جامعة كربلاء
كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الكيمياء

دراسة ازالة صبغتي Celestine Blue B و Basic Fuchsine من محاليلها المائية بأستخدام $CuCo_2O_4$ و $CuCo_2O_4$-MgO كسطوح مازه

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

كتبت بواسطة:

علي عبد الرحيم كاظم محمد

بإشراف:

أ. د . منير عبد العالي عباس الدعمي

الاشراف الثاني :

أ. صالح هادي كاظم الجنابي

آب 2022 م

محرم 1444 هـ

سُورَةُ الأَنبِيَاءِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَٰنِ الرَّحِيمِ

أَوَلَمْ يَرَ الَّذِينَ كَفَرُوا أَنَّ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضَ كَانَتَا
رَتْقًا فَفَتَقْنَاهُمَا ۖ وَجَعَلْنَا مِنَ الْمَاءِ كُلَّ شَيْءٍ حَيٍّ ۚ أَفَلَا يُؤْمِنُونَ

٣٠

صَدَقَ اللهُ العَلِيُّ العَظِيمُ

إقرار المشرف

أقـر بأن إعداد الرسالة الموسومة :

(دراسة ازالة صبغتي Celestine Blue B و Basic Fuchsine من محاليلها المائية باستعمال العاملين المحفزين $CuCo_2O_4$ و$CuCo_2O_4$-MgO كسطوح مازه)

قد جرى بإشرافي في قسم الكيمياء ، كلية التربية للعلوم الصرفة ، جامعة كربلاء و قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة بابل هي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء (الكيمياء التحليلية).

التوقيع :

المشرف : أ.د.منير عبد العالي عباس الدعمي

المرتبة العلمية : أستاذ

التاريخ : 26/ 9 / 2022

التوقيع :

المشرف : أ. صالح هادي كاظم الجنابي

المرتبة العلمية : أستاذ

التاريخ : 26/ 9 / 2022

إقرار رئيس لجنة الدراسات العليا ورئيس القسم

بناءً على التوصيات المقدمة من المشرف أرشح هذه الرسالة للمناقشة.

رئيس لجنة الدراسات العليا
ورئيس قسم الكيمياء

التوقيع :

الاسم : أ.م.د ساجد حسن كزار
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
التاريخ : 26/ 9 /2022

إقرار المقوم اللغوي

أقــر بـأن رســالة الماجستير الموســـومة:

(دراسة ازالة صبغتي Celestine Blue B و Basic Fuchsine من محاليلها المائية بأستخدام $CuCo_2O_4$ و$CuCo_2O_4$-MgO كسطوح مازه)

التي تقدم بهـا الطالب علي عبد الرحيم كاظم محمد
قد جرى تقـويمها لغوياً بإشرافي وهي جزء من متطلبات نيل درجـة الماجستير في الكيميـــاء.

التوقيع:

الاسـم : د. مسلم مالك الأسدي
المرتبة العلمية: أستاذ
العنوان: كلية العلوم الاسلامية ، جامعة كربلاء
التاريخ :

إقرار لجنـة المناقشـة

نشهد بأننا أعضاء لجنة المناقشة إطلعنا على هذه الرسالة الموسومة

(دراسة ازالة صبغتي Celestine Blue B و Basic Fuchsine من محاليلها المائية بأستخدام $CuCo_2O_4$ و$CuCo_2O_4$-MgO كسطوح مازه)

وقد ناقشنا الطالب (علي عبد الرحيم كاظم محمد) في محتوياتها وفي ما له علاقة بها ووجدناها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في الكيمياء/كيمياء تحليلية وبدرجة (امتياز).

رئيس اللجنـة

التوقيع:

الاسم : د. زينا محمد كاظم
المرتبة العلمية : أستاذ
العنوان : جامعة القادسية / كلية العلوم
التاريخ : / 09 /2022

عضو اللجنـة

التوقيع:

الاسم : د.طارق حسين مغير
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
العنوان : جامعة بابل / كلية الطب
التاريخ : / 09 /2022

عضو اللجنـة

التوقيع:

الاسم : د. حسن فيصل نعمة
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
العنوان : جامعة كربلاء / كلية العلوم
التاريخ : / 09 /2022

عضواللجنـة (المشرف)

التوقيع :

المشرف : أ.د.منير عبد العالي عباس الدعمي
المرتبة العلمية : أستاذ
العنوان : قسم الكيمياء، كلية التربية للعلوم الصرفة ، جامعة كربلاء /
التاريخ : / 09 /2022

التوقيع :

المشرف : أ. صالح هادي كاظم الجنابي
المرتبة العلمية : أستاذ
العنوان : قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة بابل
التاريخ : / 09 / 2022

مصادقـة عمادة كليـة التربية للعلوم الصرفة

التوقيع:

الاسم :أ.د. حميدة عيدان سلمان

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : عميد كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة كربلاء

التاريخ : 19/6/2022

الاهداء

إلى شمس الحقيقة إلى بقية الله التي لا تخلو من العترة الهادية ، إلى المُعَد لقطع دابر الظلمة ، إلى المرتجى لإزالة الجَور والعُدوان ، إلى باب الله الذي منه يُؤتى ، إلى وجه الله الذي إليه يتوجه الأولياء ، إلى السبب المتصل بين الأرض والسماء ، إلى صاحب العصر والزمان الحجة المنتظر المهدي عليه السلام . . .

إلى أبي و أمي العزيزان اطال الله في عمرهما و حفظهما من كل مكروه و شر . . .

إلى أخي وأخواتي سندي في هذه الدنيا . . .

إلى من ملأت حياتي بالتحدي، وتخطي الصعاب . . . التي لم تبخل بجهدها ووقتها بمساعدتي . . . إلى من شاركتني الخير والشر ولم تتذمر يوماً زوجتي المخلصة.

إلى فلذة كبدي أولادي . . . اللهم بارك لي فيهم ولا تَضُرَهُم ووفقهم لطاعتك وارزقني برِهُم، اللهم اجعلهم هُداة مُهتدين غير ضالينَ ولا مُضلينَ.

داعيًا المولى – سبحانه و تعالى أن تُكلَل رسالتي بالنجاح والقبول من جانب أعضاء لجنة المناقشة المُبجَلينَ.

علي

الشكر والعرفان

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الحمد لله رب العالمين ، والصلاة والسلام على أشرف الأنبياء وخاتم المرسلين ، حبيب قلوب الصادقين ، أبِي القاسم محمد المصطفى صلى الله عليه وعلى آهل بيته الطيبين الطاهرين.

الشكر لله فضيلة جميلة وبه تكتملُ انسانيةُ الأنسانِ، وافضل مصاديقه هو الشكر على الولاية. يعلِمنا الامام زين العابدين كيف نشكر المعروف من يُسدي معروفاً لنا (وأما حق ذي المعروف عليك فأن تشكره وتذكر معروفه وتنشر له المقالة الحسنة وتخلص له الدعاء فيما بينك وبين الله سبحانه، فإنك إذا فعلت ذلك كنت قد شكرته سرا وعلانية. ثم إن أمكن مكافأته بالفعل كافأته وإلا كنت مرصدا له موطنا نفسك عليها)

لا يطيب لي وأنا أضع اللمسات الأخيرة لرسالتي إلا أن أشكُر الله على كرمهِ وفضله وإحسانه في إتمام هذا العمل ، وأتقَدمُ بالشكرِ الجزيل والثناءِ الجميلِ إلى استاذي المشرفين على رسالتي الأستاذ الدكتور منير عبد العالي عباس الدعمي و الاستاذ صالح هادي كاظم لإقتراحهما مِوضوع البحث ولإشرافهما على الرسالة ولآرائهما التي أغنت محتواها العلمي، ولما أحاطاني به من توجيهات ونصائح وتشجيع في كتابة البحث، ودعمهما المتواصل لي لما كان لهما الأثر البالغ في الوصول إلى غايته، فهما منبعان لا ينضبا من العلم والمعرفة، أسأل الله أن يجزيهما عني خير الجزاء وفقهما الله لكلِ خيرٍ وسدد خطاهما ليبقيا شمعة تنير الدرب لطلاب العلم و المعرفة.

كما أتقدَمُ بخالص شكري وتقديري إلى عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة جامعة كربلاء، ورئيس قسم الكيمياء أ.م.د. ساجد حسن كزار، و أساتذة قسم الكيمياء لما أَبدَوهُ من مساعدةٍ في توفير متطلبات إنجاز هذه الرسالة ولتوجيهاتهم السديدة خلال مُدَةِ الدراسة

كما أتقدَمُ بخالص شكري وتقديري إلى عمادة كلية العلوم ، جامعة بابل، ورئيس قسم الكيمياء، و أساتذة قسم الكيمياء لما أَبدَوهُ من مساعدة في توفير متطلبات إنجاز هذه الرسالة خلال مُدَةِ الدراسة

كما أتقدم بالشكر إلى جميع زملائي من اساتذة وطلبة الدراسات العليا ولُكلِ من ساندني وعلمَّني حرفاً فجزاهم الله عني خير الجزاء.

كما اتقدم بالشكر الجزيل الى الشركة العامة للصناعات النسيجية فرع بابل لتزويدنا احد الصبغات قيد الدراسة

وفاءً وعرفانًا بالامتنان لا أنسى فضل عائلتي التي ساندتني وتحمّلت أعباءً كثيرةً من أجلِ أَنْ تُوفرَ لي الجو المناسب للدراسة والبحث.

وفي الختام ما كان لهذا البحث أَنْ يتَمُ لولا عَون الله سبحانه وتعالى فله الحمد أولا وآخِراً.

علي

الخُلاَصة :-

تضمَّنت الدراسة في هذه الرسالة تحضير سطحين مازين يتكونان من اكاسيد الكوبلت والنحاس بهيئة تركيب سبانيل ثنائي $CuCo_2O_4$ و محمل على أوكسيد المغنيسيوم $CuCo_2O_4$-MgO لأزالة صبغتي Celestine Blue B (CBB) و Basic Fuchsine (BF) بعملية الأمتزاز، حضر السطحين المازين المركبين نوع سبانيل $CuCo_2O_4$ و $CuCo_2O_4$-MgO بطريقة الترسيب المشترك وثم شخصا باستعمال تقنيات الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) و حيود الأشعة السينية (XRD) التي اظهرت الشكل المكعب وهذا يشير إلى ان كلا العاملان المحفزان هما مركبان نوع سبانيل بحجم بلوري اقل من nm (0.7) و بين مجهر القوى الذرية (AFM) متوسط الحجم الحبيبي للسطحين المازين nm (13-25) ، اما المظهر الخارجي كان كرويا ذا حجم يتراوح بين nm (25-76) عند تشخيصه باستعمال مجهر المسح الالكتروني (FESEM)، كما أجريت دراسة لتحديد الظروف الفضلى لعملية الامتزاز وتضمنت زمن الاتزان ، وزن السطح الماز ، الدالة الحامضية pH ، تأثير الشدة الأيونية ، تأثير درجة الحرارة ، تركيز المادة الممتزة (الايزوثيرمات). إن عملية الامتزاز و إزالة الصبغات كانت أفضل ما يمكن عندما كان زمن الاتزان لِصبغَةِ CBB لكلا السطحين عند زمن اتزان .min (10) ، بينما صبغة BF كان زمن الاتزان لها min (5) عند استعمال وزن من السطح الماز g(0.005) من $CuCo_2O_4$ و $CuCo_2O_4$-MgO لكلا الصبغتين أما الدالة الحامضية pH الفضلى كانت لصبغة CBB عند pH=(4) بينما في صبغة BF كانت pH= (8) . و كان للشدة الأيونية تأثير واضح على عملية الأمتزاز حيث اتضح أن سعةَ الأمتزاز تناقصت مع زيادة تركيز الشدة الأيونية لكلا الصبغتين . كما بينت دراسة الايزوثيرمات لكلا الصبغتين بأن ايزوثيرم عملية الأمتزاز يأخذ شكل حرف S طبقا لتصنيف جيلز ، وأظهرت بيانات الاتزان لصبغتي CBB و BF بأنها تتفق مع فرضية ايزوثيرم فريندلش و تمكن بشكل جيد على السطحين المازين $CuCo_2O_4$ و$CuCo_2O_4$-MgO و لاينطبق مع فرضية لانكماير ، اما قيم الدوال الثرموديناميكية وهي ΔG وΔH وΔS تبّين من خلال قيمها إنّ عملية الأمتزاز لصبغةCBB و على السطحين المازين $CuCo_2O_4$ و $CuCo_2O_4$-MgO هي عملية تلقائية و باعثة للحرارة Exothermic من خلال القيم السالبة لطاقة $G\Delta$ و الأنثالبي $H\Delta$ ونقصان في العشوائية من خلال القيم السالبة للانتروبي $S\Delta$، بينما عملية الأمتزاز لصبغة BF على السطحين المازين $CuCo_2O_4$ ، و$CuCo_2O_4$-MgO هي عملية تلقائية من خلال القيم السالبة للطاقة الحرة $G\Delta$ و القيمة الموجبة $H\Delta$ لانثالبي الامتزاز حيث تشير إلى أن نوع الأمتزاز ماص للحرارة Endothermic و القيمة الموجبة للانتروبي $S\Delta$ تشير الى زيادة في اضطراب النظام بسبب فقدان الماء الذي يحيط بجزيئات صبغة BF عند امتزازها على كلا السطحين .

قائمة المحتويات

التسلسل	العنوان	رقم الصفحة
	الخلاصة	I
	قائمة المحتويات	V - II
	قائمة الجداول	VIII - VI
	قائمة الاشكال	XIII -IX
	قائمة الرموز والمختصرات	XVI - XIV
الفصل الأول المقدمة		
1-1	المقدمة	2-1
2-1	المسح بالأدبيات	5-3
3-1	الأمتزاز وانواع الأمتزاز	5
1-3-1	تعريف الأمتزاز	5
2-3-1	انواع الأمتزاز	7
1-2-3-1	الأمتزاز الفيزيائي	7
2-2-3-1	الأمتزاز الكيميائي	7
3-3-1	انواع انظمة الأمتزاز	9
1-3-3-1	نظام الأمتزاز ذو الوجبة الواحدة	9
2-3-3-1	نظام الأمتزاز المستمر	9
4-3-1	العوامل المؤثرة على عملية الأمتزاز	10
1-4-3-1	تأثير كمية السطح الماز	10
2-4-3-1	تأثير شكل و خصائص السطح الماز	10
3-4-3-1	طبيعة و تركيز المادة الممتزة	11
4-4-3-1	تأثير زمن التلامس	11
5-4-3-1	تأثيرالدالة الحامضية	12
6-4-2-1	تأثيرالشدة الأيونية	12
7-4-3-1	تأثيردرجة الحرارة	12
8-4-3-1	تأثيرالمذيب و قاعدة تروبي	13

قائمة المحتويات

التسلسل	العنوان	رقم الصفحة
1-3-5	ايزوثيرمات الأمتزاز	14
1-3-6	نظريات الأمتزاز	16
1-3-6-1	معادلة لانكماير للامتزاز	16
1-3-6-2	معادلة فرندلش للامتزاز	18
1-3-6-3	معادلة تمكن للامتزاز	19
1-4	العوامل المحفزة كأسطح مازة	20
1-4-1	العوامل المحفزة الفلزية	20
1-4-2	العوامل المحفزة المتراكبة	20
1-4-2-1	الموقع (المكون) الفعال	21
1-4-2-2	الحامل أو الساند	21
1-4-2-3	المرقيات	21
1-4-3	التركيب البلوري لنوع سباينل	21
1-4-4	الأكاسيد المكونة للسطوح المازه المحضرة	22
1-5	التلوث بالصبغات	23
1-5-1	صبغة السلستين الزرقاء	24
1-5-2	صبغة الفوكسين القاعدية	25
1-6	الهدف من الدراسة	27
الفصل الثاني الجزء العملي		
2-1	الاجهزة المستعملة	28
2-2	المواد الكيميائية	29
2-3	تحضير العوامل المحفزة (السطح الماز) بطريقة الترسيب المشترك	30
2-4	تشخيص السطح الماز	32
2-5	تحضير المحاليل القياسية للصبغات العضوية	32
2-5-1	ايجاد الطول الموجي الاعظم	32
2-5-2	تعيين منحني معايرة الصبغات العضوية	33
2-6	اختبار أولي سطح ماز	35

قائمة المحتويات		
التسلسل	**العنوان**	**رقم الصفحة**
7-2	دراسة الظروف الفضلى لعملية الأمتزاز	35
1-7-2	تعيين زمن الاتزان انظمة الأمتزاز	35
2-7-2	تأثير وزن السطح ألماز	36
3-7-2	تأثير الدالة الحامضية	36
4-7-2	تأثير الشدة الأيونية	36
5-7-2	تأثير درجة الحرارة	36
8-2	ايزوثيرمات الأمتزاز	37
الفصل الثالث النتائج و المناقشة		
1-3	تشخيص السطح الماز ($CuCo_2O_4$) المركب نوع سباينل	38
1-1-3	تشخيص السطح الماز ($CuCo_2O_4$) بتقنية FT-IR	38
2-1-3	تشخيص السطح الماز ($CuCo_2O_4$) بتقنية XRD	39
3-1-3	شخيص السطح الماز ($CuCo_2O_4$) بتقنية(FESEM)	40
4-1-3	تشخيص السطح الماز ($CuCo_2O_4$) بتقنية AFM	41
2-3	الظروف الفضلى لعملية الأمتزاز لإزالة صبغتي Celestine Blue (CBB) و Basic Fuchsin (BF) من محاليلها المائية بأستخدام السطح الماز ($CuCo_2O_4$) المركب نوع سباينل	42
1-2-3	زمن الاتزان	42
2-2-3	ايزوثيرمات الأمتزاز	43
3-2-3	وزن السطح الماز$CuCo_2O_4$	53
4-2-3	تأثير الدالة الحامضية	54
5-2-3	تأثير القوة الأيونية	55
3-3	دراسة الدوال الثرموديناميكية	57
4-3	تشخيص السطح الماز($CuCo_2O_4$-MgO) المركب نوع سباينل	60
1-4-3	تشخيص السطح الماز ($CuCo_2O_4$-MgO) بتقنية FT-IR	60
2-4-3	تشخيص السطح الماز ($CuCo_2O_4$-MgO) بتقنية XRD	60

قائمة المحتويات

التسلسل	العنوان	رقم الصفحة
3-4-3	تشخيص السطح الماز ($CuCo_2O_4$-MgO) بتقنية(FE-SEM)	62
4-4-3	تشخيص السطح الماز ($CuCo_2O_4$-MgO) بتقنية AFM	63
5-3	الظروف الفضلى لعملية الأمتزاز لإزالة صبغتي Celestine Blue B (CBB) و Basic Fuchsin (BF) من محاليلها المائية بأستخدام السطح الماز ($CuCo_2O_4$-MgO) المركب نوع سباينل	64
1-5-3	زمن الاتزان	64
2-5-3	ايزوثيرمات الأمتزاز	65
3-5-3	وزن السطح الماز ($CuCo_2O_4$-MgO)	75
4-5-3	تأثير الدالة الحامضية	76
5-5-3	تأثير القوة الأيونية	78
6-3	دراسة الدوال الثرموديناميكية	79
7-3	مقارنة بين سطحين المازين المركبين نوع سباينل $CuCo_2O_4$ و $CuCo_2O_4$-MgO في ازالة صبغتي CBB وBF من محاليلهما المائية	81
8-3	الاستنتاجات	82
9-3	التوصيات	83
4	المصادر	98 -84

قائمة الجداول

رقم الجدول	عنوان الجدول	رقم الصفحة
1-1	مقارنة بين الأمتزاز الفيزيائي والأمتزاز الكيميائي	9
2-1	فرضيات و نظريات الأمتزاز	16
3-1	تصنيف مكونات الفعالة للعوامل المحفزة	21
4-1	تصنيف الصبغات	22
1-2	الاجهزة المستخدمة في الدراسة	28
2-2	اهم صفات المواد الكيمياوية المستخدمة	29
3-2	نسبة الوزنية المئوية المواد الأولية المحضر منها العامل المساعد $CuCo_2O_4$ و $CuCo_2O_4$- MgO	30
1-3	قيم زوايا الحيود و الشدة النسبية و ومنتصف عرض الحزمة الاعظم و معدل الحجم البلوري للعامل المحفز المركب نوع سباينل هو $CuCo_2O_4$	39
2-3	تأثير زمن الاتزان على كفاءة ازالة صبغتي CBB و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$ عند درجة حرارة 298K	42
3-3	قيم سعة الوزنية للامتزاز Q_e وتركيز الاتزان C_e لصبغتي CBB و BF على السطح الماز $CuCo_2O_4$ في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K).	44
4-3	قيم C_e/Q_e و C_e لصبغتي CCB ، و BF على السطح الماز $CuCo_2O_4$ في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) وفق لمعادلة لانكماير	46
5-3	قيم $LogQ_e$، و $LogC_e$ لصبغتي CBB و BF على السطح الماز $CuCo_2O_4$ في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) وفق لمعادلة فريندلش	48
6-3	قيم Q_e، و LnC_e لصبغتي CBB و BF على السطح الماز $CuCo_2O_4$ في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) وفق لمعادلة تمكن.	50

قائمة الجداول

رقم الجدول	عنوان الجدول	رقم الصفحة
7-3	قيم ثوابت معادلات لانكماير ، و فريندلش ، وتمكن ومعامل ارتباط R^2 لصبغتي CBB و BF على السطح الماز $CuCo_2O_4$ في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K)	52
8-3	تأثير وزن السطح الماز $CuCo_2O_4$ على كفاءة الازالة عند زمن 10 min. لصبغة CBB و زمن 5 min. لصبغة BF و درجة حرارة 298 K	53
9-3	تأثير الدالة الحامضية على كفاءة ازالة صبغتي CBB و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$ عند درجة حرارة 298K .	55
10-3	تأثير الأملاح الأيونية على كفاءة ازالة صبغتي CBB ، و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$ عند درجة حرارة 298K	56
11-3	قيم الدوال الثرموديناميكية ΔG ، و ΔH و ΔS وKeq لازالة صبغتي CBB ، BF بأستخدام العامل المحفز $CuCo_2O_4$ كسطح ماز عند درجة حرارية (298 – 338)K.	58
12-3	قيم زوايا الحيود و الشدة النسبية و ومنتصف عرض الحزمة الاعظم و معدل الحجم البلوري للسطح الماز المركب نوع سباينل هو $CuCo_2O_4$-MgO	61
13-3	تأثير زمن الاتزان على كفاءة ازالة صبغتي CBB و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO عند درجة حرارة 298K	64
14-3	قيم سعة الأمتزاز وتركيز الاتزان لصبغتي CBB و BF على سطح الماز $CuCo_2O_4$.MgO في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K).	66
15-3	قيم C_e/Q_e، و C_e لصبغتي CCB ، و BF على السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) وفق لمعادلة لانكماير	68
16-3	قيم $LogQ_e$، و $LogC_e$ لصبغتي CBB و BF على السطح المحفز $CuCo_2O_4$-MgO في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) وفق لمعادلة فريندلش	70

قائمة الجداول

رقم الجدول	عنوان الجدول	رقم الصفحة
17-3	قيم Q_e و LnC_e لصبغتي CBB و BF على سطح العامل المحفز $CuCo_2O_4$-MgO في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) وفق لمعادلة تمكن.	72
18-3	قيم ثوابت معادلات لانكماير ، و فريندلش ، وتمكن ومعامل ارتباط R^2 لصبغتي CBB ، و BF على سطح العامل المحفز $CuCo_2O_4$-MgO في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K)	74
19-3	تأثير وزن السطح الماز $CuCo_2O_4$ -MgO على كفاءة الازالة عند زمن 10 min. لصبغة CBB و زمن 5 min. لصبغة BF و درجة حرارة 298 K	75
20-3	تأثير الدالة الحامضية على كفاءة ازالة صبغتي CBB و BF بأستخدام العامل المحفز $CuCo_2O_4$-MgO كسطح ماز عند درجة حرارة 298K	77
21-3	تأثير الأملاح الأيونية على كفاءة ازالة صبغتي CBB ، و BF بأستخدام العامل المحفز $CuCo_2O_4$-MgO كسطح ماز عند درجة حرارة K298	78
22-3	قيم الدوال الثرموديناميكية ΔG ، و ΔH و ΔS وKeq لازالة صبغتي CBB ، BF بأستخدام العامل المحفز $CuCo_2O_4$-MgO كسطح ماز عند درجة حرارية (298 – 338)K.	80

قائمة الأشكال

رقم الشكل	عنوان الشكل	رقم الصفحة
1-1	مخطط توضيحي عملية الأمتزاز (ارتباط جزيئات الممتزات على السطح الماز)	5
2-1	رسم توضيحي بين الأمتزاز (adsorption) والامتصاص (absorption) وعمليتي الابتزاز (Desorption) والامتزاز (adsorption)	6
3-1	رسم توضيحي بين a الأمتزاز الفيزيائي و b الأمتزاز الكيميائي	8
4-1	رسم توضيحي تحول الأمتزاز الفيزيائي إلى الأمتزاز الكيميائي عند ارتفاع درجة الحرارة	8
5-1	قاعدة تروبي (a) امتزاز احماض كابوكسيلية من محاليل مائية على سطح الفحم الحيواني، (b) امتزاز احماض كاربوكسيلية من رباعي كلوريد الكاربون على سطح هلام السليكا	14
6-1	تصنيف (Giles) وجماعته لايزوثيرمات الامتزا ز	15
7-1	a- معادلة ايزوثيرم لانكماير ، b- معادلة ايزوثيرم لانكماير الخطية	18
8-1	a- معادلة ايزوثيرم فرندلش ، b- معادلة ايزوثيرم فرندلش الخطية	19
9-1	a- معادلة ايزوثيرم تمكن، b- معادلة ايزوثيرم تمكن الخطية	20
10-1	التركيب البلوري سباينل $CuCo_2O_4$	22
11-1	الشكل (1-11) A- الصيغة التركيبة B و الفراغية للصبغة السلستين الزقاء و C- لون مسحوق الصبغة ، D- لون محلول الصبغة	25
12-1	الشكل (1-12) A- الصيغة التركيبة ، و B- الفراغية لصبغة الفوكسين القاعدية و C - مسحوق البلوري الاخضر اللون للصبغة و D - لون الصبغة بالمحلول [96].	26
1-2	طيف الاشعة الفوق البنفسجية و المرئية للصبغة السلستين الزرقاء CBB لتحديد قيمة الطول الموجي الاعظم	32
2-2	طيف الاشعة الفوق البنفسجية و المرئية للصبغة الفوكسين القاعدية BF لتحديد قيمة الطول الموجي الاعظم	33

قائمة الأشكال

رقم الشكل	عنوان الشكل	رقم الصفحة
3-2	منحني المعايرة القياسي لصبغة السيلستين السليستين الزرقاء CBB عند الطول الموجي الاعظم (645 nm).	34
4-2	منحني المعايرة القياسي لصبغة BF الفوكسين القاعدية عند الطول الموجي الاعظم (546 nm).	34
1-3	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR السطح الماز المركب نوع سباينل هو $CuCo_2O_4$	38
2-3	مخطط حيود الأشعة السينية XRD للسطح الماز $CuCo_2O_4$ المركب نوع سباينل	40
3 -3	مورفولوجيا السطح الماز $CuCo_2O_4$ المركب نوع سباينل بأستخدام تقنية FE-SEM	41
4 -3	تضاريس السطح الماز $CuCo_2O_4$ المركب نوع سباينل بأستخدام تقنية AFM	41
5 -3	الشكل (3-5) تأثير زمن الاتزان على كفاءة ازالة صبغتي CBB و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$ عند درجة حرارة 298K .	43
6 -3	آيزوثيرمات الأمتزاز لصبغة CBB باستعمال 0.005g من السطح الماز $CuCo_2O_4$ عند زمن اتزان 10 min وعند درجات حرارية مختلفة298 – 338K	45
7-3	آيزوثيرمات الأمتزاز لصبغة BF باستعمال 0.005g من السطح الماز $CuCo_2O_4$ عند زمن اتزان 5 min وعند درجات حرارية مختلفة298 – 338K	45
8 -3	آيزوثيرمات لانكماير لصبغة CBB باستعمال 0.005g من السطح الماز $CuCo_2O_4$ عند زمن اتزان 10 min وعند درجات حرارية مختلفة298 – 338K	47
9 -3	آيزوثيرمات لانكماير لصبغة BF باستعمال 0.005g من السطح الماز $CuCo_2O_4$ عند زمن اتزان 5 min وعند درجات حرارية مختلفة	47

قائمة الأشكال

رقم الشكل	عنوان الشكل	رقم الصفحة
10 -3	آيزوثيرمات فريندليش لصبغة CBB باستعمال 0.005g من السطح الماز $CuCo_2O_4$ عند زمن اتزان 10 min وعند درجات حرارية مختلفة298 – 338K	49
11-3	آيزوثيرمات فريندليش لصبغة BF باستعمال 0.005g من سطح العامل المحفز $CuCo_2O_4$ عند زمن اتزان 5 min وعند درجات حرارية مختلفة298 – 338K	49
12-3	آيزوثيرمات تمكن لصبغة CBB باستعمال 0.005 g من السطح الماز $CuCo_2O_4$ عند زمن اتزان 10 min وعند درجات حرارية مختلفة298 – 338K	51
13 -3	آيزوثيرمات تمكن لصبغة BF باستعمال 0.005g من سطح العامل المحفز $CuCo_2O_4$ عند زمن اتزان 5min وعند درجات حرارية مختلفة.	51
14-3	تأثير وزن السطح الماز $CuCo_2O_4$ على كفاءة الازالة عند زمن 10min.لصبغة CBB و زمن 5 min. لصبغة BF و درجة حرارة 298 K	54
15-3	يوضح تأثير الدالة الحامضية على كفاءة ازالة صبغتي CBB و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$ عند درجة حرارة K298	55
16-3	يوضح تأثير الاملاح الأيونية على كفاءة ازالة صبغتي CBB ، و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$ عند درجة حرارة K298 .	57
17-3	يوضح علاقة بين K_{eq} و 1/T , صبغتي CBB ، و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$	59
18-3	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR السطح الماز المركب نوع سباينل $CuCo_2O_4$-MgO	60
19-3	مخطط حيود الأشعة السينية XRD للسطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO المركب نوع سباينل	62

قائمة الأشكال

رقم الشكل	عنوان الشكل	رقم الصفحة
20-3	مورفولجية السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO المركب نوع سباينل بأستخدام تقنية FESEM	63
21-3	تضاريس السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO المركب نوع سباينل بأستخدام تقنية AFM	63
22-3	تأثير زمن الاتزان على كفاءة ازالة صبغتي CBB و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO عند درجة حرارة 298K	65
23-3	آيزوثيرمات الأمتزاز لصبغة CBB باستعمال 0.005g من السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO عند زمن اتزان 10 min وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K)	67
24-3	آيزوثيرمات الأمتزاز لصبغة BF باستعمال 0.005g من السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO عند زمن اتزان 5 min وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K)	67
25-3	آيزوثيرمات لانكماير لصبغة CBB باستعمال 0.005g من السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO عند زمن اتزان 10 min وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K)	69
26-3	آيزوثيرمات لانكماير لصبغة CBB باستعمال 0.005g من السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO عند زمن اتزان 5 min وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K)	69
27-3	آيزوثيرمات فريندليش لصبغة CBB باستعمال 0.005g من السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO عند زمن اتزان 10 min وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K)	71
28-3	آيزوثيرمات فريندليش لصبغة CBB باستعمال 0.005g من السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO عند زمن اتزان 5 min وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K)	71

قائمة الأشكال

رقم الشكل	عنوان الشكل	رقم الصفحة
29-3	آيزوثيرمات تمكن لصبغة CBB باستعمال 0.005g من السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO عند زمن اتزان 10 min وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K)	73
30-3	آيزوثيرمات تمكن لصبغة CBB باستعمال 0.005g من السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO عند زمن اتزان 5 min وعند درجات حرارية مختلفة (298-338K)	73
31-3	تأثير وزن السطح الماز $CuCo_2O_4$ - MgO على كفاءة الازالة عند زمن 10 min. لصبغة CBB و زمن 5 min. لصبغة BF و درجة حرارة 298 K	76
32-3	يوضح تأثير الدالة الحامضية على كفاءة ازالة صبغتي CBB ، و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO كسطح ماز عند درجة حرارة298K	77
33-3	يوضح تأثير الاملاح الأيونية على كفاءة ازالة صبغتي CBB ، و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO كسطح ماز عند درجة حرارة 298K .	79
34-3	يوضح علاقة بين K_{eq} و 1/T , صبغتي CBB ، و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO كسطح ماز	80

قائمة المخططات

رقم الشكل	عنوان المخطط	رقم الصفحة
1-2	**مخطط (2-1) خطوات تحضير العوامل المساعدة كأسطح مازة.**	31

قائمة الرموز والمختصرات

الرمز	المصطلح باللغة الانكليزية	المصطلح باللغة العربية
a , b , R_L	Langmuir constants	ثوابت ايزوثيرم لانكماير
Abs	Absorbance	الأمتصاصية
AFM	Atomic force microscopy	مجهر القوى الذرية
B.D.H	BRITISH DRUG HOUSES	بيت البريطاني للأدوية
BF	Basic Fuchsine dye	صبغة الفوكسين القاعدية
C.I.	Introduction to the Color Index	درجة شدة اللون
CBB	Celestine Blue B dye	صبغة السليستين الزرقاء
C_e	Concentration equilibrium	تركيز المادة الممتزة في المحلول عند الاتزان (تركيز الصبغة بعد عملية الأمتزاز)
C_i	Concentration of ion	التركيز الايون
C_o	Concentration initial	التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (تركيز الصبغة قبل عملية الأمتزاز)
Con.	Concentration	التركيز
CV	Crystal violet dye	صبغة البنفسج البلوري
EC	Electrocoagulation	التخثير الكهربائي
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy	المجهر المسح الالكتروني
FeZSM-5 zeolites	Iron-modified Zeolite Socony Mobil-5 zeolites	الزيوليت المعدل بالحديد
FT - IR	Fourier-transform infrared spectroscopy	تقنية طيف الاشعة تحت الحمراء
FWHM (β)	Full width at half maximum	العرض التام عند منتصف الارتفاع
hkl	Miller indices	معاملات ملير
I	Intensity	شدة نفاذية الضوء الساقط
JCPDS	Joint Committee on Powder	اللجنة المشتركة لمعايير اختلافات

المساحيق	Diffraction Standards	
ثابت ديباي شرر	Scherer constant	k
ثابت الاتزان	The Equilibrium Constant	K_{eq}
ثوابت ايزوثيرم تمكن	Temkin Constants	K_T , b_T
التركيز بالمولاري	Molar Concentration	M
صبغة المثيلين الزرقاء	Methylene Blue dye	MB
الزمن بالدقائق	mints	Min.
ثوابت ايزوثيرم فرندلش	Freundlich Constants	n , K_f
الترشيح النانوي	Nano filtration	NF
زاوية حيود الاشعة السينية	Two theta	2Ɵ
الدالة الحامضية	potential of hydrogen	pH
جزء بالمليون جزء ($mg.L^{-1}$)	Part per million (mg.L-1)	ppm
السعة الوزنية للمادة الممتزة	Adsorption capacity	Q_e
ثابت العام للغازات	Universal gas constant	R
معامل الارتباط	Correlation coefficient	R^2
النسبة المئوية للإزالة	Removal of percentage	Re%
التناضح العكسي	Reverse osmosis	RO
دورة لكل دقيقة	Revolutions Per Minute	rpm
جسيمات النانوية من سيلينيد الزنك المغطاة بالنشأ والمحملة على مركب الكربون المنشط	Starch-capped zinc selenide nanoparticles loaded on activated carbon	ST-Zn-Se-NPs-AC
درجة الحرارة المطلقة بالكلفن	Temperature	T
الزمن	Time	t
الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة	Volume	V_{sol}
حيود الاشعة السينية	X-ray diffraction	XRD
الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك المشبع بأكسيد الإيتريوم	Yttrium oxide-doped ZnO	YZnO
شحنة الايون	Charge of ion	Z_i

التغير في طاقة كبس	The change in Gibbs free energy	ΔG
التغير في الانثالبي (المحتوى الحراري)	The change in Enthalpy	ΔH
التغير في الانتروبي	The change in entropy	ΔS
طول الموجي المستخدم في تقنية XRD	X-ray wavelength	λ
الطول الموجي الأعظم للامتصاص	Lambda max	λ max
أواصر باي	Pi bonds	π
الشدة الأيونية	Ion strength	μ

الفصل الأول
المقدمة

Chapter one
Introduction

1-1 المقدمة Introduction

التلوث هو تواجد مواد غير مرغوب فيها في النظام البيئي و تسبب خطراً وضرراً لذلك النظام ، نتيجة الوتيرة السريعة للأنشطة البشرية لتلبية احتياجات البشر في العالم اليوم في كافة مجالات الزراعة متمثلة في أنتاج منظمات النمو و الأسمدة والمبيدات ، و الصناعة متمثلة بصناعة البترول ، و المنسوجات ، و صناعة الورق ، والبلاستك ، و المطاط ، و الأصباغ ، متزامناً معها طرح كميات من النفايات الصلبة و السائلة السامة تتناسب طرديا مع حجم النشاط إلى المحيط الحيوي بأنظمته الثلاثة الهواء و التربة و المياه مسببة تلوث تلك الأنظمة [1].

يغطي الماء 71٪ من سطح الكرة الأرضية ، على الرغم من هذه النسبة الكبيرة الا أن الكمية الصالحة للاستخدام البشري و الزراعة و الصناعة متمثلة بالمياه العذبة 0.5 % من مياه الكرة الأرضية متمثلة بالمياه السطحية و المياه الجوفية و على الرغم من صغر هذه النسبة الا أن متطلبات الأستخدام البشري من مياه الشرب و الغسيل أقل من 18% اما البقية تتوزع في 14% مجال الصناعة و 30 % مجال الزراعة و 38% مجال الطاقة [2]. نتيجة ازدياد النمو البشري و النشاط الصناعي والزراعي مقارنة مع تلك النسبة الصغيرة من المياه العذبة ، أضافة إلى الهدر و تصريف الملوثات الناتجة من تلك الأنشطة إلى البيئة المائية ادى إلى تدهور المياه العذبة و أيضاً أمتد إلى الحياة البحرية . أن هذا التدهور يطلق على ظاهرة تدعى بتلوث المياه وقد يكون فيزيائياً أو كيميائياً أو بيولوجياً يؤثر سلبا على حياة الكائنات الحية المائية [3].

تنوعت مصادر تلوث المياه بشكل واسع و كبير و خطير ومنها الزراعية مثل المبيدات الحشرية و الفطرية . منها ذات تأثير مباشر و أخرى غير مباشر. و تعد المبيدات و التي تطرح إلى المياه السطحية و الصناعية مثل المنسوجات و الورق و البلاستك و الأصباغ و تخليق المركبات العضوية و العناصر الثقيلة السامة التي تطرح نفاياتها إلى مجرى الأنهر القريبة منها [4].

