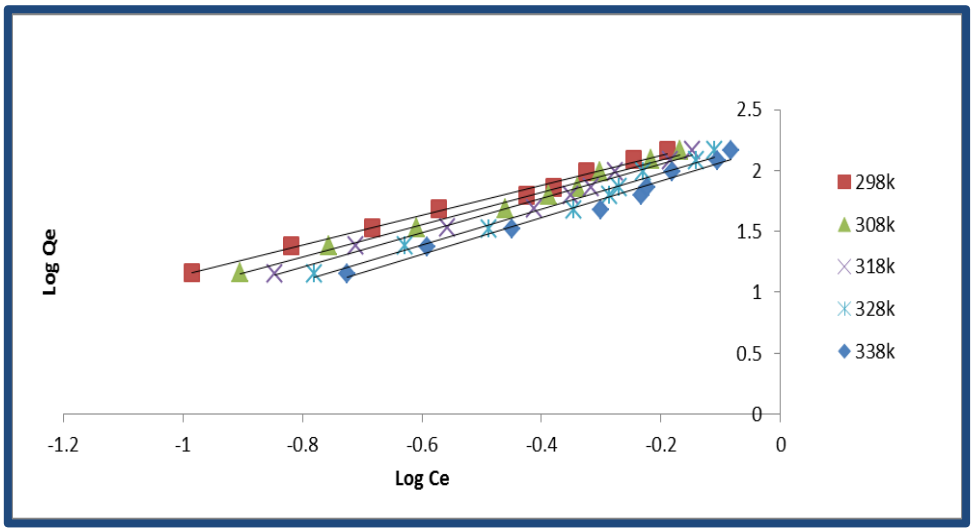
شكل (3B-8) ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة MRعلى سطح صخور البورسيلينات العراقية المحور PMFP عند درجات حرارية مختلفة.



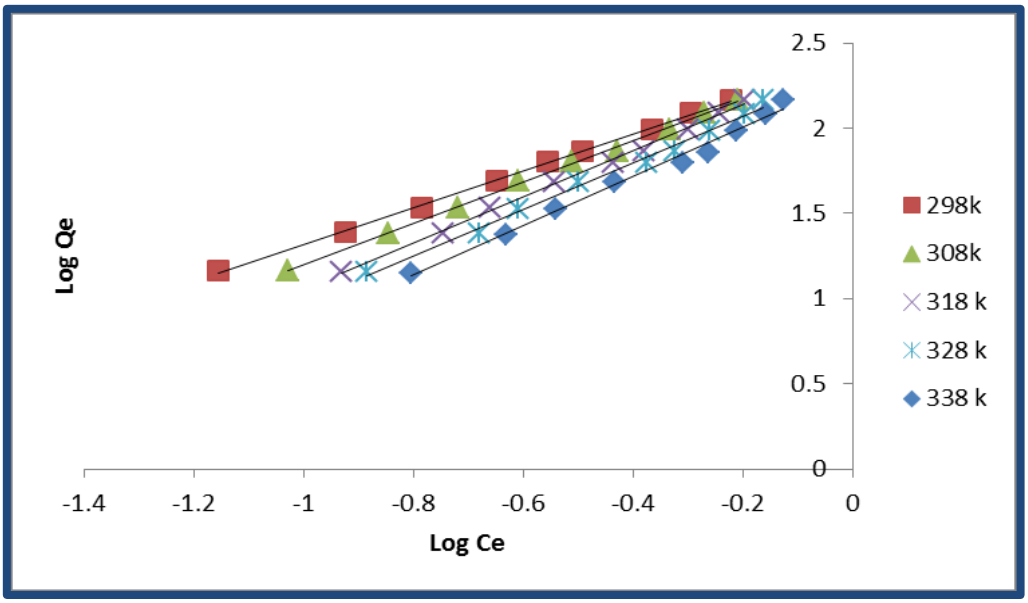
شكل (3B-9) ايزوثيرم لانكماير لامتزاز صبغة SF على سطح صخور البورسيلينات العراقية المحور PMFP عند درجات حرارية مختلفة.

جدول (4-3B) البيانات الخاصة بامتزاز صبغتي MR وSFعلى سطح المحور PMFP عند درجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة فريندلش.

Temp.	298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	Log Ce	Log Qe	Log Ce	Log Qe	Log Ce	Log Qe	Log Ce	Log Qe	Log Ce	Log Qe
MR	-0.9843	1.1609	-0.9035	1.1577	-0.8459	1.1550	-0.7792	1.1514	-0.7243	1.1479
	-0.8179	1.3846	-0.7564	1.3825	-0.7102	1.3807	-0.6288	1.3771	-0.5913	1.3751
	-0.6835	1.5311	-0.6084	1.5286	-0.5565	1.5265	-0.4886	1.5235	-0.4486	1.5214
	-0.5721	1.6872	-0.4601	1.6837	-0.4118	1.6819	-0.3460	1.6790	-0.3013	1.6768
	-0.4245	1.8002	-0.3876	1.7991	-0.3505	1.7978	-0.2869	1.7954	-0.2335	1.7930
	-0.3798	1.8629	-0.3402	1.8617	-0.3173	1.8609	-0.2698	1.8593	-0.2230	1.8574
	-0.3256	1.9897	-0.3022	1.9891	-0.2763	1.9884	-0.2298	1.9871	-0.1819	1.9855
	-0.2455	2.0869	-0.2167	2.0863	-0.1844	2.0854	-0.1404	2.0842	-0.1060	2.0831
	-0.1891	2.1667	-0.1680	2.1662	-0.1475	2.1657	-0.1101	2.1648	-0.0827	2.1640
SF	-1.1555	1.1658	-1.0287	1.1623	-0.9321	1.1588	-0.8857	1.1568	-0.8038	1.1529
	-0.9248	1.3874	-0.8455	1.3853	-0.7449	1.382	-0.6811	1.3794	-0.6309	1.3771
	-0.7862	1.5337	-0.7187	1.532	-0.6601	1.5302	-0.6087	1.5285	-0.5415	1.5258
	-0.6485	1.6891	-0.6092	1.6881	-0.5431	1.6863	-0.4999	1.685	-0.4339	1.6826
	-0.5548	1.8035	-0.5127	1.8025	-0.4358	1.8004	-0.3758	1.7986	-0.3088	1.7961
	-0.4925	1.8656	-0.4296	1.8641	-0.3795	1.8628	-0.3247	1.8611	-0.2637	1.8589
	-0.3657	1.9905	-0.3322	1.9897	-0.3002	1.9889	-0.2613	1.9879	-0.2115	1.9864
	-0.2942	2.0879	-0.2702	2.0874	-0.243	2.0868	-0.1972	2.0857	-0.1574	2.0846
	-0.2222	2.1673	-0.2095	2.1685	-0.197	2.1667	-0.1634	2.166	-0.1248	2.165



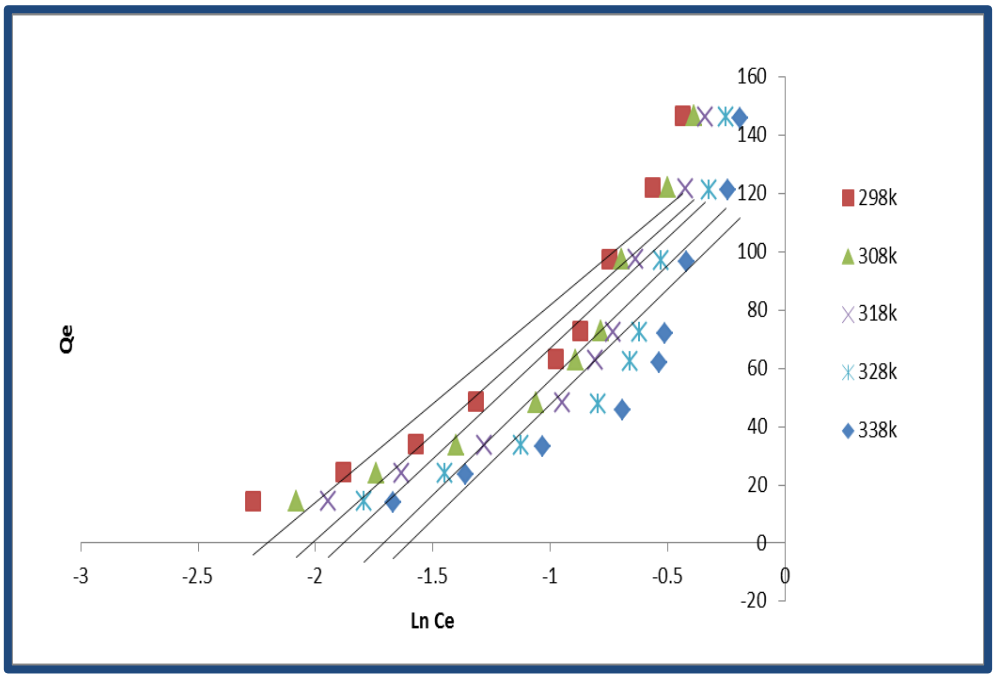
شكل (3B-10) ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة MRعلى سطح صخور البورسيلينات العراقية المحور PMFP عند درجات حرارية مختلفة.