الأصباغ هي أحدى أهم الفئات الرئيسية من المركبات العضوية التي تميزت بالعديد من التطبيقات في حياة الإنسان، وهي غالباً مواد عضوية أُروماتية تحتوي على مجاميع تدعى كروموفورم مسؤولة عن أظهار اللون مثل مجاميع الآزو والنيترو و الأوكسوزاين و الأنثراكوين و أواصر π أضافة إلى مجاميع الأكسوفورم المسؤولة عن شدة اللون [5]. ومن مميزات هذه المركبات تكون غير قابلة للتحلل الحيوي ومقاومة للتحلل المباشر بأشعة الشمس لذلك أُستخدمت في صناعة المنسوجات و الورق. أن هذه الصناعات تحتاج كميات كبيرة من المياه مما سبب تلوثها و طرحها نفايات الأصباغ إلى مياه الأنهر و البحيرات مما يشكل خطراً كبيراً على البيئة المائية وتكون عملية أزالتها ليست سهلة بسبب خصائصها من ثباتيه عالية و ذوبانية لذلك تحتاج

تقنيات ذات كفاءة عالية لأزالتها من المياه [6]. لما تقدم أُستخدمت بعض التقنيات في زيادة نسبة المياه الصالحة و تحسينها و أزالة النفايات الصلبة و السائلة منها ، إذ يمكن تقسيم تلك التقنيات إلى اقسام رئيسية ثلاثة هي :-

1- معالجات كيميائية (الترشيح والتلبيد بالترسيب ، و التخثير والتلبد بالتعويم ، والتلوين الكهربائي ، والتخثير الكهربائي (EC)) هذه الطرق تسبب مشكلة تلوث ثانوية بسبب تراكم الملوثات التي ازالتها على شكل نفايات صلبة (الحمأة) التي يصعب التخلص منها فضلاً عن التكاليف المرتفعة و الأستخدام المفرط للمواد الكيميائية بشكل عام [7]،

2- المعالجات الحيوية مثل (معالجات هوائية ، ومعالجات لاهوائية ، معالجات متراكبة هوائية – لاهوائية ، و معالجة بأستخدام البكتريا) هذه التقنية تستخدم الكائنات الحية في تحويل الملوثات إلى مواد أولية أمنة و غير ضارة [8]

3- المعالجات الفيزيائية متمثلة الترشيح الغشائي، التناضح العكسي (RO) ، الترشيح النانوي (NF) ، التبادل الأيوني والإشعاع ، والديلزة الكهربائية ، و التحفيز الضوئي ، و الأمتزاز ، حيث تستخدم عملية الأمتزاز على نطاق واسع في النطاق الصناعي خاصة في معالجة مياه الصرف الصحي للمنسوجات نظراً لإمكانية إزالة الصبغة العالية وانخفاض تكاليف التشغيل [10,9] .

تعد الجسيمات النانوية للأكاسيد المعدنية المصنعة من موادها الأولية أو الكيمياء الخضراء غير سامة وغير مكلفة ومستقرة في ظل الظروف المحيطة ، مثالية لأستخدامها في التكنولوجيا النظيفة في الأونة الأخيرة . ينشأ الأداء التحفيزي الكبير للجسيمات النانوية بشكل أساسي بسبب وجود بروتونات الكترونات سطحية تعمل كمضيف فعال للأصباغ وتسهل امتزاز الصبغة. هذا النهج مفيد للغاية لأنه لا ينتج عنه منتجات وسيطة سامة ، مما يجعله مناسباً لتنظيف المسطحات المائية الملوثة التي تحتوي على تركيز منخفض إلى متوسط من الملوثات. حيث تم أُستخدام مثلا التحلل التحفيزي الضوئي للأصباغ مثل الميثيل البنفسجي ، والسافرانين ، والأيوزين ، والميثيلين الأزرق ،والبرتقالي الميثيل [11]. يعد تصميم مادة مازه فعالة لإزالة الأصباغ الملونة لمعالجة مياه الصرف تحدياً. لاقت المواد النانوية الكربونية وأكسيد الجرافين اهتماماً كبيراً بالتطبيقات المختلفة . يتم استخدام الكربون المنشط بشكل متكرر كسطح ممتز ، ويتميز بهيكل مسامي وبالتالي يتميز بمساحة سطح محددة ضخمة وقدرة امتصاص قوية. على هذا النحو ، فإنه يستخدم على نطاق واسع لإزالة الأصباغ العضوية والملوثات من مياه الصرف الصناعي. لكن كفاءة امتزازه منخفضة. للتغلب على هذه العيوب ، يمكن أن تكون جزيئات أكاسيد المعادن النانوية وحدها أو محملة على اسطح مازة متراكبة خيارًا جيدًا [12].

2-1 المسح بالأدبيات Literature Survey

أستخدم Oyelude, E. O. وجماعته في 2015 مهروس الذرة الرفيعة المعدلة بحمض الهيدروكلوريك Treated Malted Sorghum Mash كسطح ماز في ازالة للصبغة (BF) Basic Fuchsin Dye عند زمن اتزان 60 min. بأستخدام وزن $8\ g.L^{-1}$ من السطح الماز و وسط pH=4-9 ،كما وجد ان عملية الأمتزاز ماص للحرارة ومتطابق مع موديلات الأمتزاز Langmuirو Temkin اكثر من Freundlich و Dubinin-Radushkevich [13].

حضر Mohammadine El Haddad في 2016 سطح ماز من صدف البحر (mussel shell) لازالة صبغة BF بأقصى نسبة ازالة تصل إلى أكثر من 90% كتلة من السطح الماز 500 mg و تركيز ابتدائي من الصبغة يصل إلى $200\ mg.L^{-1}$ و عند pH = 8 ، وزمن اتزان 60 min. ، اضافة كون الأمتزاز تلقائي وماص للحرارة ، ومطابق لأيزوثيرم Freundlich و Langmui [14].

حضر Lafta, A. J وجماعته في عام 2016 الكاربون المنشط المستخلص من بذور التمر وتحميله على ZnO النانوي كسطح ماز لازالة 90% صبغة CBB بأستخدام تقنية التحفيز الضوئي 80 و 90 % عند الظروف الفضلى زمن اتزان 50 min. و وزن 0.1g من السطح الماز عند pH=4 [15].

أستخدم Kalita, S., Pathak و جماعته في عام 2017 0.07 g من قشور بذور نبات E. ferox في ازالة 97% لصبغة BF في زمن اتزان 40 min. ، و pH =6، فضلاً عن كون الأمتزاز كيميائي وباعث للحرارة ، ومطابق Langmuir ، Freundlich [16].

حضر Lu,T.,Wang وجماعته في 2017 سطح ماز من اطيان اللوس مطعم بوليمر مشترك وظيفي لإزالة صبغة BF بأقصى نسبة ازالة عند عند pH = 6 ، وجرعة سطح ماز $2.0\ g.L^{-1}$ ، وزمن اتزان 120 min. ، فضلاً عن كون الأمتزاز كيميائي وباعث للحرارة ، ومطابق Freundlich أكثر من Langmui [17].

حضر Brião,G.V وجماعته في عام 2018 سطح ماز من الزيولايت متوسط المسامية المحضر من البوليمر الحيوي Biopolymer/ZSM–5 zeolite ذو كفاءة عالية لازالة 85% من الأصباغ الكتيونية عند استخدام جرعة $2.0\ g.L^{-1}$ منه في ازالة CV, MB ، BF في زمن اتزان 20 min. لصبغتي MB , BF و 60 min. لصبغة CV ،و pH=9 اما عملية الأمتزاز مطابق Langmuir، Freundlich [18].

حضر Ramasamy Raja و جماعته في عام 2018 سطح ماز $MnWO_4/BiOI$ في ازالة 98% من صبغة CBB بعملية التحفيز الضوئي عند زمن 180 min. و جرعة السطح 0.60g و pH=9 و اما ايزوثيرمات الأمتزاز كانت متطابقة Langmuir [19].

حضر Al-Samaray, H. S. G. في عام 2018 NiO –MgO كسطح ماز واستخدم إزالة 94% من صبغة CBB بعملية الأمتزاز عند تطبيق الظروف المثلى في pH= 5 و جرعة سطح ماز 0.025g عند درجة حرارة 23 مئوية لمدة 45min. اما ايزوثيرمات الأمتزاز كانت متطابقه مع فريندلش وتمكن اكثر من لانكماير [20] .

حضر Arraq, R. Ryyis, & Kadhim, S. H. في عام 2018 سطح ماز Co_3O_4 · Fe_3O_4/CaO مركب سباينل لازالة صبغة CBB بكفاءة عالية عند استخدام وزن للسطح الماز 0.05g [21].

حضر Kahdum, S. H. وجماعته عام 2018 سطح ماز من اكاسيد المقترنة من النيكل والمغنيسيوم كسطح ماز في عملية التحفيز الضوئي لازالة 89% من صبغة CBB عند زمن 30 دقيقة و جرعة سطح المحضر0.20g و pH = 4 [22] .

حضر Kahdum, S. H. وجماعته في عام 2019 عامل محفز ثلاثي من اكاسيد النيكل والكوبلت و لمغنيسيوم كسطح ماز في عملية التحفيز الضوئي لازالة 99% من صبغة CBB عند زمن 60 min. و وزن من السطح الماز 0.08 g و pH = 4 [23].

حضر Ba Mohammed, B. وجماعته في عام 2020 سطح ماز من Fe-ZSM-5 zeolite لازالة صبغة Basic Fuchsin Dye (BF) بكفاءة عالية 99.6% عند الظروف الفضلى لعملية الأمتزاز عند زمن اتزان 120min. و وزن السطح الماز 0.75 g في pH= 5 كما وجد أن العملية تلقائية و ماصة للحرارة بينما كان ايزوثيرمات متطابق Langmuir [24].

كذلك تم توليف جسيمات سيلينيد الزنك المغطاة بالنشا والمحملة على مركب الكربون المنشط (ST-Zn-Se-NPs-AC) من قبل Sharifpour, E في عام 2020 لإزالة صبغة BF بكفاءة بلغت 99.34٪ ظل الظروف المثلى بزمن اتزان 6 min. ، $15\ mg.L^{-1}$ من تركيز BF الأولي ، و pH = 7.0 ، و 12 mg من السطح الماز ، كما ان ايزوثيرمات الأمتزاز متطابق مع نموذج Langmuir [25].

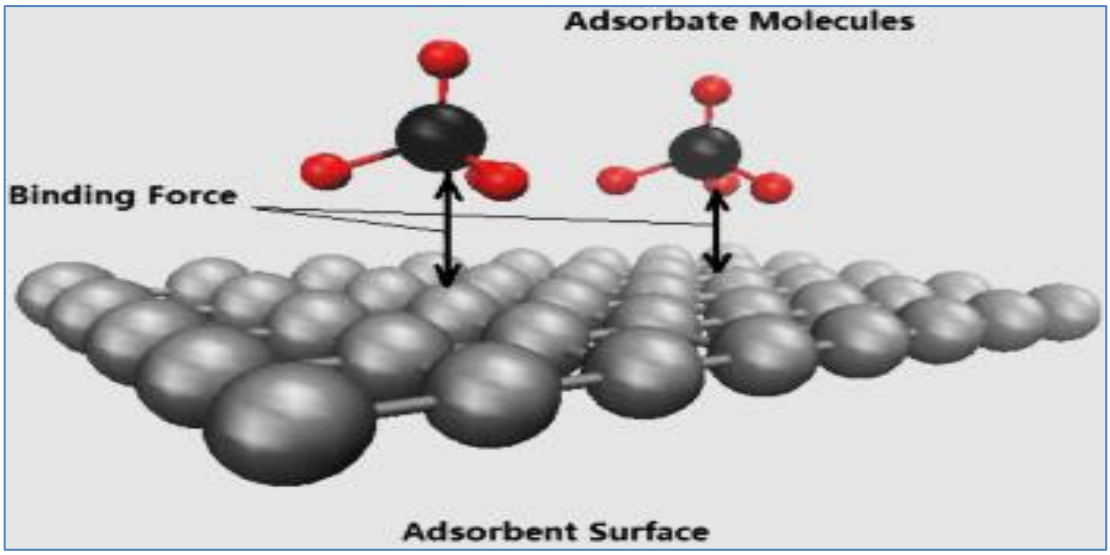
استخدم Ben Aissa, M. وجماعته عام 2021 الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك المشبع بأكسيد الإيتريوم (YZnO) في ازالة صبغة BF من مياه الصرف الصحي في ظروفها الفضلى عند زمن اتزان 180 min. و pH=11 ، و كتلة سطح ماز 15 mg و تركيز ابتدائي من الصبغة $100\ mg.L^{-1}$ وكان ايزوثيرمات الأمتزاز متوافقة مع Freundlich [26].

حضر Hussein A. Ismael وجماعته في عام 2021 الكاربون المنشط المحمل على أوكسيد الخارصين كسطح ماز لإزالة صبغة CBB بكفاءة 98% عند زمن 60 min. و وزن من السطح الماز 0.25g و pH =9 و كان عملية الأمتزاز مطابقة Freundlich اكثر من Langmuir [27].

3-1 الأمتزاز وأنواعه Adsorption and Types of Adsorption

1-3-1 تعريف الأمتزاز :-

أن عملية التصاق (ارتباط) المادة الكيميائية (أيون ، ذرات أو جزيئات) بحالتها السائلة أو الغازية او الصلبة مع مادة أخرى عن طريق سطحها بواسطة قوى ضعيفة دون أختراقها تدعى هذه العملية أو الظاهرة بالأمتزاز (Adsorption) حيث أن المادة التي تعاني الأمتزاز على السطح تدعى بالمادة الممتزة (Adsorbate or sorbate) ، بينما يدعى السطح الذي يحدث علية الأمتزاز بالسطح الماز (Adsorbent).كما في الشكل (1-1) [28].



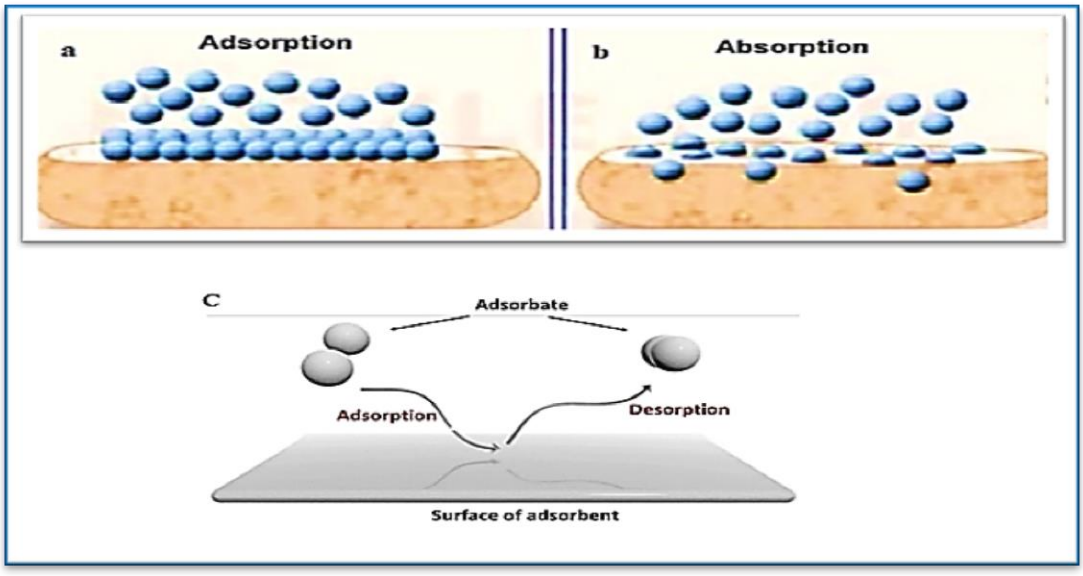
الشكل (1-1) مخطط توضيحي عملية الأمتزاز (أرتباط جزيئات الممتزات على السطح الماز)[29].

عملية الأمتزاز هي أرتباط المادة الممتزة (adsorbate) بواسطة قوى فيزيائية ضعيفة نتيجة التجاذب الكهربائي (التغيرات في كثافة الشحنات) بين ذرات او الجزيئات احدهما ذات نوى موجبة تنجذب اليها الكترونات التكافؤ الجزيء الاخرى معتمدة على المسافة الفاصلة بينهما. مثل قوى فاندلرفالز و روابط هيدروجينة أو روابط كيميائية مع السطح الماز (adsorbent) الذي يمتاز عدم تشبع سطحه أو وجود مواقع فعالة بالأضافة إلى مسافات بينية كبيرة تساعد على التصاق و أرتباطه مع المادة الممتزة [30] . أن كل عملية مصحوبة بطاقة تسمى طاقة التنشيط

الحره (Activation free energy) ΔG تعتمد على درجة الحرارة وأيضاً على درجة العشوائية الأنتروبي ΔS للمادة الممتزة التي عادة تقل في عملية الأمتزاز بسبب أرتباط المادة الممتزة مع المواقع الفعالة للسطح الماز لذلك دائماً عمليات الأمتزاز تكون فيها قيم طاقة التنشيط (ΔG) سالبة و الانتروبي ايضا مما ينتج عن قيمة درجة الحرارة ΔH سالبة عندها تكون عملية الأمتزاز باعثة للحرارة (Exothermal) اما اذا كانت قيم ΔH موجبة تكون العملية ماصة للحرارة (Endothermal) كما في المعادلة (1-1) [31] .

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

أما عملية الأمتصاص (Absorption) هي أختراق أيونات أو ذرات أو جزيئات المادة الممتزة سطح المادة المازة و تتغلغل داخله غالباً ما تحدث كلتا العملتين الأمتزاز و الأمتصاص معاً في ظاهرة تسمى التشرب (Sorption) [32]. كثيراً ما تحدث هذه العملية على أسطح الممتزات المسامية ، تكون الإنثالبي في هذه العملية على الأكثر موجبة بسبب الحاجة إلى عملية الانتشار داخل طور السطح الماز إلى الطاقة ، لذلك تكون العملية ماصّة للحرارة (Endothermic) ، أما عندما ترتفع درجة الحرارة اكثر من الحد المسموح به في عملية الأمتزاز إلى مستوى تكسر قوى الترابط بين أيونات أو ذرات أو جزيئات المادة الممتزة و أنفصالها عن السطح الماز وعودتها إلى الطور المنتشرة به بعملية معاكسة لعملية الأمتزاز هي تسمى عملية الأبتزاز (Desorption) كما موضحة في الشكل (1-2) [33] .



الشكل (1-2) رسم توضيحي بين الأمتزاز (adsorption) و الأمتصاص (absorption) و عمليتي الأبتزاز (Desorption) و الامتزاز (adsorption)[33] .

حيث صوره (a) عملية الامتزاز من خلال التصاق جزيئات المادة الممتزة على السطح الماز بينما صوره (b) تشير الى انتشار جزيئات المادة الممتزة داخل السطح الماز بعملية الامتصاص اما الصور (c) تشير الى عمليتين هما انفصال الجزيئات المادة الممتزة عن السطح الماز بعملية الابتزاز والتصاق الجزيئات الممتزة بعملية الامتزاز .

2-3-1 انواع الأمتزاز Types of adsorption

صنف الأمتزاز إلى نوعين رئيسين هما الأمتزاز الفيزيائي (Physical adsorption) و الأمتزاز الكيميائي (Chemical adsorption) أعتماداً على طبيعة القوى الرابطة بين المادة الممتزة (adsorbate) والسطح الماز (adsorbent) فضلاً عن الطاقة الحرة للسطح (Surface free energy) [34].

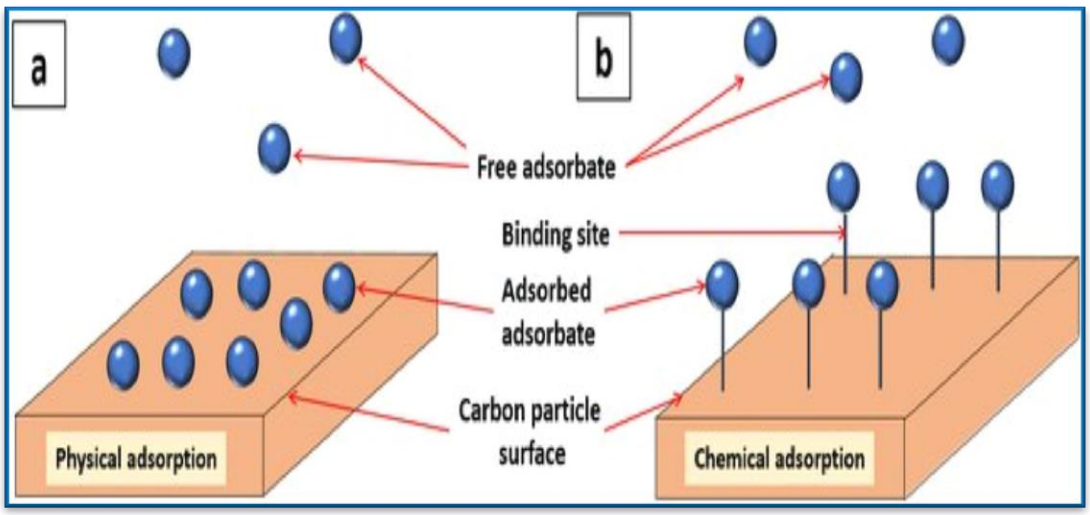
1-2-3-1 الأمتزاز الفيزيائي Physical adsorption

عندما تجذب المواقع الفاعلة على السطح الماز أيونات أو ذرات أو جزيئات المادة الممتزة بواسطة قوى ترابط ضعيفة مثل قوى فاندلرفالز أو الرابطة الهيدروجينة . ينتج عن ذلك امتزاز طبيعي يطلق الأمتزاز الفيزيائي Physical adsorption لأن الروابط روابط فيزيائية ، كما أن طاقة التنشيط تكون منخفضة جدا أقل من $40KJ.mol^{-1}$ لذلك يحدث في ظروف أعتيادية و درجات حرارية منخفضة ، كما أن الجزيئات المادة الممتزة في هذا النوع لها قابية على تكوين أكثر من طبقة على السطح الماز[34].

2-2-3-1 الأمتزاز الكيميائي Chemical adsorption

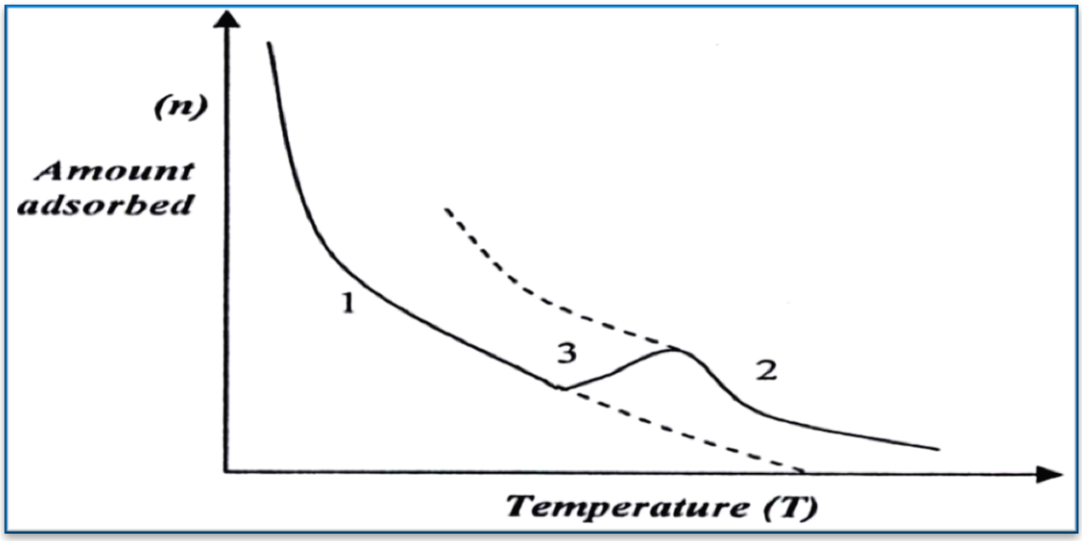
عندما ترتبط أيونات أو ذرات أو جزيئات المادة الممتزة على السطح الماز بواسطة روابط كيميائية وتبادل الالكترونات بينهما يدعى عندئذ بالأمتزاز الكيميائي، هذا النوع من الأمتزاز يتطلب طاقة تنشيط عالية ودرجة حرارة عالية من $20- 200KJ.mol^{-1}$ ، أيضاً يمتاز أنه باعث للحرارة ($\Delta H = -$) لكن وجد في بعض عمليات الامتزاز يكون ماص للحرارة [34] .

في هذا النوع تتكون طبقة أُحادية الجزيئة على السطح الماز، كما موضح في الشكل (1-3) [35]. فضلاً عن أن هذا النوع من الأمتزاز هي عملية غير عكسية ، يتطلب إلى ضغط عالي أو بأستخدام طرق التحليل الكهربائي لفصل المادة الممتزة عن السطح الماز. قد يحدث الأمتزاز الفيزيائي عند درجة حرارة منخفضة ، يليه حدوث الأمتزاز الكيميائي عند درجات حرارة عالية عندما تتغير قيم ΔH من السالبة الى الموجبة وتزداد طاقة التنشيط تدعى عندئذ علمية الامتزاز بالامتزاز فيزيائي - كيميائي كما موضح في الشكل (1-4) [36].



الشكل (1-3) رسم توضيحي بين a الأمتزاز الفيزيائي و b الأمتزاز الكيميائي [35].

حيث (a) الجزيئات الممتزة في الامتزاز الفيزيائي تلتصق بالسطح مباشرة نتيجة القوى الضعيفة اما (b) نلاحظ وجود روابط واضحة تربط بين الجزيئات الممتزة وبين السطح الماز في الامتزاز الكيميائي .



الشكل (1-4) رسم توضيحي تحول الأمتزاز الفيزيائي إلى الأمتزاز الكيميائي عند ارتفاع في درجة الحرارة [36] .

حيث نلاحظ في الشكل (1-4) تأثير ارتفاع درجة الحرارة على عملية الامتزاز من خلال المُنَحنى (1) الذ يمثل نقصان الامتزاز الفيزيائي مع ارتفاع درجة الحرارة اما المنحني (2) يشير الى الامتزاز الكيميائي بينما المنحني (3) يُوضِّحُ منطقةُ التّحولِ من الأمتزازِ الفيزيائي الى الكيميائي.

يمكن تلخيص نوعي الأمتزاز الكيميائي و الفيزيائي في مقارنة موضحة في الجدول (1-1) [38,37].

جدول (1-1) مقارنة بين نوعي الأمتزاز الكيميائي و الفيزيائي [38,37]

ت	اهم العوامل	الأمتزاز الكيميائي	الأمتزاز الفيزيائي
1	قوى الترابط	روابط تساهمية أو أيونية (أواصر الكيميائية)	قوى فاندرفالز Vander Waals ، روابط هيدروجينية Dipole -dipole،
2	حرارة الأمتزاز	40 - 400KJ.mol^{-1}	10- 40KJ.mol^{-1}
3	الأنتقائية للمادة الممتزة	عالية جداً	لاتوجد
4	عدد طبقات الأمتزاز المتكونة	طبقة واحدة	أكثر من طبقة
5	قابلية الأنعكاس	غير عكسي يحتاج إلى ظروف مثل ضغط و درجة حرارة عالية	عكسي عند زيادة درجة الحرارة
6	سرعة الأمتزاز	تتناسب طرديا مع درجة الحرارة	سريعة جداً

1-3-3 أنواع أنظمة الأمتزاز Types of adsorption system

1-3-3-1 نظام الأمتزاز ذو الوجبة الواحدة Batch adsorption systems

في هذا النظام يتم إضافة كمية معينة من الممتزات (السطح الماز) إلى المحلول (النظام الملوث) و تحريك باستخدام محرك ميكانيكي أو جهاز فوق صوتي أومحرك مغناطيسي حتى يصل الأمتزاز إلى نقطة توازنه ، ثم تفصل عن الطور السائل بطرق مختلفة (الطرد المركزي ، الورق الترشيح ، أو تطبيق مجال مغناطيسي على الممتزات المغناطيسية تعتمد على خصائص الممتزات (السطح الماز). قد يكون للممتزات التي تم جمعها القدرة على أمتزاز التلوث وأمكانية إعادة أستخدامها في عملية امتزاز مره اخرى [39].

2-3-3-1 نظام الأمتزاز المستمر Continuous adsorption systems

تميز النظام المستمر للأمتزاز مقارنة بالأمتزاز الوجبة انه يتم تشغيله كعمود أمتزاز بطبقة ثابتة ، حيث ان تركيز المادة الممتزة (الملوثات) تلعب دوراً كبير في أداء الإزالة وسرعة

الأمتزاز في هذه الأنظمة ، علاوة على ذلك هي أمكانية تشغيل المادة الممتزة الصلبة في أعمدة التدفق السفلي أو الصاعد [40].

تعد خصائص السطح الماز و أرتفاع طبقة السطح الماز ، ومعدل سرعة التدفق الداخل ، وتركيز المادة الممتزة (الملوثات) من أهم المعلمات التشغيلية لنظام الأمتزاز المستمر . حيث صممت هذه الأنظمة لمعالجة المياه على نطاق واسع وهي أكثر ملائمة للأستخدامات الصناعية. في مثل هذه الأنظمة ، يرجع سلوك الأمتزاز المختلفة للمياه الملوثة متعددة المكونات إلى الأختلاف في خصائص الملوثات المختلفة [41].

1-3-4 العوامل المؤثرة على عملية الأمتزاز

Factors Effects of Adsorption Process

الأمتزاز هو أحد التقنيات السهلة والاقتصادية لأزالة الملوثات من مياه الصرف الصحي، تحدد قدرة الأمتزاز للأسطح المازة (الممتزات) على فعالية المادة المازة في إزالة الملوثات. ومع ذلك ، فإن معدل أمتزاز ملوثات الماء على الأسطح المازة يعتمد بشكل كبير على العديد من العوامل منها كمية وحجم وخصائص السطح الماز ، و زمن الأتزان (زمن التلامس) ، و تركيز المادة الممتزة (الملوثات) الأولية ، و درجة الحموضة ، و الايونات الذائبة ، و طبيعة المذيب ، ودرجة الحرارة [42 , 43].

1-3-4-1 تأثير وزن السطح الماز Effect of adsorbent weight

أن تحديد أفضل كتلة (كمية أو وزن) السطح الماز (الممتزات) أحد أهم الإجراءات لتحديد سعة الأمتزاز للسطح الماز عند ظروف تشغيل محددة. كما يعد تحديده ذا قيمة من الناحية الأقتصادية لأنه يوفر فكرة الحد الأقصى من أمتزاز و أزالة الملوثات باستخدام كميات قليلة من السطح الماز . بشكل عام تزداد عدد المواقع النشطة (الفعالة) على السطح الماز بأزدياد وزن السطح مما يزيد من قابلية الترابط مع المادة الملوثة (المادة الممتزة) وبالتالي تزداد سعة الأمتزاز التي تتناسب طردياً مع كفاءة عملية الأزالة بأستخدام تقنية الأمتزاز [44] .

1-3- 4-2 تأثير شكل و خصائص السطح الماز

Morphology and surface characteristics of adsorbent

لما كانت عملية الأمتزاز ظاهرة تعتمد على سطح المادة لذلك تتأثر بشكل كبير بمورفولوجيا (شكل مكونات) وخصائص السطح ، مثل مساحة السطحية ، والمجاميع الوظيفية ، و المسامية وحجم المسام. توفر مساحة السطح الأكبر لمادة المازة مواقع أكثر نشاطًا للمشاركة في الأمتزاز.

تُظهر الأسطح المازة النانوية أو الممتزجة بالنانو مساحة سطحية أعلى ودرجة أعلى من نشاط الأسطح الغير نانوية [45، 46].

1-3- 4-3 طبيعة و تركيز المادة الممتزة

Nature and concentration of the adsorbent

أن أهم العوامل المؤثرة في عملية الأمتزاز هي طبيعة المادة الممتزة مثل تركيزها ، و قابلية ذوبانها ، و وزنها الجزيئي ، و وجود المجاميع الفعالة التي تكسبها القطبية ، أضافة إلى شكلها المورفولوجي تلك الصفات تكسب القدرة الجزيئات الممتزة على الأرتباط على السطح الماز بعملية الأمتزاز (أمتزاز أنتقائي لأحد مكونات المحلول دون الأخر) [47] . إن قطبية المواد الممتزة وتعدد الحلقات الأروماتية وشكلها و مجاميعها الفعالة وزيادة وزنها الجزيئي تعمل على رفع سعة أمتزازها على السطوح المختلفة و يعود السبب في ذلك إلى حالة الرنين للإلكترونات π (للحلقة الأروماتية) التي تزيد من قابلية الأمتزاز بينما تنخفض كمية الأمتزاز مع زيادة ذوبانية المادة الممتزة في المحلول [48]. بصورة عامة تزداد كمية المادة الممتزة من المحلول بزيادة تركيزها. وفي بعض الحالات تتوقف عملية الأمتزاز عندما تتكون طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح إلاّ أنه قد يستمر في حالات أخرى ليكون عدة طبقات من المادة الممتزة على سطح المادة المازة وعندها تكون كمية المادة الممتزة أكبر من الأمتزاز أحادي الطبقة [49]. إن الشكل الذي يوضح العلاقة بين كمية المادة الممتزة وتركيز الإتزان يسمى آيزوثيرم الأمتزاز (Adsorption Isotherm) ومن شكل الآيزوثيرم نستطيع التنبؤ بعلاقة كمية الأمتزاز مع تركيز المادة الممتزة في المحلول [50].

1-3- 4-4 تأثير زمن التلامس (زمن الأتزان) Effect of contact time

أهم العوامل التي تؤثر على الأمتزاز هو الزمن اللازم لتفاعل المجاميع الوظيفية للمادة الممتزة في المحلول مع السطح الماز. وهو الوقت المحدد للأحتفاظ بتفاعلات التوازن لضمان أكتمال الأمتزاز خلال مدة زمنية قصيرة ومعقولة أو هو الزمن الذي تكون كمية المادة الممتزة وكمية المواد المتبقية في السائل متساوية ، تزداد كمية الأمتزاز في بداية التفاعل إلى ان تصل إلى زمن معين تزداد بشكل بطيئة مع زيادة الزمن أو تبقى ثابتة [51]. يمكن أن يعزى الأمتزاز الأولي إلى وجود عدد كبير من مواقع الأمتزاز الفارغة المتاحة ، كما يتم تكثف في مواقع الأمتزاز لجزيئات الممتزة ، وعدد هذه المواقع يتناقص [52].

1-3- 4- 5 تأثير الدالة الحامضية Effect of pH Value

يعد الرقم الهيدروجيني من أهم العوامل المهمة الأخرى في عملية الأمتزاز الذي تسبب زيادة أو نقصان أو ربما لا تؤثر على سعة الأمتزاز نتيجة تفاعل أيونات H^+ أو OH^- مع المذاب أو السطح أو المذيب. مثل هذا التفاعل يمكن أن يغير الحالة الكيميائية اعتماداً على شحنة كل من السطح الماز و المادة الممتزة في المحلول . نجد في بعض الاحيان تزداد عملية الأمتزاز بتغير الرقم الهيدروجي بسبب تغيير في طبيعة المادة الممتزة في المحلول من خلال زيادة الشحنة و درجة التأين و تغيير بنيتها و نقصان ذوبانيتها في المحلول مما يزيد أرتباطها بالمجاميع الفعالة ذات الشحنة المعاكسة على السطح الماز أو بالعكس، وفي بعض الأحيان لا يؤثر مطلقا على عملية الأمتزاز [53، 54].

1-3- 4- 6 تأثير الشدة الأيونية Effect of Ionic Strength

يُعرف تعديل نسبة إزالة الملوث في وجود أيونات أخرى بتأثير الأيونات المتنافسة أو المتعايشة. يؤثر وجود أيونات أخرى بشكل كبير على كفاءة الإزالة حيث يمكنها بسهولة التنافس مع الممتزات لمواقع الأمتزاز النشطة على السطح الماز اعتماداً على قابلية الذوبان (الذوبانية) عندما تكون أقل ذوبانية من المادة الممتزة يسبب إلى نقصان في سعة الأمتزاز و انخفاض نسبة الازالة. أو ربما يمكن أن تعزز كفاءة عملية الأمتزاز عن طريق زيادة شحنة المادة الممتزة المعاكسة للشحنة الناتجة من تغطية السطح الماز بطبقة من الايونات المضافة (الشدة الأيونية) مما يزيد من سعة عملية الأمتزاز و العكس صحيح [55] . و بأستخدام المعادلة (1-2) يمكن حساب القوة الأيونية [56] .

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \qquad (1\text{-}2)$$

إذ أن :- μ تمثل الشدة الأيونية ، C_i التركيز الايون ، Z_i هي شحنة الايون.

1-3- 4-7 تأثير درجة الحرارة Effect of Temperature

تلعب درجة الحرارة دوراً هاماً و مؤثراً رئيسياً على سعة الأمتزاز و نوع الأمتزاز وطبيعة كل من المادة الممتزة و السطح الماز ، اعتماداً على طبيعة و نوع العملية اما تكون باعثة للحرارة الذي تقل به سعة الأمتزاز مع أرتفاع درجة الحرارة بسبب زيادة الطاقة الحركية للممتزات و ضعف قوى الأمتزاز و أنفصالها عن السطح الماز ، أما إذا كانت عملية الأمتزاز ماص للحرارة ، فإن سعة الأمتزاز ستزداد أيضاً مع زيادة درجة الحرارة . قد يكون هذا بسبب الزيادة في حركة الملوثات وكذلك في زيادة عدد المواقع النشطة للأمتزاز بسبب تأثير الأنتفاخ [57، 58]. تعد الطاقة الحرة لكبس والمحتوى الحراري (انثالبي) و الأنتروبي مُعلمات مفيدة

لوصف عملية الأمتزاز . عندما تكون القيم سالبة للطاقة الحرة (ΔG) وانثالبي (ΔH) تكون عملية الأمتزاز تلقائية وباعثة للحرارة اما القيم الموجبة لتغيير الانثالبي (ΔH) تشير إلى عملية الأمتزاز ماصة للحرارة . العلاقة بين تغير الطاقة الحرة كبس (ΔG) ودرجة الحرارة ويتم إعطاء ثابت التوازن K_{eq} حسب المعادلة (1-3) [57] ، و يمكن تقدير ΔH و ΔS في عملية الأمتزاز عبر معادلة فانت هوف Van't Hoff (1-4) [59].

$$\Delta G = -RT \ln Keq \qquad (1\text{-}3)$$

$$\mathrm{Ln}K_{eq} = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \qquad (1\text{-}4)$$

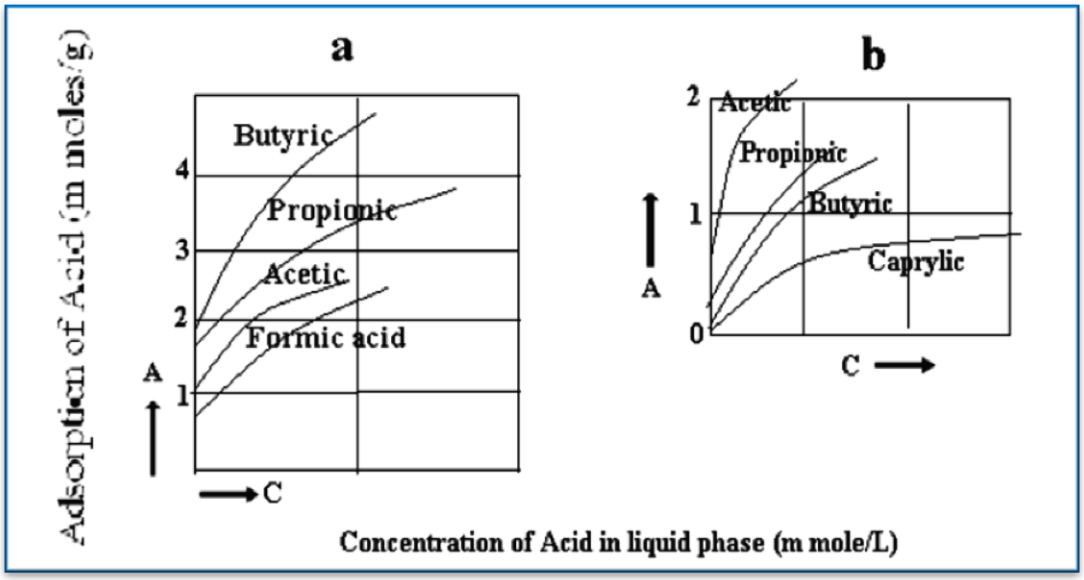
1-3-4-8 تأثير المذيب و قاعدة تروبي Solvent and Traube's rule

عند تماس سطح الطور السائل مع سطح الطور الصلب تحدث عملية الأمتزاز ، أن الطور السائل قد يكون نقياً أو يحتوي على مواد مذابة فيه [60]. في عملية الأمتزاز يكون للمذيب تأثير واضح حيث تتنافس جزيئاته مع جزيئات المادة الممتزة (المذاب) على المواقع الفعالة المنتشرة على السطح الماز ، حيث يكون وفقا إلى التفاعل بين (السطح الماز ، و المذيب ،و المادة الممتزة المذابة) . تزداد قوة الأمتزاز و سعة الأمتزاز على السطح الماز عندما تكون ذوبانية المادة الممتزة المذابة قليلة (واطئة) في المذيب ، اضافة إلى تأثير نوعية المذيب (مذيب قطبي او مذيب غير قطبي) على السطح الماز كما في دراسة تروبي سميت قاعدة باسمه (Trauble's Rule) وتنص على أنه " تزداد كمية الأمتزاز للمواد العضوية من محاليلها المائية زيادة منتظمة بزيادة طول السلسلة الهيدروكربونية" [61]. إن أمتزاز سلسلة من الحوامض الكاربوكسيلية المختلفة من محاليلها المائية على سطح الفحم الحيواني (الكاربون) هو تطبيق لقاعدة تروبي (Trauble's Rule) وجد أزدياد كمية وسعة الأمتزاز على النحو الآتي:

Butyric >Propionic >Acetic >Formic acid

بينما أمتزاز السلسلة من الحوامض الكاربوكسيلية نفسها بأستخدام مذيب لاقطبي (التلوين) و سطح ماز قطبي (هلام السيكا) كما موضح الشكل (1-5) أظهر العكس فوجد أن سعة الأمتزاز للحوامض الكاربوكسيلية تترتب على النحو الآتي [62].

Formic acid > Acetic >Propionic> Butyric



الشكل (1-5) قاعدة تروبي (a) أمتزاز احماض كاربوكسيلية من محاليل مائية على سطح الفحم الحيواني (b) أمتزاز احماض كاربوكسيلية من رباعي كلوريد الكاربون على سطح هلام السليكا [62].

5-3-1 أيزوثيرمات الأمتزاز Adsorption Isotherms

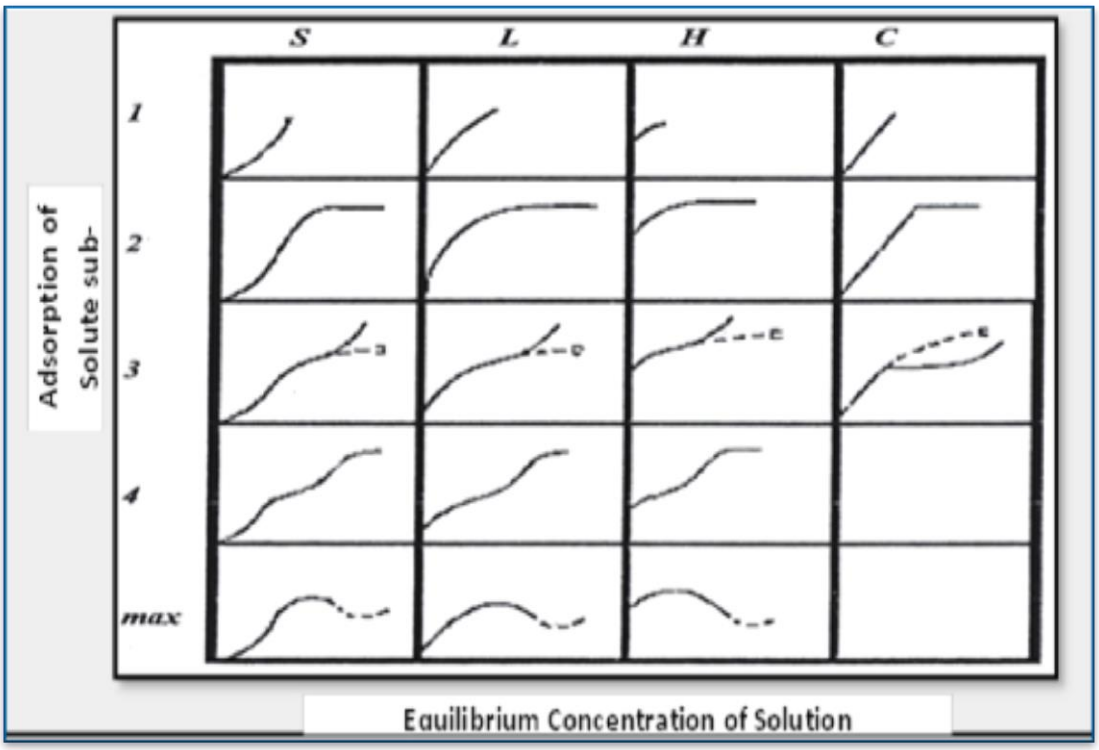
أن العلاقة بين تركيز المادة الممتزة (C_e) في المحلول و سعة الأمتزاز للمادة الممتزة (Q_e) عند حالة الأتزان بثبوت درجة الحرارة تدعى أيزوثيرم الأمتزاز ، عن طريق رسم العلاقة بينهما نحصل على منحنياً يفسر عمليات الأمتزاز هو منحني ايزوثيرم الأمتزاز الذي وضع احد تصنيفاته العالم Giles وجماعته اعتمادا على هيئة وشكل المنحني الناتج إلى أربعة أصناف رئيسة تحمل الرموز هي S,L,H,C هذه الرموز تمثل المقاطع الأبتدائية للأيزوثيرمات مما تضمنت الأصناف الرئيسية اصنافاً ثانوية على شكل أرقام 1، 2 ، 3 ، 4 ، max . كما يظهر في الشكل (1 -6) [63].

1- الصنف S :- عندما تتوجه الجزيئات الممتزة على السطح الماز مائلاً أو عمودياً فضلاً عن أن المذيب قد يعاني أمتزازاً شديداً على السطح يتخذ منحني الايزوثيرم شكل (S shape) [64].

2- الصنف L :- أما اذا توجهت الجزيئات على الطبقة السطحية للمادة المازة افقيا ويكون الأمتزاز أحادي الطبقة وهو خاص بنوع ايزوثيرمات لانكماير(Langmuir)[64].

3- الصنف H :- يحدث هذا الصنف في الأمتزاز ذو الأنجذاب العالي (High Adsorption Affinity) ، هذا الأيزوثيرم غالباً يتكون في المحاليل المخففة جداً وكذلك عند امتزاز جزيئات كبيرة جدا مثل البوليمرات [64].

4- الصنف C :- اشار هذا الصنف إلى وجود معامل التوزيع (Partition constant) بين المادة الممتزة من جهة والمحلول مع السطح الماز من جهة اخرى ، فضلاً عن احتمالية عالية لحدوث الأمتزاز الكيميائي [64].



الشكل (1-6) تصنيف (Giles) لايزوثيرمات الامتزا ز [64] .

6-3-1 نظريات الأمتزاز Theories of Adsorption

اقترحت عدة فرضيات و نظريات واشكال عدة لوصف العلاقة بين المادة الممتزة وبين السطح الماز في ظروف مختلفة وايضا وصف عملية الأمتزاز وشكل الايزوثيرم الناتج و انواع الامتزاز حيث يوضح الجدول (1-2) موديل الامتزاز و نوعه (فيزيائي ام كيميائي او كلاهما) ومعادلات كل موديل امتزاز القيم التي يتم الرسم بينها [65] .

جدول (1-2) فرضيات و نظريات الأمتزاز

Isotherm	Type of Adsorption	Equation	
		Nonlinear	Plot
Langmuir [66]	Physical and chemical	$Q_e = \frac{abC_e}{1+bC_e}$	$\frac{C_e}{Q_e} Vs\ C_e$
Freundlich [67]	Physical and chemical	$Q_e = K_f\ {C_e}^{1/n}$	$logQ_e\ Vs\ logC_e$
Temkin [68]	Chemical adsorption	$Q_e = \frac{RT}{b} LnA_T C_e$	$Q_e\ vs\ LnC_e$
Redlich-Peterson [69]	Physical and chemical	$Q_e = \frac{K_R C_e}{1+a_R C_e^g}$	$Ln\left(K_R \frac{C_e}{Q_e} - 1\right) vs\ LnC_e$
Toth [70]	Multimolecular Physical	$Q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{\frac{1}{t}}}$	$Ln\left(\frac{Q_e}{K_T}\right) vs\ LnC_e$

1-6-2-1 معادلة لانكماير للأمتزاز Langmuir Adsorption Equations

أشارت الدراسات إلى إنّ المعادلات الرياضية التي وضحت عمليات الأمتزاز اختلفت في امتزاز الغازات عن امتزاز السوائل. وضعت معادلة لانكماير أساساً لتفسير امتزاز الغازات على سطوح المواد الصلبة وأيضاً طبقت هذه المعادلة لامتزاز المواد المذابة في الطور السائل على سطوح المواد الصلبة لاسيما اغلب الملوثات ذائبة في الماء مثل الاصباغ، أدى ذلك الى انتشاراً واسعاً للمعادلة بعد أن طورت من قبل (Irving Langmuir) عام (1918) عندما وصف أمتزاز جزيئات الغاز على سطح صلب مستوي، و أفترض لانكماير أن الأمتزاز يحدث لطبقة جزيئية واحدة على سطح المادة المازة ،كما أستبعد حدوث تفاعلات بين الدقائق الممتزة في التغطية الواطئة للسطح. حيث تزداد كمية المادة الممتزة سريعاً بداية الأمتزاز ثم تصل إلى

مرحلة الثبات بسبب عملية الابتزاز (Desorption) أذ تستند معادلة لانكماير عامة على عدد من الفرضيات الاساسية وهي [66].

1.تكون جميع مواقع الأمتزاز متسأوية و ثابتة وتوزيع الطاقة على السطح يكون منتظماً عندما يكون سطح المادة الممتزة متجانس (Homogenous).

2. انعدام تفاعل الجزيئات الممتّزة مع بعضها البعض.

3. حصول معظم الأمتزاز بنفس الآلية.

4. في حالة الحد الأقصى من الأمتزاز ، تتشكل طبقة رقيقة لا توضع الجزيئات الممتزة على الجزيئات الأخرى الممتزة سابقًا. ولكن فقط على الأسطح الحرة للمادة الممتزة.

نادراً ما تكون هذه الفرضيات الأربعة جميعها صحيحة لأسباب عديدة . ربما وجود عيوب على السطح الماز وعدم تجانسه ، أو ربما تكون بعض الجزيئات الممتزة غير نشطة ، ولا بالضرورة أن تكون آلية امتزاز الجسيمات الأولى لتكون هي نفسها بالنسبة للجزيئات اللاحقة. الاكثر احتمالاً هو الشرط الرابع لأنه معظم الجزيئات سوف تمتز على الطبقات الرقيقة. يعتبر Langmuir isothermal هو الخيار الأول لمعظم نماذج الأمتزاز ، ولديه العديد من التطبيقات في حركيّة السّطح. تمثل المعادلة (1-4) معادلة لانكماير للامتزاز من المحلول و (1-5) هي معادلة لانكماير الخطية للامتزاز [71].

$$Q_e = \frac{abC_e}{1+bCe} \qquad (1\text{-}4)$$

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{C_e}{a} \qquad (1\text{-}5)$$

إذ ان :

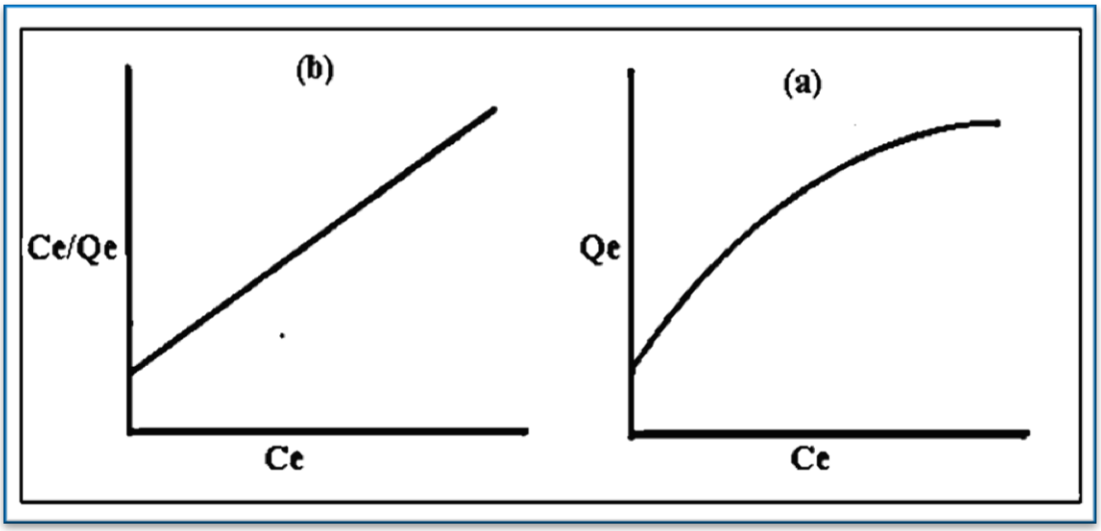
Q_e : السعة الوزنية للامتزاز بوحدات ($mg.g^{-1}$).

C_e : تركيز المذاب (الممتز) عند الاتزان بوحدات ($mg.L^{-1}$).

a : سعة الأمتزاز الفضلى عندما يتشبع سطح الأمتزاز كليا بوحدات ($mg.g^{-1}$) .

b : ثابت لانكماير يرتبط بطاقة الأمتزاز أو ثابت الاتزان كما مشار في المعادلة (1-4)

وعندما يتم رسم C_e/Q_e مقابل C_e فان الميل يسأوي 1/a و تقاطعه يسأوي القيمة 1/ab، كما في الشكل (1-7) .



الشكل (1-7) a- معادلة ايزوثيرم لانكماير ، b- معادلة ايزوثيرم لانكماير الخطية .

1-2-6-2 معادلة فريندلش للامتزاز Freundlich Adsorption Equation

في عام (1926 م) افترض العالم الألماني (Freundlich) أَن الأمتزاز يتغيّر تغيراً لوغاريتمياً مع الضغط . إذ عدت معادلة فريندلش من أهم المعادلات التي استخدمت بنجاح في حالة الأمتزاز من المحلول عندما تكون السطوح معظمها غير متجانسة (Heterogeneous) أي إن التغيرات في الطاقة الكامنة غير منتظمة بسبب وقوع مواقع الأمتزاز عند مستويات متباينة من الطاقة . أيضاً الأمتزاز ربما يحدث في طبقات متعددة ادى إلى تغيير في أيزوثيرم الأمتزاز ، هذا التغيير الذي وضحته معادلة فريندلش انه التغيير في مقدار المادة الممتزة (سعة الأمتزاز) في وحدة المساحة أو كتلة المادة المازة مع تركيز الاتزان (C_e) ، وصيغتها الرياضية تكون كما في معادلة (1-6) [72].

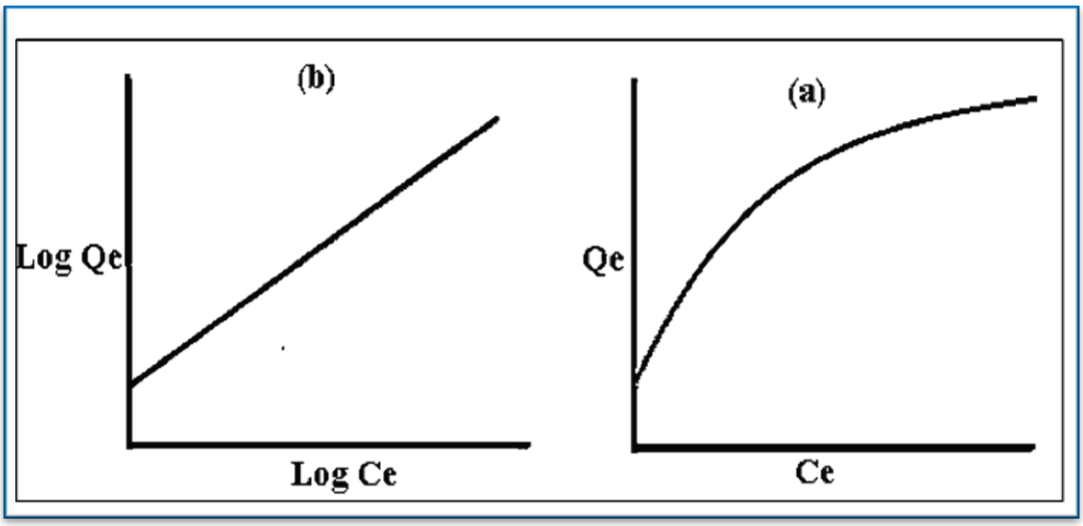
$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \qquad (1\text{-}6)$$

بأخذ اللوغارتم لمعادلة (1-6)

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n}\log C_e \qquad (1\text{-}7)$$

حيث ان k_f , n هما ثوابت فرندلش التجريبية حيث n هو مقياس لشدة الأمتزاز، بينما k_f مقياس لكمية الأمتزاز التي يمكن الحصول عليها من رسم العلاقة بين ($\log Q_e$) مقابل ($\log C_e$) ميلها ($\frac{1}{n}$) وتقاطعها ($\log k_f$) ، تعتمد قيم هذه الثوابت على طبيعة كل من السطح الماز، و المادة الممتزة ، ودرجة الحرارة حيث وجد ان هذه القيم تكون . اختلفت معادلة

فريندلش عن معادلة لانكماير في تطابقها مع الأمتزاز الفيزيائي عندما يكون عدة طبقات، أضافة أسطح المواد الغير متجانسة (Heterogeneous)، كما في الشكل (1-8) .



الشكل (1-8) a- معادلة ايزوثيرم فريندلش ، b- معادلة ايزوثيرم فرندلش الخطية .

3-6-2-1 معادلة تمكن للأمتزاز Temkin Adsorption Equation

اقترح العلم تمكن انخفاضاً خطياً للحرارة المرتبطة مع عملية الأمتزاز لجميع الجزيئات في الطبقة مع تغطية السطح بسبب التفاعلات بين المادة الممتزة (Adsorbate) والسطح الماز (Adsorbent) ، كما يمكن تمثيل ايزوثيرم تمكن بواسطة المعادلات الغير خطية (1-8) و الخطية (1-9) التاليتين [73].

$$Q_e = B.LnA_TC_e \qquad (1\text{-}8)$$

$$Q_e = BLnA_T + BLnC_e \qquad (1\text{-}9)$$

حيث ان :-

A_T: هو ثابت توازن الأمتزاز (A_T) يمثل اقصى طاقة للأمتزاز .

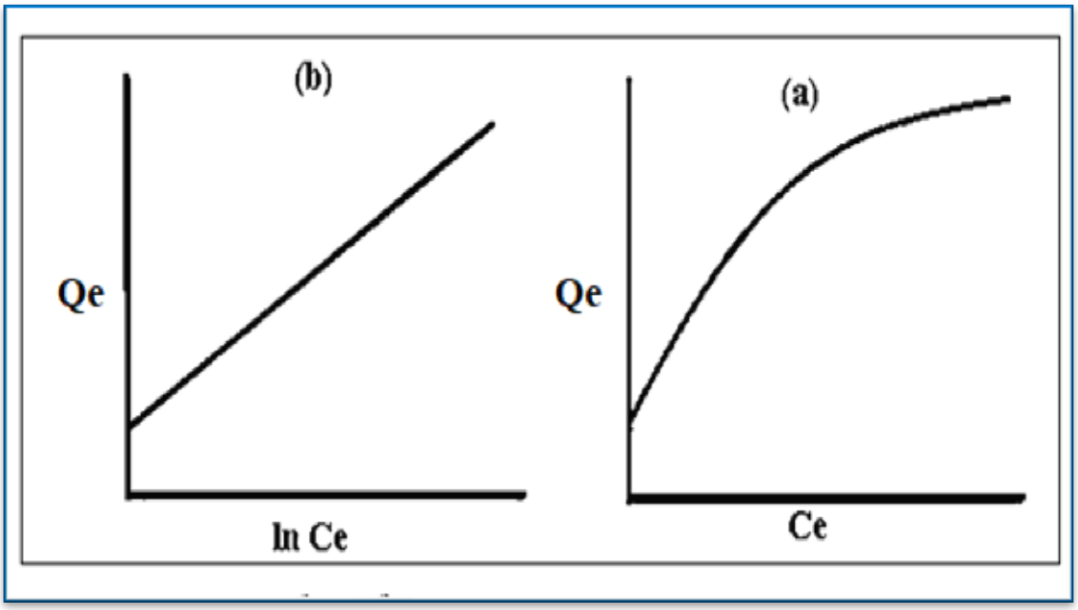
B: ثابت ايزوثيرم تمكين الذي يسأوي $\frac{RT}{b}$.

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

T: تمثل درجة الحرارة المطلقة K.

b: ثابت حرارة الأمتزاز ($J.mol^{-1}$).

يمكن ايجاد قيم A_T ، و B عن طريق رسم المعادلة الخطية (1-9) بين Q_e مقابل LnC_e حيث يساوي ميل المعادلة B بينما قطع المعادلة هو قيمة $BLnA_T$ كما في الشكل (1-9).



الشكل (1-9) a- معادلة ايزوثيرم تمكن، b- معادلة ايزوثيرم تمكن الخطية .

3-1 العوامل المحفزة كأسطح مازة Catalysts as adsorbent surfaces

العامل المحفز (المساعد) هو المادة الكيميائية التي تزيد سرعة التفاعل دون أن تدخل في التفاعل و تستهلك مع انخفاض حاجز طاقة التفاعل [74]. يتميز العامل المحفز امتلاكه مواقع فعاله على سطحه التي ترتبط مع المواد المتفاعلة في مرحلتي الانتشار و الأمتزاز من حركيات العامل المحفز [75]. هذه المميزات لعبة دورا مهم في ازالة الملوثات و معالجتها مثل ازالة الاصباغ من المحاليل المائية [76] . وتصنف إلى عوامل محفزة فلزية و عوامل محفزة مركبة.

1-3-1 العوامل المحفزة الفلزية Metallic Catalysts

تعددت أشكال هذا النوع كأن يكون سلكاً أو شريطاً أو غشاء فلزي مرسب على سطح معدن أو زجاج ، أو على هيئة سبيكة من فلزين أو اكثر يستخدم كعامل محفز . يتواجد العامل المحفز بحالة غروية أو عالقة في المحلول [77]. كما لها تطبيقات واسعة كعامل محفز وكذلك استعمل في هدرجة الهيدروكاربونات و تحسين خواص الوقود السائل [78].

2-3-1 العوامل المحفزة المتراكبة Composites Catalysts

عندما يتكون العامل المحفز من مركبين أو أكثر يدعى بالعامل المحفز المركب [79]. كما يمكن تصنف حسب مصدر المادة الأولية التي يصنع منها العامل المحفز إلى طبيعية مثل أنواع من الأطيان Clays و البوكسايت Bauxite و البورسلينات Porcelain أو يمكن تحضيرها من موادها الأولية الكيميائية النقية مثل اكاسيد العناصر الفلزية metal oxide . إذ يتكون العامل المساعد من ثلاثةَ مكونات اساسية [80].

1-2-3-1 الموقع (المكون) الفعال Active (component) site

المكون الفعال هو المسؤول الرئيسي عن التفاعل الكيميائي و يعد الخطوة الأولى في تصميم العامل المساعد ، صنفت المكونات الفعالة اعتماد على التوصيلية لأن التوصيل يعتمد على الترتيب الالكتروني للذرات كما في الجدول (1-3) [81].

(1-3) تصنيف مكونات الفعالة للعوامل المحفزة

التوصيلية	الصنف	نوع التفاعل	التفاعلات	امثلة المواد المحفزة
موصلات	الفلزات	أكسدة واختزال	هدرجة،اكسدة ، تحلل مائي	Ag, Cu, Fe, Ni, Pt, Pd,
اشباه الموصلات	الاكاسيد و الكبريتيدات	أكسدة واختزال	هدرجة،اكسدة ، تحلل مائي	CuO , Co_2O_3, ZnO …. Etc
العوازل	الأكاسيد	أيون كاربونيوم	البلمرة ، الجناس، التكسير	Al_2O_3 , SiO_2 , MgO, SiO_2-Al_2O_3, Zeolites

2-2-3-1 الحامل أو الساند Supporter

دور الحامل هو تجهيز العامل المساعدة مساحة سطحية كبيرة و استقرارية المكون الفعال لأن الحامل يمتلك مسامية و استقرارية حرارية عالية . من المواد الحاملة أوكسيد المغنيسيوم الذي يمتاز بمساحة سطحية كبيرة و يعمل على تخفيف العامل المحفز المستخدم [81].

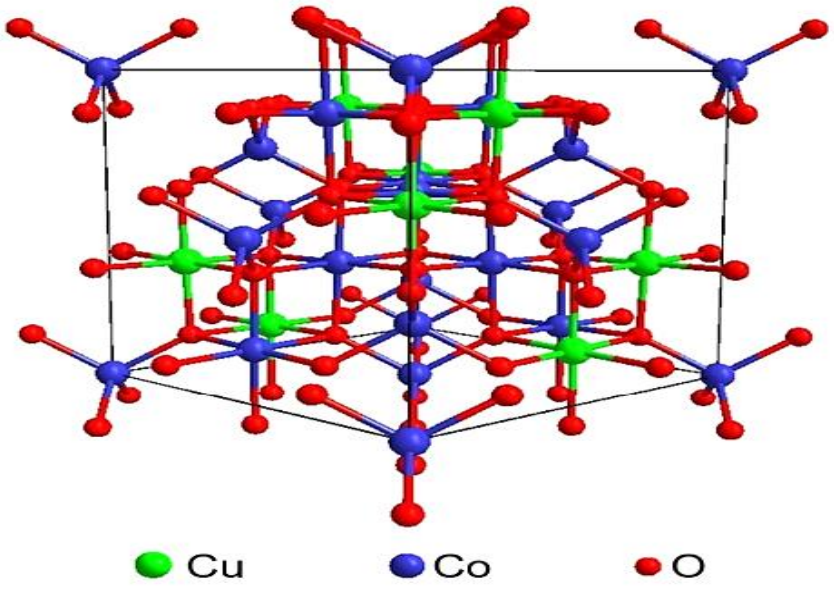
3-2-3-1 المرقيات Promoters

هي مواد غير فعالة بفردها لكن تزيد عملية التحفيز عند اضافتها للعامل المحفز و تزيد معدل سرعة التفاعل ، إن اضافة كميات صغيره جدا من المرقيات إلى العامل المحفز يزيد من الفعالية و الاستقرارية و الانتقائية . إذ تعمل زيادة الانتقائية ، أو الخاصية الالكترونية ، تثبيط نمو السطح و تلبده و تمنع تسمم العامل المحفز مثل MgO يعيق التلبد المكون الفعال للعامل المحفز ، وSiO_2 تزيد من الاستقرارية الحرارية [81].

3-3-1 التركيب البلوري لنوع سبانيل Crystal structure of spinel type

السبانيل هو مجموعة من المركبات اللاعضوية الموجودة بالطبيعة وتعد من أكبر المجموعات وتمتاز امتلاكها بنية مليئة بالايونات الموجبة والسالبة . تكتب صيغة بنية السبانيل الكيميائية AB_2O_4 لانظمة الموجبة (II -III) اما الانظمة الموجبة IV /III -I , III -II , IV -II تكون صيغة الكيميائية A_2BO_4 . إن وحدة الخلية في السبانيل من النوع العكسي تتكون من ثمان جزيئات من صيغة AB_2O_4 متمثلة بصيغة $A_8B_{16}O_{32}$ تكون فيها الأيونات الموجبة و السالبة

مكعبية مغلقة كما موضح بالشكل (1-8) [82]. إذ تتألف خلية السبايل من 16 موقعا في نظام ثماني السطوح 8 مواقع للأيون B^{3+} و 8 مواقع للأيون A^{2+} بينما 8 مواقع في نظام الرباعي للأيون B^{3+}.



الشكل (1-10) التركيب البلوري سبايل $CuCo_2O_4$ [83].

1-3- 4 الأكاسيد المكونة للسطوح المازة المحضرة $CuCo_2O_4$ و $CuCo_2O_4$-MgO

1- أكاسيد الكوبلت و النحاس المركبة نوع سبايل ($CuCo_2O_4$)

في الأونة الأخيرة ، تم إنشاء هيكل السبايل (AB_2O_4) الذي يحتوي على مخاليط ثنائية وثلاثية من أكاسيد المعادن كمحفزات واعدة للأكسدة والاختزال. يوفر وجود اثنين من الكتيونات المعدنية التكافؤية المختلطة فرصة لنقل الإلكترونات بسهولة كبيرة بين العديد من الكتيونات المعدنية الانتقالية مع طاقة تنشيط منخفضة نسبيًا. من بين هيكل السبايل ، الكوبلت السبايل على وجه الخصوص $CuCo_2O_4$ ، رائعة بسبب تكلفتها المنخفضة ، وعدم السمية ، والاستقرار العالي ، والموصلية الإلكترونية العالية ، والخصائص الكهروكيميائية. حتى الآن ، تم استخدام $CuCo_2O_4$ على نطاق واسع في تصنيع المكثفات الفائقة [84].

2- أوكسيد المغنيسيوم MgO

أوكسيد المغنيسيوم مادة بيضاء صلبة تتكون من تأصر الأيوني بين المغنيسيوم الذي يعد ثالث عنصر اكثر وفرة في الارض و الأوكسجين ، يمتاز أوكسيد المغنيسيوم بمساحة سطحية كبيرة ، وتركيباً بلورياً مكعب الشكل جعلته مناسبا يكون مرقيا و حاملا للعوامل المساعدة لمنع

التلبد و أيضاً تخفيف العامل المساعد واستخدامه في تطبيقات عديدة مثل معالجة النفايات السامة و المنتجات فائقة التوصيل و السيراميك، كما يضاف لزيادة المقأومة الحرارية في بعض الصناعات [85].

4-1 التلوث بالصبغات The Pollution by Dyes

إن وجود هذه الأصباغ يسبب تغييراً كبيراً في الظروف البيئية للحيوانات والنباتات المائية ، بسبب عدم قابليتها للتحلل البيولوجي بسهولة مسبب تأثير سلبي على توازن البيئة المائية عن طريق حدوث مخاطر جسيمة ، وهي المخاطر الواضحة (نقص الأوكسجين ، تغيير اللون ، التعكر والرائحة) ، أما الأخطار طويلة المدى (الثبات ، التراكم الحيوي للمنتجات العطرية المسببة للسرطان والتكوين من المنتجات الثانوية للكلورة) والطفرات والسرطنة [86]. بسبب استخدمها في صباغة المنسوجات مثل الصوف والحرير والنايلون والبوليستر والأكريليك والبولي أسيتات والبولي يوريثان لذلك تعددت انواعها إلى اكثر من 10^5 نوع في السوق العالمي بمعدل 700 ألف طن سنويا [87] .هذه الكميات الكبيرة من الصبغات المستهلكة في الصناعات النسيجية انتج عنها طرح كميات هائلة من المياه الملوثة إلى البيئة [88]. أن وجود مجموعات وظيفية معينة في المركب تؤدي إلى جعله ملوناً وقد أطلق عليها بالمجموعات الكروموفورية (Chromophores) وتعني المجموعـات الحـاملة للـون (Colour bearing groups) وتشمل على مجموعات –N=N-, $-NO_2$,-N=O, -C=S, -C=O, -C=C- وهناك مجموعات تعمل على زيادة شدة اللون الذي تحمله المجموعة الكروموفورية وسميت هذه بالمجموعات المساعدة أو الأكسوكرومات (Auxochromes) وتعني معمقات اللون وهي مجموعات دافعة للالكترونات فضلا عن أهميتها في زيادة شدة اللون فضلاً عن أنها تزيد من الشحنة (الصفة الحامضية أو القاعدية) لجزيئة الصبغة وبذلك تزيد قدرتها على الارتباط بالسطوح المازة [89]. و تصنف الصبغات إلى عدة انواع بالاعتماد على التركيب الكيميائي للصبغة كما موضح في الجدول (1-4) [90].

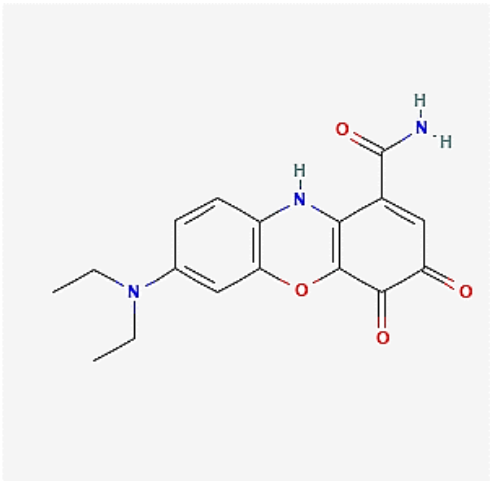
الجدول (1-4) تصنيف الصبغات [90]

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

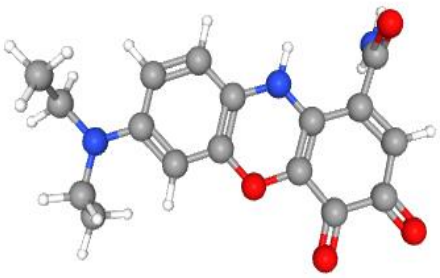
1-4-1 صبغة السلستين الزرقاء Celestine Blue B Dye (CBB)

هي أحد أنواع الأصباغ القاعدية الصناعية التي تُصنف ضمن مجموعة الأوكسازين (Oxazin) لأحتوائه على حلقة الأوكسازين الغير متجانسة (مجموعة كرموفورمية) المسؤولة عن اللون الازرق المخضر ، تسبب هذه الصبغة ضرراً بيئياً عند طرحها في المياه مثل الامراض السرطانية و الطفرات الوراثية للجينات و تحسس من الأصباغ ، تمتلك الصبغة الصيغة الكيميائية $C_{17}H_{18}ClN_3O_4$ الصيغة التركيبية والفراغية الموضحة في الشكل (1-10) ، و وزن جزيئي $363.80\ g.mol^{-1}$ أما إسمها ضمن النظام IUPAC [91] .

(7-diethylamino)-3,4-dioxo-10H-phenoxazine-1-carboxamide)



A



B

C

D

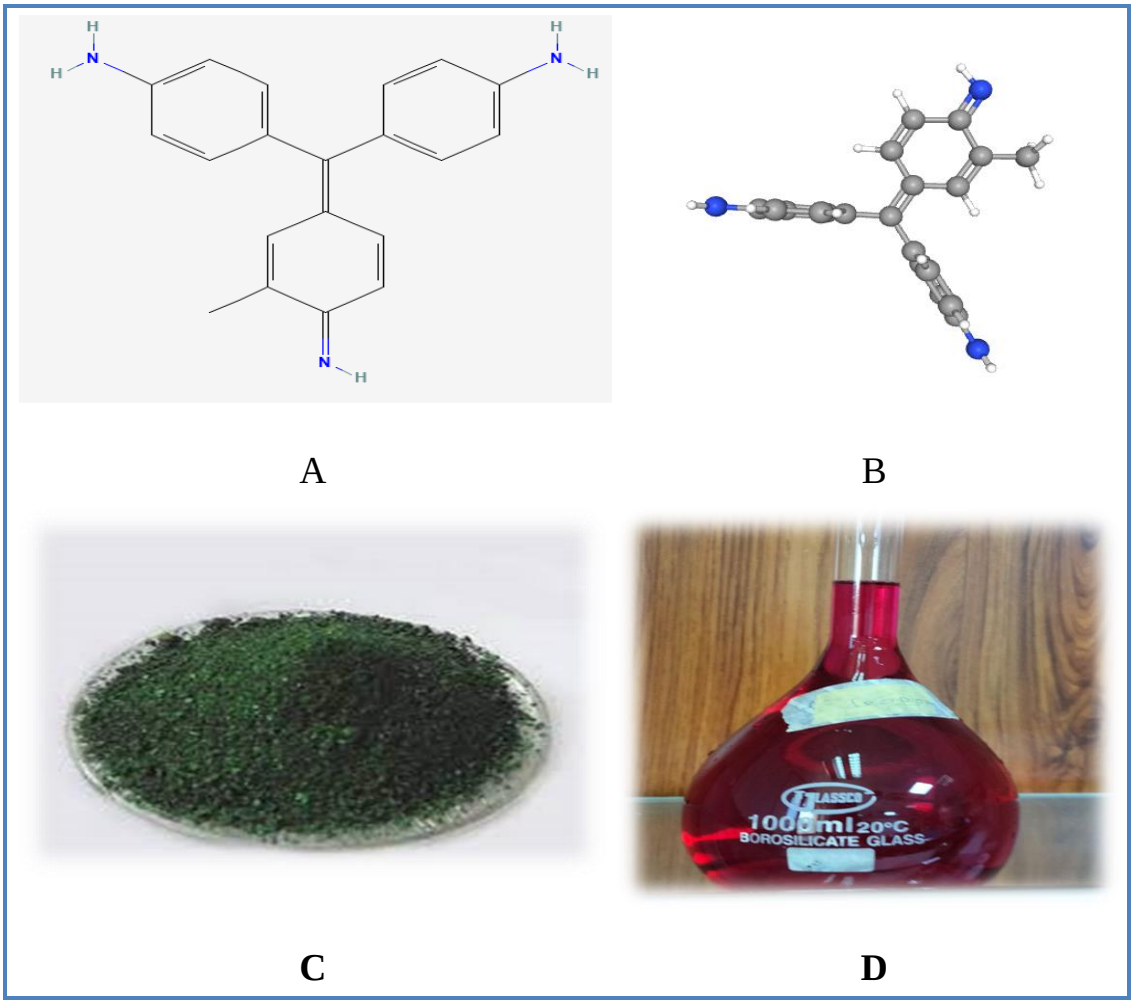
الشكل (1-11) A- الصيغة التركيبية B و الفراغية للصبغة السلستين الزقاء و C- لون مسحوق الصبغة ، D- لون محلول الصبغة [92] .