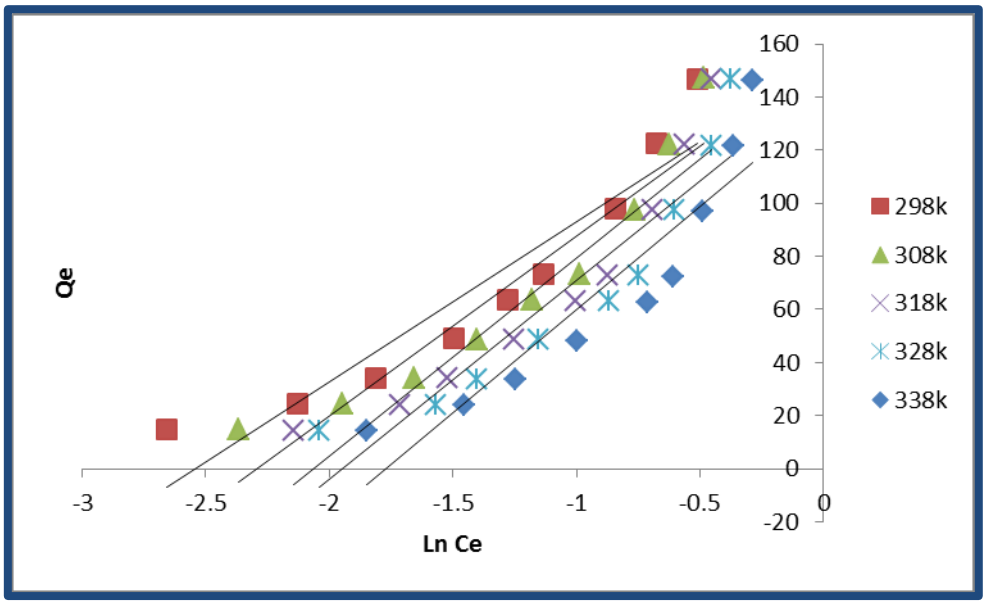
شكل (3B-11) ايزوثيرم فريندلش لامتزاز صبغة SF على سطح صخور البورسيلينات العراقية المحور PMFP عند درجات حرارية مختلفة.

جدول (5-3B) البيانات الخاصة بامتزاز صبغة MR وSF على سطح المحور PMFP بدرجات حرارية مختلفة على وفق تطبيق معادلة تمكن.

Temp.K	298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	Ln Ce	Qe	Ln Ce	Qe	Ln Ce	Qe	Ln Ce	Qe	Ln Ce	Qe
MR	-2.2663	14.4814	-2.0803	14.3754	-1.9478	14.2871	-1.7938	14.1684	-1.6676	14.0564
	-1.8833	24.2394	-1.7413	24.1234	-1.6353	24.0254	-1.4478	23.8244	-1.3615	23.7184
	-1.5736	33.9633	-1.4008	33.7679	-1.2813	33.6114	-1.1249	33.3764	-1.0329	33.2209
	-1.3172	48.6604	-1.0592	48.2664	-0.9481	48.0623	-0.7966	47.7453	-0.6936	45.5011
	-0.9774	63.1182	-0.8924	62.9514	-0.8069	62.7689	-0.6605	62.4169	-0.5376	62.0789
	-0.8745	72.9144	-0.7833	72.7155	-0.7305	72.5914	-0.6212	72.3134	-0.5134	72.0074
	-0.7498	97.6376	-0.6958	97.5063	-0.6361	97.3529	-0.5290	97.0539	-0.4188	96.7104
	-0.5653	122.1589	-0.4989	121.9639	-0.4245	121.7294	-0.3232	121.3804	-0.2439	121.0809
	-0.4353	146.7644	-0.3867	146.6034	-0.3396	146.4394	-0.2534	146.1189	-0.1904	145.8664
SF	-2.6606	14.6505	-2.3687	14.532	-2.1464	14.4155	-2.0394	14.3495	-1.8508	14.2214
	-2.1294	24.4055	-1.947	24.2865	-1.7153	24.1005	-1.5682	23.958	-1.4528	23.8305
	-1.8103	34.182	-1.6549	34.0445	-1.52	33.9065	-1.4016	33.769	-1.2468	33.563
	-1.4934	48.877	-1.4028	48.7705	-1.2507	48.5685	-1.151	48.4185	-0.9991	48.159
	-1.2776	63.6065	-1.1805	63.4645	-1.0034	63.167	-0.8653	62.8955	-0.7111	62.5445
	-1.1341	73.3915	-0.9893	73.141	-0.8739	72.9135	-0.7478	72.633	-0.6073	72.276
	-0.8421	97.846	-0.765	97.6735	-0.6913	97.4955	-0.6018	97.261	-0.4871	96.928
	-0.6774	122.4605	-0.6223	122.3165	-0.5596	122.143	-0.4542	121.8255	-0.3625	121.5205
	-0.5118	147.003	-0.4824	147.4135	-0.4538	146.824	-0.3764	146.5685	-0.2875	146.2495



شكل (12-3B) ايزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة MRعلى سطح صخور البورسيلينات العراقية المحور PMFP عند درجات حرارية مختلفة.



شكل (13-3B) ايزوثيرم تمكن لامتزاز صبغة SFعلى سطح صخور البورسيلينات العراقية المحور PMFP عند درجات حرارية مختلفة.

بعدها تم حساب ثوابت الايزوثيرمات (a,b,R_L) لأنموذج لانكماير و (n,K_f) لأنموذج فريندلش وأيضا نموذج تمكن (B, A_T) مع معاملات الارتباط الخطية كما يظهره الجدول (6-3B).

جدول (6-3B) قيم ثوابت لانكماير، فريندلش وتمكن ومعامل الارتباط لامتزاز صبغةMR و صبغة SF عند درجات حرارية مختلفة.

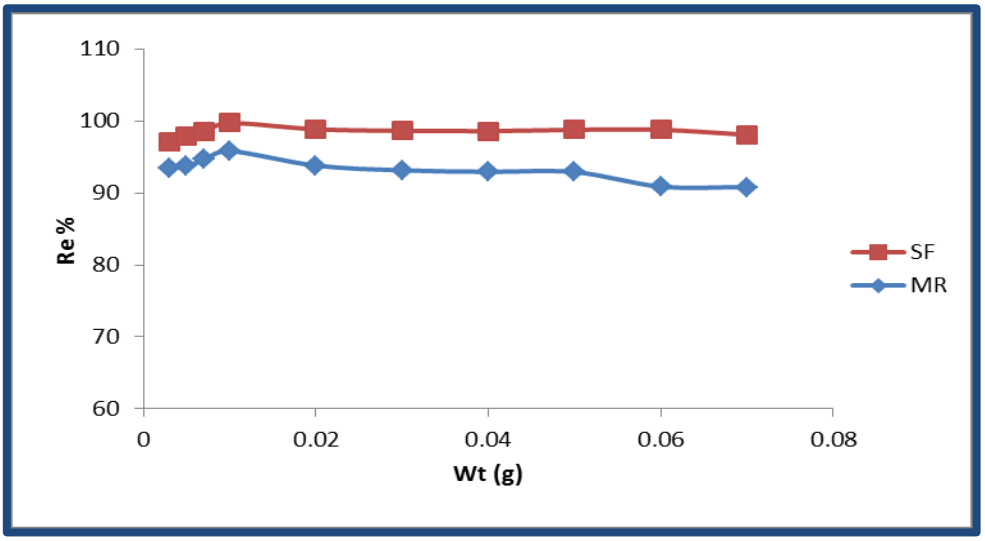
Temp. K		Langmuir isotherms				Freundlich isotherms			Temkin isotherms		
		a (mg/g)	b (mg/L)	r2	RL	Kf	n	r2	B	AT	r2
MR	298	232.5581	0.6056	0.8548	0.0006	235.9391	0.8127	0.9929	67.802	9.0693	0.8712
	308	147.0588	0.7555	0.8670	0.0009	226.308	0.7479	0.9877	72.585	7.4797	0.8460
	318	121.9512	0.7809	0.9063	0.0011	213.9932	0.7126	0.9843	75.791	6.5679	0.8390
	328	100.0000	0.7751	0.9177	0.0014	188.0615	0.6762	0.9792	78.85	5.5300	0.8203
	338	92.5925	0.7297	0.9048	0.0015	164.6645	0.6653	0.9758	79.322	4.9679	0.8045
SF	298	714.2857	0.2857	0.8637	0.3333	249.9194	0.9243	0.9989	60.334	12.7643	0.8902
	308	268.1578	0.5919	0.8826	0.1944	256.7438	0.8252	0.9982	67.754	9.9148	0.8963
	318	151.5151	0.7951	0.9131	0.1523	254.3899	0.7409	0.9966	74.5070	7.8835	0.8804
	328	140.845	0.7395	0.9087	0.1619	222.9461	0.4258	0.9920	74.998	6.9860	0.8641
	338	114.9425	0.7435	0.9235	0.1611	195.659	0.4363	0.9892	77.679	5.9017	0.8500