2-4-1 صبغة الفوكسين القاعدية Basic Fuchsin(BF)

إن خليط من ثلاثة أصباغ Pararosaniline و Rosaniline و Magenta II وبالتالي يُعرف باسم Magenta II ينتج صبغة ثلاثي أمينوتريفينيل ميثان. وهي واحدة من تلك الأصباغ النادرة القابلة للاشتعال بطبيعتها. يستخدم على نطاق واسع كعامل تلوين للمواد النسيجية والجلود. كما أنها تستخدم لصبغ الكولاجين والعضلات والميتوكوندريا والعصيات. يمتلك خصائص مخدرة ومبيد للجراثيم (موجبة الجرام) ومبيد للفطريات . قد يؤدي التلامس الجسدي مع الصبغة إلى تهيج شديد للعين والجلد . قد يؤدي تناوله إلى تهيج الجهاز الهضمي المصحوب بالغثيان والقيء

والإسهال واستنشاق الصبغة يسبب تهيجًا في الجهاز التنفسي ، وقد يتسبب الاستنشاق أو الابتلاع أيضًا في تلف الأعضاء مثل الدم والكبد والطحال والغدة الدرقية. قد يؤثر التعرض المتكرر للصبغة على الجهاز العصبي بالصداع والدوخة والخمول وتقلص العضلات. في الإنسان والحيوان ، تشمل سميته التأثيرات المسببة للسرطان والمطفرة [95,94,93] حيث تمتلك صيغه الجزيئية $C_{20}H_{20}ClN_3$ و وزنها الجزيئي 363.80 $g.mol^{-1}$ كذلك تكون عبارة مسحوق بلوري اخضر اللون في الحالة الصلبة اما في الحالة السائلة يكون احمر اللون وذات صيغة تركيبية وفراغية كما موضح في الشكل (1-11) أما إسمها ضمن النظام IUPAC [96] .

4-[(4-aminophenyl)-(4-imino-3-methylcyclohexa-2,5-dien-1ylidene) methyl] aniline; hydrochloride.



الشكل (1-12) A- الصيغة التركيبية وB الفراغية لصبغة الفوكسين القاعدية و C - مسحوق البلوري الاخضر اللون للصبغة و D - لون الصبغة بالمحلول [96].

1 - 6 الهدف من الدراسة Aim of Study

1- تحضير سطحين مازيين هما العاملان المحفزان المتراكبان نوع سباينل $CuCo_2O_4$ $CuCo_2O_4$-MgO (سطح ماز جديد).

2- تشخيص السطحين المازيين بتقنيات XRD ,AFM , FT-IR , SEM .

3- أستخدام السطحين مازيين في تنقية المياة من الملوثات العضوية المتمثلة بإزالة صبغتي السلستين الزرقاء (CBB) و الفوكسين القاعدية (BF) بعملية الأمتزاز لأنها تعتبر من الصبغات العضوية السامة وتستخدم في الصناعات النسيجية.

4- دراسة الظروف الفضلى لعملية الأمتزاز مثل زمن الأتزان ، وزن السطح الماز ، تركيز الصبغة قيد الدراسة ، درجة الحرارة

5- دراسة أُيزوثيرمات عملية الأمتزاز و معرفة نوع الايزوثيرم ومدى تطابقه مع نماذج الأمتزاز Langmuir، Temkin ، Freundlich.

6- دراسة الدوال الثرموديناميكية (ΔG ،ΔS، ΔH) ومعرفة هل عملية الأمتزاز تلقائية أم لا ، و هل العملية الأمتزاز باعثة أم ماصة للحرارة.

الفصل الثاني
الجزء العملي
Chapter two
Experimental part

2- الجزء العملي Experimental part

2-1 الأجهزة المستخدمة Instruments Used

أستخدمت في هذه الدراسة الأجهزة الموضحة في جدول (2-1)

جدول (2-1) الاجهزة المستخدمة في الدراسة

ت	اسم الجهاز باللغة الانكليزية	اسم الجهاز باللغة العربية	الشركة	المؤسسة التي يتوفر فيها الجهاز
1	UV – Visible Spectrophotometer Double Beam -6100PC	مطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية ثنائي الحزمة	EMCLAB, Germany	جامعة بابل ، كلية العلوم ، قسم الكيمياء
2	(X-Ray) XRD-6000	جهاز حيود الاشعة السينية	Shimadzu ,Japan	وزارةالعلوم و التكنلوجيا – دائرة بحوث المواد
3	IRAffinity-1S (FT-IR)	جهاز الأشعة التحت الحمراء	Shimadzu ,Japan	جامعة كربلاء ، كلية التربية للعلوم الصرفة، قسم الكيمياء
4	Atomic Force Microscope (AFM) TT-2 AFM	مجهر القوة الذرية	AFM Workshop, USA	مركز كاك ، بغداد ، العراق
5	Field-emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) Tescan Mira3	مجهر الماسح الإلكتروني	Mira3 French	جامعة كاشان
7	Electronic Balance TP-214	ميزان حساس ذو اربع مراتب عشرية	Sartorius, Germany	جامعة كربلاء ، كلية التربية للعلوم الصرفة، قسم الكيمياء
6	Electronic Balance TP-214	ميزان حساس ذو اربع مراتب عشرية	Sartorius, Germany	جامعة بابل ، كلية العلوم ، قسم الكيمياء
7	Oven Bs Size Two	فرن تجفيف هوائي	Gallenkamp	جامعة بابل ، كلية العلوم ، قسم الكيمياء
8	Muffle Furnace Size-Two	فرن حرق	Gallenkamp	جامعة بابل ، كلية العلوم ، قسم الكيمياء
9	Centerifuge – Hettich	جهاز طرد المركزي	Universal Germany	جامعة كربلاء ، كلية التربية للعلوم الصرفة، قسم الكيمياء
10	PH-EC-450	جهاز قياس الدالة الحامضية	Korea PHOENIK	جامعة كربلاء ، كلية التربية للعلوم الصرفة، قسم الكيمياء
11	Heater with magnatic stir MR Hei-standard	مسخن و محرك مغناطيسي	Heldolph,Germany	جامعة بابل ، كلية العلوم ، قسم الكيمياء
12	Thermo stated shaker GFL(D-300)	حمام مائي هزاز	Germany	جامعة كربلاء ، كلية التربية للعلوم الصرفة، قسم الكيمياء

2-2 المواد الكيميائية : Chemicals of Materials

أُستخدمت في هذه الدراسة المواد الكيميائية في الجدول (2-2) موضحاً اسمها و صيغتها الجزيئية و منشأ و درجة نقأوتها.

جدول (2-2) أهم خصائص وصفات المواد الكيمياوية المستخدمة

ت	المادة الكيميائية	صيغتها الجزئية	درجة النقأوة أو تركيز%	الوزن الجزيئي غم.مول$^{-1}$	المنشأ
1	صبغة السلستين الزرقاء CBB	$C_{17}H_{18}ClN_3O_4$	99.8	363.80	B.D.H
2	صبغة الفوكسين القاعدية BF	$C_{20}H_{20}ClN_3$	98	337.8	منشأ تجاري (معمل نسيج الحلة)
3	نترات النحاس المائية	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	99	241.61	B.D.H
4	نترات الكوبلت المائية	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	98	291.04	B.D.H
5	نترات المغنيسيوم المائية	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	99	256.41	Reagent world
6	كاربونات الصوديوم	Na_2CO_3	99	105.99	B.D.H
7	هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	99	40.00	B.D.H
8	كلوريد الصوديوم	NaCl	99.9	58.44	HIMEDIA
9	كلوريد البوتاسيوم	KCl	99	74.551	B.D.H
10	كلوريد المغنيسيوم	$MgCl_2$	99	95.21	HIMEDIA
11	كلوريد الكالسيوم المائي	$CaCl_2.2\ H_2O$	98	147.02	HIMEDIA
12	حامض الهيدروكلوريك	HCl	36.5	36.460	BAKER

3-2 تحضير العوامل المحفزة (السطح الماز) بطريقة الترسيب المشترك

Procedure preparation method of catalysts by co-precipitation method

حضر مركب الاكاسيد النانوية نوع السبايل $CuCo_2O_4 - MgO$ مقترحة الدراسة بطريقة الترسيب المشترك من نترات الفلزات المائية بالنسب المئوية الموضحة بالجدول (2-3) لتحقيق نسبة مزج 0.6 من أوكسيد النحاس ثنائي الكوبلت المركبة نوع سباينل و 0.4 من أوكسيد المغنيسيوم . بينما العامل المحفز $CuCo_2O_4$ كانت نفس نسبة المزج الموضحة في جدول (2-3) .

جدول (2-3) النسبة الوزنية المئوية المواد الأولية المحضر منها العامل المساعد $CuCo_2O_4$- MgO و $CuCo_2O_4$

النموذج	CuO%	Co_2O_3%	MgO%
$CuCo_2O_4$	40	60	0
$CuCo_2O_4$- MgO	20	40	40

تم أذابة 2.4312g من نترات النحاس ثلاثي الماء $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ مع 2.1057g من نترات الكوبلت سداسي الماء في حجم 400 ml من الماء مقطر في بيكر زجاجي سعة 1L وسخن المزيج في درجة حرارة 70-75 م° مع التحريك ، وتم أضافة كاربونات الصوديوم كعامل مرسب قطرة قطرة بأستخدام السحاحة لحين الوصول إلى الدالة الحامضية pH = 9 (وسط قاعدي) ويكتمل الترسيب ، و بعد اكتمال عملية الترسيب يتم أجراء عملية التعتيق (تحويل جميع النترات الى راسب) بأستمرار التسخين و التحريك لمدة ساعتين للحصول على راسب من كربونات النحاس و الكوبلت . رشح المحلول للحصول على الراسب و غسل بالماء المقطر الساخن عدة مرات لغرض ازالة القاعدة و الحصول على راشح متعادل pH=7 . جفف بعدها في درجة حرارة 120 م° و سحق و وضع في فرن الحرق بدرجة حرارة 600 م° لمدة 4 ساعات مع تجهيز الفرن بالهواء لتحويل كربونات الفلزات الى اكاسيد الفلز [97] . بينما اذيب 1.2156 g من $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ ، و 1.4038 g $Co(NO_3)_2.6H_2O$، و5.0900 g من $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ لتحضير السطح الماز $CuCo_2O_4$- MgO. بطريقة الترسيب المشترك كما في الخطوات المذكوره في تحضير $CuCo_2O_4$ وتم حرق الراسب في الفرن بدرجة حرارة 650 م° كما في المخطط (2-1) [81].

طريقة الترسيب المشترك تحضير اكاسيد الفلزات من مواده الأولية

مخطط (2-1) خطوات تحضير العوامل المساعدة كأسطح مازة.

2- 4 تشخيص السطح الماز

تم تشخيص وفحص السطحين المازيين بتقنيات مطياف الاشعة التحت الحمراء FT-IR و حيود الاشعة السينية XRD و مجهر القوة الذرية AFM و مجهر الالكتروني FESEM .

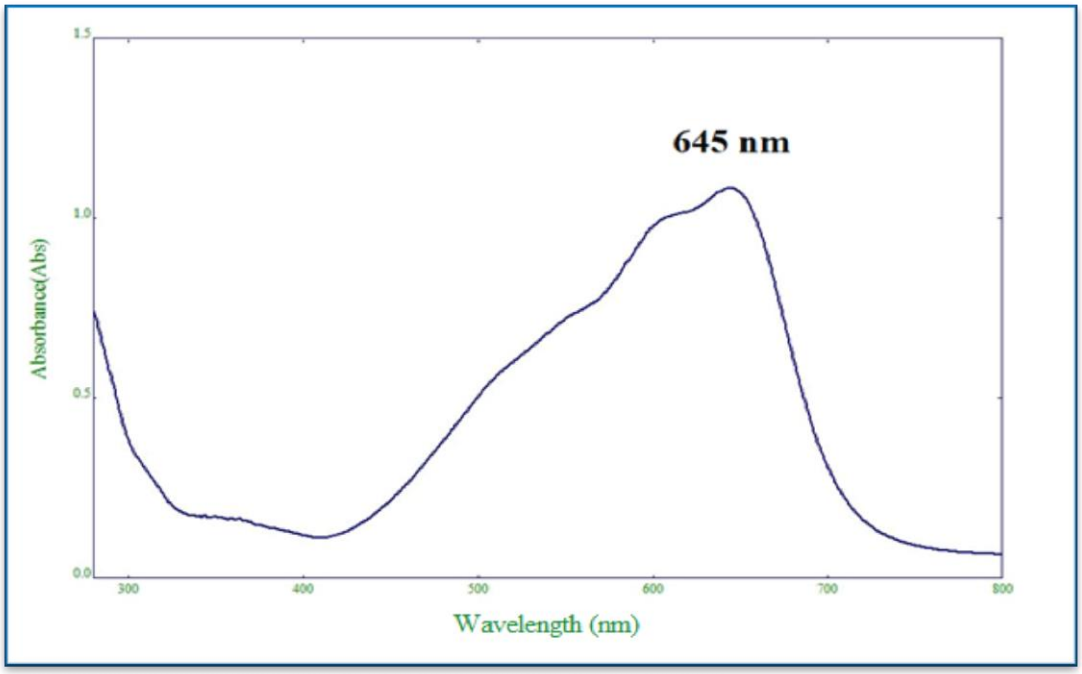
2- 5 تحضير المحاليل القياسية للصبغات العضوية المطلوب إزالتها.

Preparation of Standard Solutions

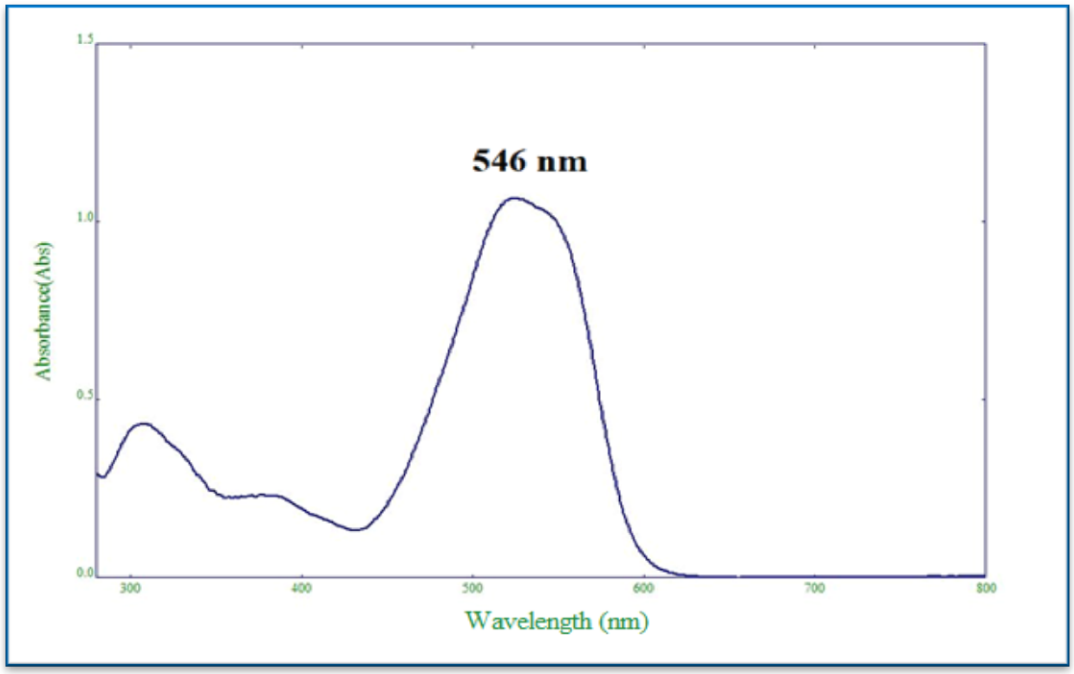
أُذيب 0.1g من صبغتي السليستين الزرقاء Celestine Blue B (CBB) و الفيوكسين القاعدية Fuchsin basic or Basic fuchsin (BF) في كمية قليلة من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة 1 لتر ثم اكمل الحجم لغاية العلامة لحصول على تركيز $mg.L^{-1}$ 100 ومنه حضرت التراكيز الأخرى قيد الدراسة بالتخفيف المتعاقب .

2- 5-1 ايجاد الطول الموجي الاعظم Determination of λ_{max}

اجري المسح الطيفي للصبغتين بأستخدام مطياف الأشعة الفوق البنفسجية و المرئية جهاز ثنائي الحزمة لتحديد قيمة الطول الموجي الأعظم لصبغات قيد الدراسة لغرض استعماله في تصميم منحني المعايرة والظروف المثلى ، وجد أن أعظم طول موجي هو nm (645 و 546) لصبغتي CBB و BF على التوالي كما موضح في الشكلين (2-1) و (2-2).



الشكل (2-1) طيف الاشعة الفوق البنفسجية و المرئية لصبغة CBB لتحديد قيمة الطول الموجي الاعظم λ_{max} .



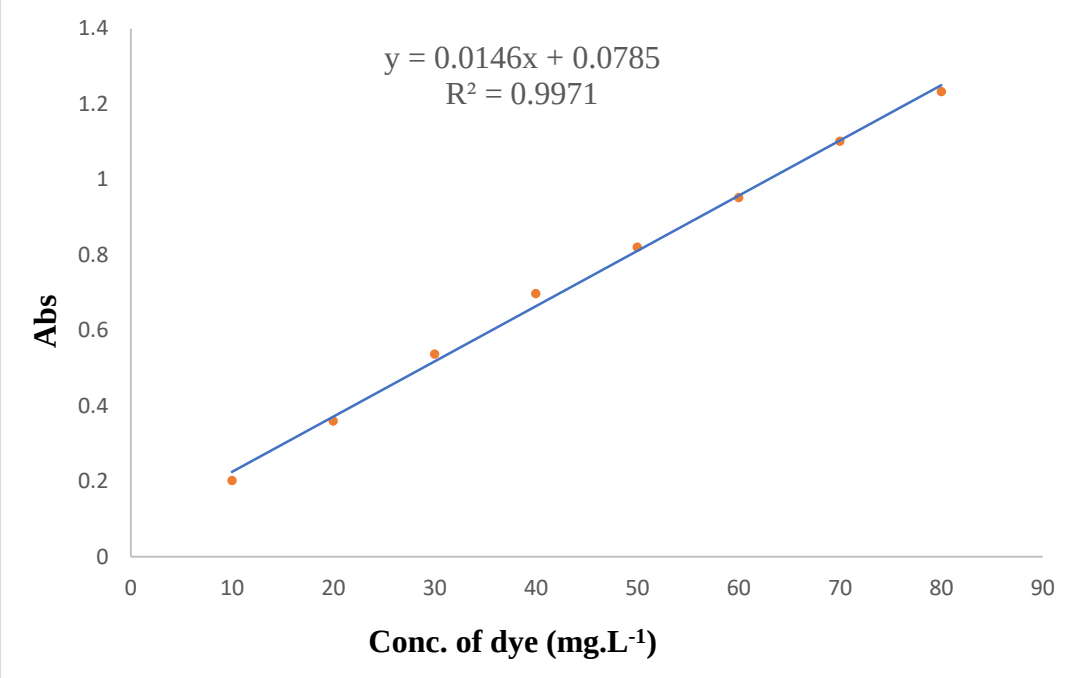
الشكل (2-2) طيف الاشعة الفوق البنفسجية و المرئية للصبغة الفوكسين القاعدية BF لتحديد قيمة الطول الموجي الاعظم λ_{max} .

2-5 تعيين منحني معايرة الصبغات العضوية Calibration curve

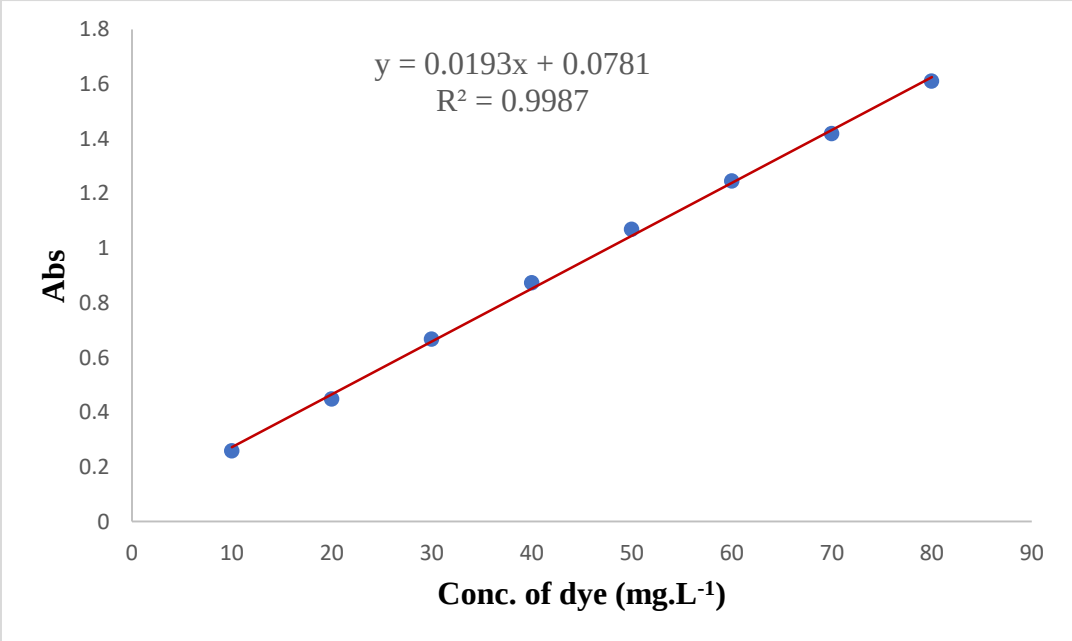
من أجل ايجاد تراكيز الصبغات العضوية بعد عملية الأمتزاز بالطرق الطيفية لابد من تعيين منحني معايرة من تراكيز معلومة للمادة القياسية للصبغة .

حضرت سلسلة من تراكيز مخففة مختلفة لكلا الصبغتين CBB ، و BF ضمن المدى ($10\text{-}80\ mg.L^{-1}$) في قناني حجمية سعة 10 مل من محلول الأصلي ذو التركيز $100mg.L^{-1}$ بأستخدام قانون التخفيف.

تم قياس امتصاصية محاليل الصبغتين أعلاه بأستخدام جهاز طيف الأشعة فوق البنفسجي - المرئية عند طول موجي 645 nm و546 لصبغتي CBB و BF على التوالي . ثم رسمت معادلة الخط المستقيم بين الامتصاصية (Abs) و التركيز ($conc.\ mg.L^{-1}$) كما في الشكلين (2-3) و (2-4).



الشكل (2-3) منحني المعايرة القياسي لصبغة السيلستين السليستين الزرقاء CBB عند الطول الموجي الاعظم (645 nm).



الشكل (2-4) منحني المعايرة القياسي لصبغة الفوكسين القاعدية BF عند الطول الموجي الاعظم (546nm).

2- 6 اختبار أولي سطح ماز

أجري اختبار أولي للسطحين المازين المحضرين و المقارنة بينهما لكل من صبغتي CBB و BF .اخذ وزن 0.01g من السطح الماز و اضيف له 25 ml من محلول الصبغة بتركيز $50\ mg.L^{-1}$ في دورق حجمي سعة 25 ml ثم وضع داخل هزاز مائي لمدة 30 min. عند سرعة رج 140 cycle/min. بعدها سحب 10 ml من كل قنينة و فصل السطح الماز عن المحلول بعملية الطرد المركزي عند سرعة 3500 Cycle/min. لمدة 10 min. و كررت العملية لضمان الفصل بشكل تام.

قيست الامتصاصية للراشح عند الطول الموجي الاعظم لكل صبغة و استخرجت تراكيز الصبغتين بعد الامتصاص بواسطة منحني المعايرة .

حسبت النسبة المئوية للأمتزاز من المعادلة التالية.

$$Re\% = \frac{C_o - C_e}{C_o} X100\% \qquad (2-2)$$

حيث ان :-

Re% النسبة المئوية (Removal of percentage) للأزالة الصبغة (كفاءة عملية الأمتزاز).

C_o تركيز الصبغة قبل الأمتزاز.

C_e تركيز الصبغة عند الاتزان (بعد عملية الأمتزاز).

2-7 دراسة الظروف الفضلى لعملية الأمتزاز

Studying the optimum conditions for the adsorption process

بعد دراسة الأختبار الأولي للسطح الماز في ازالة صبغتي CBB و BF تم دراسة الظروف الفضلى لعملية الأمتزاز .

2-7-1 تعيين زمن الاتزان لأنظمة الأمتزاز

(Equilibrium Time of Adsorption System)

حضرت ثلاثة عشر دورقاً حجمياً سعة 25 ml وضع في كل دورق تركيز $50\ mg.L^{-1}$ من الصبغة المحضرة و 0.01 g من العامل المحفز (السطح الماز) و فصل السطح الماز عن محلول الصبغة بواسطة جهاز الطرد المركزي و قيست الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم 645nm لصبغة CBB و 546 nm لصبغة BF بعد كل زمن من سلسلة الازمان المختلفة .min (120 -5) في درجة حرارة الغرفة 298K .

2-7-2 تأثير وزن السطح ألماز

Effect of The Weight of Surface Adsorbent

تم دراسة تأثير تغير وزن السطح الماز على الأمتزاز باستخدام سلسلة من أوزان متخلفة من السطح المازg (0.08 - 0.001) من السطح الماز ثم اضيف له 25 ml لكل من صبغة العضوية CBB بتركيز $50\ mg.L^{-1}$ وضع في هزاز (عند زمن الأتزان) بسرعة رج 140 رجة لكل دقيقة عند درجة حرارة الغرفة 298K. أما بالنسبة لصبغة BF اعيدت نفس الخطوات.

2-7-3 تأثير الدالة الحامضية Effect of pH

أُجريت تجارب متعددة لمعرفة مدى تأثير الدالة الحامضية على سعة الأمتزاز و نسبة الإزالة عن طريق قياس الدالة الحامضية الأصلية أولاً . أَخذ ستة بيكرات سعة 25 ml وضع فيها 12.5 ml من الصبغة المركزة $100\ mg.L^{-1}$ ثم ضبطت الدالة الحامضية بأضافة حامض HCl بتركيز 0.1M للحصول على دالة حامضية 2 و4 و اضيف قاعدة هيدروكسيد الصوديوم NaOH بتركيز 0.1M للحصول على دوال حامضية 6 و 8 و 10 و 12 ثم اضيف لكل دورق حجمي سعة 25 ml الوزن الأفضل من السطح الماز لكل صبغة و وضع في الهزاز مدة من الزمن (زمن الأفضل) وأُجريت خطوات الفصل و قياس الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم لكل صبغة .

2-7-4 تأثير الشدة الأيونية Effect of Ionic Strength

تم إذابة g 0.7305 و 0.9318 و 1.19 و 1.8377 من كلوريد الصوديوم (NaCl) ، و كلوريد البوتاسيوم (KCl) ، و ثنائي كلوريد المغنيسيوم ($MgCl_2$)، و ثنائي كلوريد الكاليسيوم ثنائي المائي ($CaCl_2.2H_2O$)على التوالي في قناني حجمية سعة 25 ml للحصول على تركيز 0.5M. بعد تحضير المحاليل القياسية للأملاح اضيف حجم مكافيء من الاملاح (NaCl ,KCl ,$MgCl_2$,$CaCl_2$) لحصول على تراكيز 0.02 0.05 and 0.07 M إلى دوارق حجمية سعة 25 ml واجريت عليها خطوات الفقرة 2-7- 2 بعد تحديد افضل وزن للسطح الماز .

2-7-5 تأثير درجة الحرارة Effect of Temperature

أن دراسة تأثير درجة الحرارة مهمة جدا لمعرفة سلوك عملية الامتزاز فضلا عن تأثيرها على سعة الأمتزاز و نسبة الازالة . إذ طبقت خطوات فقرة 2-7-2 عند درجات حرارية مختلفة (298 – 338K). وتم بعدها حساب سعة الأمتزاز Q_e و ثابت الاتزان K_{eq} من

معادلتي (2-3) و (2-4) على التوالي بينما حسب التغير بالمحتوى الحراري من خلال الرسم بين LnK_{eq} ومقلوب الحرارة المطلقة (1/T) اما التغير بالطاقة الحرة للتفاعل و الانتروبي ثم حسابها من المعادلات (2-1) و(3-1) في الفصل الأول و(2-3) و (2-4)[98] .

$$Q_e = V(C_o - C_e)/m \qquad (2-3)$$

$$K_{eq} = Q_e m/VC_e \qquad (2-4)$$

حيث ان

Q_e هي سعة الأمتزاز $mg.g^{-1}$.

$\mathbf{C_e}$ = التركيز عند الاتزان لمحلول المادة الممتزة بوحدات ($mg.L^{-1}$).

$\mathbf{C_o}$ = التركيز الابتدائي لمحلول المادة الممتزة بوحدات ($mg.L^{-1}$).

V= الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة بوحدات (L).

m = وزن السطح المازة بوحدات (g).

K_{eq} = ثابت الاتزان .

8-2 أيزوثيرمات الأمتزاز Adsorption Isotherm

حضرت سلسلة من تراكيز مختلفة من الصبغات قيد الدراسة g (90 -10) وطبق عليها الظروف الفضلى التي تم الحصول عليها من فقرات 2-7-1 ، 2- 7- 2 ، 2-7-3 في درجات حرارية مختلفة التي طبقت في فقرة 2-7- 5 . ثم حسبت قيم سعة الأمتزاز Q_e لكل تركيز عند كل درجة حرارية من معادلة (2-3) و C_e من معادلة الخط المستقيم لمنحني معايرة كل صبغة.

الفصل الثالث
النتائج و المناقشة
Chapter three Results and Discussion

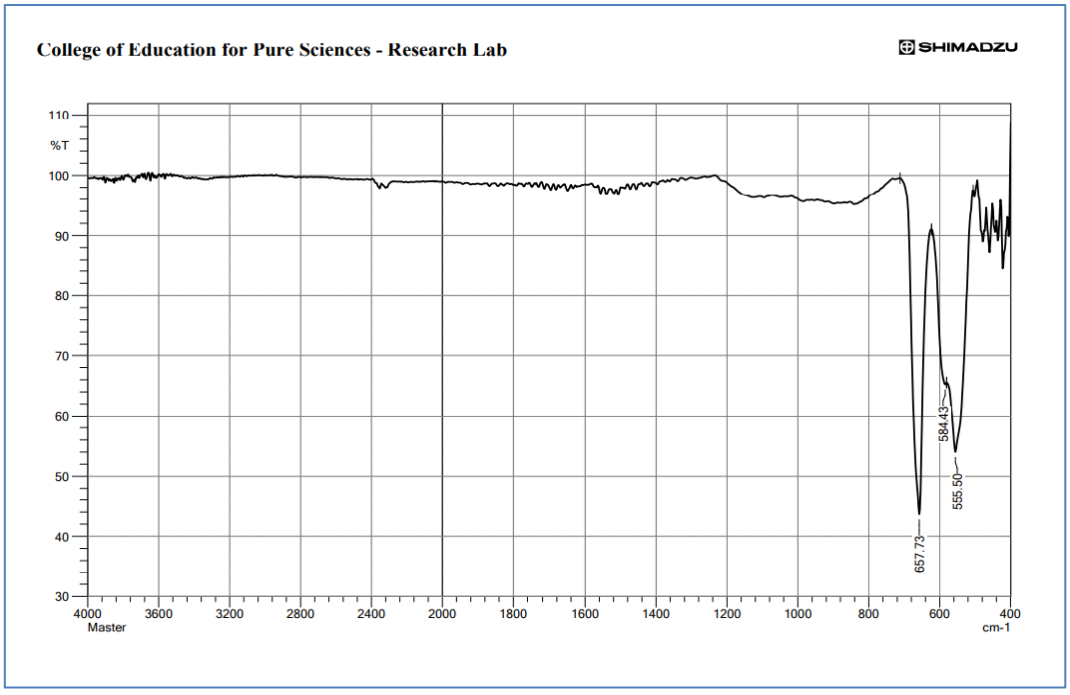
3- النتائج و المناقشة Results and Discussion

1-3 تشخيص السطح الماز ($CuCo_2O_4$) نوع سباينل المركب

Characterization of $CuCo_2O_4$ spinel composite

1-1-3 تشخيص السطح الماز ($CuCo_2O_4$) بتقنية FT-IR

ان المجاميع الفعالة للسطح الماز ($CuCo_2O_4$) المحضر هي اكاسيد فلز النحاس و الكوبلت . شخصت هذه المجاميع الفعالة بتقنية أطياف FT-IR بحالتها الصلب بأستخدام اقراص بروميد البوتاسيوم KBr ضمن مدى من العدد الموجي cm^{-1}(400-4000) . حيث أظهرت في الشكل (1-3) قمم امتصاص 555.5 cm^{-1} و 657.73 لسطح الماز $CuCo_2O_4$ المحضر وهما مطابقة لأهتزازات المط لأواصر معقدات تهجين رباعي السطوح Co^{3+} –O^{2-} – ومعقدات ثماني السطوح Cu^{2+} –O^{2-} ، على التوالي. تُعزى هذه القيم الناتجة إلى بصمات الأصابع لامتصاص الأشعة تحت الحمراء لـ $CuCo_2O_4$، كون معظم اكاسيد الفلزات تظهر قممها اقل من 700 cm^{-1}. هذا يدل على أن العامل المحفز المركب نوع سباينل هو $CuCo_2O_4$ [99].



الشكل (1-3) طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للعامل المحفز المركب نوع سباينل هو $CuCo_2O_4$

2-1-3 تشخيص السطح الماز ($CuCo_2O_4$) بتقنية XRD

اظهرت نماذج حيود الاشعة السينية XRD الموضحة في الشكل (3-19) للأوكسيد المتراكب عند مقارنتها مع البطاقتين القياسيتين (01-087-2177 و 00-001-115) JCPDS والمتضمنة في الجدول (3-12) قيم زوايا الحيود 2θ و قيم منتصف القمة الاعظم (FWHM) و معاملات ملير (hkl) ان السطح الماز المحضر هو $CuCo_2O_4$ ذا تركيب بلوري مكعب وبنيتين ثمانية ورباعية السطوح يحتل فيها الايون ثنائي الشحنة Cu^{2+} مركز ثماني السطوح والايون ثلاثي الشحنة Co^{3+} يحتل مركز بنية رباعي وثماني السطوح بالشكل $Co_{tet}(CuCo)_{oct}O_4$ وبينت معادلة شرر (3-1) [102] التي تعتمد على نتائج حيود الاشعة السينية ان الحجم الحبيبي للأوكسيد المتراكب هو 0.7 nm .

$$D=(k\lambda/\beta \cos \theta) \qquad (3\text{-}1)$$

حيث ان :

D= تمثل معدل الحجم البلوري للسطح الماز

K = ثابت ديباي شرر (K=0.94)

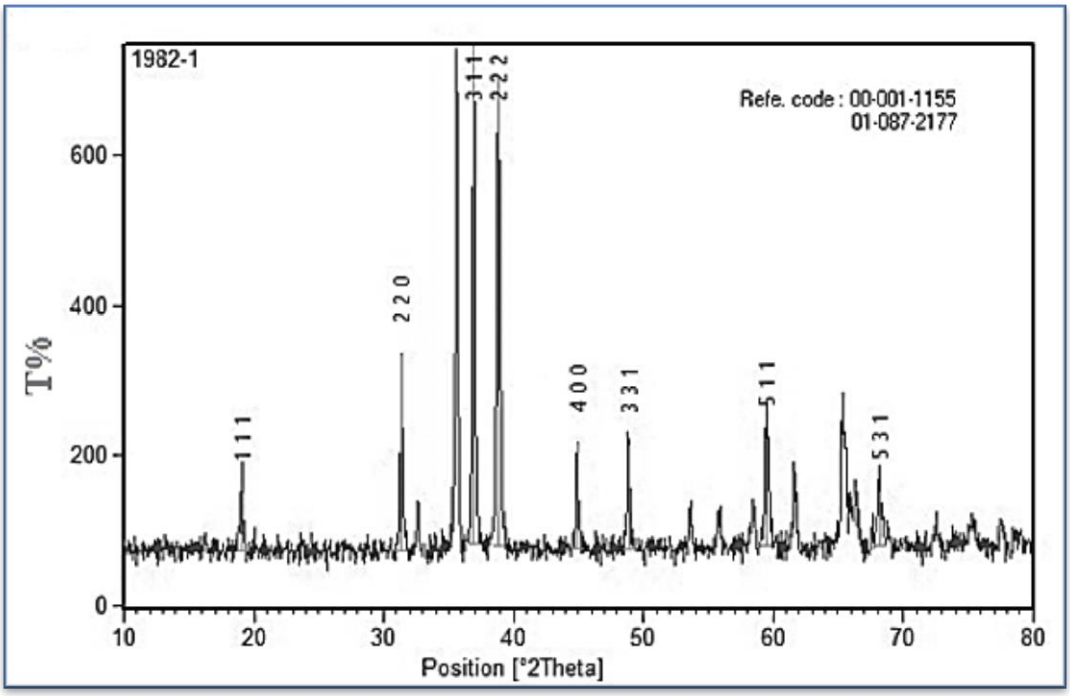
λ = الطول الموجي في جهاز X-ray (0.154 nm)

β = منتصف القمة الاعظم (FWHM)

2Ɵ= زاوية الحيود

الجدول (3-1) قيم زوايا الحيود و الشدة النسبية و ومنتصف عرض الحزمة الاعظم و معدل الحجم البلوري للسطح الماز $CuCo_2O_4$ المركب نوع سباينل

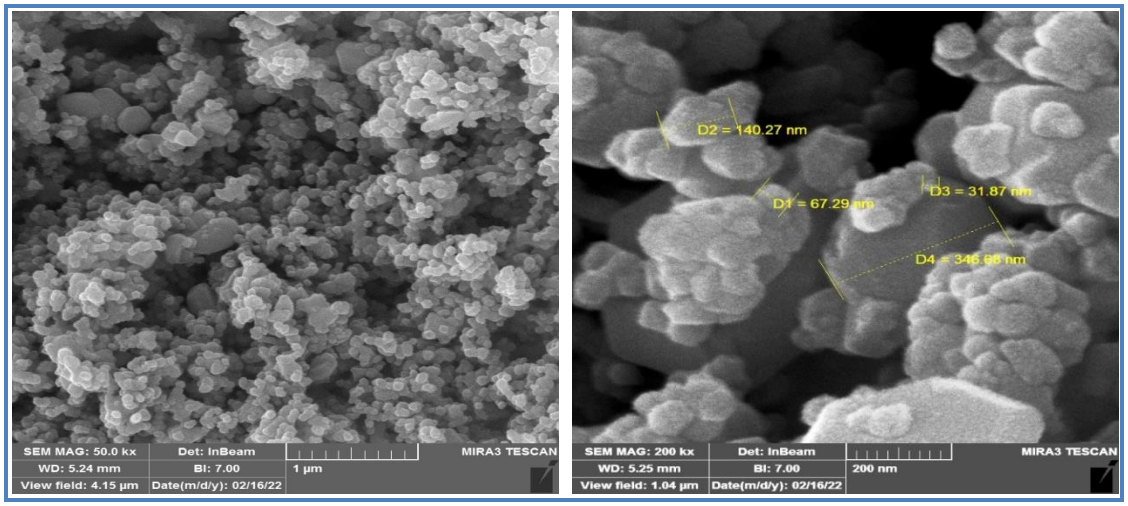
No	2Ɵ	FWHM (β)	hkl	crystalline size (nm)	Average of crystalline size (nm)
1	19.0631	0.2952	111	0.7639	0.7
2	31.3382	0.1968	220	0.7754	
3	36.9182	0.1968	311	0.7798	
4	38.7951	0.1968	222	0.7958	
5	44.8771	0.1968	400	0.8076	
6	48.7963	0.1968	331	0.5646	
7	59.4515	0.2952	511	0.2427	
8	68.1347	0.72	531	0.7639	



الشكل (3-2) مخطط حيود الأشعة السينية XRD للسطح الماز $CuCo_2O_4$ المركب نوع سباينل.

3-1-3 تشخيص السطح الماز ($CuCo_2O_4$) بتقنية (FE-SEM)

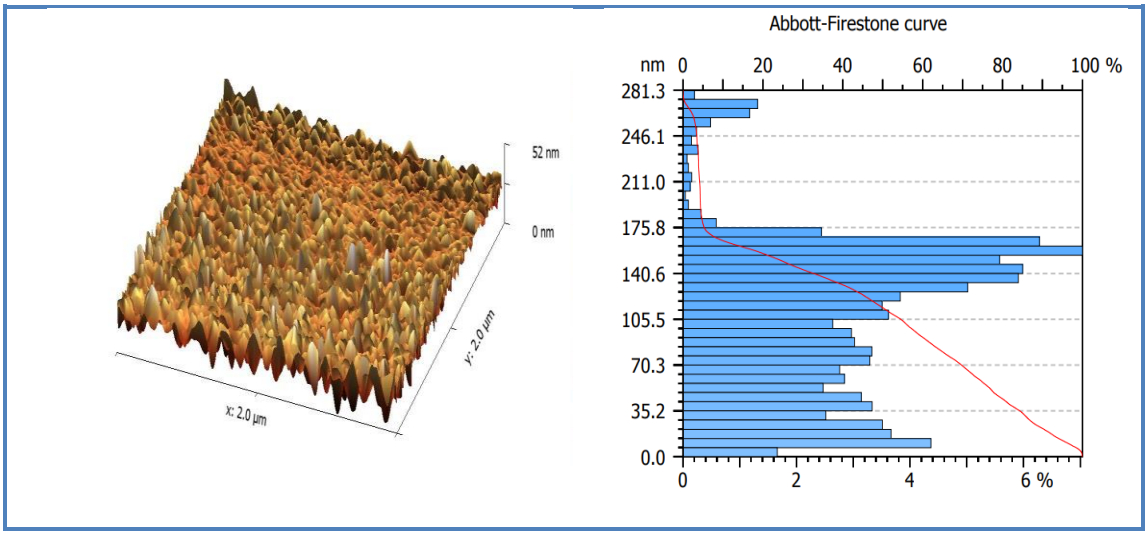
تستخدم تقنية مجهر الماسح الالكتروني (FESEM) لمعرفة المظهر الخارجي للأجسام الصلبة و حجمها فضلا عن المسافات البينية بينها . حيث اظهرت نتائج الموضحة بالشكل (3-3) إن حجم جسيمات السطح الماز $CuCo_2O_4$ المحضر تراوحت من 31 nm – 364 ذات شكل كروي تتخللها مسافات بينية جيدة مما يعطي مساحة سطحية اكبر ومواقع فعالة اكثر مما يزيد التصاق جزيئات الصبغة (المادة الممتزة) على السطح و تزداد سعة الامتزاز و كفاءة عملية الازالة [103].



الشكل (3-3) مورفولجيا السطح الماز $CuCo_2O_4$ المركب نوع سباينل بأستخدام تقنية FE-SEM

4-1-3 تشخيص السطح الماز $(CuCo_2O_4)$ بتقنية AFM

اظهرت نتائج دراسة طبيعة تضاريس السطح الماز $(CuCo_2O_4)$ المحضر بتقنية مجهر القوة الذرية AFM أن حجم جسيماته النانويه تراوحت من 35-145 nm فضلا عن ان السطح متجانساً كما هو موضح في الشكل (3-4) ، مما يزيد من المواقع النشطة للسطح الماز بسبب الزيادة في مساحة السطح التي تؤثر على عملية الامتزاز حيث توفر مواقع فعالة على السطح الماز ترتبط بها كمية اكبر من الجزيئات الممتزة وبالتالي تزداد سعة الامتزاز ونسبة كفاءة الازالة [34].



الشكل (3-4) تضاريس السطح الماز $CuCo_2O_4$ المركب نوع سباينل بأستخدام تقنية AFM

2-3 الظروف الفضلى لعملية الأمتزاز لإزالة صبغتي Celestine Blue B (CBB) و Basic Fuchsin (BF) من محاليلها المائية بأستخدام السطح الماز المركب نوع سبانيل ($CuCo_2O_4$).

1-2-3 زمن الاتزان Equilibrium Time

يعد زمن الاتزان من العوامل المؤثرة على عملية و سعة الأمتزاز، وجد أن زمن الاتزان عند اضافة وزن من السطح الماز ($CuCo_2O_4$) مقدارها 0.01g إلى محلول تركيزه 50 $mg.L^{-1}$ من كلا الصبغتين CBB و BF وعند درجة حرارة الغرفة (298K) و بأستعمال أزمان مختلفة ضمن المدى (120-5min.) ، وجد أن أفضل نسبة ازالة لصبغة CBB عند زمن 10 min. بينما صبغة BF كانت عند 5 min. . كما موضحة في الجدول (2-3) و الشكل (5-3).

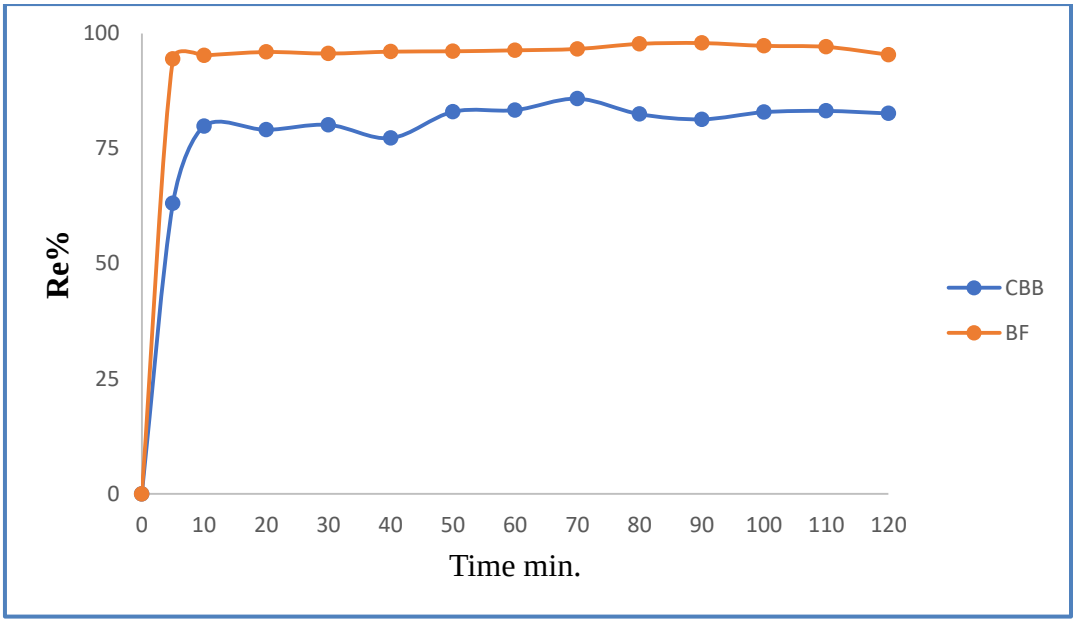
جدول (2-3) تأثير زمن الاتزان على كفاءة ازالة صبغتي CBB و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$ عند درجة حرارة 298K .

Time min.	$Re\% = \frac{C_o - C_e}{C_e} X\ 100\%$	
	CBB	BF
5	63.07	94.44
10	79.84	95.20
20	79.06	95.95
30	80.14	95.63
40	77.26	96.04
50	82.99	96.11
60	83.34	96.33
70	85.82	96.63
80	82.47	97.73
90	81.34	97.90
100	82.89	97.30
110	83.16	97.07
120	82.62	95.38

حيث Re% تمثل نسبة الازالة المئوية (Removal percentage)

C_o هي تركيز الصبغة الابتدائي قبل الامتزاز (Concentration initial)

C_e هي تركيز الصبغة عند الاتزان بعد الامتزاز (Concentration equilibrium)



الشكل (3-5) تأثير زمن الاتزان على كفاءة ازالة صبغتي CBB و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$ عند درجة حرارة 298K .

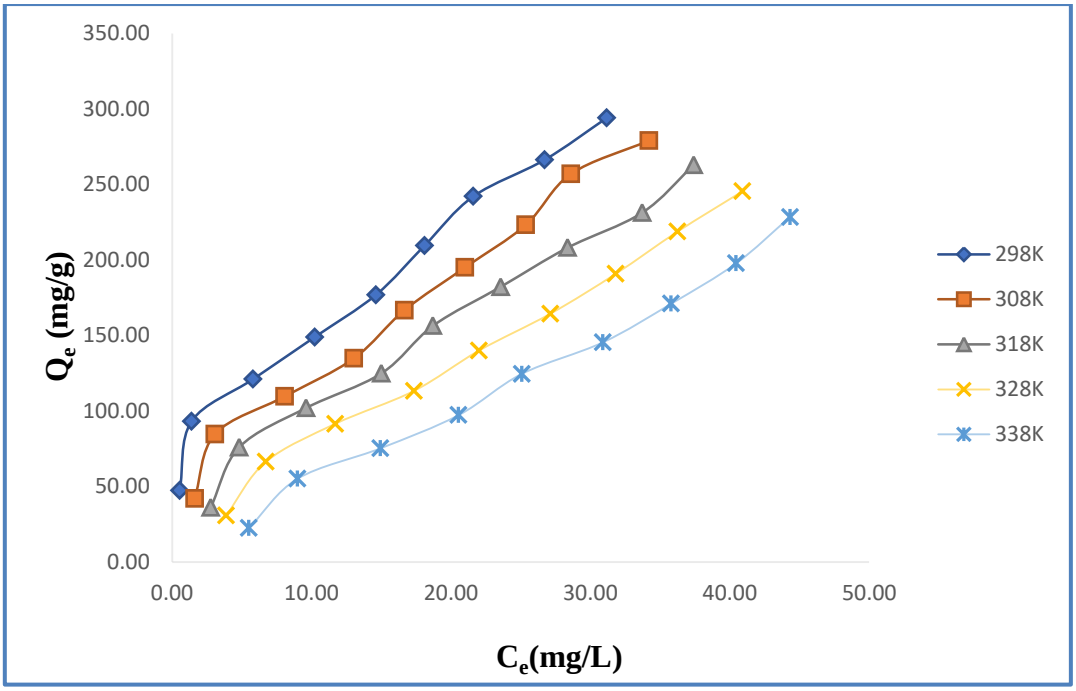
3-2-2 أيزوثيرمات الأمتزاز The Adsorption Isotherms

تعد دراسة أيزوثيرمات الأمتزاز أهمية كبيرة لأنها تعطي معلومات مهمة في وصف عملية الأمتزاز، وظروفها و معرفة سعة الأمتزاز للمادة الممتزة مع تركيزها عند حصول عملية الأمتزاز. اظهرت نتائج دراسة الأمتزاز عند الظروف الفضلى لصبغتي CCB و BF على السطح الماز $CuCo_2O_4$ بتراكيز ابتدائية مختلفة بين (10-90 $mg.L^{-1}$) لكلا الصبغتين عند درجات الحرارة المختلفة (298-338K)، ثم حساب السعة الوزنية للأمتزاز Q_e من المعادلة (3-2) التي ذكرت في الفصل الثاني الفقرة (2-7-5). و بين الجدول (3- 6) قيم كل من Q_e و C_e لصبغتي CBB و BF عند الدرجات الحرارية المختلفة ، كما وجد ان الشكل العام لايزوثيرمات الأمتزاز الموضح في الشكلين (3-6) و (3-7) لصبغتي CBB و BF على التوالي من خلال رسم العلاقة بين Q_e و C_e [105,104].

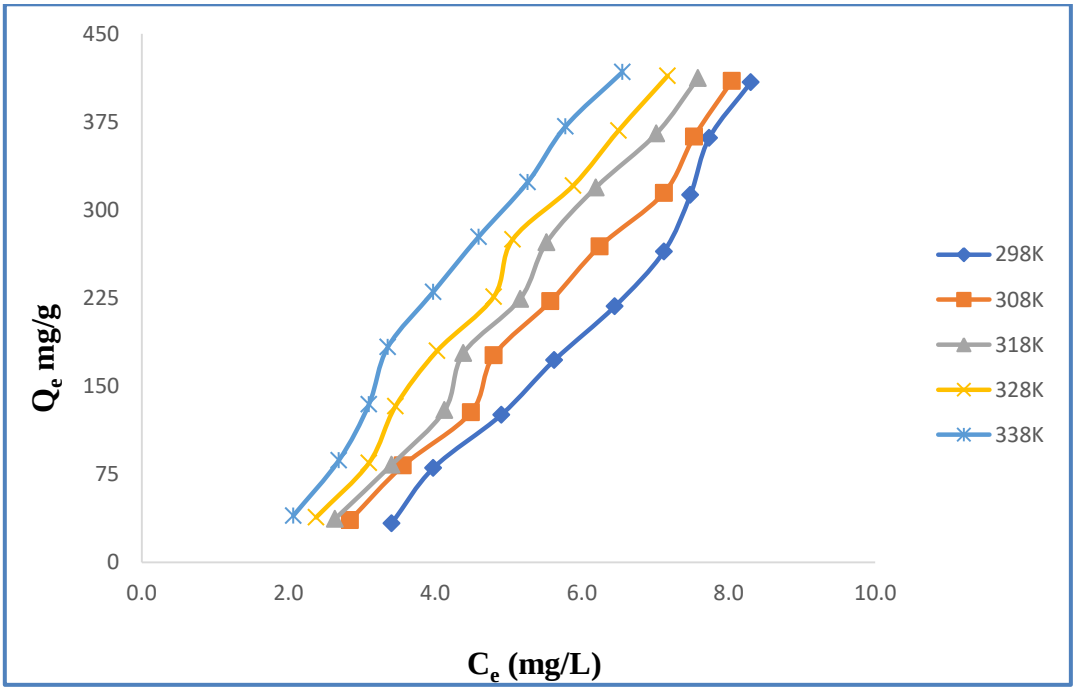
جدول (3-3) قيم السعة الوزنية للأمتزاز Q_e وتركيز الاتزان C_e لصبغتي CBB و BF على السطح الماز $CuCo_2O_4$ في درجات حرارة ضمن المدى 298-338K.

Temprture		298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	C_o mg/L	C_e mg/L	Q_e mg/g	C_e mg/L	Q_e mg/g	C_e mg/L	Q_e mg/g	C_e mg/L	Q_e mg/g	C_e mg/L	Q_e mg/g
CBB	10.00	0.55	47.25	1.62	41.92	2.77	36.13	3.87	30.65	5.51	22.43
	20.00	1.39	93.05	3.08	84.62	4.82	75.92	6.73	66.34	8.99	55.03
	30.00	5.80	120.99	8.08	109.59	9.61	101.95	11.71	91.47	14.95	75.24
	40.00	10.23	148.87	13.04	134.80	15.02	124.90	17.35	113.25	20.55	97.23
	50.00	14.62	176.88	16.66	166.68	18.72	156.40	22.01	139.95	25.09	124.55
	60.00	18.10	209.49	21.01	194.97	23.57	182.16	27.13	164.35	30.91	145.45
	70.00	21.60	242.02	25.36	223.18	28.38	208.12	31.83	190.86	35.80	170.99
	80.00	26.73	266.34	28.61	256.95	33.73	231.34	36.25	218.73	40.46	197.71
	90.00	31.18	294.08	34.20	279.01	37.42	262.91	40.91	245.45	44.32	228.39
BF	10.00	3.407	32.964	2.840206	35.8	2.634021	36.83	2.376289	38.12	2.06701	39.66
	20.00	3.974	80.129	3.561856	82.19	3.407216	82.96	3.097938	84.51	2.685567	86.57
	30.00	4.902	125.49	4.489691	127.6	4.128866	129.4	3.458763	132.7	3.097938	134.5
	40.00	5.624	171.88	4.798969	176	4.386598	178.1	4.025773	179.9	3.35567	183.2
	50.00	6.448	217.76	5.572165	222.1	5.159794	224.2	4.798969	226	3.974227	230.1
	60.00	7.119	264.41	6.242268	268.8	5.520619	272.4	5.056701	274.7	4.592784	277
	70.00	7.479	312.6	7.118557	314.4	6.190722	319	5.881443	320.6	5.262887	323.7
	80.00	7.737	361.31	7.530928	362.3	7.015464	364.9	6.5	367.5	5.778351	371.1
	90.00	8.304	408.48	8.046392	409.8	7.582474	412.1	7.170103	414.1	6.551546	417.2

حيث اظهرت بيانات الجدول (3-3) و الشكلين (3-6) و (3-7) لصبغتين CBB و BF على التوالي أن عملية الامتزاز لهما متوافقة بصورة جيدة مع الصنف حسب تصنيف (Giles) S النوع الرابع عند درجات حرارية المختلفة ضمن المدى (298-338K) والذي يشير انجذاب عالي لدقائق الصبغتين على مواقع الفعالة لسطح العامل المحفز بشكل مائلة أو عمودية [106].



الشكل (3-6) آيزوثيرمات الأمتزاز لصبغة CBB باستعمال 0.005g من سطح الماز $CuCo_2O_4$ عند زمن أتزان 10min وعند درجات حرارية مختلفة298-338K .

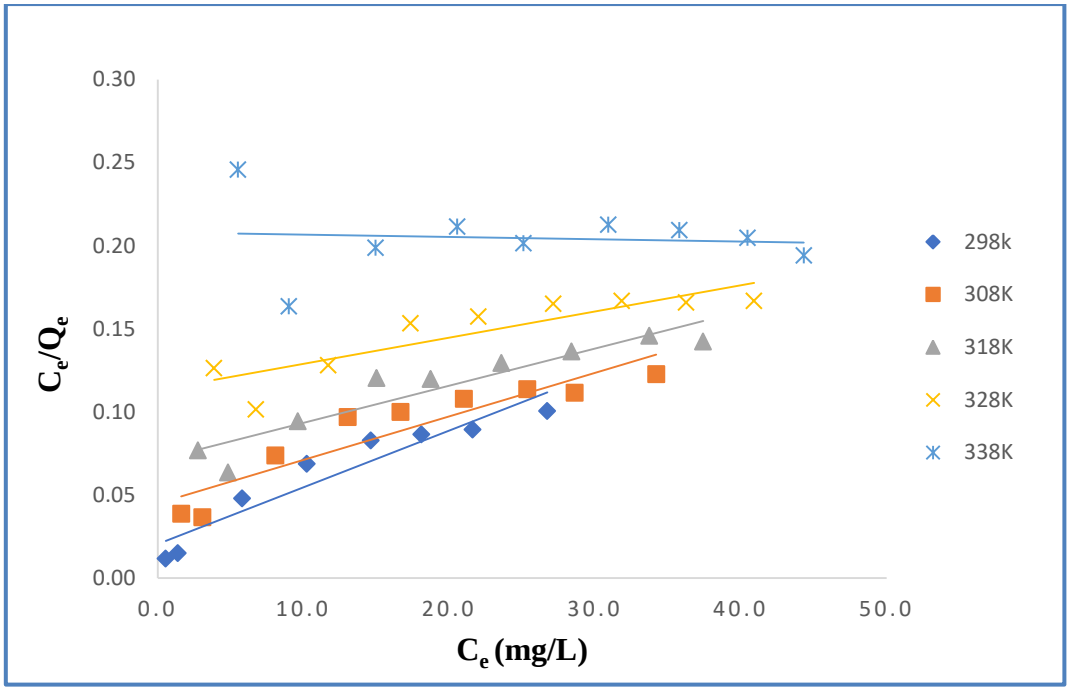


الشكل (3-7) آيزوثيرمات الأمتزاز لصبغة BF باستعمال 0.005g من سطح الماز $CuCo_2O_4$ عند زمن اتزان 5min وعند درجات حرارية مختلفة298-338K .

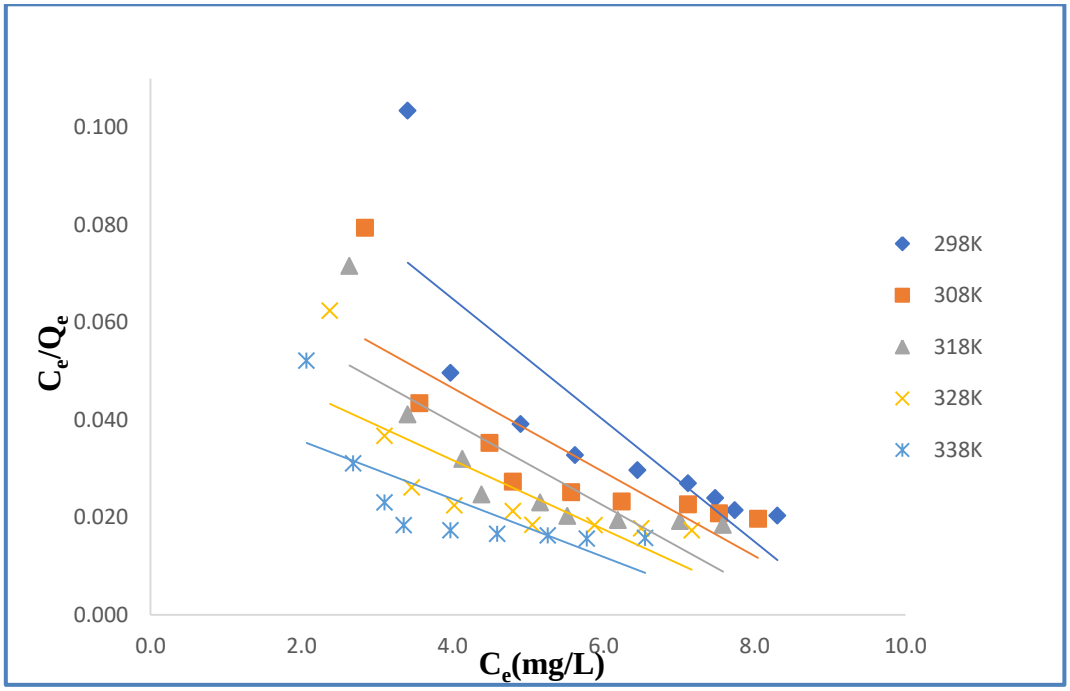
كما اظهرت نتائج دراسة أيزوثيرمات لانكماير الموضحة في الجدول (3-4) لعملية الامتزاز لصبغتي CBB و BF على التوالي بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$.

جدول (3-4) قيم C_e/Q_e و C_e لصبغتي CBB و BF على السطح الماز $CuCo_2O_4$ في درجات حرارة ضمن المدى 298-338K وفقاً لمعادلة لانكماير.

Temperature		298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	C_o mg/L	C_e mg/L	C_e/Q_e mg/g	C_e mg/L	C_e/Q_e mg/g	C_e mg/L	C_e/Q_e mg/g	C_e mg/L	C_e/Q_e mg/g	C_e mg/L	C_e/Q_e mg/g
CBB	10.00	0.55	0.012	1.62	0.039	2.77	0.077	3.87	0.126	5.51	0.246
	20.00	1.39	0.015	3.08	0.036	4.82	0.063	6.73	0.101	8.99	0.163
	30.00	5.80	0.048	8.08	0.074	9.61	0.094	11.71	0.128	14.95	0.199
	40.00	10.23	0.069	13.04	0.097	15.02	0.120	17.35	0.153	20.55	0.211
	50.00	14.62	0.083	16.66	0.100	18.72	0.120	22.01	0.157	25.09	0.201
	60.00	18.10	0.086	21.01	0.108	23.57	0.129	27.13	0.165	30.91	0.213
	70.00	21.60	0.089	25.36	0.114	28.38	0.136	31.83	0.167	35.80	0.209
	80.00	26.73	0.100	28.61	0.111	33.73	0.146	36.25	0.166	40.46	0.205
	90.00	31.18	0.106	34.20	0.123	37.42	0.142	40.91	0.167	44.32	0.194
BF	10.00	3.41	0.103	2.840	0.0793	2.63	0.0715	2.3762	0.0623	2.06701	0.0521
	20.00	3.97	0.0495	3.5618	0.0433	3.4072	0.0410	3.0979	0.0366	2.6855	0.0310
	30.00	4.90	0.0390	4.48	0.0351	4.1288	0.0319	3.4587	0.0260	3.0979	0.0230
	40.00	5.62	0.0327	4.7989	0.0272	4.3866	0.0246	4.0257	0.0223	3.3556	0.0183
	50.00	6.45	0.0296	5.5721	0.0250	5.1597	0.0230	4.7989	0.02123	3.9742	0.0172
	60.00	7.12	0.0269	6.2422	0.023223	5.5206	0.0202	5.0567	0.0184	4.5927	0.0165
	70.00	7.48	0.0239	7.1185	0.0226	6.1907	0.01940	5.8814	0.01834	5.2628	0.0162
	80.00	7.74	0.0214	7.5309	0.0207	7.0154	0.0192	6.5	0.0176	5.7783	0.0155
	90.00	8.30	0.0203	8.0463	0.0196	7.5824	0.0184	7.1701	0.0173	6.5515	0.0157



شكل (3-8) آيزوثيرمات لانكماير لصبغة CBB باستعمال 0.005g من سطح الماز $CuCo_2O_4$ عند زمن اتزان 10 min. وعند درجات حرارية مختلفة298-338K .



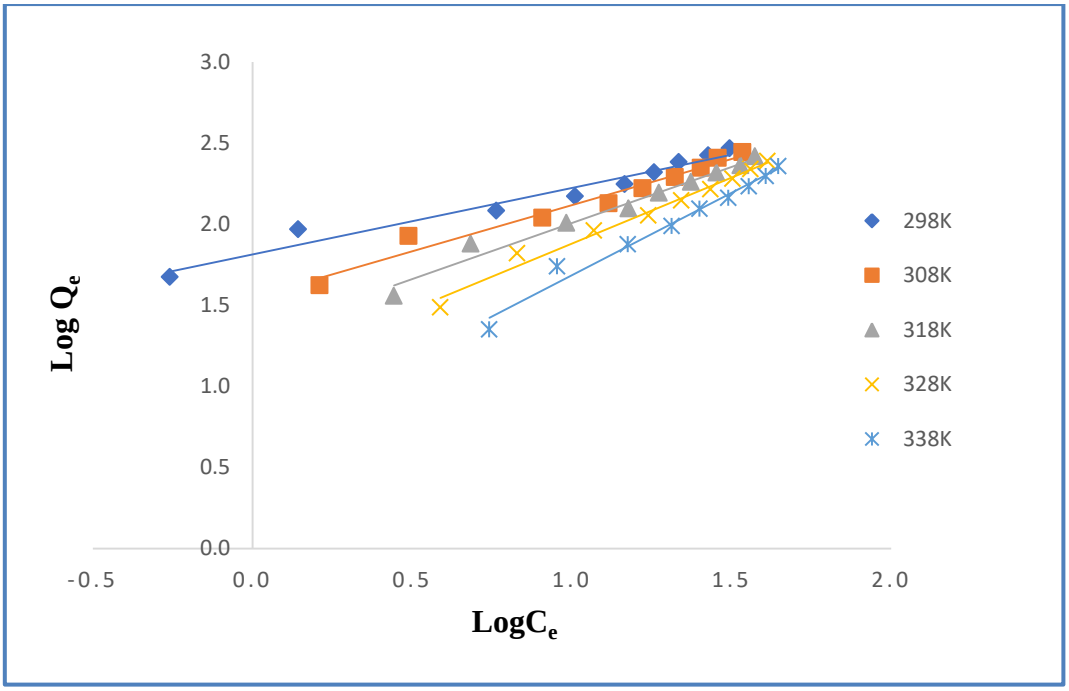
شكل (3-9) آيزوثيرمات لانكماير لصبغة BF باستعمال 0.005g من سطح الماز $CuCo_2O_4$ عند زمن اتزان 5min. وعند درجات حرارية مختلفة298-338K .

. من خلال الرسم بين C_e/Q_e و C_e وايجاد قيم الميل (Slope) و معامل الارتباط R^2 الموضحة كما في الشكلين (3-8) و(3-9) اعلاه لصبغتي CBB و BF على التوالي عدم توافق عملية الامتزاز مع معادلة لانكماير السبب يعود الى تكون اكثر من طبقة امتزاز على السطح بالإضافة الى اختلاف طاقة الكامنة للمواقع الفعالة المتواجد على سطح الماز وعدم تحقيق الشروط التي اشار [51] .

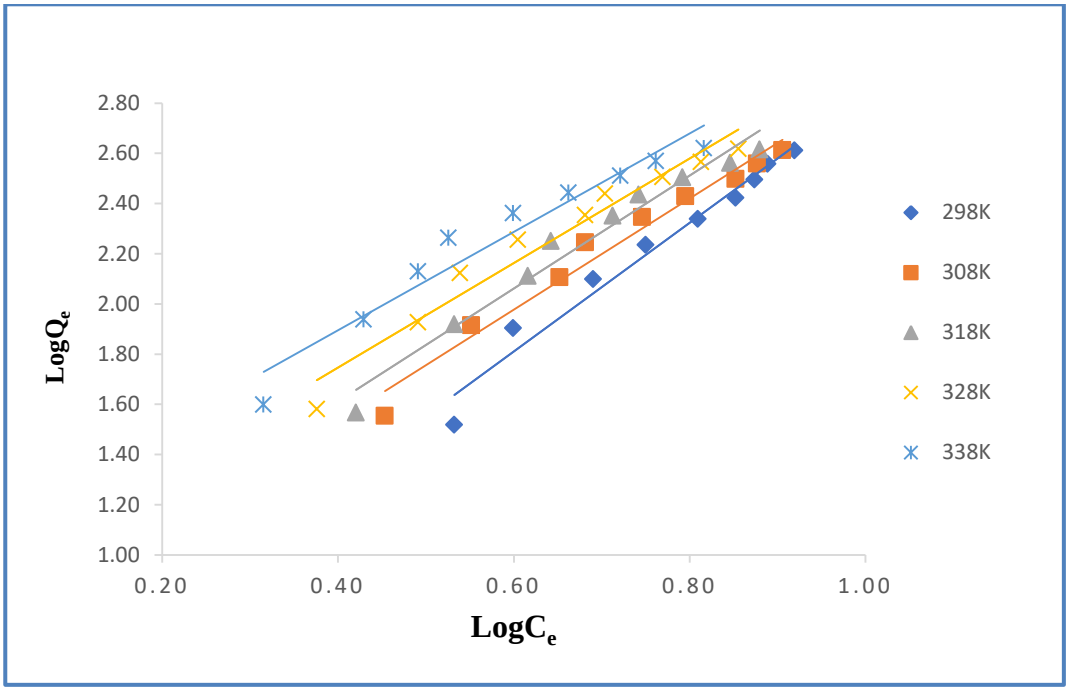
بينما اظهرت نتائج الدراسة الموضحة في الجدول (3-5) ايزوثيرمات معادلة فريندلش لصبغتي CBB و BF عند الظروف الفضلى . و الرسم بين $LogQ_e$ و $LogC_e$ كما الشكلين (3-10) و(3-11) لصبغتي CBB و BF على التوالي .

جدول (3-5) قيم $LogQ_e$ و $LogC_e$ لصبغتي CBB و BF على سطح الماز $CuCo_2O_4$ في درجات حرارة ضمن المدى 298-338K وفق لمعادلة فريندلش.

Temprture		298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	C_o mg/L	$LogC_e$ mg/L	$logQ_e$ mg/g	$LogC_e$ mg/L	$logQ_e$ mg/g	$LogC_e$ mg/L	$logQ_e$ mg/g	$LogC_e$ mg/L	$logQ_e$ mg/g	$LogC_e$ mg/L	$logQ_e$ mg/g
CBB	10.00	-0.260	1.674	0.210	1.622	0.442	1.558	0.588	1.486	0.741	1.351
	20.00	0.143	1.969	0.489	1.927	0.683	1.880	0.828	1.822	0.954	1.741
	30.00	0.763	2.083	0.907	2.040	0.983	2.008	1.069	1.961	1.175	1.876
	40.00	1.010	2.173	1.115	2.130	1.177	2.097	1.239	2.054	1.313	1.988
	50.00	1.165	2.248	1.222	2.222	1.272	2.194	1.343	2.146	1.400	2.095
	60.00	1.258	2.321	1.322	2.290	1.372	2.260	1.433	2.216	1.490	2.163
	70.00	1.334	2.384	1.404	2.349	1.453	2.318	1.503	2.281	1.554	2.233
	80.00	1.427	2.425	1.457	2.410	1.528	2.364	1.559	2.340	1.607	2.296
	90.00	1.494	2.468	1.534	2.446	1.573	2.420	1.612	2.390	1.647	2.359
BF	10.00	0.53	1.52	0.45	1.55	0.42	1.57	0.38	1.58	0.32	1.60
	20.00	0.60	1.90	0.55	1.91	0.53	1.92	0.49	1.93	0.43	1.94
	30.00	0.69	2.10	0.65	2.11	0.62	2.11	0.54	2.12	0.49	2.13
	40.00	0.75	2.24	0.68	2.25	0.64	2.25	0.60	2.25	0.53	2.26
	50.00	0.81	2.34	0.75	2.35	0.71	2.35	0.68	2.35	0.60	2.36
	60.00	0.85	2.42	0.80	2.43	0.74	2.44	0.70	2.44	0.66	2.44
	70.00	0.87	2.49	0.85	2.50	0.79	2.50	0.77	2.51	0.72	2.51
	80.00	0.89	2.56	0.88	2.56	0.85	2.56	0.81	2.57	0.76	2.57
	90.00	0.92	2.61	0.91	2.61	0.88	2.61	0.86	2.62	0.82	2.62



شكل (3- 10) آيزوثيرمات فريندلش لصبغة CBB باستعمال 0.005g من سطح الماز $CuCo_2O_4$ عند زمن اتزان 10 min. وعند درجات حرارية مختلفة 298-338K .



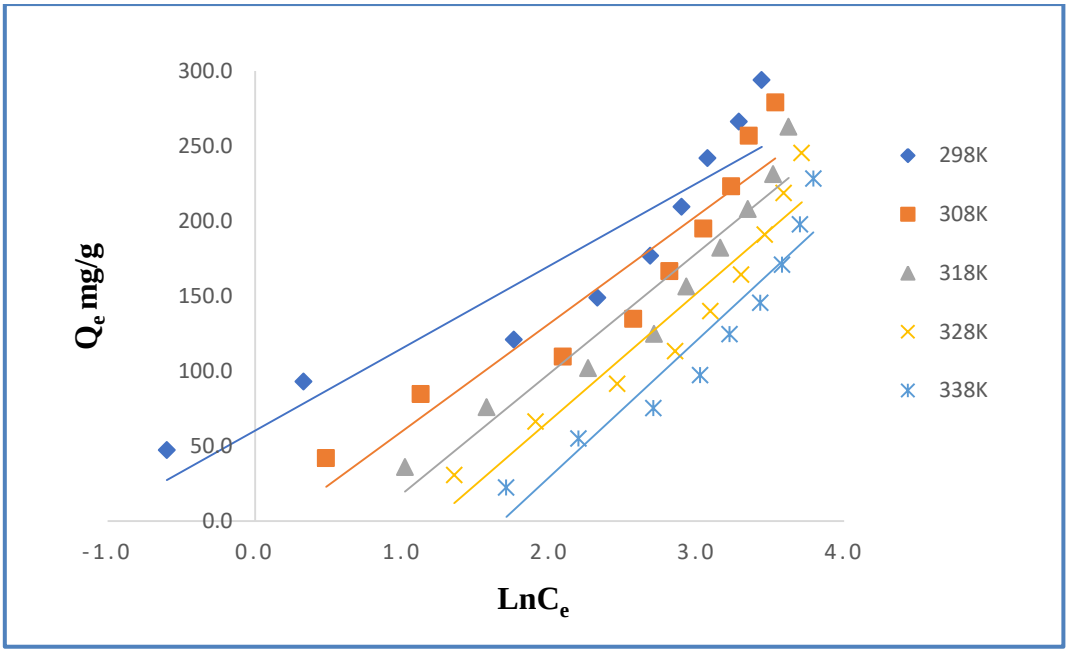
شكل (3-11) آيزوثيرمات فريندلش لصبغة BF باستعمال 0.005g من سطح الماز $CuCo_2O_4$ عند زمن اتزان 5min. وعند درجات حرارية مختلفة298-338K .

من خلال قيم الميل (Slope) ومعامل الارتباط R^2 التي تم ايجادها من الشكلين (3-10) و (3-11) لصبغتي CBB و BF وجد ان عملية الامتزاز الصبغتين بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$ تتوافق مع معادلة فريندلش لان المعادلة اهتم بتعدد طبقات الامتزاز وايضا السطوح غير متجانسة في طاقة المواقع الفعالة [52].