نلاحظ من قيم الميل (Slope) ومعامل الارتباط (r^2) من النتائج العملية السابقة أن معادلة فريندلش ولانكماير هي الأكثر انطباقا من معادلة تمكن على عملية امتزاز صبغتي Methyl Safranin, Redبسبب الإنطباق الخطي الظاهري الافضل لايزوثيرم فريندلش في الاشكال السابقة

3.2.3B- تأثير وزن السطح ألماز Effect of surface Weight

تغيير وزن السطح الماز (PMFP) لـه تـأثير علـى عمليـة امتـزاز صـبغتيMR وSF لذا تـم دراسة هذا التأثير باستخدام تركيز ثابت(12mg/L)مـن صـبغة MRو(9mg/L)مـن صـبغة SF كمـادة ممتـزة وأوزان مختلفـة تراوحـت مـا بـين (0.07g - 0.003)مـن سـطح البورسـيلينات العراقية المحور PMFP عند 298K . من خلال الشكل (14-3B) و الجدول (7-3B) لوحظ تأثير تغير وزن السطح ألماز على كمية الامتزاز للصبغتين MR وSF حيث تزداد نسبة الازالـة مع زيادة كمية السطح الماز والسبب يعود إلى توفير مساحة أكبر مع زيـادة عدد المواقـع الفعالـة (Active Sites) المهيأة لامتزاز الصبغة على السطح ومن ثم تزداد كميـة الصـبغة الممتزة من المحلول فتزداد النسبة المئوية للإزالة ،حتى تصل إلى قيمـة محـددة تمثـل كميـة المـادة ألمـازه فـي

مرحلة الاشباع ولا تتأثر بزيادة وزن السطح ألماز PMFP، ان الوزن (0.01g) يعطي أفضل نسبة إزالة لصبغتي MR وSF على التوالي لذلك تم استخدامها في التجارب اللاحقة .



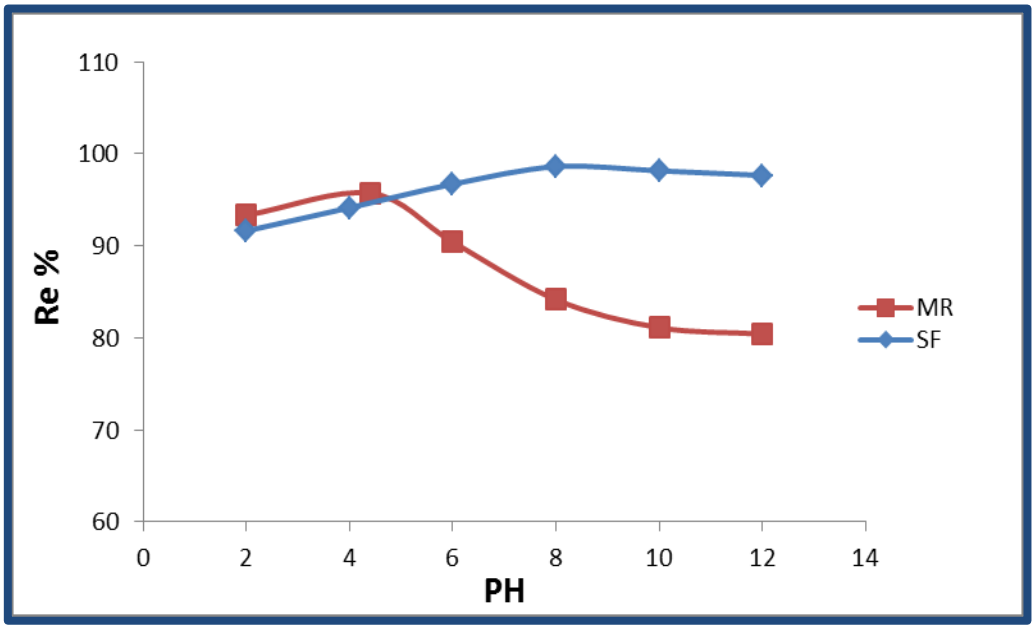
شكل (14-3B) تأثير وزن سطح صخور البورسيلينات العراقية المحور في النسبة المئوية لإزالة صبغتي MR وSF عند درجة حرارة 298K.

جدول(7-3) قيم النسب لإزالة محاليل صبغتي MR وSF بأستخدام أوزان مختلفة من سطح صخور البورسيلينات العراقية المحور PMFP عند درجة حرارة 298K

Wt. (g)	Removal%= $(\frac{Co-Ce}{Co}\times 100)$	
	Methyl Red	Safranin
0.0030	93.5176%	97.1032%
0.0050	93.7174%	97.8439%
0.0070	94.6529%	98.5799%
0.0100	95.8535%	99.7387%
0.0200	93.8254%	98.8787%
0.0300	93.1583%	98.6528%
0.0400	92.9573%	98.6161%
0.0500	92.9226%	98.8042%
0.0600	90.9011%	98.8024%
0.0700	90.8221%	98.1018%

4.2.3B- تأثير الدالة الحامضية Effect of pH

تمت دراسة إزالة صبغتي MR وSF على سطح مسحوق البورسيلينات العراقية المحور في دوال حامضية ضمن المدى (2-12) واستعمال تراكيز ثابتة (12mg/L) و (9mg/L) من صبغتي MR وSF على التوالي عند درجة حرارة 298K , نتائج الدراسة موضحة في الشكل(15-3B) والجدول(8-3B).



شكل (15-3B) تأثير تغير الدوال الحامضية على نسبة إزالة صبغتي MR و SFعلى سطح صخور البورسيلينات العراقية المحور PMFP وعند درجة حرارة 298K.

جدول (3B-8) تأثير الدالة الحامضية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي MR و SFعند درجة حرارة 298 K.

PH	Removal% = $(\frac{Co-Ce}{Co} \times 100)$	
	Methyl Red	Safranin
2	93.3412	91.6482
4.4	95.7426	94.1649
6	90.4281	96.7322
8	84.1598	98.6272
10	81.1252	98.1699
12	80.4317	97.6698

اظهرت النتائج أن كمية أمتزاز صبغتي MRعلى سطح البورسيلينات العراقية المحورPMFP تزداد في الوسط الحامضي وتقل بالوسط القاعدي اما صبغة SFتزداد بالوسط القاعدي وتقل بالوسط الحامضي،حيث كانت الدالة الحامضية لصبغةMRهي PH=4.4 وقد اعتمدت هذه القيمة كدالة حامضية لأنظمة الامتزاز في عموم تجارب الدراسة وكانت النسبة المئوية للازالة هي 95.7426%، بينما كانت الدالة الحامضية لصبغةSFهي PH=8التي كانت عندها النسبة المئوية للازالة 98.6272% وقد اعتمدت هذه القيم كدوال حامضية لأنظمة الامتزاز في عموم التجارب.

5.2.3B- تأثير الشدة الأيونية Effect of Ionic Strength

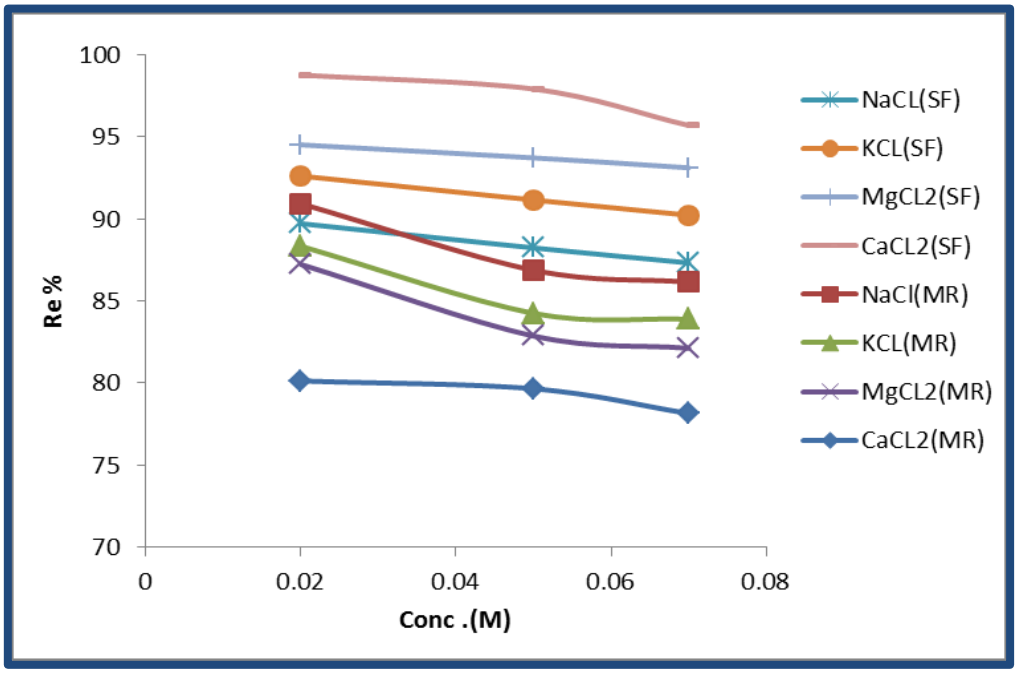
تشيرنتائج دراسة تأثيرالشدة الايونية على امتزاز صبغتيMR وSFعلى صخور البورسيلينات العراقية المحورة الى نقصان سعة الامتزاز مع زيادة الشدة الايونية والتي يمكن أنْ تعزى إلى ذوبانية الصبغة اعلى من ذوبانية الملح المستخدم في زيادة الشدة الايونية وهذا العامل بدورة يجعل من منافسة ايونات الاملاح المستخدمة على الارتباط مع السطح اكثر مما هو للصبغة وبذا تقل سعة الامتزاز . وأيضا اشارت نتائج الدراسة إلى اختلاف تأثير الأملاح المستخدمة المختلفة في الشحنة و الحجم على الصبغتين اذ نلاحظ أنه كلما يكون الايون أكبر شحنة وأكبر حجم يتداخل أكثر في الامتزاز مع صبغة MRحسب الترتيب التالي:

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

حيث تكون النسبة المئوية للإزالة الصبغة MR مع ملح كلوريد الصوديوم أعلى من النسبة المئوية مع ملح كلوريد الكالسيوم ، بينما يكون تأثير هذه الأملاح مع صبغة SFعلى العكس تماما من صبغة MRويكون ترتيب تأثير الايونات على النحو التالي :

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

ويكون تأثير تركيز هذه الأملاح على الصبغتين حيث كلما كانت زيادة في تركيز الملح يقابلها نقصان في النسبة المئوية للإزالة كما موضح في بيانات الدراسة في الشكل(16-3B) والجدول (9-3B).



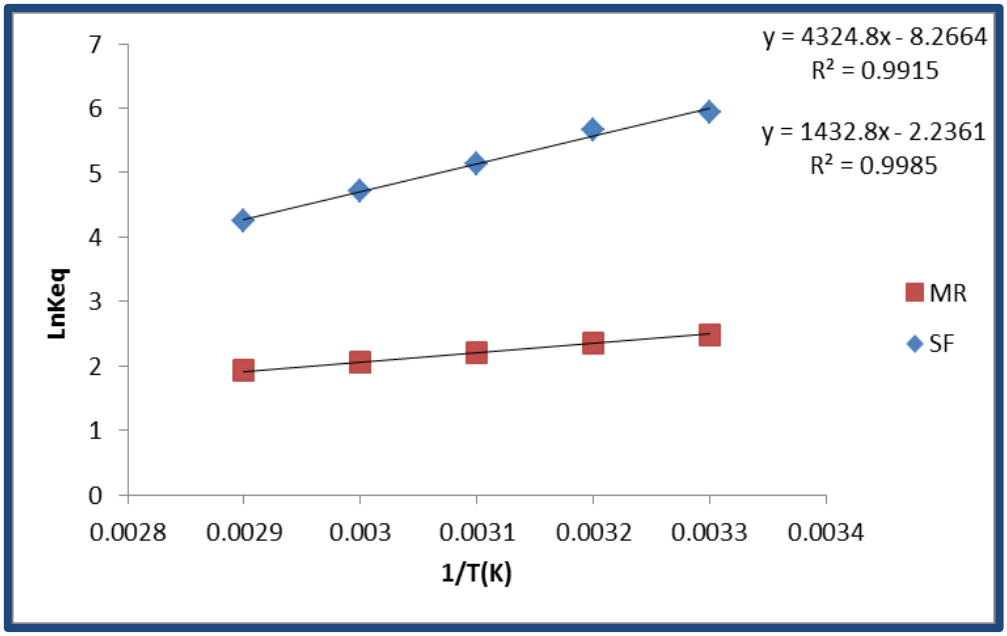
شكل (16-3B) تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغتيMR عند pH=4.4 وSFعند pH=8 وعند درجة حرارة 298K.

جدول (3B-9) تأثير الشدة الأيونية في النسبة المئوية لإزالة صبغتي MRعند pH=4.4 وSFعند pH=8 عند درجة حرارة 298 K.

Adsorbate	تركيز الملح (M)	النسبة المئوية للإزالة			
		NaCl	KCl	MgCl2	CaCl2
Methyl Red	0.02	90.9211%	88.3316%	87.2245%	80.1326%
	0.05	86.8742%	84.2551%	82.8713%	79.6569%
	0.07	86.1501%	83.8905%	82.1224%	78.1531%
Safranin	0.02	89.7138%	92.6112%	94.5125%	98.7621%
	0.05	88.2378%	91.1552%	93.7178%	97.9069%
	0.07	87.3176%	90.2281%	93.1147%	95.6932%

6.2.3B تأثير درجة الحرارة Effect of Temperature

إنَّ لدراسة تأثير درجة الحرارة في عملية الامتزاز أهمية في تعيين قيم الدوال الثرموديناميكية (طاقة كبس ΔG, الانثالبي ΔH، الانتروبي ΔS), العلاقة (LnKeq) مقابل (1/T) يجب أن تنتج خط مستقيم مع الميل = (-ΔH / R) كما هو مبين في الشكل (3B-17)



شكل (3B-17) قيم LnKeq مقابل 1/T(K) لامتزاز صبغة MR وصبغة SF على سطح صخور البورسيلينات العراقية المحورة PMFP.

جدول (3B-10)قيم ثابت التوازن لإزالة صبغتي MR وSFباستخدام سطح صخورالبورسيلينات العراقية المحورةPMFP في درجات حرارة مختلفة.

Ln K_{eq} Methyl Red	Ln K_{eq} Safranin	T (K)	1/T (K^{-1})
2.4893	5.9325	298	0.0033
2.3607	5.6731	308	0.0032
2.1965	5.1342	318	0.0031
2.0561	4.7117	328	0.0030
1.9252	4.2508	338	0.0029

ويبين الجدول (3B-11) الدوال الثرموديناميكية الحرارية ΔG وΔH وΔS لإزالة صبغتي Methyl Red و Safranin من سطح البورسيلينات العراقية المحورة PMFP عند درجات حرارة مختلفة التي تم حسابها من خلال المعادلات المذكورة في الفقرة (6.2.3A).

جدول (3B-11) الدوال الثرموديناميكية ΔG، ΔH و ΔS لإزالة صبغتي Methyl RedوSafranin من محاليلها المائية باستخدام سطح صخورالبورسيلينات العراقية المحورة PMFP في درجات حرارة مختلفة .

Adsorbate	Temp. K	-ΔG (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	-ΔS (KJ/mol.K)
Methyl Red	298K	6.1674	-11.9122	0.01927
	308K	6.0450		0.01904
	318K	5.8072		0.01919
	328K	5.6069		0.01922
	338K	5.4100		0.01923
Safranin	298K	14.6981	-35.9563	0.07133
	308K	14.5271		0.06957
	318K	13.5740		0.07038
	328K	12.8487		0.07045
	338K	11.9453		0.07103

نلاحظ من الجدول أعلاه ان قيم ΔG السالبة عند مدى درجات الحرارة (298-338K) يدل على أن امتزاز صبغتي Methyl Red وSafranin على السطح الماز PMFP هي عملية تلقائية وأن قيمة انثالبي الامتزاز ΔH لسطح البورسيلينات العراقية المحورة PMFP قيمة سالبة عند امتزاز صبغتي Methyl Red وSafranin التي تشير الى أنَّ نوع الامتزاز باعث للحرارة Exothermic أمَّا قيمة الانتروبي السالبة تشير إلى نقصان في العشوائية عند امتزاز صبغتي Methyl Red و Safraninعلى سطح PMFP .

3.3- مقارنة بين سطح مسحوق البورسيلينات العراقية وشكلها المحور (صخورالبورسيلينات العراقية – ميلامين – فورمالديهايد) في ازالة صبغتيMethyl Safranin, Red من محاليلها المائية.

Comparison between Iraqi porcelanite Powder and modified form of this porcelanite (Iraqi porcelanite - melamine–Formaldehyde polymer) for removing Methyl Red and Safranin dyes from aqueous solution.

تمت دراسة إزالة صبغتي Methyl Red وSafranin على سطح البورسيلينات العراقية وشكلها المحور، بعدها تم المقارنة بين العوامل المؤثرة لعملية الامتزازعلى أفضلية استخدام كلا السطحين لامتزاز صبغتي Methyl Red وSafranin وقد وجد أن امتزاز صبغتيMR وSF على الشكل المحور للبورسيلينات العراقية كانت أفضل من البورسيلينات العراقية وذلك من خلال استخدام زمن اتزان أقل بالنسبة للصبغتين وكمية السطح ألماز المستخدمة أقل ويعطي نسبة إزالة أعلى لكلا الصبغتين مما يوفر ظروف اقتصادية أفضل مقارنة بسطح البورسيلينات العراقية كما موضح في الجدول (12-3B) .