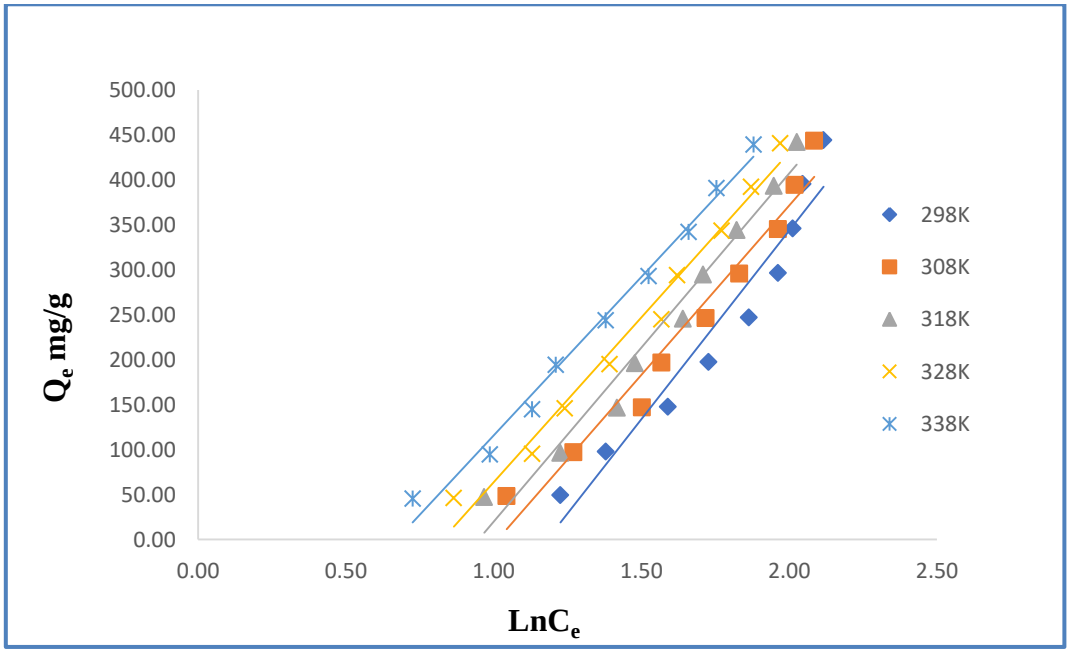
فضلاً عن جدول (3-6) الذي وضح بيانات قيم Q_e و LnC_e لصبغتي CBB و BF على سطح الماز $CuCo_2O_4$ في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K) في معادلة تمكن

جدول (3-6) قيم Q_e و LnC_e لصبغتي CBB و BF على سطح الماز $CuCo_2O_4$ في درجات حرارة ضمن المدى 298-338K وفق لمعادلة تمكن.

Temprture		298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	C_o mg/L	LnC_e mg/L	Q_e mg/g	LnC_e mg/L	Q_e mg/g	LnC_e mg/L	Q_e mg/g	LnC_e mg/L	Q_e mg/g	LnC_e mg/L	Q_e mg/g
CBB	10.00	-0.598	47.25	0.482	41.92	1.019	36.13	1.353	30.65	1.707	22.43
	20.00	0.329	93.05	1.125	84.62	1.573	75.92	1.907	66.34	2.196	55.03
	30.00	1.758	120.99	2.089	109.59	2.263	101.95	2.460	91.47	2.705	75.24
	40.00	2.325	148.87	2.568	134.80	2.709	124.90	2.854	113.25	3.023	97.23
	50.00	2.682	176.88	2.813	166.68	2.930	156.40	3.091	139.95	3.222	124.55
	60.00	2.896	209.49	3.045	194.97	3.160	182.16	3.301	164.35	3.431	145.45
	70.00	3.073	242.02	3.233	223.18	3.346	208.12	3.460	190.86	3.578	170.99
	80.00	3.286	266.34	3.354	256.95	3.518	231.34	3.590	218.73	3.700	197.71
	90.00	3.440	294.08	3.532	279.01	3.622	262.91	3.711	245.45	3.791	228.39
BF	10.00	1.23	49.30	1.04	48.15	0.97	47.25	0.87	46.25	0.73	45.35
	20.00	1.38	97.95	1.27	97.15	1.23	96.25	1.13	95.30	0.99	94.45
	30.00	1.59	147.70	1.50	146.90	1.42	146.40	1.24	145.75	1.13	144.90
	40.00	1.73	197.60	1.57	196.95	1.48	195.90	1.39	195.10	1.21	194.25
	50.00	1.86	247.10	1.72	246.45	1.64	245.45	1.57	244.70	1.38	243.85
	60.00	1.96	296.35	1.83	295.70	1.71	294.70	1.62	294.00	1.52	292.95
	70.00	2.01	345.95	1.96	345.45	1.82	344.35	1.77	343.45	1.66	341.95
	80.00	2.05	395.60	2.02	394.60	1.95	393.30	1.87	392.26	1.75	390.85
	90.00	2.12	444.35	2.09	443.40	2.03	442.30	1.97	440.85	1.88	439.25



الشكل (3-12) آيزوثيرمات تمكن لصبغة CBB باستعمال 0.005g من سطح الماز $CuCo_2O_4$ عند زمن اتزان 10 min. وعند درجات حرارية مختلفة298-338K .



الشكل (3-13) آيزوثيرمات تمكن لصبغة BF باستعمال 0.005g من سطح الماز $CuCo_2O_4$ عند زمن اتزان 5min. وعند درجات حرارية مختلفة298-338K .

حيث يوضح الشكلان (3-12) و(3-13) نتائج دراسة ايزوثيرمات معادلة تمكن لصبغتي CBB و BF على التوالي عند الظروف الفضلى من خلال الرسم بين قيم Q_e و LnC_e و حساب قيم الميل (Slope) ومعامل الارتباط R^2 وجد ان عملية الامتزاز الصبغتين بأستخدام

السطح الماز $CuCo_2O_4$ تتوافق مع معادلة تمكن [53] . وعن عن طريق قيم الميل و معامل الارتباط في الاشكال (3-8) و (3-9) و (3-10) و (3-11) و (3-12) و (3-13) يمكن حساب ثوابت معادلات لانكماير وفريندلش و تمكن كما موضحة في الجدول (3-7) .

جدول (3-7) قيم ثوابت معادلات لانكماير و فريندلش وتمكن ومعامل ارتباط R^2 لصبغتي CBB و BF على سطح الماز $CuCo_2O_4$ في درجات حرارة 298-338K .

CBB										
Temp. K	Langmuir isotherm				Freundlich isotherm			Temkin isotherm		
	a (mg. g^{-1})	b	(R^2)	RL $1/(1+bC_o)$	(Kf)	(n)	(R^2)	b_T	K_T	R^2
298	294.1	0.1667	0.9054	0.1	65.22	2.44	0.9608	60.37	2.997	0.8667
308	384.6	0.0579	0.8594	0.3	35.38	1.76	0.9678	-52.78	0.851	0.8885
318	454.5	0.0309	0.8823	0.4	20.70	1.44	0.9764	-62	0.462	0.9266
328	625.0	0.0141	0.698	0.6	11.70	1.23	0.9821	-103.21	0.297	0.921
338	-10000.0	-0.0005	0.0083	1.0	4.70	0.99	0.979	-103.2	0.187	0.9095
BF										
298	-80.0	-0.1091	0.6884	-0.2	1.87	0.39	0.97	-347.16	1.87	0.9387
308	-116.3	-0.1060	0.6723	-0.2	4.48	0.45	0.9721	-328.14	4.48	0.9636
318	-117.6	-0.1153	0.6619	-0.2	5.16	0.44	0.9674	-202.12	5.16	0.9711
328	-140.8	-0.1181	0.6078	-0.2	8.21	0.48	0.9567	-219.69	8.21	0.9806
338	-169.5	-0.1239	0.5511	-0.2	13.15	0.51	0.9419	-175.06	13.15	0.9885

أن قيمة سعة الأمتزاز العظمى تتمثل بثابت ($mg.g^{-1}$) a لمعادلة لانكماير وكلّما ازدادت قيمة الثابت تكون سعة الأمتزاز أفضل ، وطاقة الأمتزاز تتمثل بقيمة الثابت الأمتزاز للانكماير(b) ، وان قيم الثابت Kf في معادلة فريندلش هو مؤشر تقريبي لسعة الأمتزاز ، أن ميل معادلة فريندلش الخطية ($\frac{1}{n}$) يشير إلى شدة الأمتزاز و هي ثوابت تتضمن جميع العوامل المؤثرة في عملية الأمتزاز. إذ إن قيمة n في معادلة فرندلش كلما كانت أعظم، كانت المفضلة في الأمتزاز، وذلك لأنّها تتعلَّقُ بطريقة ارتباط جزيئات الصبغة على السّطح الماز. نلاحظ من معامل الارتباط (R^2) من النتائج العملية السابقة الموضحة في جدول (3-7) اعلاه مدى دقة وتطابق عملية الأمتزازحيث وجد أن معادلة فريندلش و معادلة تمكن الأكثر انطباقا من معادلة لانكماير على عملية الأمتزاز صبغتي CBB و BF بسبب أن عملية الأمتزاز تكون متعددة الطبقات بينما معادلة لانكماير تفترض حدوث عملية الأمتزاز طبقة واحدة وفي نفس الوقت و بشكل متجانس [108,107].

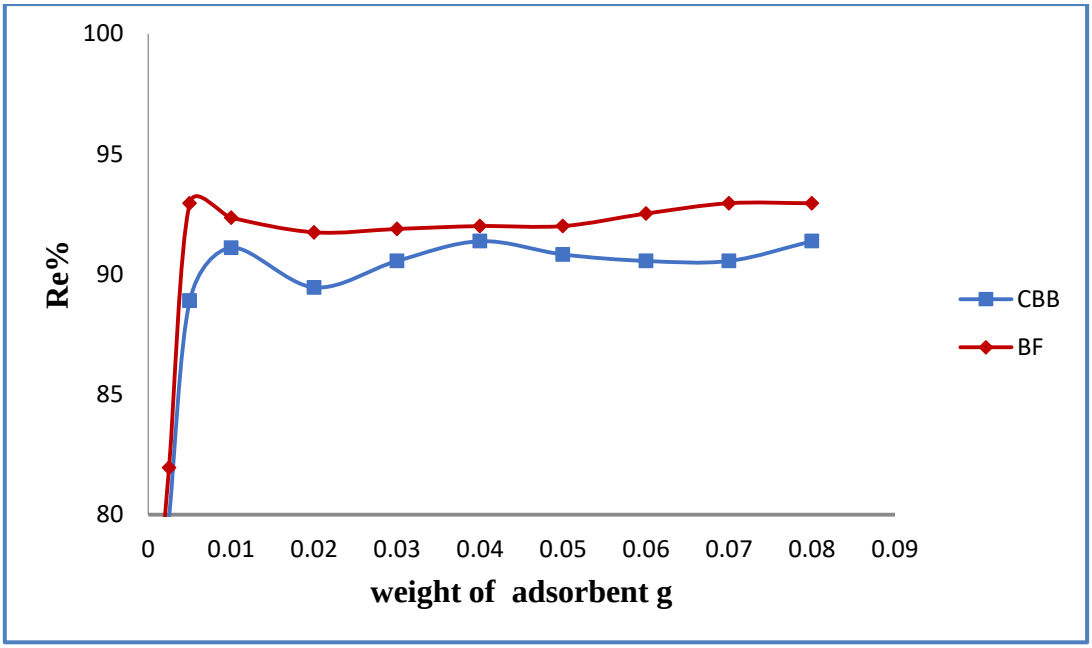
3-2-3 وزن السطح الماز $CuCo_2O_4$

Effect of the weight of adsorbent.

أن وزن السطح الماز (كتلة السطح الماز) لها تأثير كبير على عملية الأمتزاز لذلك درس تأثير اوزان مختلفة ترأوحت بين g (0.08 – 0.001) من السطح الماز $CuCo_2O_4$ و تركيز ثابت $50\ mg.L^{-1}$ من صبغتي CBB و BF كمادة ممتزة . بعد انتهاء زمن الأتزان الأفضل و ايجاد نسبة الازالة لوحظ من الجدول (3-8) و الشكل (3-14) ان في الأوزان القليلة للسطح الماز كانت زيادة كبيرة في نسبة الأمتزاز لكن مع مضاعفة الوزن كانت زيادة طفيفة جدا نتيجة وجود مساحة سطحية كبيرة تحتوي على عدد كبير جدا من المواقع الفعالة مكافئة لكمية الصبغة في المحلول حتى تصل إلى مرحلة الاتزان التي تكون فيها معظم المادة الممتزة مرتبطه بالمواقع الفعالة و تسمى أيضا مرحلة الاشباع التي لا تتأثر بزياد وزن السطح الماز لذلك استخدم 0.005g من العامل المحفز كأفضل وزن سطح ماز لازالة صبغتي CBB و BF واستخدم في التجارب اللاحقة [109] .

جدول (3-8) تأثير وزن السطح الماز $CuCo_2O_4$ على كفاءة ازالة عند زمن 10 min. لصبغة CBB و زمن 5 min. لصبغة BF و درجة حرارة 298K.

Weight of Adsorbent (g)	$Re\% = \frac{C_o - C_e}{C_e} X\ 100\%$	
	CBB	BF
0.001	75.08	75.95
0.0025	79.88	81.95
0.005	88.90	92.95
0.01	91.10	92.35
0.02	89.45	91.74
0.03	90.55	90.88
0.04	91.37	92.00
0.05	90.82	92.00
0.06	90.55	92.52
0.07	90.55	92.95
0.08	91.37	92.95



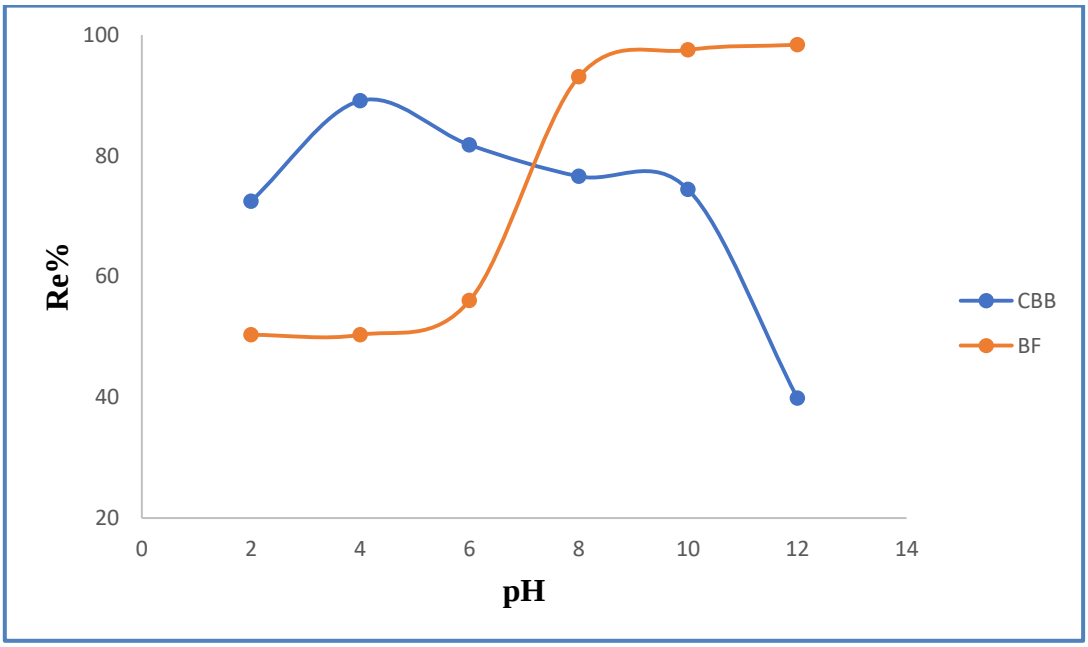
الشكل (3-14) تأثير وزن السطح الماز $CuCo_2O_4$ على كفاءة ازالة صبغة CBB عند زمن 10 min. و صبغة BF زمن 5 min. عند درجة حرارة 298K.

4-2-3 تأثير الدالة الحامضية Effect of pH

درس تأثير تأثير الدالة الحامضية على كفاءة عملية الأمتزاز في ازالة صبغتي CBB و BF بتراكيز ثابته $50\ mg.L^{-1}$ كمادة ممتزة عند زمن الاتزان الأفضل ، و جرعة مقدارها 0.005g من السطح الماز $CuCo_2O_4$ بدوال حامضية تراوحت (2-12) عند درجة حرارة 298K . من خلال الجدول (3-9) و الشكل (3-15) نلاحظ افضل نسبة أزالة عند pH= 4 بالنسبة لصبغة CBB اما صبغة BF لوحظ افضل نسبة ازالة عند pH = 8 كما ان pH الطبيعي للصبغتي CBB و BF هي 4 ، pH=8 على التوالي . ان انخفاض كفاءة ازالة الصبغتين عند اضافة ايون الهيدروجين (وسط حامضي) وايون هيدروكسيل (وسط قاعدي) يعود على منافستها للمواقع الفعالة للسطح الماز و المادة المازة اعتمادا على نوعية الشحنة و بالنتيجة يؤثر الوسط على زيادة أو نقصان في سعة الأمتزاز وكفاءة عملية الأمتزاز [109].

جدول (3-9) تأثير الدالة الحامضية على كفاءة ازالة صبغتي CBB ، و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$ عند درجة حرارة 298K .

pH	$Re\% = \frac{C_o - C_e}{C_e} X\ 100\%$	
	BCC	BF
2	72.46575	50.34
4	88.53425	50.34
6	81.78082	56.01
8	76.57534	93.01
10	74.38356	97.50
12	39.86301	98.36



الشكل (3-15) يوضح تأثير الدالة الحامضية على كفاءة ازالة صبغتي CBB و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$ عند درجة حرارة 298K .

3-2-5 تأثير القوة الأيونية Effect Ionic Strength

إظهرت نتائج دراسة تأثير الشدة الأيونية في محاليل صبغتي CBB وBF على سطح الماز $CuCo_2O_4$ نقصان سعة الأمتزاز مع زيادة الشدة الأيونية وهذا التأثير يعتمد على

الذوبانية، إذ المادة الاقل ذوبانية تكون اسرع ارتباطا بالمواقع الفعالة على السطح و بالتالي تحدث منافسة إذ من خلال النتائج تبين إن ذوبانية كلا الصبغتين كانت أعلى من ذوبانية الملح المستعملة في زيادة الشدة الأيونية نتج عنه نقصان بسعة الأمتزاز و أيضا انخفاض كفاءة عملية الازالة [110] . وكذلك تشير نتائج الدراسة إلى تأثير شحنة وحجم الأيون المختلفة على الصبغتين حيث نلاحظ كلما يكون الايون أكبر شحنة وأكبر حجم يتداخل أكثر في الأمتزاز كما موضح في الجدول (3-10) والشكل (3-16). حيث كان تأثير حجم و شحنة الايونات المضافة مع صبغة CBB حسب الترتيب التالي :

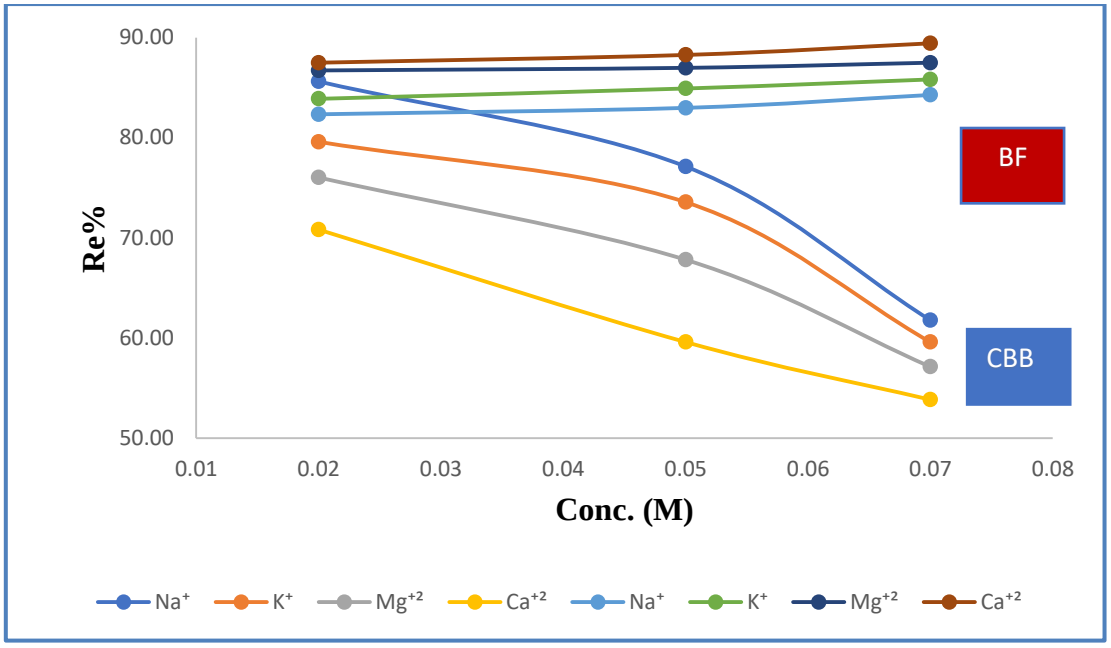
$Ca^{+2} > Mg^{+2} > K^{+1} > Na^{+1}$

حيث تكون النسبة المئوية لإزالة الصبغة CBB مع ملح كلوريد الصوديوم أعلى من النسبة المئوية مع ملح كلوريد الكالسيوم ، بينما يكون عكس ذلك مع صبغة BF تماما و كان ترتيب تأثير الايونات على النحو التالي :

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

جدول (3-10) تأثير الأملاح الأيونية على كفاءة ازالة صبغتي CBB و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$ عند درجة حرارة 298K .

الصبغة	تركيز الاملاح الأيونية M (مولاري)	النسبة المئوية لازالة الصبغة Re%			
		Na^+	K^+	Mg^{+2}	Ca^{+2}
CBB	0.02	85.62	79.59	76.03	70.82
	0.05	77.12	73.56	67.81	59.59
	0.07	61.78	59.59	57.12	53.84
BF	0.02	82.33	83.88	86.71	87.49
	0.05	82.98	84.91	86.97	88.26
	0.07	84.27	85.81	87.49	89.42



الشكل (3-16) يوضح تأثير الاملاح الأيونية على كفاءة ازالة صبغتي CBB و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$ عند درجة حرارة 298 K .

3-3 دراسة الدوال الثرموديناميكية

The study of thermodynamic functions

ان دراسة قيم الدوال الثرموديناميكية (طاقة كبس ΔG و الانثالبي ΔH و الانتروبي ΔS) أهمية في فهم عملية الأمتزاز.من خلال تأثير درجة الحرارة في عملية الأمتزاز يمكن حساب قيم الطاقة الحرة GΔ باستخدام المعادلات الاتية [111] :

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

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

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

Keq: ثابت التوازن .

تم حساب ثابت التوازن (K_{eq}) لعملية الأمتزاز عند كل درجة حرارة من المعادلة التالية.

$$K_{eq} = \frac{Q_e\, m}{C_e\, V} \qquad (3-2)$$

m : وزن السطح الماز ($CuCo_2O_4$) بالغرام.

Q_e: سعة الأمتزاز $mg.g^{-1}$

C_e: تركيز الصبغة عند الاتزان $mg.L^{-1}$

V: حجم المحلول باللتر

تم حساب ΔH عن طريق رسم قيم LnK_{eq} مع 1/T نحصل على خط مستقيم من تقاطع وميل هذا الرسم نستخرج قيم حرارة الأمتزاز طبقا لمعادلة فانت هوف : Vent Hoff Arrhenius Equation [111].

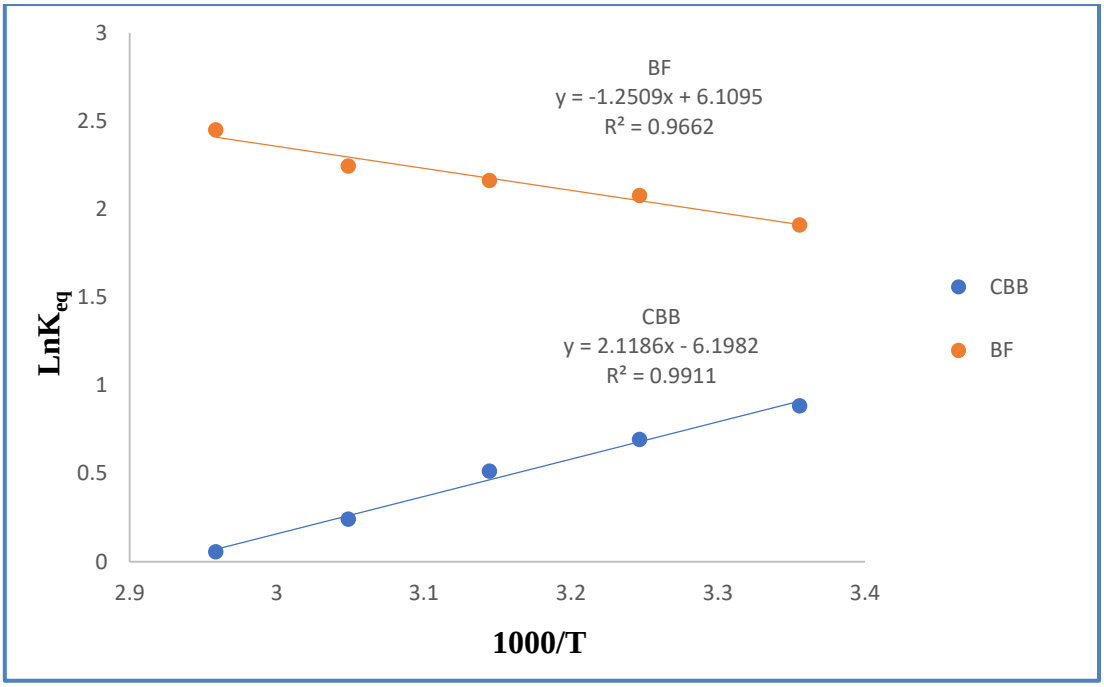
$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \qquad (3-3)$$

ويمكن حساب قيم التغير في الانتروبي ΔS عن طريق المعادلة رقم.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (3\text{-}4)$$

جدول (3-11) قيم الدوال الثرموديناميكية ΔG و ΔH و ΔS و K_{eq} لازالة صبغتي CBB و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$ عند درجة حرارية 338K – 298.

Adsorbate	T	C_e	K_{eq}	LnK_{eq}	1000/T	ΔG KJ.mol^{-1}. K^{-1}	ΔH KJ.mol^{-1}. K^{-1}	ΔS J.mol^{-1}. K^{-1}
CBB	298	14.6233	2.4192	0.8834	3.3557	-5.99	-17.61	-38.99
	308	16.6644	2.0004	0.6934	3.2468	-5.12	-17.61	-40.55
	318	18.7192	1.6711	0.5135	3.1447	-4.42	-17.61	-41.49
	328	22.0013	1.2726	0.2411	3.0488	-3.47	-17.61	-43.12
	338	24.3041	1.0573	0.0557	2.9586	-2.97	-17.61	-43.32
BF	298	6.448	6.754	1.910	3.3557	-16.73	10.40	91.05
	308	5.572	7.973	2.076	3.2468	-20.42	10.40	100.05
	318	5.160	8.690	2.162	3.1447	-22.98	10.40	104.95
	328	4.799	9.419	2.243	3.0488	-25.69	10.40	110.01
	338	3.974	11.581	2.449	2.9586	-32.54	10.40	127.05



الشكل (3-17) يوضح علاقة بين K_{eq} و 1/T في ازالة صبغتي CBB ، و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$.

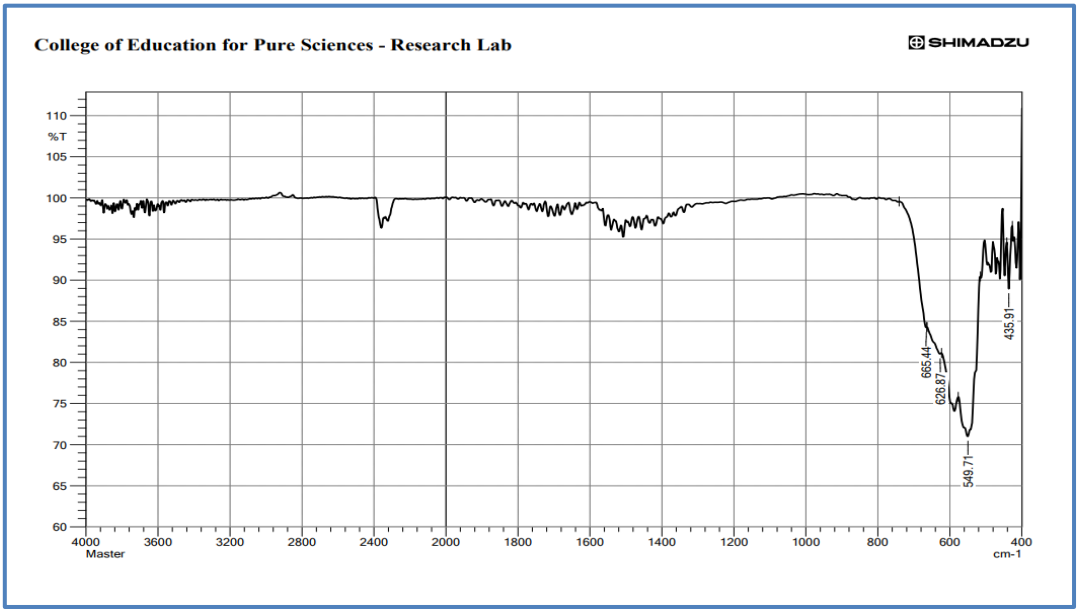
اظهرت النتائج من رسم قيم LnK_{eq} مقابل 1/ T معادلة الخط مستقيم ميلها =(-ΔH / R) كما هو مبين في الشكل (3-17) ، والجدول (3-9) قيم الدوال الثرموديناميكية ΔG ، اما ΔH و ΔS السالبة في صبغة CBB تشير إلى أن عملية الأمتزاز تلقائية وباعثة للحرارة مع نقصان العشوائية جزيئات الصبغة نتيجة ارتباطها على سطح الماز $CuCo_2O_4$ ، بينما كانت قيم الدوال الثرموديناميكية لصبغة BF كانت ΔG سالبة ، أما ΔH موجبة تشير إلى أن العملية الأمتزاز تلقائية وماصة للحرارة و نوع الامتزاز كيميائي [34] . أما قيم ΔS الموجبة سببها زيادة اضطراب النظام بسبب فقدان الماء الذي يحيط بجزيئات الصبغة BF على سطح العامل المحفز $CuCo_2O_4$ [111].

4-3 تشخيص السطح الماز ($CuCo_2O_4$-MgO) المركب نوع سباينل

Characterization of $CuCo_2O_4$-MgO spinel composite

1-4-3 تشخيص السطح الماز ($CuCo_2O_4$-MgO) بتقنية FT-IR

أظهرت أطياف FT-IR الموضحة في الشكل (3-19) قمتان امتصاص في منطقة بصمات الأصابع بين 549.71 cm^{-1} و 665.44 للسطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO المحضر وهما مطابقتان مع اهتزازات المط لأواصر معقدات تهجين رباعي السطوح Co^{+3} – O^{-2} ومعقدات ثماني السطوح Cu^{+2} – O^{-2} – ، على التوالي. تُعزى هذه القيم الناتجة إلى بصمات الأصابع لامتصاص الأشعة تحت الحمراء لـ $CuCo_2O_4$ [97]، أما قمة امتصاص 435.91cm^{-1} تعود إلى اهتزازات مط اصرة Mg-O كون معظم اكاسيد الفلزات تظهر قممها أقل من 700 cm^{-1} [112].هذا يدل على أن العامل المحفز المركب نوع سباينل هو $CuCo_2O_4$-MgO. كما ظهرت قمة ذات شدة قليلة جدا في 2400 cm^{-1} تعود الى اهتزازات اواصر (CO_2).



الشكل (3-18) طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR السطح المازMgO-$CuCo_2O_4$ المركب نوع سباينل .

2-4-3 تشخيص السطح الماز ($CuCo_2O_4$-MgO) بتقنية XRD

اظهرت نماذج حيود الاشعة السينية XRD الموضحة في الشكل (3-19) للأوكسيد المتراكب عند مقارنتها مع البطاقتين القياسيتين (01-087-2177 و 00-001-1155)

JCPDS [99 ، 100] والمتضمنة في الجدول (3-12) قيم زوايا الحيود 2θ و قيم منتصف القمة الاعظم (FWHM) و معاملات ملير (hkl) ان السطح الماز المحضر هو CuCo2O4 ذا تركيب بلوري مكعب وبنيتين ثمانية ورباعية السطوح يحتل فيها الايون ثنائي الشحنة Cu^{2+} مركز ثماني السطوح والايون ثلاثي الشحنة Co^{3+} يحتل مركز بنية رباعي وثماني السطوح بالشكل $Co_{tet}(CuCo)_{oct}O_4$-MgO وبينت معادلة شرر (3-1)[101] التي تعتمد على نتائج حيود الاشعة السينية ان الحجم الحبيبي للأوكسيد المتراكب هو 0. 63 nm .

$$D=(k\lambda/\beta \cos \theta) \qquad (3\text{-}1)$$

حيث ان :

D= تمثل معدل الحجم البلوري للسطح الماز

K = ثابت ديباي شرر (K=0.94)

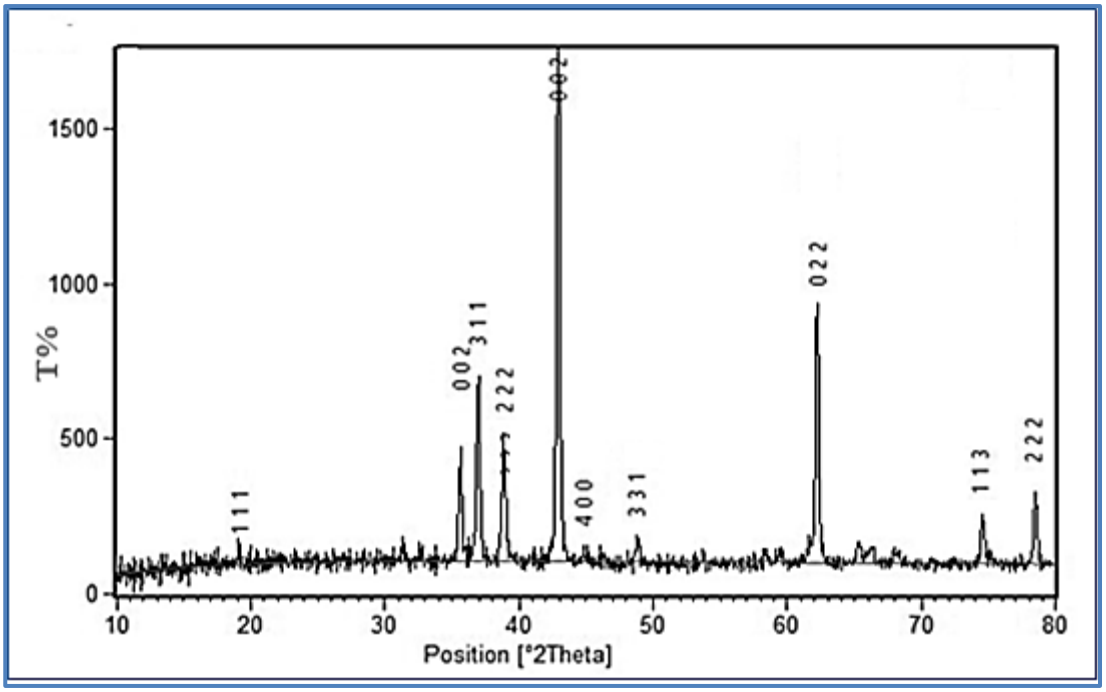
λ = الطول الموجي في جهاز X-ray (0.154 nm)

β = منتصف القمة الاعظم (FWHM)

2Θ= زاوية الحيود

الجدول (3-12) قيم زوايا الحيود و الشدة النسبية و ومنتصف عرض الحزمة الاعظم و معدل الحجم البلوري للسطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO المركب نوع سباينل

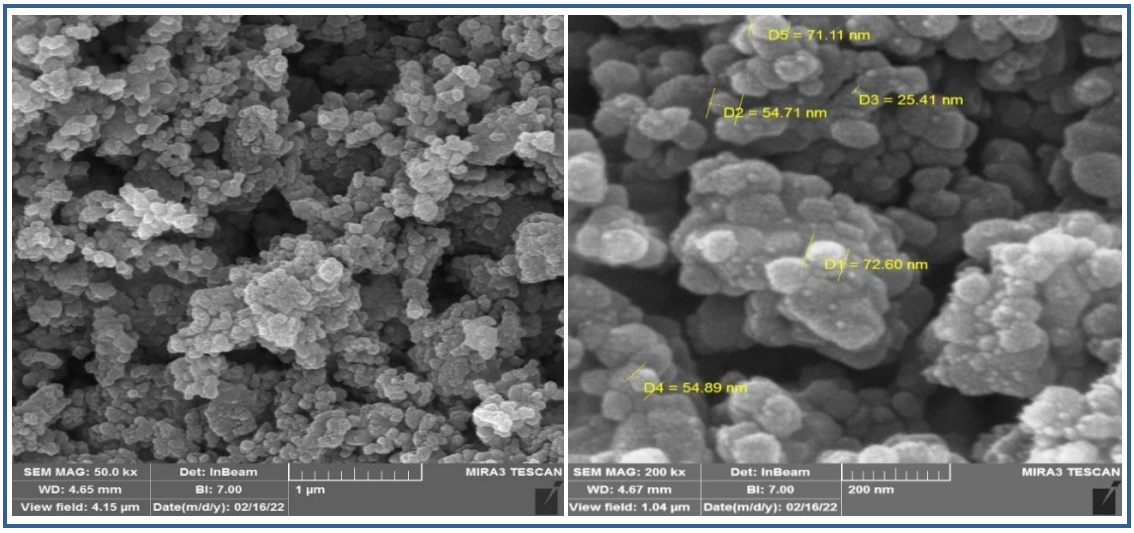
No	2Θ	FWHM	hkl	Crystalline size (nm)	Average of crystalline size (nm)
1	19.1593	0.2952	111	0.4973	0.632
2	35.6756	0.2952	002	0.5151	
3	36.9831	0.1968	311	0.7756	
4	38.8969	0.246	222	0.6240	
5	42.9455	0.246	002	0.6323	
6	45.116	0.1453	400	1.0788	
7	48.862	0.2952	331	0.5386	
8	62.2677	0.2952	022	0.5728	
9	74.6252	0.3936	113	0.4624	
10	78.504	0.3	222	0.6231	



الشكل (3-19) مخطط حيود الأشعة السينية XRD للسطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO المركب نوع سباينل .

3-4-3 تشخيص السطح الماز ($CuCo_2O_4$-MgO) بتقنية(FE-SEM)

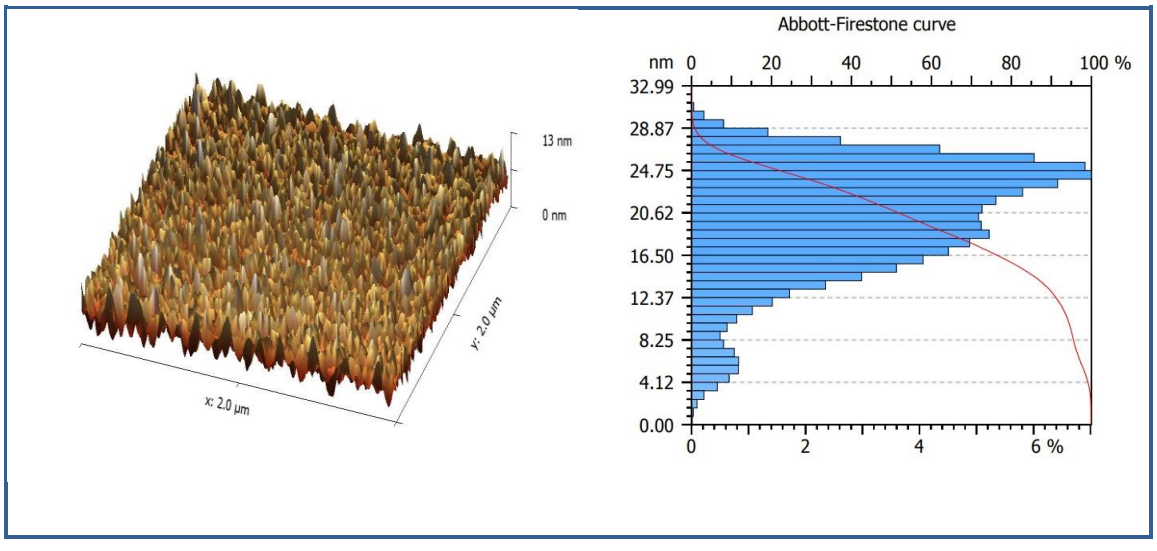
تستخدم تقنية مجهر الماسح الالكتروني (FE-SEM) لمعرفة المظهر الخارجي للأجسام الصلبة و حجمها فضلا عن المسافات البينية بيها. حيث اظهرت نتائج الموضحة بالشكل (3-20) إن حجم جسيمات السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO المحضر تراوحت من 25 nm – 71 ذات شكل كروي تتخللها مسافات بينية جيدة اصغر مقارنة بالسطح الماز $CuCo_2O_4$ مما حيث وفر MgO كحامل مساحة سطحية اكبر ومواقع فعالة اكثر مما يزيد التصاق جزيئات الصبغة (المادة الممتزة) على السطح و تزداد سعة الامتزاز و كفاءة عملية الازالة [102].



الشكل (3-20) مورفولجيا السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO المركب نوع سباينل بأستخدام تقنية FE-SEM

3-4-4 تشخيص السطح الماز ($CuCo_2O_4$-MgO) بتقنية AFM

اظهرت نتائج دراسة طبيعة تضاريس سطح الماز ($CuCo_2O_4$-MgO) المحضر بتقنية مجهر القوة الذرية (AFM) حجم الجسيمات و مدى تجانس السطح كما هو موضح في الشكل (3-21) إذ يتراوح حجم جسيمات السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO بين 13-27 نانومتر مع نسبة تجانس عالية ، مما يزيد من المواقع النشطة للمحفز بسبب الزيادة في مساحة السطح.



الشكل (3-21) تضاريس سطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO المركب نوع سباينل بأستخدام تقنية AFM

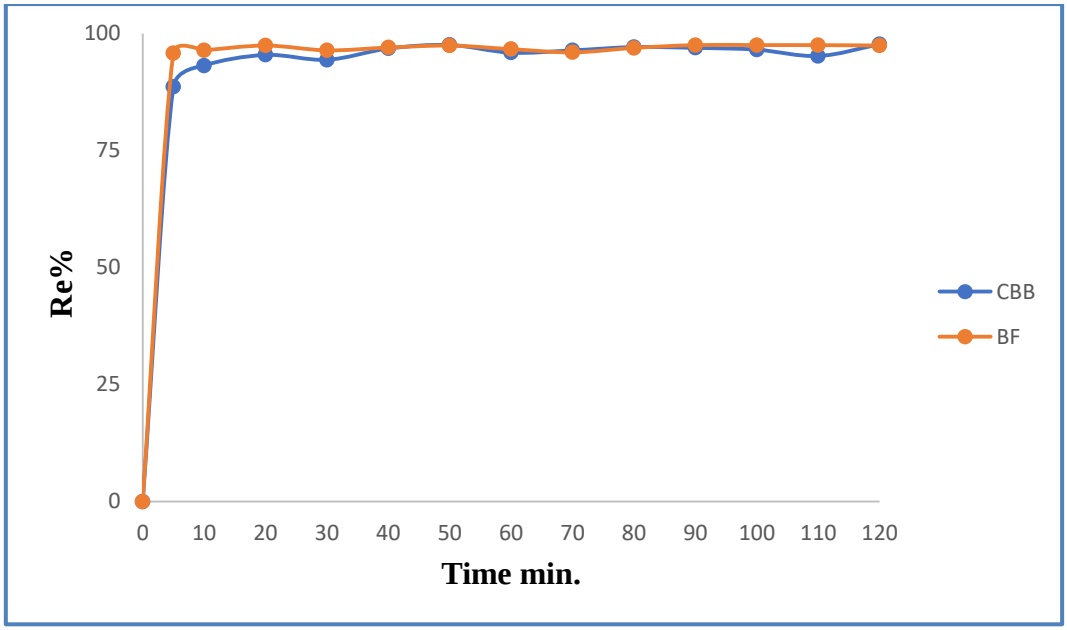
5-3 الظروف الفضلى لعملية الأمتزاز لإزالة صبغتي Celestine Blue B (CBB) و Basic Fuchsin (BF) من محاليلها المائية بأستخدام السطح المـاز ($CuCo_2O_4$-MgO) المركب نوع سبانل.

1-5-3 زمن الاتزان Equilibrium Time

يعد زمن الاتزان من العوامل المثرة على عملية و سعة الأمتزاز، وجد إن زمن الاتزان عند اضافة جرعة من السطح الماز ($CuCo_2O_4$-MgO) مقدارها 0.01g إلى محلول تركيزه 50 $mg.L^{-1}$من كلا الصبغتين CBB و BF وعند درجة حرارة الغرفة (298K) و بأستعمال ازمان مختلفة ضمن المدى (5-120 min.) ، وجد أن أفضل نسبة ازالة لصبغة CBB كانت عند زمن 10 min. بينما لصبغة BF كانت عند 5 min. كما موضحة في والجدول (3-13) والشكل (3-22).

جدول (3-13) تأثير زمن الاتزان على كفاءة ازالة صبغتي CBB و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO عند درجة حرارة298K .

Time min.	$Re\% = \frac{C_o - C_e}{C_e} X\ 100\%$	
	BCC	BF
5	88.56	95.78
10	93.12	96.38
20	95.41	97.41
30	94.37	96.38
40	96.77	96.98
50	97.52	97.41
60	95.88	96.64
70	96.38	95.95
80	97.08	96.90
90	96.91	97.50
100	96.53	97.50
110	95.18	97.50
120	97.67	97.41



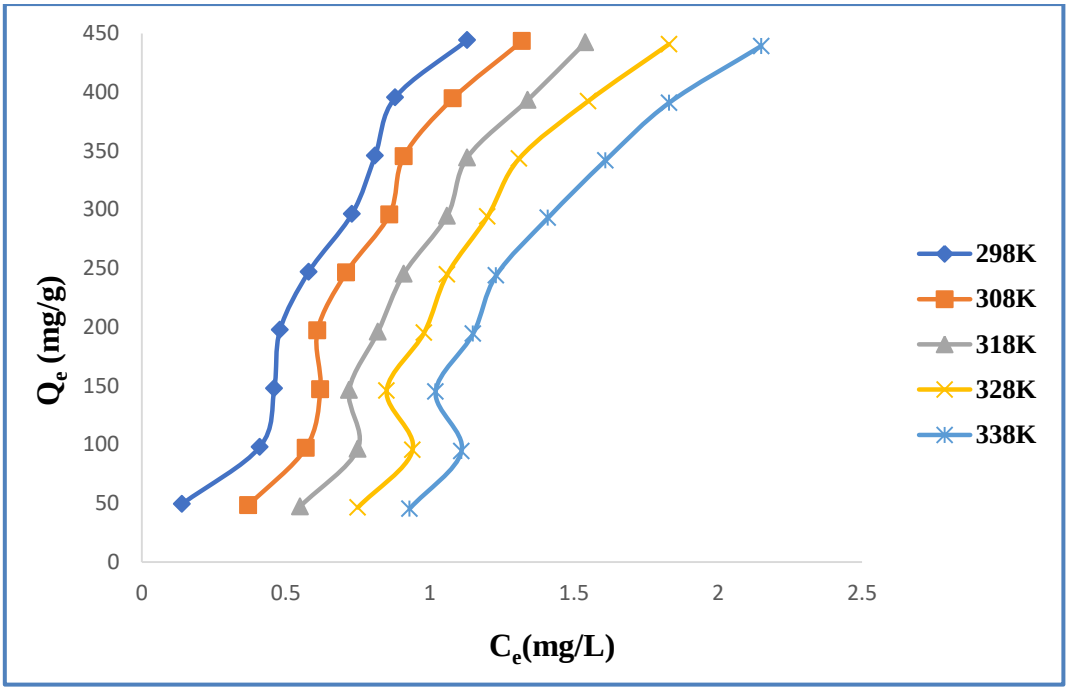
الشكل (3-22) تأثير زمن الاتزان على كفاءة ازالة صبغتي CBB و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO عند درجة حرارة 298K .

3-5-2 ايزوثيرمات الأمتزاز The Adsorption Isotherms

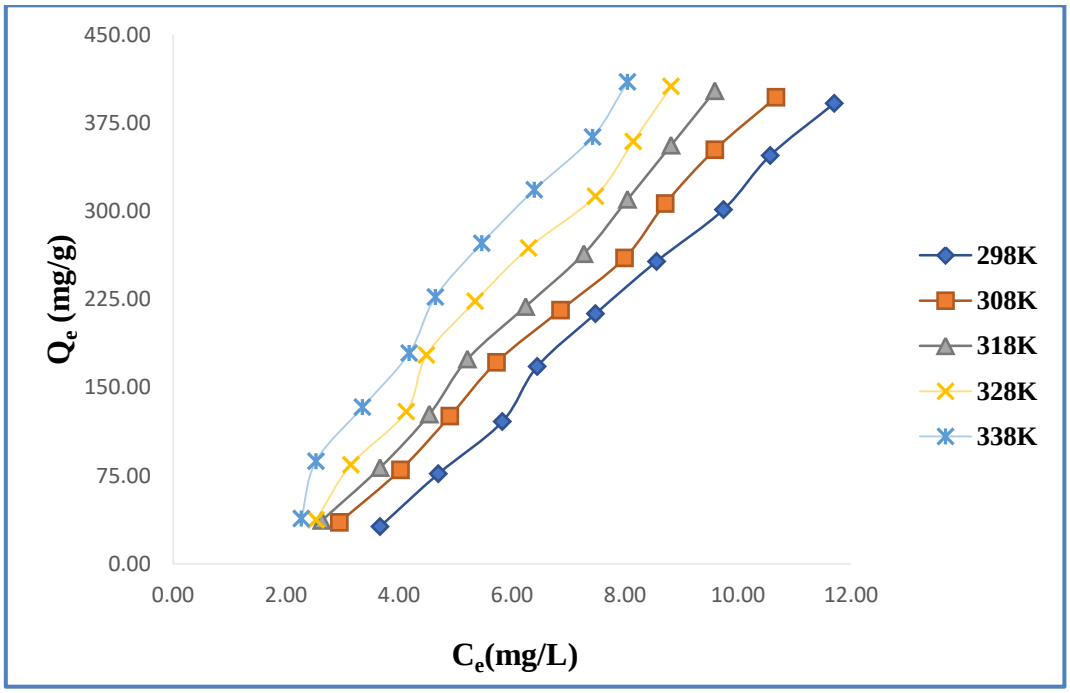
تعد دراسة آيزوثيرمات الأمتزاز أهمية كبيرة لأنها تعطي معلومات مهمة في وصف عملية الأمتزاز، وظروفها ،معرفة سعة الأمتزاز للمادة الممتزة مع تركيزها عند حصول عملية الأمتزاز. اظهرت نتائج دراسة الأمتزاز عند الظروف الفضلى لصبغتي CCB و BF على سطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO تراكيز مختلفة (10-90 $mg.L^{-1}$) لكلا الصبغتين عندما درجة الحرارة ثابته ، وتم حساب السعة الوزنية للامتزاز للصبغتين Q_e من المعادلة (3-2) التي ذكرت في الفصل الثاني الفقرة (2-7- 5). يوضح الجدول (3-15) قيم كل من Q_e و C_e لصبغتي صبغتي CBB و BF عند الدرجات الحرارية المختلفة ، كما وجد ان الشكل العام لايزوثيرمات الأمتزاز الموضح في الشكلين (3-23) و (3-24) لصبغتي CBB و BF على التوالي من خلال رسم العلاقة بين Q_e و C_e أنه متوافق بصورة جيدة مع الصنف حسب تصنيف (Giles) S النوع الرابع عند درجات حرارية المختلفة ضمن المدى (298-338K) والذي يشير انجذاب عالي لدقائق الصبغتين على مواقع الفعالة لسطح العامل المحفز بشكل مائلة أو عمودية [104,103].

جدول (3-14) قيم سعة الأمتزاز وتركيز الاتزان لصبغتي CBB و BF على سطح السطح الماز $CuCo_2O_4$ -MgO في درجات حرارة ضمن المدى (298-338K).

Temprture		298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	C_o mg/L	C_e mg/L	Q_e mg/g	C_e mg/L	Q_e mg/g	C_e mg/L	Q_e mg/g	C_e mg/L	Q_e mg/g	C_e mg/L	Q_e mg/g
CBB	10.00	0.14	49.3	0.37	48.15	0.55	47.25	0.75	46.25	0.93	45.35
	20.00	0.41	97.95	0.57	97.15	0.75	96.25	0.94	95.3	1.11	94.45
	30.00	0.46	147.7	0.62	146.9	0.72	146.4	0.85	145.8	1.02	144.9
	40.00	0.48	197.6	0.61	197	0.82	195.9	0.98	195.1	1.15	194.3
	50.00	0.58	247.1	0.71	246.5	0.91	245.5	1.06	244.7	1.23	243.9
	60.00	0.73	296.35	0.86	295.7	1.06	294.7	1.2	294	1.41	293
	70.00	0.81	345.95	0.91	345.5	1.13	344.4	1.31	343.5	1.61	342
	80.00	0.88	395.6	1.08	394.6	1.34	393.3	1.549	392.3	1.83	390.9
	90.00	1.13	444.35	1.32	443.4	1.54	442.3	1.83	440.9	2.15	439.3
BF	10.00	2.63	36.83	2.53	37.35	2.02	39.92	2.02	39.92	1.81	40.95
	20.00	3.46	82.71	3.10	84.51	2.38	88.12	2.27	88.63	2.02	89.92
	30.00	4.23	128.84	3.72	131.42	2.99	135.03	2.63	136.83	2.32	138.38
	40.00	4.70	176.52	4.23	178.84	3.46	182.71	3.05	184.77	2.63	186.83
	50.00	5.42	222.91	5.06	224.72	4.03	229.87	3.66	231.68	3.10	234.51
	60.00	6.04	269.79	5.42	272.91	4.70	276.52	3.87	280.64	3.41	282.96
	70.00	6.65	316.73	6.09	319.56	5.06	324.72	4.43	327.86	3.96	330.21
	80.00	7.22	363.89	6.50	367.50	5.73	371.37	5.01	374.95	4.44	377.81
	90.00	7.58	412.09	7.07	414.66	6.54	417.32	5.65	421.75	5.01	424.97



الشكل (3-23) آيزوثيرمات الأمتزاز لصبغة CBB باستعمال 0.005 g من السطح المازCuCo$_2$O$_4$-MgO عند زمن اتزان 10 min وعند درجات حرارية مختلفة 298-338K .



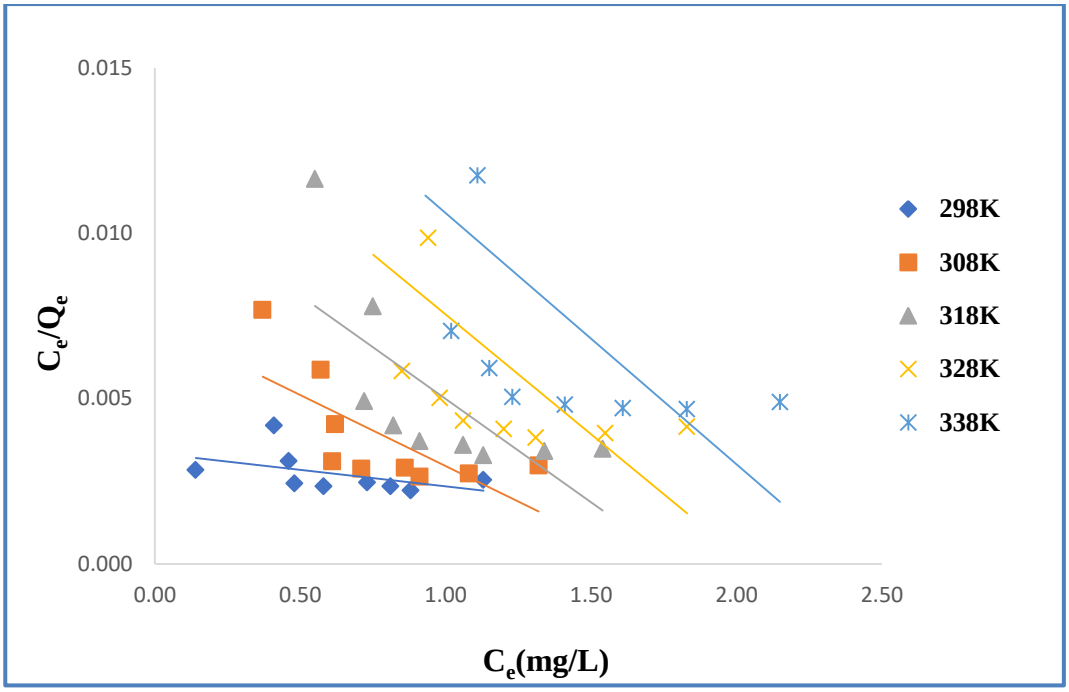
الشكل (3-24) آيزوثيرمات الأمتزاز لصبغة BF باستعمال 0.005 g من السطح المازCuCo$_2$O$_4$-MgO عند زمن اتزان 5 min. وعند درجات حرارية مختلفة 298-338K .

حيث اظهرت بيانات الجدول (3-14) و الشكلين (3-23) و (3-24) لصبغتين CBB و BF على التوالي أن عملية الامتزاز لهما متوافقة بصورة جيدة مع الصنف حسب تصنيف (Giles) S النوع الرابع عند درجات حرارية المختلفة ضمن المدى (298-338K) والذي يشير انجذاب عالي لدقائق الصبغتين على مواقع الفعالة لسطح العامل المحفز بشكل مائلة أو عمودية [105].

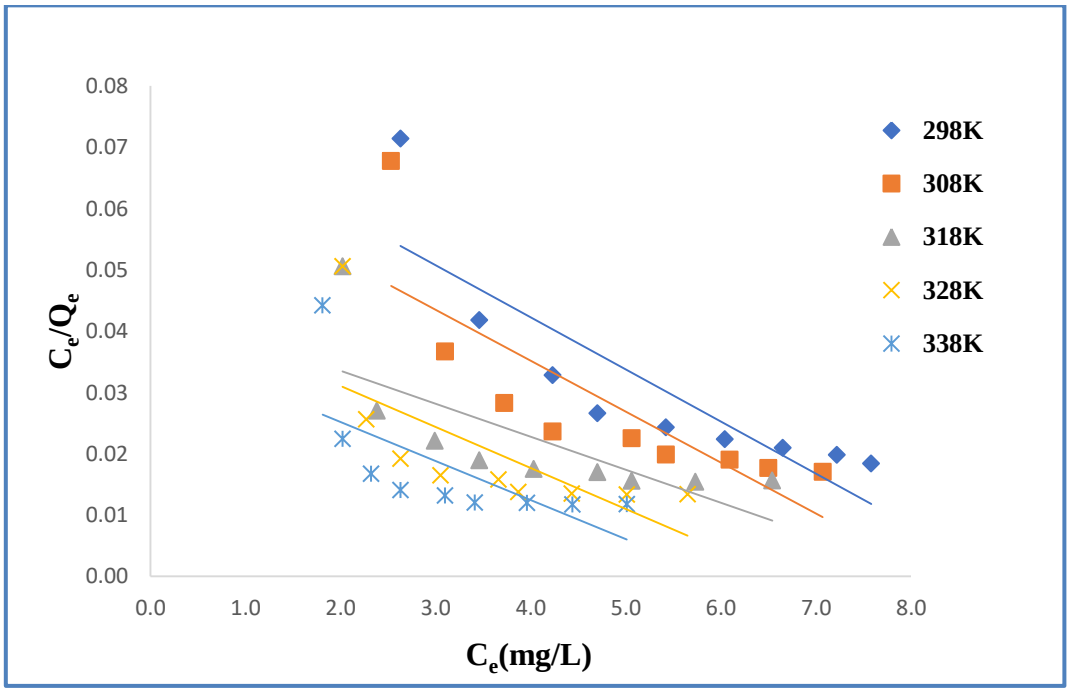
اظهرت نتائج دراسة ايزوثيرمات معادلة لانكماير الموضحة في الجدول (3-15) قيم C_o (التركيز قبل الامتزاز) و C_e/Q_e و C_e لصبغتي CCB و BF على السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO في درجات حرارة مختلفة (298-338K) و الشكلين (3-25) و(3-26) لصبغتي CBB و BF على التوالي .

جدول (3-15) قيم C_e/Q_e و C_e لصبغتي CBB و BF على السطح الماز $CuCo_2O_4$ -MgO في درجات حرارة مختلفة (298-338K) وفق لمعادلة لانكماير.

Temperature		298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	C_o mg/L	C_e mg/L	C_e/Q_e mg/g	C_e mg/L	C_e/Q_e mg/g	C_e mg/L	C_e/Q_e mg/g	C_e mg/L	C_e/Q_e mg/g	C_e mg/L	C_e/Q_e mg/g
CBB	10.00	0.55	0.012	1.62	0.039	2.77	0.077	3.87	0.126	5.51	0.246
	20.00	1.39	0.015	3.08	0.036	4.82	0.063	6.73	0.101	8.99	0.163
	30.00	5.80	0.048	8.08	0.074	9.61	0.094	11.71	0.128	14.95	0.199
	40.00	10.23	0.069	13.04	0.097	15.02	0.120	17.35	0.153	20.55	0.211
	50.00	14.62	0.083	16.66	0.100	18.72	0.120	22.01	0.157	25.09	0.201
	60.00	18.10	0.086	21.01	0.108	23.57	0.129	27.13	0.165	30.91	0.213
	70.00	21.60	0.089	25.36	0.114	28.38	0.136	31.83	0.167	35.80	0.209
	80.00	26.73	0.100	28.61	0.111	33.73	0.146	36.25	0.166	40.46	0.205
	90.00	31.18	0.106	34.20	0.123	37.42	0.142	40.91	0.167	44.32	0.194
BF	10.00	2.63	0.071	2.53	0.068	2.02	0.051	2.02	0.051	1.81	0.044
	20.00	3.46	0.042	3.10	0.037	2.38	0.027	2.27	0.026	2.02	0.022
	30.00	4.23	0.033	3.72	0.028	2.99	0.022	2.63	0.019	2.32	0.017
	40.00	4.70	0.027	4.23	0.024	3.46	0.019	3.05	0.017	2.63	0.014
	50.00	5.42	0.024	5.06	0.023	4.03	0.018	3.66	0.016	3.10	0.013
	60.00	6.04	0.022	5.42	0.020	4.70	0.017	3.87	0.014	3.41	0.012
	70.00	6.65	0.021	6.09	0.019	5.06	0.016	4.43	0.014	3.96	0.012
	80.00	7.22	0.020	6.50	0.018	5.73	0.015	5.01	0.013	4.44	0.012
	90.00	7.58	0.018	7.07	0.017	6.54	0.016	5.65	0.013	5.01	0.012



الشكل (3-25) آيزوثيرمات لانكماير لصبغة CBB 0.005 g من السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO عند زمن اتزان 10min وعند درجات حرارية مختلفة 298-338K.



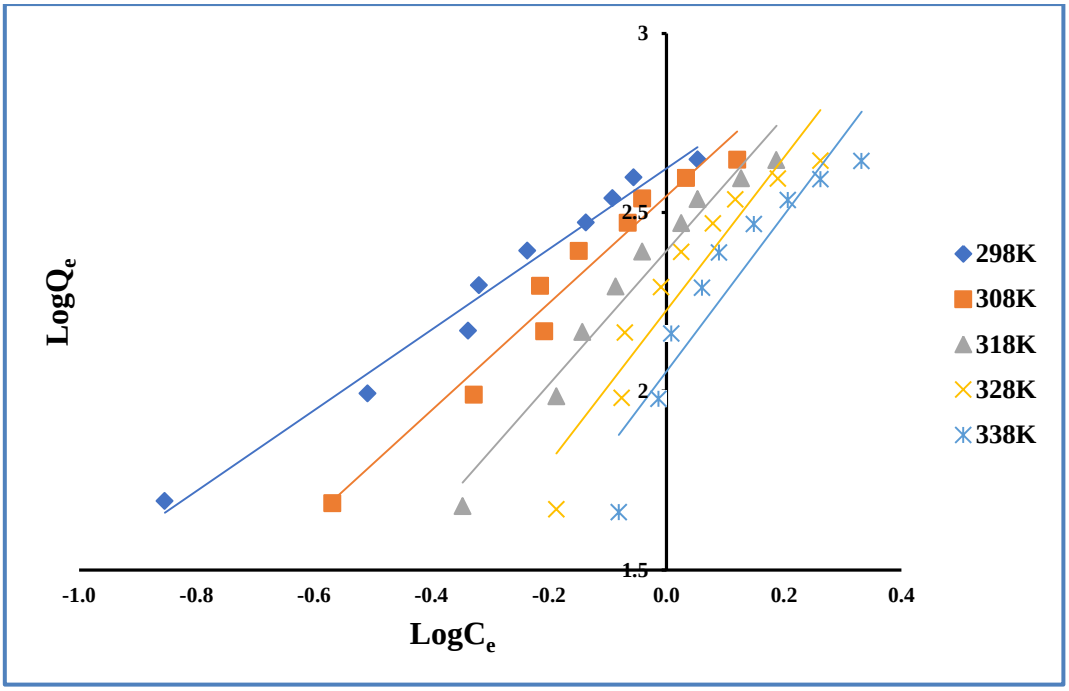
الشكل (3-26) آيزوثيرمات لانكماير لصبغة BF باستعمال 0.005 g.0 من السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO عند زمن اتزان 5min. وعند درجات حرارية مختلفة 298-338K .

من خلال الرسم بين C_e/Q_e و C_e وايجاد قيم الميل (Slope) و معامل الارتباط R^2 الموضحة كما في الشكلين (3-25) و(3-26) اعلاه لصبغتي CBB و BF على التوالي عدم توافق عملية الامتزاز مع معادلة لانكماير السبب يعود الى تكون اكثر من طبقة امتزاز على السطح بالإضافة الى اختلاف طاقة الكامنة للمواقع الفعالة المتواجد على سطح الماز وعدم تحقيق الشروط التي اشار [51] .

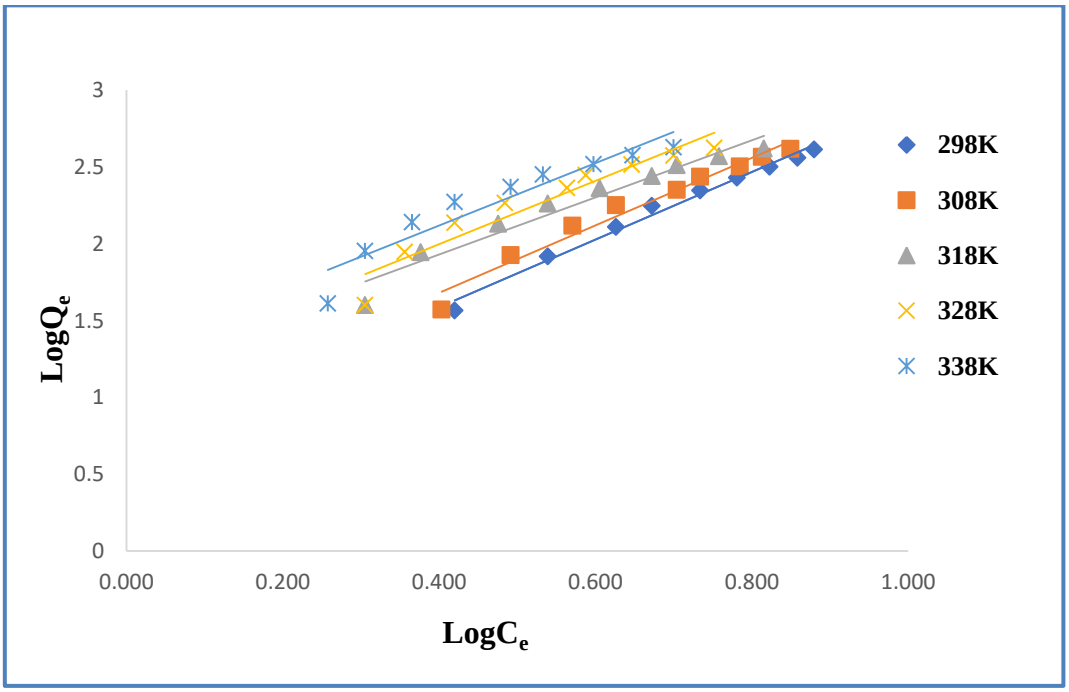
وضح الجدول (3-16) قيم التركيز قبل الامتزاز C_o و $LogQ_e$ و $LogC_e$ لصبغتي CBB ، و BF على السطح الماز $CuCo_2O_4$ -MgO في درجات حرارة مختلفة (298-338K) وفق لمعادلة فريندلش ومن خلال الرسم بين قيم $LogQ_e$ و $LogC_e$ وايجاد قيم الميل (Slope) و معامل الارتباط R^2 كما موضح بالشكلين (3-27)، و(3-28) لايزوثيرمات معادلة فريندلش لصبغتي CBB ، و BF على التوالي وجد ان عملية الامتزاز تتطابق مع ايزوثيرم فريندلش لانها تتكون من اكثر من طبقة .

جدول (3-16) قيم $LogQ_e$ و $LogC_e$ لصبغتي CBB و BF على السطح الماز $CuCo_2O_4$ -MgO في درجات حرارة مختلفة 298-338K وفق لمعادلة فريندلش.

Temprture		298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	C_o mg/L	$LogC_e$ mg/L	$logQ_e$ mg/g	$LogC_e$ mg/L	$logQ_e$ mg/g	$LogC_e$ mg/L	$logQ_e$ mg/g	$LogC_e$ mg/L	$logQ_e$ mg/g	$LogC_e$ mg/L	$logQ_e$ mg/g
CBB	10.00	-0.260	1.674	0.210	1.622	0.442	1.558	0.588	1.486	0.741	1.351
	20.00	0.143	1.969	0.489	1.927	0.683	1.880	0.828	1.822	0.954	1.741
	30.00	0.763	2.083	0.907	2.040	0.983	2.008	1.069	1.961	1.175	1.876
	40.00	1.010	2.173	1.115	2.130	1.177	2.097	1.239	2.054	1.313	1.988
	50.00	1.165	2.248	1.222	2.222	1.272	2.194	1.343	2.146	1.400	2.095
	60.00	1.258	2.321	1.322	2.290	1.372	2.260	1.433	2.216	1.490	2.163
	70.00	1.334	2.384	1.404	2.349	1.453	2.318	1.503	2.281	1.554	2.233
	80.00	1.427	2.425	1.457	2.410	1.528	2.364	1.559	2.340	1.607	2.296
	90.00	1.494	2.468	1.534	2.446	1.573	2.420	1.612	2.390	1.647	2.359
BF	10.00	0.420	1.566	0.403	1.572	0.305	1.601	0.305	1.601	0.258	1.612
	20.00	0.539	1.918	0.491	1.927	0.377	1.945	0.356	1.948	0.305	1.954
	30.00	0.626	2.110	0.571	2.119	0.476	2.130	0.420	2.136	0.365	2.141
	40.00	0.672	2.247	0.626	2.252	0.539	2.262	0.484	2.267	0.420	2.271
	50.00	0.734	2.348	0.704	2.352	0.605	2.361	0.563	2.365	0.491	2.370
	60.00	0.781	2.431	0.734	2.436	0.672	2.442	0.588	2.448	0.533	2.452
	70.00	0.823	2.501	0.785	2.505	0.704	2.512	0.646	2.516	0.598	2.519
	80.00	0.859	2.561	0.813	2.565	0.758	2.570	0.700	2.574	0.647	2.577
	90.00	0.880	2.615	0.849	2.618	0.816	2.620	0.752	2.625	0.700	2.628



الشكل (3-27) آيزوثيرمات فريندلش لصبغة CBB باستعمال 0.005 g من السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO عند زمن اتزان 10 min. وعند درجات حرارية مختلفة298-338K .

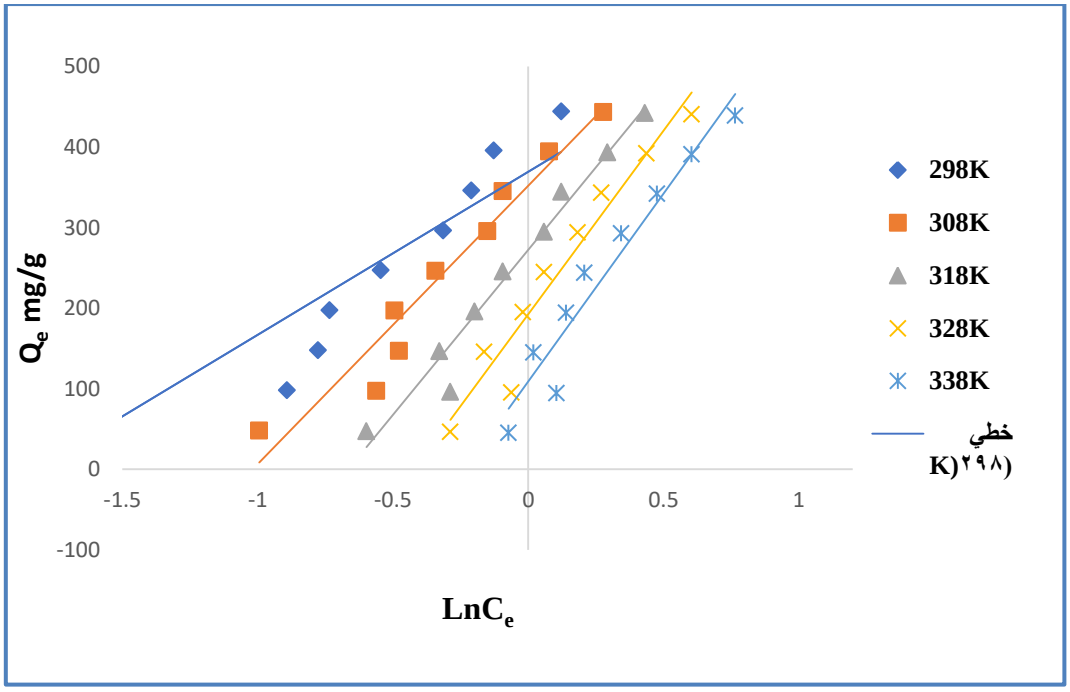


الشكل (3-28) آيزوثيرمات فريندلش لصبغة BF باستعمال 0.005 g من السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO عند زمن اتزان 5min. وعند درجات حرارية مختلفة 298-338K .

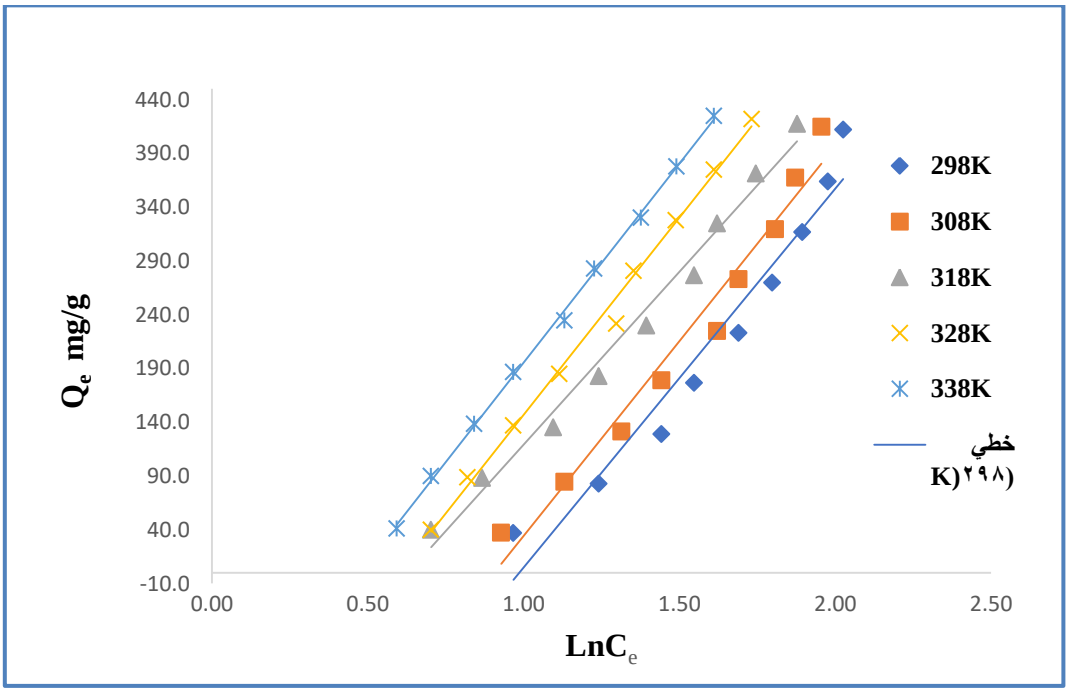
كما اظهرت نتائج دراسة ايزوثيرمات معادلة تمكن الموضحة بيناتها في الجدول (3-18) قيم Q_e و LnC_e لصبغتي CBB و BF على السطح الماز $CuCo_2O_4$- Mg في درجات حرارة مختلفة (298-338K) والرسم بين قيم Q_e و LnC_e كما موضح في الشكلين (3-29) و (3-30) لصبغتي CBB و BF على التوالي .