جدول (12-3B) مقارنة بين سطح مسحوق البورسيلينات العراقية وشكلها المحور في ازالة صبغتي Methyl Red و Safranin من محاليلها المائية

العوامل المؤثرة	سطح البورسيلينات العراقية		الشكل المحور PMFP	
	Methyl Red	Safranin	Methyl Red	Safranin
زمن الاتزان	20 min	20 min	10 min	10 min
وزن السطح الماز	0.0200g	0.0200g	0.0100g	0.0100g
الدالة الحامضية	4.4	8	4.4	8
الشدة الايونية	تقل سعةالامتزاز بزيادة تركيز و حجم وشحنة الايون	تزداد سعةالامتزاز بزيادة تركيز و حجم وشحنة الايون	تقل سعةالامتزاز بزيادة تركيز و حجم وشحنة الايون	تزداد سعة الامتزاز بزيادة تركيز وحجم وشحنة الايون
درجة الحرارة	التفاعل تلقائي باعث للحرارة	التفاعل تلقائي باعث للحرارة	التفاعل تلقائي باعث للحرارة	التفاعل تلقائي باعث للحرارة
ΔG at 298K (KJ/mol)	-3.7906	-9.6132	-6.1674	-14.6981
ΔH at 298K (KJ/mol)	-25.6071	-24.0199	-11.9122	-35.9563
ΔS at 298K (KJ/mol.K)	-0.0983	-0.1128	-0.0606	-0.1699
شكل الايزوثيرم	شكل S	شكل S	شكل S	شكل S
نموذج الايزوثيرم	فريندلش و لانكماير	فريندلش ولانكماير	فريندلش ولانكماير	فريندلش ولانكماير
أعلى نسبة ازالة	75.3796%	96.8631%	95.9582%	99.7353%

4.3 - الاستنتـاجـــــات Conclusion

استنادا إلى البيانات التجريبية للدراسة يمكن وضع الاستنتاجات الآتية :-

1-إمكانية استخدام سطح صخور البورسيلينات العراقية المتوفرة بكميات كبيرة اقتصادية وشكلها المحور في إزالة صبغتيMethyl Red وSafraninمن محاليلها المائية.

2-كفاءة الإزالة للصبغتينMethyl Red وSafranin تتأثر بالعوامل (زمن الاتزان ،تركيز الصبغة ،كمية السطح الماز ،الدالة الحامضية ،الشدة الايونية ،درجة الحرارة)

3-أظهرت بيانات الاتزان للصبغتين أنَّها تتفق بشكل جيد مع ايزوثيرمات فريندلش و لانكماير وشكل الايزوثيرم للصبغة يأخذ شكل حرف S_4 طبقا لتصنيف جيلز.

4 -من الدوال الثرموديناميكية تبين إنَّ عملية امتزاز صبغة Methyl Red وSafranin على سطح صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور هي عملية تلقائية ،باعثة للحرارة وذلك من خلال قيم التغير في طاقة كبس ΔG والانثالبي ΔH.وإن قيمة ΔS السالبة تشير إلى نقصان في العشوائية عند التماس بين السطح والمحلول .

5 -وجد أنَّ امتزاز صبغتيMethyl Red وSafraninعلى الشكل المحورلصخورالبورسيلينات العراقية كانت اعلى من صخور البورسيلينات العراقية.

6- وجد ان امتزاز صبغة SF اعلى كفاءة من صبغة MR

5.3 - التوصيات Recommendations

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

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

3- يمكن استعمال صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور في دراسة قابليتها لأمتزاز أيونات المعادن الثقيلة السامة وعمل مقارنة في إمتزاز صخور البورسيلينات العراقية وشكلها المحور لأيونات المعادن الثقيلة السامة.

المصادر

References

1. Kumar, M., & Tamilarasan, R. (2013). Modeling of experimental data for the adsorption of methyl orange from aqueous solution using a low cost activated carbon prepared from Prosopis juliflora. Polish Journal of Chemical Technology, 15(2), 29-39.

2. Heidari, F., Dabiri, F., & Heidari, M. (2017). Legal system governing on water pollution in Iran. Journal of Geoscience and Environment Protection, 5(09), 36-59.

3. Malik, D. S., Sharma, A. K., Sharma, A. K., Thakur, R., & Sharma, M. (2020). A review on impact of water pollution on freshwater fish species and their aquatic environment. Advances in Environmental Pollution Management: Wastewater Impacts and Treatment Technologies, 1, 10-28.

4. Ajibade, F. O., Adelodun, B., Lasisi, K. H., Fadare, O. O., Ajibade, T. F., Nwogwu, N. A., ... & Wang, A. (2021). Environmental pollution and their socioeconomic impacts. In Microbe mediated remediation of environmental contaminants (pp. 321-354). Woodhead Publishing.

5. AL-Shemary, R. Q., Ibrahim, H. K., Muneer, A., Kareem, E. T.(2020, November). Study the Azure A dye adsorption on the surface of the Snail shell modification. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 928, No. 5, p.21-52).

6. Rosales E, Pazos M, Sanroman M and Tavares T (2012) Application of zeolite- Arthrobacter viscosus system for the removal of heavy metal and dye: Chromium and Azure B. Desalination. 284:150-156.

7. Al-Abadi, S. I., Al-Da'amy, M. A., & Kareem, E. T. (2021, June). Thermodynamic Study For Removing Of Crystal Violet Dye On Iraqi Porcelanite Rocks Powder. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 790, No. 1, p. 12-55).

8. Kadhom, M., Albayati, N., Alalwan, H., & Al-Furaiji, M. (2020). Removal of dyes by agricultural waste. Sustainable Chemistry and PHarmacy, 16, 100-259.

.

9. Ambali A, Evbuomwan B, and Momoh Y (2015) Comparative Study On The Adsorption Capacity Of Snail And Perewinkle Shells For The Removalof Nickel (Ii) Ion From Aqueous Solution.International Journal of Geology, Agriculture and Environmental Sciences Sciences. 3: 2348-0254.

10. Rajahmundry, G. K., Garlapati, C., Kumar, P. S., Alwi, R. S., & Vo, D. V. N. (2021). Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection. ChemospHere, 276, 130-176.

11. Raad K. A.,(2020) Study of removing Malachite Green and Methylene Blue dyes from their aqueous solutions using Snail Shell powder and it is Modified form as low-cost adsorbent , B.Sc.Degree in Chemistry – University of Baghdad .

12. Maron , S. H. and Lando, J. B., (1974), " Fundamentals of pHysical Chemistry" Macmillan pulishing Co., London.

13. Mckay, G. (1983). The adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using activated carbon. III. Intraparticle diffusion processes. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Chemical Technology, 33(4), 196-204.

14. Czelej, K., Cwieka, K., & Kurzydlowski, K. J. (2016). CO2 stability on the Ni low-index surfaces: van der Waals corrected DFT analysis. Catalysis Communications, 80, 33-38.

15. Muharrem, I. N. C. E., Ince, O. K. (2017). An overview of adsorption technique for heavy metal removal from water/wastewater: a critical review. International Journal of Pure and Applied Sciences, 3(2), 10-19.

16. Ala'a, H., Al-Da'Amy, M. A. (2020, June). Equilibrium and Thermodynamic studies of Adsorption of Remazol Brilliant Blue dye on snail shell powder. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 871, No. 1, p. 012036). IOP Publishing.

17. Al-Khafaji, F. R., & Al-Jabbawi, I. A. (2020). The Response Of Productive Broiler Chickens For Adding Nano-Zinc To Drinking Water Under High Temperatures In Iraq. Plant Archives, 20(1), 505-511.

18. Mohammed, I. S., Jawad, A. E., Shihab, M. S., Maliek, H. A., Azzawi, M. M., Hamid, L. A., ... & Oleiwi, S. R. (2017). 1-Adsorption of Malachite Green onto Iraqi Bentonite and Surfactant SDS-Bentonite 1-10. Journal of Iraqi Industrial Research Vol, 4(1).

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

20. كيمياء الحفر والسطوح .أ. د محمد مجدي واصل .دار النشر للجامعات 2004 – مصر "

21. Hofmann A. (2018). PHysical chemistry essentials (pp. 1-499). Springer International Publishing

22. Bellmann, C. (2008). Surface modification by adsorption of polymers and surfactants. In Polymer surfaces and interfaces (pp. 235-259). Springer, Berlin, Heidelberg.

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

24. ia, M., Chen, Z., Li, Y., Li, C., Ahmad, N. M., Cheema, W. A., & Zhu, S. (2019). Removal of Hg (II) in aqueous solutions through pHysical and chemical adsorption principles. RSC advances, 9(36), 20941-20953.

25. Patrykiejew, A., Sokołowski, S., & Binder, K. (2000). PHase transitions in adsorbed layers formed on crystals of square and rectangular surface lattice. Surface science reports, 37(6-8), 207-344.

26. Somerjei, G.A. " Principles of Surface Chemistry " Prentice – Hall , Engkewood cliffs , New Jersey , 1992.

27 . Metz, M. P., & Szalewicz, K. (2020). Automatic generation of flexible-monomer intermolecular potential energy surfaces. Journal of Chemical Theory and Computation, 16(4),2317-2339.

28. Bradshaw, A. M. "G. Wedler: Chemisorption: An Experimental Approach Butterworths, London. Boston 1976. 250 Seiten, Prets:£ 12.-(Übersetzt von DF Klemperer)." Berichte der Bunsengesellschaft für pHysikalische Chemie 81.7 (1977): 705-705.

29. Job,G., Rüffle, R. (2016).” PHysical Chemistry from a Different Angle”, Springer Vieweg, p.390-400.

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

31. Guo, Y., Chen, Y., Cao, F., Wang, L., Wang, Z., & Leng, Y. (2017). Hydrothermal synthesis of nitrogen and boron doped carbon quantum dots with yellow-green emission for sensing Cr (VI), anti-counterfeiting and cell imaging. RSC advances, 7(76), 48386-48393.

32. Murthy, S. K. (2007). Nanoparticles in modern medicine: state of the art and future challenges. International journal of nanomedicine, 2(2), 129.

33. Annadurai, G., Juang, R. S., & Lee, D. J. (2001). Adsorption of rhodamine 6G from aqueous solutions on activated carbon. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 36(5), 715-725.

34. Schramke, J. A., MurpHy, S. F., Doucette, W. J., & Hintze, W. D. (1999). Prediction of aqueous diffusion coefficients for organic compounds at 25 C. ChemospHere, 38(10), 2381-2406.

35. Bhatnagar, A., & Jain, A. K. (2005). A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. Journal of Colloid and Interface Science, 281(1), 49-55.

36. Yu, Z., Deschamps, J., Hamon, L., Prabhakaran, P. K., & Pré, P. (2017). Hydrogen adsorption and kinetics in MIL-101 (Cr) and hybrid activated carbon-MIL-101 (Cr) materials. International Journal of Hydrogen Energy, 42(12), 8021-8031.J. Chem. Eng. Data. 46, 281-285,.

37. Rowsell, J. L., & Yaghi, O. M. (2006). Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal− organic frameworks. Journal of the American Chemical Society, 128(4), 1304-1315.

38. Tawfeeq, I. M., & Mohammed, A. J. (2009). Adsorption Ability and Kinetic of (Congo Red, Methyl Green) Dyes on Iraqi Siliceous Rocks.

39. Hadi, M., Samarghandi, M. R., Azizian, S. A. E. E. D., Samadi, M. T., Shokoohi, R. E. Z. A., & Rahmani, A. L. I. R. E. Z. A. (2011).Using Thomas model to evaluate dye removal from aqueous solutions in fixed-bed columns of activated carbon. Journal of Water and wastewater, 1, 23-34

40. Wang Y., Gao B.Y., Yue W.W. and Yue Q.Y., 2007. "Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue". Colloids and Surfaces A: PHysicochemical and Engineering Aspects, 308 pp.1-5.

41. Jiuhui, Q. U. (2008). Research progress of novel adsorption processes in water purification: a review. Journal of environmental sciences, 20(1), 1-13.

42. Hyung, H., & Kim, J. H. (2008). Natural organic matter (NOM) adsorption to multi-walled carbon nanotubes: effect of NOM characteristics and water quality parameters. Environmental science & technology, 42(12), 4416-4421.

43. AL-Da'amy, M. A., AL-Khazali, N. A., & AL-Rubaeey, E. T. (2015). Removal of Malachite Green from Aqueous Solution by Iraqi Porcelanite Rocks. Journal of Global PHarma Technology, 10, 150-156.

44. Juang R.S., Tseng R.L. and Wu F.C., 2001. "Role of microporosity of activated carbons on their adsorption abilities for pHenols and dyes". Adsorption, 7 pp.65-72.

45. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). Principles of .instrumental analysis. Cengage learning,IOP Publishing.

46. Kaur, S., Rani, S., & Mahajan, R. K. (2013). Adsorption kinetics for the removal of hazardous dye congo red by biowaste materials as adsorbents. Journal of Chemistry, 2013.

47. Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y., & Le Cloirec, P. (2002). Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. Environmental science & technology, 36(9), 2067-2073.

48. Nakai, S., Li-Chan, E., & Arteaga, G. E. (1996). Measurement of surface hydropHobicity. Methods of testing protein functionality, 17, 226-259.

49. Krishnan, A., Siedlecki, C. A., & Vogler, E. A. (2003). Traube-Rule Interpretation of Protein Adsorption at the Liquid− Vapor Interface. Langmuir, 19(24), 10342-10352.

50. Al-Mosawe, A.H.,2011(Seath leef powder of Iraqi data plam- New surface for Removal of Lithium(I), Iron(III),and P-ChloropHenol from their Aqueous Solutions).M.S.c.,Thesis,Baghdad university,P7

51. Allen, S.J., Mckay, G. and 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), pp.322-333.

52. Adamson A.W. and Gast A.P., 2001."PHysical chemistry of Surfaces". 6th ed. John Wiley and Sons . Inc. New York .

53. Langmuir I., 1918."The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum". Journal of the American Chemical society, 40 pp.1361-1403.

54. Freundlich H., 1907."Über die adsorption in lösungen". Zeitschrift für pHysikalische Chemie, 57 pp.385-470.

55. Temkin M.J. and Pyzhev V., 1940."Recent modifications to Langmuir

56. Redlich O.J.D.L. and Peterson D.L., 1959."A useful adsorption isotherm" isotherms". Acta PHysicochim. URSS. 12 pp217-225.. Journal of PHysical Chemistry, 63 pp.1024-1024.

57. Toth J., 1971."State equation of the solid-gas interface layers". Acta chim. hung., 69 pp.311-328.

58. J. Robinson, S. Lipschutz., (2009). "Holistic Health care for people and Animals", 1 est ed, McGraw-Hill, New York.

59. Crini, G., Peindy, H. N., Gimbert, F., & Robert, C. (2007). Removal of CI Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. Separation and purification Technology, 53(1), 97-110.

60. Jaism, L., Radhy, N., & Kmal, R. (2015). A study of Adsorption of Azure B and C from Aqueous Solutions on Poly (Acryl amide-coCrotonic acid) Hydro gels Surface. Chem. and Pro. Eng. Research, 32, 62-69.

61. Khattri, S. D., & Singh, M. K. (2000). Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent. Water, Air, and Soil Pollution, 120(3-4), 283-294.

62. Rudzinski, W., & Everett, D. H. (2012). Adsorption of gases on heterogeneous surfaces. Academic Press.

63. Proctor, A., & Toro-Vazquez, J. F. (1996). The Freundlich isotherm in studying adsorption in oil processing. Journal of the American Oil Chemists' Society, 73(12), 1627-1633.

64. Khenifi, A., Bouberka, Z., Sekrane, F., Kameche, M., & Derriche, Z. (2007). Adsorption study of an industrial dye by an organic clay. Adsorption, 13(2), 149-158.

65. 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.

66. Al-Shmery, A. Y. H. (2013). Estimation of some heavy metals in clams, sediments and water from Shatt Al-Arab and treatment by porcellanite rocks (Doctoral dissertation, M. Sc. Thesis, Chemistry depart., College Of Education For Pure Science, Unive. Basrah).

67. Deere, D. U., & Miller, R. P. (1966). Engineering classification and index properties for intact rock. Illinois Univ At Urbana Dept Of Civil Engineering.

68. Al-Bassam K.S. and Al- Saadi. N., (A New Discovery of Montmorillonitic clay Deposite in Iraq), J. Geo. Soc. Iraq, 18, 218-228, 1985.

69. Al-Bassam, K. S., Tamar-Agha, M., & Jabboory, W. (2000). The Upper Cretaceous porcelanites from the Western Desert of Iraq:Geology, Mineralogy, Chemistry and Uses. Iraqi Jour. Sci, 41, 115-130.

70.Jassim, S. Z., & Goff, J. C. (Eds.). (2006). Geology of Iraq. DOLIN, sro, distributed by Geological Society of London.

71. Deere, D. U., & Miller, R. P. (1966). Engineering classification and index properties for intact rock. Illinois Univ At Urbana Dept Of Civil Engineering.

72. Annadurai G., Juang R.S. and Lee D.J., 2001."Adsorption of rhodamine 6G from aqueous solutions on activated carbon". Journal of Environmental Science and Health, Part A, 36 pp.715-725.

73. Hossain, M. A., & Hossain, M. L. (2014). Kinetic study of Malachite Green adsorption on used black tea leaves from aqueous solution. Int. J. Adv. Res, 2(4), 360-374

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

75 . Fabryanty, R., Valencia, C., Soetaredjo, F. E., Putro, J. N., Santoso, S. P., Kurniawan, A., ... & Ismadji, S. (2017). Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite–alginate composite. Journal of Environmental Chemical Engineering, 5(6), 5677-5687

76. Forgacs, E., Cserhati, T., & Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environment international, 30(7), 953-971.

.

77. Gupta, V. K., Ali, I., & Mohan, D. (2003). Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents. Journal of Colloid and Interface Science, 265(2), 257-264.

78. Hameed, B. H., Din, A. M., & Ahmad, A. L. (2007). Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. Journal of hazardous materials, 141(3), 819-825.

79. Bharathi, K. S., & Ramesh, S. T. (2013). Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. Applied Water Science, 3(4), 773-790.

80. 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.

81. Ahmad, M. A., Ahmed, N. A. B., Adegoke, K. A., & Bello, O. S. (2019). Sorption studies of methyl red dye removal using lemon grass (Cymbopogon citratus). Chemical Data Collections, 22, 100-249.

82. Mahmoud, N. A., Nassef, E., & Husain, M. (2020). Use of spent oil shale to remove methyl red dye from aqueous solutions. AIMS Materials Science, 7(3), 338-353.

83. Schorger, A. W. (1923). Preparation of Methyl Red. Industrial & Engineering Chemistry, 15(7), 742-743.

84. Manjunatha, A. S., & Sukhdev, A. (2018). spectropHotometric oxidative decolorization of methyl red with chloramine-T and bromamine-T: comparative kinetic modeling and mechanistic study. Russian Journal of PHysical Chemistry A, 92(13), 2647-2655.

85. Rosenberg, L. (1971). Chemical basis for the histological use of safranin O in the study of articular cartilage. JBJS, 53(1), 69-82.

86. Shaban, M., Abukhadra, M. R., Mohamed, A. S., Shahien, M. G., & Ibrahim, S. S. (2018). Synthesis of mesoporous grapHite functionalized by nitrogen for efficient removal of safranin dye utilizing rice husk ash; equilibrium studies and response surface optimization. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 28(1), 279-294.

87. El-Berry, M. F., Sadeek, S. A., Abdalla, A. M., & Nassar, M. Y. (2021). Microwave-assisted fabrication of copper nanoparticles utilizing different counter ions: An efficient pHotocatalyst for pHotocatalytic degradation of safranin dye from aqueous media. Materials Research Bulletin, 133, 111048.

88. El Haddad, M., Regti, A., Slimani, R., & Lazar, S. (2014). Assessment of the biosorption kinetic and thermodynamic for the removal of safranin dye from aqueous solutions using calcined mussel shells. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20(2), 717-724.

89. Kouadio, D. L., Dalogo, K. A. P., Vroh, B. T. P., Diarra, M., Dongui, B. K., Mamadou, K., & Traore, K. S. (2021). Experimental Study Of The Adsorption Of Methyl Red On Coal From The Shell Of The Cocoa Pod. Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ), 20(7).

90. Rajoriya, S., Saharan, V. K., Pundir, A. S., Nigam, M., & Roy, K. (2021). Adsorption of methyl red dye from aqueous solution onto eggshell waste material: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. Current Research in Green and Sustainable Chemistry, 4, 100-180.

91. Ali, D. A., Shawky, M. S., & Elsawy, H. A. (2021). Kinetics, Isotherm and Optimum Condition for the Adsorption of Methyl Red Dye Using Hydroxyapatite. International Journal, 10(4).

92. Romdhane, D. F., Satlaoui, Y., Nasraoui, R., Charef, A., & Azouzi, R. (2020). Adsorption, modeling, thermodynamic, and kinetic studies of methyl red removal from textile-polluted water using natural and purified organic matter rich clays as low-cost adsorbent. Journal of Chemistry, 2020

93. Omokpariola, D. O., & Otuosorochi, J. N. (2020). Batch adsorption studies on rice husk with methyl violet dye. World News of Natural Sciences, 33, 48-63.

94. Xiang, P., Deng, C., Liu, L., & Huang, Y. (2020, March). Study on the Adsorption of Methyl Red by Bentonite/Chitosan Composites. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 782, No. 2, p. 22-79)

95. Shiferaw, Y., Yassin, J. M., & Tedla, A. (2019). Removal of organic dye and toxic hexavalent chromium ions by natural clay adsorption. Desalin. Water Treat, 165, 222-231.

96 . Sari, I. P., & Simarani, K. (2019). Decolorization of selected azo dye by Lysinibacillus fusiformis W1B6: Biodegradation optimization, isotherm, and kinetic study biosorption mechanism. Adsorption Science & Technology, 37(5-6), 492-508.

97. Ahmad, M. A., Ahmed, N. A. B., Adegoke, K. A., & Bello, O. S. (2019). Sorption studies of methyl red dye removal using lemon grass (Cymbopogon citratus). Chemical Data Collections, 22, 100-249

98. Mozaffari, M., Emami, M. R. S., & Binaeian, E. (2019). A novel thiosemicarbazide modified chitosan (TSFCS) for efficiency removal of Pb (II) and methyl red from aqueous solution. International journal of biological macromolecules, 123, 457-467.

99. Bekele, B. A., & Demelash, M. A. B. F. B. (2018). Adsorption of Methyl Red on Coal Fly Ash from Aqueous Solution. Adsorption, 10(4).

100. Enenebeaku, C. K., Okorocha, N. J., Uchechi, E. E., & Ukaga, I. C. (2017). Adsorption and equilibrium studies on the removal of methyl red from aqueous solution using white potato peel powder. International Letters of Chemistry, PHysics and Astronomy, 52- 72

101. Abdulhussein, H. A., & Hassan, A. A. (2015). Methyl red dye removal from aqueous solution by adsorption on rice hulls. Babylon Univ. Sci, 23, 627-637.

102. Vidovix, T. B., Quesada, H. B., Bergamasco, R., Vieira, M. F., & Vieira, A. M. S. (2021). Adsorption of Safranin-O dye by copper oxide nanoparticles synthesized from Punica granatum leaf extract Environmental Technology, 1-17.

103. Kamel, M. M., Alsohaimi, I. H., Alhumaimess, M. S., Hassan, H., Alshammari, M. S., & El-Sayed, M. Y. (2021). A glassy polyvinyl alcohol/silica gel hybrid composite for safranin removal: Adsorption, kinetic and thermodynamic studies. Research on Chemical Intermediates, 47(3), 925-944 .

104. Suleman, M., Zafar, M., Ahmed, A., Rashid, M. U., Hussain, S., Razzaq, A.,. Park, Y. K. (2021). Castor Leaves-Based Biochar for Adsorption of Safranin from Textile Wastewater. Sustainability, 13(12), 26-69

105. Bensalah, J., Habsaoui, A., Dagdag, O., Lebkiri, A., Ismi, I., Rifi, E. H., Zarrouk, A. (2021). Adsorption of a cationic dye (Safranin) by artificial cationic resins AmberliteŪIRC-50: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. Chemical Data Collections, 35, 100-756.

106. Jain, P., Shrivastava, P., Malviya, V., Rai, B., & Dwivedi, M. K. (2021, September). Thermodynamic and kinetic studies for the removal of safranin dye from aqueous solution using nap zeolite synthesized from coal fly ash. In AIP Conference Proceedings (Vol. 2369, No. 1, p. 20-92). AIP Publishing LLC.

107. Heydari, S., Shirmohammadi Aliakbarkhani, Z., & Hosseinpour Zaryabi, M. (2021). PHoto catalytic Degradation of Safranin Dye from Aqueous Solution Using Nickel Nanoparticles Synthesized by Plant Leaves. International Journal of Nano science and Nanotechnology, 16(3), 153-165 .

108. Elsherif, K. M., El-Dali, A., Ewlad-Ahmed, A. M., Treban, A., & Alttayib, I. (2021). Removal of Safranin Dye from Aqueous Solution by Adsorption onto Olive Leaves Powder.

109. Januário, E. F. D., Vidovix, T. B., Araújo, L. A. D., Bergamasco Beltran, L., Bergamasco, R., & Vieira, A. M. S. (2021). Investigation of Citrus reticulata peels as an efficient and low-cost adsorbent for the removal of safranin orange dye. Environmental Technology, 1-15.

110. Hussain, A. F. A., & Halboos, M. H. (2020, November). Adsorption of safranin dye from their aqueous solutions by using CA and Nano FeO/CA. In Journal of PHysics: Conference Series (Vol. 1660, No. 1, p. 12-80). IOP Publishing

111. Abukhadra, M. R., & Mohamed, A. S. (2019). Adsorption removal of safranin dye contaminants from water using various types of natural zeolite. Silicon, 11(3), 1635-1647.

112. Alhumaimess, M. S. (2019). Adsorption, kinetic and thermodynamic studies of safranin and methylene blue on a novel adsorbent based on pHospHorylated sawdust. Desalin Water Treat, 151, 199-211.

113. Ikhlaq, A., Anwar, H. Z., Javed, F., & Gull, S. (2019). Degradation of safranin by heterogeneous Fenton processes using peanut shell ash based catalyst. Water Science and Technology, 79(7), 1367-1375.

114. Abukhadra, M. R., & Shaban, M. (2019). Recycling of different solid wastes in synthesis of high-order mesoporous silica as adsorbent for safranin dye. International Journal of Environmental Science and Technology, 16(11), 7573-7582.

115. Mohamed, F., Abukhadra, M. R., & Shaban, M. (2018). Removal of safranin dye from water using polypyrrole nanofiber/Zn-Fe layered double hydroxide nanocomposite (Ppy NF/Zn-Fe LDH) of enhanced adsorption and pHotocatalytic properties. Science of the Total Environment, 640, 352-363.

116. Shaban, M., Abukhadra, M. R., Mohamed, A. S., Shahien, M. G., & Ibrahim, S. S. (2018). Synthesis of mesoporous grapHite functionalized by nitrogen for efficient removal of safranin dye utilizing rice husk ash; equilibrium studies and response surface optimization. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 28(1), 279-294.

117. Heydari, S., Hosseinpoor Zaryabi, M., & Ghiassi, H. (2019). Statistical optimization of removal of safranin dye from aqueous system using biosorbent obtained from leaves of pHlomis cancellata bunge by response surface methodology. Analytical and Bioanalytical Chemistry Research, 6(2), 271-287.

118. Zaheer, Z., Aisha, A. A., & Aazam, E. S. (2019). Adsorption of methyl red on biogenic Ag@ Fe nanocomposite adsorbent: Isotherms, .kinetics and mechanisms. Journal of Molecular Liquids, 283, 287-298

119. Noor, A.,Muneer, A., (2017). Removal of Remazol Brilliant Blue from Aqueous Solution by Iraqi Porcelanite rocks. International Journal of Chem Tech Research, 9, 731-738.

120. Mousa, S. I. (2021) Removal of Coomassie Brilliant Blue -G 250 and crystal violet dye from aqueous solution by adsorption on Iraqi Porcelanite Rocks and Modified Form.B.Sc.Degree in Chemistry University of Al- Qadisiyah .

121. Noor, A.,(2017) Study Removal of Remazol Brilliant blue and Malachite green dye from aqueous solution by adsorption on Iraqi Porcelanite Rocks and Modified Form . B.Sc. Degree in Chemistry University of Kerbala

122. Karaj, I. R. A. N. (2016). Raw and modified rice husk performance in removal of Basic Blue 41 from aqueous solutions. Journal of Occupational and Environmental Health, 1(1), 41-9.

123. Chikwe, T. N., Ekpo, R. E., & Okoye, I. (2018). Competitive adsorption of organic solvents using modified and unmodified calcium bentonite clay mineral. Chemistry International, 4(4), 230-239.

124. Buonomenna M.G., Gordano A., Golemme G. and Drioli E., 2009. "Preparation, characterization and use of PEEKWC nanofiltration membranes for removal of Azur B dye from aqueous media". Reactive and Functional Polymers, 69 pp.259-263.

125. Shih, N. F., Young, S. L., Chen, B. J., Yao, P. C., Lin, T. T., & Kung, C. Y. (2014). Properties of as-deposited AZO films made by RF magnetron sputtering. Innovation, Communication and Engineering, 95.

126. Bagheri, G. A., & Mirjani, K. Z. (2015). Template synthesis and characteristics of nanoparticle MgO.

127. Wilson, R. A., & Bullen, H. A. (2006). Introduction to Scanning Probe Microscopy (SPM): Basic Theory Atomic Force Microscopy (AFM). Creative Commons Attribution-Noncommercial-Share Alike, 2.

128. Al-Haidari, A. M., Al-Taweel, S. S. J., & Jassim, L. S. (2013). Wheat Chaff and Waste of Molasses Dates Production-New Surfaces for Removal of Biological Pollutants from Aqueous Solutions. Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 7(1),40

129. Belaroussi, A., Labed, F., Khenifi, A., Akbour, R. A., Bouberka, Z., Kameche, M., & Derriche, Z. (2018). A novel approach for removing an industrial dye 4GL by an Algerian Bentonite. Acta Ecologica Sinica, 38(2), 148-156.

130.Bhatnagar, A., Jain, A. K., Gupta, V. K., Jain, S., & Suhas, S. (2003). A comparative assessment of adsorbents prepared from industrial wastes for the removal of cationic dye. Journal of the Indian Chemical Society, 80, 267-270.

131. Hu, X. J., Wang, J. S., Liu, Y. G., Li, X., Zeng, G. M., Bao, Z. L., .& Long, F. (2011). Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: isotherms, kinetics and thermodynamics. Journal of hazardous materials, 185(1), 306-314.

132. Rosenthal H.L., Berger R.A., Tyler A.N. and Moore, B.W., 1988. "Isolation of a component from commercial Coomassie Brillian Blue R-250 that strains rubropHilin and other proteins red on polyacrylamide gels". Biochimica et BiopHysica Acta (BBA)-General Subjects, 965 pp.106-113.

133. Aridi, M. R. (2011). Tarification d'option de change en présence de corrélation stochastique (Doctoral dissertation, HEC Montréal).

134. Gaikwad, R. W. (2004). Removal of Cd (II) from aqueous solution by activated charcoal derived from coconut shell. Electron J Environ Agric Food Chem, 3(4), 702-709.

135. Sangeetha, V., Kanagathara, N., Sumathi, R., Sivakumar, N., & Anbalagan, G. (2013). Spectral and thermal degradation of melamine cyanurate. J. Mater, 2013, 262094.

136. Chakraborty, T., Chen, B., Daetwyler, S., Chang, B. J., .(2020). Converting lateral scanning into axial focusing to speed up three-dimensional microscopy. Light: Science & Applications, 9(1), 1-12.

Abstract:-

This thesis included a study of the adsorption of Safranin and Methyl Red dyes on the surface of Iraqi porcelain rock powder and its axis shape. Iraqi porcelanite rock powder was treated with melamine to prepare the porcelain-melamine complex, then the polymerization process of the complex with formaldehyde was carried out to prepare the Iraqi porcelain-melamine-formaldehyde-formaldehyde polymer. The axis was formed using infrared techniques (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), and the external appearance was determined using scanning electron microscopy (SEM), in addition to the diagnosis by atomic force microscopy (AFM) of the surface. A series of experiments were conducted and several experimental variables were studied, including: equilibrium time, adsorbing surface weight, PH, the effect of ionic intensity, and the effect of temperature (isotherms). The results showed that equilibrium was obtained for Methyl Red dye at an equilibrium time of 20 min. The adsorbing surface weight was 0.0200 g and the acid function PH = 4.4 for Iraqi porcelain rocks, while the equilibrium time was 10 min and the adsorbing surface weight was 0.0100g at PH = 4.4 for the axial shape of Iraqi porcelain rocks. As for Safranin dye, the results showed that equilibrium occurs at a time of 20 minutes. The weight of the adsorbing surface was 0.0200 g and the acid function PH=8 for Iraqi porcelain rocks,while the equilibrium time was 10 min, and the adsorbing surface weight was 0.0100g at PH = 8 for the axial shape of Iraqi porcelain rocks. As for the ionic strength, the results of the study of the effect of ionic strength on the adsorption of Safranin and Methyl Red dyes on Iraqi and modified porcelain rocks indicate a decrease in the adsorption capacity with an increase in ionic strength. The greater the charge and the larger the volume interferes more in the adsorption with Methyl Red dye in the following order:

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

Where the percentage of removal of Methyl Red dye with sodium chloride salt is higher than the percentage with calcium chloride salt, while the effect of these salts with Safranin dye is completely opposite to that of Methyl Red dye, and the order of effect of ions is as follows:

$Na^{+1} > K^{+1} > Mg^{+2} > Ca^{+2}$ The effect of the concentration of these salts on the dyes Safranin and Methyl Red, whereby the increase in the salt concentration corresponds to a decrease in the percentage of removal.

The values of thermodynamic functions (ΔG, ΔH, ΔS) were calculated it was found that the adsorption process of Methyl Red and Safranin dyes on the surface of Iraqi porcelain rock powder and its axis shape is spontaneous, emitting heat and a decrease in randomness through negative values of compression energy and negative values of change In enthalpy and entropy. The removal of two dyes, Methyl Red, Safranin, on the surface of Iraqi porcelain rocks powder, and their axis shape as adsorbent surfaces at different temperatures (298-338k) was studied to determine the adsorption isotherms and thermodynamic functions.

The models of Langmuir and Freundlich isotherms were used and were to describe the empirical isotherms and the isotherms constants. The equilibrium data of the two dyes Methyl Red and Safranin showed that they agree with the hypothesis of Freundlich and Langmuir isotherms well on the surface of Iraqi porcelain rock powder and its axis shape. The isotherm form of a dye takes the shape of the letter S, according to Giles' classification. A comparison was made between the use of both surfaces for the adsorption of Safranin and Methyl Red dyes, and it was found that the adsorption of Safranin and Methyl Red dyes on the Modified surface of Iraqi porcelain (PMFP) rocks was better than using the surface of pure Iraqi porcelain rocks.

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

Study Removal Methyl Red and Safranin dye from aqueous solution by adsorption on Iraqi Porcelanite Rocks and Modified Form

A Thesis Submitted to
The Council of College of Education for pure Science – University of Kerbala /In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master in Chemistry Science

By

Ali Hussein Chafat

B.Sc. in Chemistry – University of Karbala - 2017

Supervisor

Prof. Dr. Muneer Abdulaly Abbas AL- Da'amy

2022 A.D **1443 A.H**