جدول (3-17) قيم Q_e و LnC_e لصبغتي CBB و BF على السطح الماز $CuCo_2O_4$- Mg في درجات حرارة مختلفة 298-338K وفق لمعادلة تمكن.

Temprture		298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
Adsorbate	C_o mg/L	LnC_e mg/L	Q_e mg/g	LnC_e mg/L	Q_e mg/g	LnC_e mg/L	Q_e mg/g	LnC_e mg/L	Q_e mg/g	LnC_e mg/L	Q_e mg/g
CBB	10.00	-0.598	47.25	0.482	41.92	1.019	36.13	1.353	30.65	1.707	22.43
	20.00	0.329	93.05	1.125	84.62	1.573	75.92	1.907	66.34	2.196	55.03
	30.00	1.758	120.99	2.089	109.59	2.263	101.95	2.460	91.47	2.705	75.24
	40.00	2.325	148.87	2.568	134.80	2.709	124.90	2.854	113.25	3.023	97.23
	50.00	2.682	176.88	2.813	166.68	2.930	156.40	3.091	139.95	3.222	124.55
	60.00	2.896	209.49	3.045	194.97	3.160	182.16	3.301	164.35	3.431	145.45
	70.00	3.073	242.02	3.233	223.18	3.346	208.12	3.460	190.86	3.578	170.99
	80.00	3.286	266.34	3.354	256.95	3.518	231.34	3.590	218.73	3.700	197.71
	90.00	3.440	294.08	3.532	279.01	3.622	262.91	3.711	245.45	3.791	228.39
BF	10.00	0.967	36.83	0.928	37.35	0.703	39.92	0.703	39.92	0.593	40.95
	20.00	1.241	82.71	1.131	84.51	0.867	88.12	0.820	88.63	0.703	89.92
	30.00	1.442	128.84	1.314	131.42	1.095	135.03	0.967	136.83	0.842	138.38
	40.00	1.548	176.52	1.442	178.84	1.241	182.71	1.115	184.77	0.967	186.83
	50.00	1.690	222.91	1.621	224.72	1.394	229.87	1.297	231.68	1.131	234.51
	60.00	1.798	269.79	1.690	272.91	1.548	276.52	1.353	280.64	1.227	282.96
	70.00	1.895	316.73	1.807	319.56	1.621	324.72	1.488	327.86	1.376	330.21
	80.00	1.977	363.89	1.872	367.50	1.746	371.37	1.611	374.95	1.491	377.81
	90.00	2.026	412.09	1.956	414.66	1.878	417.32	1.732	421.75	1.611	424.97



الشكل (3-29) آيزوثيرمات تمكن لصبغة CBB باستعمال 0.005 g من السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO عند زمن اتزان 10min. وعند درجات حرارية مختلفة 298-338K .



الشكل (3-30) آيزوثيرمات تمكن لصبغة BF باستعمال 0.005 g من السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO عند زمن اتزان 5min. وعند درجات حرارية مختلفة 298-338K .

استخرج من الشكلان (3-29) و(3-30) قيم كل من الميل (Slope) ومعامل الارتباط R^2 لصبغتي CBB و BF على التوالي عند الظروف الفضلى وجد ان عملية الامتزاز الصبغتين بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$ تتوافق مع معادلة تمكن [53] .

تم حساب ثوابت معادلات لانكماير وفريندلش و تمكن من قيم الميل و معامل الارتباط في الاشكال (3-25) و (3-26) و (3-27) و (3-28) و (3-29) و (3-30) و كما موضحة في الجدول (3-18) .

جدول (3-18) قيم ثوابت معادلات لانكماير ، و فريندلش ، وتمكن ومعامل ارتباط R^2 لصبغتي CBB ، و BF على سطح العامل المحفز $CuCo_2O_4$-MgO في درجات حرارة مختلفة 298-338K .

CBB										
Temp. K	Langmuir isotherm				Freundlich isotherm			Temkin isotherm		
	a (mg. g^{-1})	b	(R^2)	RL $1/(1+bC_o)$	(Kf)	(n)	(R^2)	b_T	K_T	R^2
298	303.0303	-0.3030	0.2269	-0.07	418.9865	0.8877	0.9809	202.29	6.205	0.8306
308	138.8889	-0.5972	0.5017	-0.034	351.2368	0.6672	0.9642	345.52	2.771	0.944
318	89.2857	-0.5535	0.4939	-0.037	246.4904	0.5355	0.9602	409.67	1.945	0.9689
328	67.5675	-0.4864	0.3727	-0.042	167.9577	0.4684	0.8913	455.88	1.525	0.9427
338	54.9450	-0.4175	0.3408	-0.050	113.3444	0.4571	0.8614	465.93	1.264	0.9392
BF										
298	-117.6	-0.1115	0.7401	-0.2	5.11	0.46	0.987	-347.16	0.373	0.9496
308	-120.5	-0.1213	0.6528	-0.2	6.34	0.46	0.9688	-328.14	0.404	0.9684
318	-185.2	-0.1219	0.5338	-0.2	20.70	0.54	0.9479	-202.12	0.533	0.9861
328	-149.3	-0.1509	0.4784	-0.2	14.87	0.49	0.9131	-219.69	0.549	0.9945
338	-156.3	-0.1689	0.4462	-0.1	20.13	0.49	0.8981	-175.06	0.623	0.9987

أن قيمة سعة الأمتزاز الفضلى تتمثل بثابت (a (mg/g لمعادلة لانكماير وكلّما ازدادت قيمة الثابت تكون سعة الأمتزاز افضل ، وطاقة الأمتزاز تتمثل بقيمة الثابت b ، وإن قيم الثابت Kf في معادلة فريندلش هو مؤشر تقريبي لسعة الأمتزاز ، ان ميل معادلة فريندلش الخطية $(\frac{1}{n})$ يشير إلى شدة الأمتزاز ، هي ثوابت تتضمن جميع العوامل المؤثرة في عملية الأمتزاز. اذ ان قيمة n في معادلة فرندلش كلما كانت أعظم، كانت المفضلة في الأمتزاز.

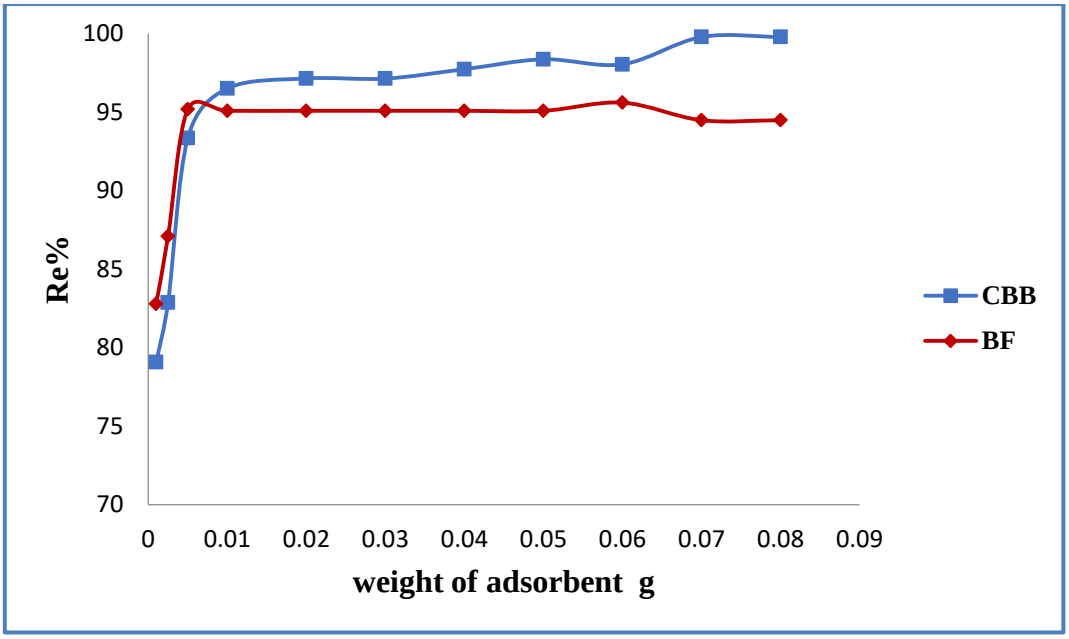
3-5-3 وزن السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO

Effect of the weight of adsorbent

أن كتلة السطح الماز لها تأثير كبير على عملية الأمتزاز لذلك درس تأثير الجرع المختلفة تراوحت بين g (0.08 -0.001) من السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO و تركيز ثابت $50mg.L^{-1}$ من صبغتي CBB و BF كمادة ممتزة . بعد انتهاء زمن الاتزان الافضل و ايجاد نسبة الازالة لوحظ في الجدول (3- 20) و الشكل (3-31) إن في الأوزان القليلة للسطح الماز كانت زيادة كبيرة في نسبة الأمتزاز لكن مع مضاعفتها لوحظ زيادة طفيفة جدا نتيجة وجود مساحة سطحية كبيرة تحتوي على عدد كبير جدا من المواقع الفعالة مكافئة لكمية الصبغة في المحلول حتى تصل إلى مرحلة الاتزان التي تكون فيها معظم المادة الممتزة مرتبطة بالمواقع الفعالة و تسمى أيضا مرحلة الإشباع التي لا تتأثر بزياد جرعة السطح الماز لذلك استخدم 0.005g كأفضل جرعة سطح ماز لإزالة صبغتي CBB و BF على التوالي.

جدول (3-19) تأثير وزن السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO على كفاءة ازالة عند زمن 10 min. لصبغة CBB و زمن 5 min. لصبغة BF و درجة حرارة 298K.

Weight of Adsorbent (g)	$Re\% = \frac{C_o - C_e}{C_e} X\ 100\%$	
	CBB	BF
0.001	79.08	82.79
0.0025	82.88	87.09
0.005	95.36	95.18
0.01	97.51	95.09
0.02	97.15	95.09
0.03	97.14	95.09
0.04	97. 74	95.09
0.05	98.37	95.09
0.06	98.05	95.61
0.07	99.79	94.49
0.08	99.79	94.49



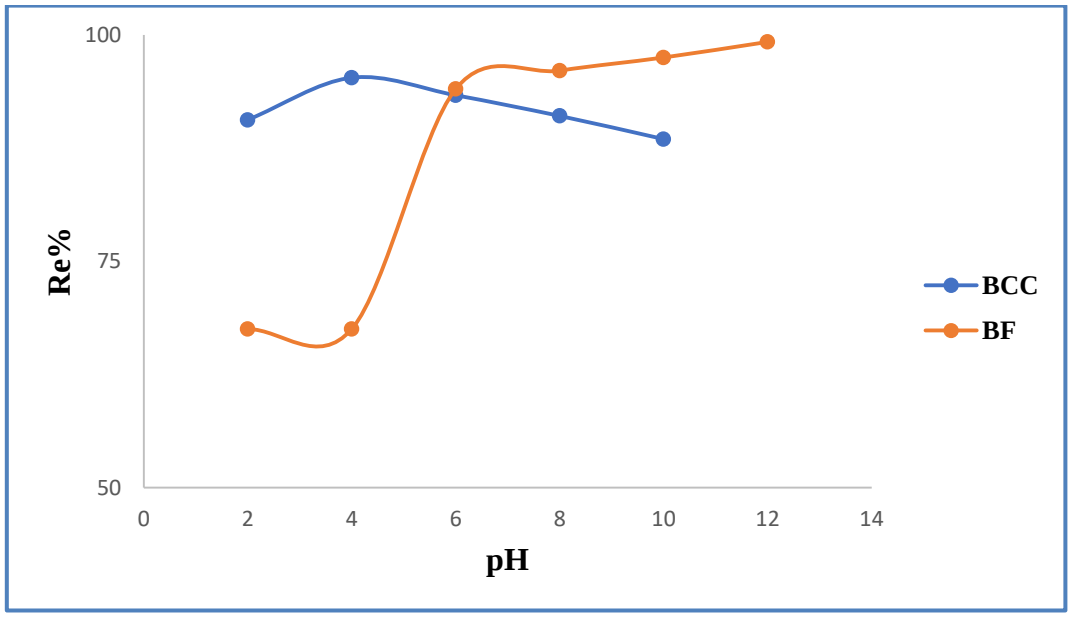
الشكل (3-31) تأثير وزن السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO على كفاءة الازالة عند زمن 10 min. لصبغة CBB و زمن 5 min. لصبغة BF و درجة حرارة 298K.

3-5-4 تأثير الدالة الحامضية Effect of pH

درس تأثير تأثير الدالة الحامضية على كفاءة عملية الأمتزاز في ازالة صبغتي CBB و BF بتراكيز ثابته 50 $mg.L^{-1}$ كمادة ممتزة عند زمن الاتزان 10 و 5 دقيقة للصبغتين على التوالي على التوالي ، و جرعة مقدارها 0.005g من السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO وبدوال حامضية مختلفة (2-12) عند درجة حرارة 298K. عن طريق الجدول (3-21) و الشكل (3-32) نلاحظ افضل نسبة للأزالة عند pH= 4 بالنسبة لصبغة CBB اما صبغة BF لوحظ ان افضل نسبة للأزالة pH= 8 ، اما الدالة الحامضية الطبيعية للصبغتين CBB و BF هي 4 =pH و pH=8 على التوالي. إن انخفاض كفاءة إزالة الصبغتين عند اضافة ايون الهيدروجين (وسط حامضي) وايون هيدروكسيل (وسط قاعدي) يعود على منافستها للمواقع الفعالة للسطح الماز و المادة المازة اعتمادا على نوعية الشحنة و بالنتيجة يؤثر الوسط على عملية الأمتزاز.

جدول (3-20) تأثير الدالة الحامضية على كفاءة ازالة صبغتي CBB و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO عند درجة حرارة 298K .

pH	$Re\% = \frac{C_o - C_e}{C_e} X\ 100\%$	
	CBB	BF
2	90.62	67.52
4	95.27	67.52
6	93.33	94.01
8	91.05	96.49
10	88.49	97.50
12	85.55	99.22



الشكل (3-32) يوضح تأثير الدالة الحامضية على كفاءة ازالة صبغتي CBB و BF بأستخدام السطح ماز $CuCo_2O_4$-MgO عند درجة حرارة 298K .

3-2-3B تأثير الشدة الأيونية Effect Ionic strength

إظهرت نتائج دراسة تأثير الشدة الأيونية في محاليل صبغة CBB وBF على سطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO نقصان سعة الأمتزاز مع زيادة الشدة الأيونية وهذا التأثير يعتمد على الذوبانية، حيث المادة الاقل ذوبانية تكون أسرع ارتباطا بالمواقع الفعالة على السطح و بالتالي تحدث منافسة حيث من خلال النتائج تبين ان ذوبانية كلا الصبغتين كانت أعلى من ذوبانية الملح المستعملة في زيادة الشدة الأيونية نتج عنه نقصان بسعة الأمتزاز و أيضا انخفاض كفاءة عملية الازالة . وكذلك تشير نتائج الدراسة إلى تأثير شحنة وحجم الأملاح المستخدمة المختلفة في على الصبغتين حيث نلاحظ كلما يكون الايون أكبر شحنة وأكبر حجم يتداخل أكثر في الأمتزاز كما موضح في جدول جدول (3-22) والشكل جدول (3-33)

حيث تأثير حجم و الشحنة الايونات المضافة مع صبغة CBB حسب الترتيب التالي :

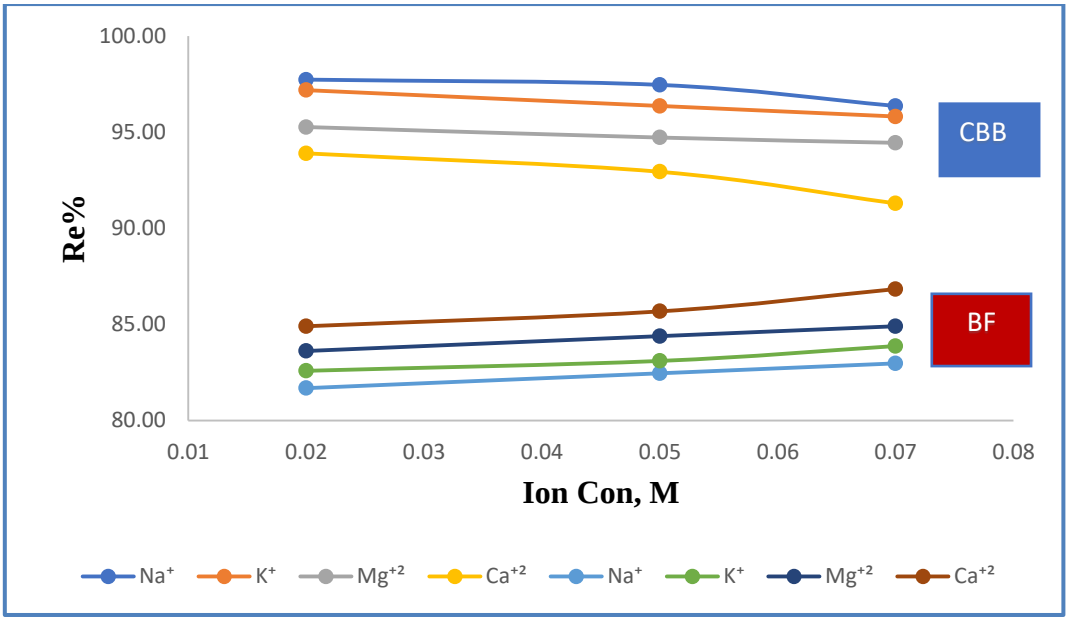
$Ca^{+2} > Mg^{+2} > K^{+1} > Na^{+1}$

حيث تكون النسبة المئوية للإزالة الصبغة CBB مع ملح كلوريد الصوديوم أعلى من النسبة المئوية مع ملح كلوريد الكالسيوم ، بينما يكون تأثير عكس ذلك مع صبغة BF تماما و كان ترتيب تأثير الايونات على النحو التالي :

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

جدول (3-21) تأثير الأملاح الأيونية على كفاءة ازالة صبغتي CBB و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO عند درجة حرارة 298K .

الصبغة	التركيز الاملاح الأيونية (المولاري) M	النسبة المئوية لازالة الصبغة Re%			
		Na^+	K^+	Mg^{+2}	Ca^{+2}
CBB	0.02	97.74	97.19	95.27	93.90
	0.05	97.47	96.37	94.73	92.95
	0.07	96.37	95.82	94.45	91.30
BF	0.02	81.69	82.59	83.62	84.91
	0.05	82.46	83.11	84.39	85.68
	0.07	82.98	83.88	84.91	86.84



الشكل (3-33) يوضح تأثير الاملاح الأيونية على كفاءة ازالة صبغتي CBB و BF بأستخدام السطح ماز $CuCo_2O_4$-MgO عند درجة حرارة 298K .

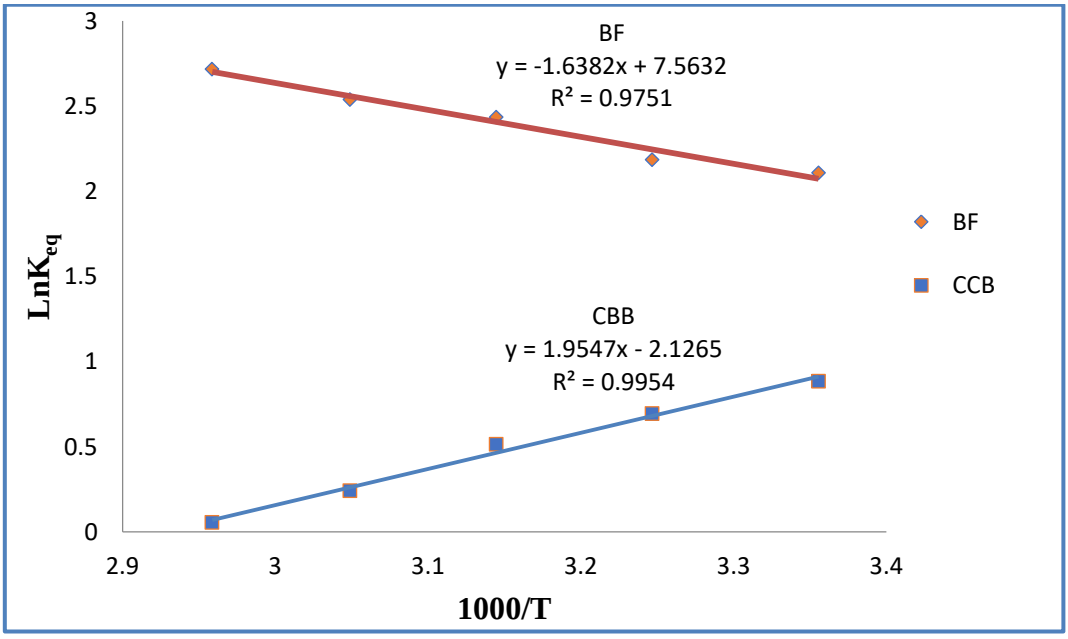
3-6 دراسة الدوال الثرموديناميكية

The study of thermodynamic functions

اظهرت النتائج من رسم قيم LnK_{eq} مقابل 1/ T معادلة الخط مستقيم ميلها =(-ΔH / R) كما هو مبين في الشكل (3-34) ، والجدول (3-23) قيم الدوال الثرموديناميكية ΔG ، اما ΔH و ΔS السالبة في صبغة CBB تشير إلى أن العملية الأمتزاز تلقائية وباعثة للحرارة مع نقصان العشوائية لجزيئات الصبغة نتيجة ارتباطها على سطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO ، بينما كانت قيم الدوال الثرموديناميكية ΔG سالبة و ΔH كانت موجبة في صبغة BF تشير إلى أن عملية الأمتزاز تلقائية وماصة للحرارة اما قيم ΔS الموجبة سببها زيادة اضطراب النظام بسبب فقدان الماء الذي يحيط بجزيئات الصبغة BFعلى السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO.

جدول (3-22) قيم الدوال الثرموديناميكية ΔG و ΔH و ΔS و Keq لازالة صبغتي CBB و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO عند درجة حرارية K 338 – 298.

adsorbate	T	Ce	Keq	LnKeq	1000/T	ΔG KJ.mol^{-1}. K^{-1}	ΔH KJ.mol^{-1}. K^{-1}	ΔS J.mol^{-1}. K^{-1}
CBB	298	0.5821	84.8959	4.4414	3.3557	-11.135	-16.2738	-17.2444
	308	0.7161	68.8227	4.2315	3.2468	-10.9648	-16.2738	-17.2372
	318	0.9102	53.9330	3.9877	3.1447	-10.6685	-16.2738	-17.6267
	328	1.0676	45.8340	3.8250	3.0488	-10.555	-16.2738	-17.4354
	338	1.234	39.5186	3.6768	2.9586	-10.4552	-16.2738	-17.2147
BF	298	5.4201	8.2249	2.1072	3.3557	-5.2828	13.6590	63.5634
	308	5.0621	8.8773	2.1835	3.2468	-5.6578	13.6590	62.7174
	318	4.0349	11.3919	2.4329	3.1447	-6.5088	13.6590	63.4210
	328	3.6607	12.6586	2.5383	3.0488	-7.0044	13.6590	62.9985
	338	3.0171	15.5722	2.7455	2.9586	-7.8070	13.6590	63.5092



الشكل (3-34) يوضح علاقة بين K_{eq} و 1/T صبغتي CBB و BF بأستخدام السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO

7-3 مقارنة بين السطحين المازين المركبيين نوع سباينل $CuCo_2O_4$ و $CuCo_2O_4$-MgO في ازالة صبغتي CBB وBF من محاليلهما المائية

بعد دراسة الظروف الفضلى و الدوال الثرموديناميكية لإزالة صبغتي CBB وBF من محاليلهما المائية باستخدام سطح الماز المركب نوع سباينل $CuCo_2O_4$ ، و السطح الماز نوع سباينل $CuCo_2O_4$-MgO و مقارنة بين العوامل المؤثرة لعملية الأمتزاز على أفضلية استعمال كلا السطحين لامتزاز الصبغتين قد وجد أن جميع الظروف المثلى متشابهة من حيث السلوك لكلا السطحين المازيين في عملية أمتزاز صبغتي CBB وBF من محاليلهما المائية الا ان أستخدام سطح الماز المركب نوع سباينل $CuCo_2O_4$-MgO اكثر كفاءة من السطح الماز المركب نوع سباينل $CuCo_2O_4$ ، ذلك عن طريق دور MgO في تخفيف السطح المازالمركب نوع سباينل $CuCo_2O_4$ بنسبة 40% و زيادة المساحة السطحية مما اعطى نسبة إزالة أعلى لكلا الصبغتين موفر بذلك ظرفاً اقتصادية أفضل مقارنة بسطح المركب نوع سباينل $CuCo_2O_4$.

8-3 الاستنتاجات Conclusion

عن طريق الدراسة التجريبية يمكن وضع الاستنتاجات الآتية:

1- امكانية ازالة الصبغات السامة من محاليها المائية مثل صبغتي CBB وBF بأستخدام السطح الماز المركب نوع سباينل $CuCo_2O_4$ بعملية الأمتزاز.

2- تتأثر كفاءة ازالة الصبغتين CBB وBF بعوامل (زمن الاتزان و تركيز الصبغة و كمية السطح الماز و الدالة الحامضية و الشدة الأيونية و درجة الحرارة).

3- أظهرت بيانات الاتزان للصبغتين أنها تتفق بشكل جيد مع ايزوثيرمات فرندلش ، وتمكن ولم تنطبق مع لانكماير ام شكل الايزوثيرم للصبغة يأخذ شكل حرف S طبقا لتصنيف جيلز.

4- اظهرت النتائج أن أوكسيد المغنيسوم كحامل في السطح الماز المركب نوع سباينل $CuCo_2O_4$-MgO أدى إلى زيادة كفاءة السطح الماز المركب نوع سباينل $CuCo_2O_4$ بسبب زيادة المساحة السطحية له.

5- اظهرت النتائج دور MgO في تقليل نسبة السطح الماز المركب نوع سباينل $CuCo_2O_4$ بالتخفيف وزيادة المساحة السطحية مما يوفر كميات السطح الماز المستخدم في ازالة الصبغات.

6- اظهرت النتائج قيم الدوال الثرموديناميكية ΔG و ΔH و ΔS السالبة في صبغة CBB تشير إلى ان العملية الأمتزاز تلقائية وباعثة للحرارة مع نقصان العشواية جزيئات الصبغة نتيجة ارتباطها على السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO و $CuCo_2O_4$ بينما كانت قيم الدوال الثرموديناميكية ΔG سالبة وكانت ΔH موجبة في صبغة BF تشير إلى ان عملية الأمتزاز تلقائية وماصة للحرارة اما قيم ΔS الموجبة سببها زيادة اضطراب النظام بسبب فقدان الماء الذي يحيط بجزيئات الصبغة BFعلى السطح الماز $CuCo_2O_4$-MgO و $CuCo_2O_4$.

9-3 التوصيات Recommendation

1- بسبب زيادة النمو السكاني والصناعي نتج عنه زيادة التلوث في العالم ومن المفيد إجراء دراسات بشكل واسع لقابلية السطحين المازيين المركبين نوع سباينل $CuCo_2O_4$ و $CuCo_2O_4$-MgO في موضوعة البحث لكثير من الملوثات العضوية و غير العضوية التي تتواجد في مياه الأنهار، ومخلفات المصافي والمعامل وملوثات الهواء.

2- دراسة امتزاز الأنواع الأخرى على السطحيين المازيين المركبين نوع سباينل $CuCo_2O_4$ و $CuCo_2O_4$-MgO ستكون ذات أهمية في مجالات تنقية المياه العادمة و بالاخص العناصر الثقيلة والسامة في المياه .

3- دراسة قابلية ازالة ملوثات الهواء المنبعثة من محطات الطاقة بأستخدام السطحيين المازيين في المركبين نوع سباينل $CuCo_2O_4$ و $CuCo_2O_4$-MgO.

4- دراسة إمكانية تطوير السطحيين المازيين المركبين نوع سباينل $CuCo_2O_4$ و $CuCo_2O_4$-MgO بأضافة مع سطوح جديدة في معالجة الملوثات المياه والتربة.

المصادر
References

References

1. Gurses, A., Gunes, K., and Sahin, E. (2020). Removal of dyes and pigments from industrial effluents. *Green Chemistry and Water Remediation: Research and Applications*, 135.
2. Nixon, S. C., Lack, T. J., Hunt, D. T. E., Lallana, C., Boschet, A. F., de l'Eau, A., and Leader, E. T. C. I. W. (2000). Sustainable use of Europe's water. *State, prospects and issues, European Environmental Agency, Environmental Assessment Series*, (7).
3. Poulopoulos, S., and Inglezakis, V. (2006). Adsorption, ion exchange and catalysis*: design of operations and environmental applications.* Elsevier.
4. Speight, J. G. (2020). Sources of water pollution. *Natural Water Remediation*, 165-198.
5. Bafana, A., Devi, S. S., and Chakrabarti, T. (2011). Azo dyes: past, present and the future. *Environmental Reviews*, 19(NA), 350-371.
6. Ejder-Korucu, M., Gürses, A., Dogar, C., Sharma, S., and Acikyildiz, M. (2015). Removal of organic dyes from industrial effluents: an overview of physical and biotechnological applications. *Green chemistry for dyes removal from wastewater: research trends and applications*.
7. Kyzas, G. Z., Kostoglou, M., Lazaridis, N. K., and Bikiaris, D. N. (2013). Decolorization of Dyeing Wastewater Using Polymeric Absorbents-An Overview. *Department of Oenology and Beverage Technology, Technological Educational Institute of Kavala, Greec*e, 177-206.
8. Fu, Y., and Viraraghavan, T. (2001). Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. Bioresource technology, 79(3), 251-

262.

9. Iqbal, M. J., and Ashiq, M. N. (2007). Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials*, 139(1), 57-66.
10. Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., and Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44(10), 2997-3027.
11. Mersly, L. E., Moujahid, E. M., Forano, C., El Haddad, M., Briche, S., Tahiri, A. A., and Rafqah, S. (2021). ZnCr-LDHs with dual adsorption and photocatalysis capability for the removal of acid orange 7 dye in aqueous solution. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 6(1), 118-126.
12. Alorabi, A. Q., Hassan, M. S., and Azizi, M. (2020). Fe3O4-CuO-activated carbon composite as an efficient adsorbent for bromophenol blue dye removal from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(11), 8080-8091.
13. Oyelude, E. O., Frimpong, F., and Dawson, D. (2015). Studies on the removal of basic fuchsin dye from aqueous solution by HCl treated malted sorghum mash. *Journal of Materials and Environmental Science*, *6*(4), 1126–1136.
14. El Haddad, M. (2016). Removal of Basic Fuchsin dye from water using mussel shell biomass waste as an adsorbent: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *Journal of Taibah University for Science*, *10*(5), 664–674.
15. Lafta, A. J., Mohammad, E. J., and Alkaim, A. F. (2016). Enhancement the photocatalytic activity of Zinc Oxide surface by combination with Functionalized and nonFunctionalized Activated Carbon Synthesis and Characterization of Nanoparticles View project Chemical Surface and Catalyst

View project. *Article in International Journal of ChemTech Research*, *December*.

16. Kalita, S., Pathak, M., Devi, G., Sarma, H. P., Bhattacharyya, K. G., Sarma, A., and Devi, A. (2017). Utilization of: Euryale ferox Salisbury seed shell for removal of basic fuchsin dye from water: Equilibrium and kinetics investigation. *RSC Advances*, *7*(44), 27248–27259.
17. Lu, T., Wang, L., He, Y., Chen, J., and Wang, R.-M. (2017). Loess surface grafted functional copolymer for removing basic fuchsin. *RSC Advances*, *7*(30), 18379–18383.
18. Brião, G. V, Jahn, S. L., Foletto, E. L., and Dotto, G. L. (2018). Highly efficient and reusable mesoporous zeolite synthetized from a biopolymer for cationic dyes adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *556*, 43–50.
19. Ramasamy Raja, V., Karthika, A., Suganthi, A., and Rajarajan, M. (2018). Facile synthesis of MnWO4/BiOI nanocomposites and their efficient photocatalytic and photoelectrochemical activities under the visible-light irradiation. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, *3*(3), 331–341.
20. Al-Samaray, H. S. G. (2018). *Study The Removal of Celestine Blue Dye from Their Aqueous solution by adsorption over mixed oxides NiO-MgO pure and doped*. Babylon.
21. Arraq, R. ryyis, and Kadhim, S. H. (2018). Synthesis and Identification of $Co_3O_4 \cdot Fe_3O_4$/CaO Spinel Supported Catalyst. *Asian Journal of Ournal Of Chemistry*, 30(11), 2502–2508.
22. Kahdum, S. H., Karaem, M. M., Hussein, A. O., Esmael, H. E., Kahdum, K. J., and Atiyah, A. J. (2018). Photocatalytic Decolorization of Celestine Blue B from Industrial

Wastewater Using Ni_3O_4-MgO Coupled Oxides. *Asian Journal of Chemistry*, *30*(7), 1685–1688.

23. Kadhim, S. H., Mgheer, T. H., Ismael, H. I., Kadem, K. J., Abbas, A. S., Atiyah, A. J., and Mohamad, I. J.(2019). Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of NiO-CoO-MgO Nano-Composite Catalyst. *Indonesian Journal of Chemistry*, *19*(3), 675–683.
24. Ba Mohammed, B., Hsini, A., Abdellaoui, Y., Abou Oualid, H., Laabd, M., El Ouardi, M., Ait Addi, A., Yamni, K., and Tijani, N. (2020). Fe-ZSM-5 zeolite for efficient removal of basic Fuchsin dye from aqueous solutions: Synthesis, characterization and adsorption process optimization using BBD-RSM modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(5), 104419.
25. Sharifpour, E., Ghaedi, M., Asfaram, A., Farsadrooh, M., Dil, E. A., and Javadian, H. (2020). Modeling and optimization of ultrasound-assisted high performance adsorption of Basic Fuchsin by starch-capped zinc selenide nanoparticles/AC as a novel composite using response surface methodology. *International Journal of Biological Macromolecules*, *152*, 913–921.
26. Ben Aissa, M. A., Khezami, L., Taha, K., Elamin, N., Mustafa, B., Al-Ayed, A. S., and Modwi, A. (2021). Yttrium oxide-doped ZnO for effective adsorption of basic fuchsin dye: equilibrium, kinetics, and mechanism studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*.
27. Ismael, H. A., Mohammad, E. J., Atiyah, A. J., Kadhim, S. H., and Kahdum, K. J. (2021). Synthesis and Characteristic Study of Composite Zinc Oxide and Functionalized Activated Carbon

with Investigation of its Adsorption Ability : A Kinetic Study. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, *722*(1), 12007.

28. Mahmoodi, N. M., Taghizadeh, M., and Taghizadeh, A. (2018). Mesoporous activated carbons of low-cost agricultural bio-wastes with high adsorption capacity: preparation and artificial neural network modeling of dye removal from single and multicomponent (binary and ternary) systems. *Journal of Molecular Liquids*, 269, 217-228.
29. Chakraborty, A., and Sun, B. (2014). An adsorption isotherm equation for multi-types adsorption with thermodynamic correctness. *Applied Thermal Engineering*, 72(2), 190-199.
30. Celik, A., and Demirbaş, A. (2005). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions via adsorption onto modified lignin from pulping wastes. *Energy sources*, *27*(12), 1167-1177.
31. Atkins, P., De Paula, J., and Keeler, J. (2017). *Atkins' physical chemistry* (11th ed.). Oxford University Press.
32. Mahmoodi, N. M., Taghizadeh, M., and Taghizadeh, A. (2019). Activated carbon/metal-organic framework composite as a bio-based novel green adsorbent: Preparation and mathematical pollutant removal modeling. *Journal of Molecular Liquids*, *277*, 310-322.
33. Ghaedi, M. (Ed.). (2021). *Adsorption: Fundamental Processes and Applications*. Academic Press.
34. Hofmann, A. (2018). *Physical chemistry essentials* (pp. 1-499). Springer International Publishing.
35. Nandiyanto, A. B. D., Girsang, G. C. S., Maryanti, R., Ragadhita, R., Anggraeni, S., Fauzi, F. M., ... and Al-Obaidi, A. S. M. (2020). Isotherm adsorption characteristics of carbon

microparticles prepared from pineapple peel waste. *Communications in Science and Technology*, *5*(1), 31-39.

36. Batzill, M. (2006). Surface science studies of gas sensing materials: SnO2. *Sensors*, *6*(10), 1345–1366.
37. Annunciado, T. R., Sydenstricker, T. H. D., and Amico, S. C. (2005). Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. *Marine pollution bulletin*, *50*(11), 1340-1346.
38. Congeevaram, S., Dhanarani, S., Park, J., Dexilin, M., and Thamaraiselvi, K. (2007). Biosorption of chromium and nickel by heavy metal resistant fungal and bacterial isolates. *Journal of hazardous materials*, *146*(1-2), 270-277.
39. Rosly, N. Z., Ishak, S., Abdullah, A. H., Kamarudin, M. A., Ashari, S. E., and Ahmad, S. A. A. (2022). Fabrication and optimization calix [8] arene-PbS nanoadsorbents for the adsorption of methylene blue: Isotherms, kinetics and thermodynamics studies. *Journal of Saudi Chemical Society*, *26*(1), 101402.
40. Wang, D. C., Li, Y. H., Li, D., Xia, Y. Z., and Zhang, J. P. (2010). A review on adsorption refrigeration technology and adsorption deterioration in physical adsorption systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *14*(1), 344-353.
41. Alghoul, M. A., Sulaiman, M. Y., Azmi, B. Z., and Wahab, M. A. (2007). Advances on multi-purpose solar adsorption systems for domestic refrigeration and water heating. *Applied thermal engineering*, *27*(5-6), 813-822.
42. Ray, S. S., Gusain, R., and Kumar, N. (2020). Effect of reaction parameters on the adsorption. *Carbon Nanomaterial-Based*

Adsorbents for Water Purification, 119-135.

43. Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., and Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*, 209, 172-184.
44. Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., and Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: *a comprehensive review. Desalination*, 280(1-3), 1-13.
45. Khan, I., Saeed, K., and Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian journal of chemistry*, 12(7), 908-931.
46. Marei, N. N., Nassar, N. N., and Vitale, G. (2016). The effect of the nanosize on surface properties of NiO nanoparticles for the adsorption of Quinolin-65. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(9), 6839-6849.
47. Kipling, J. J. (2017). *Adsorption from Solutions of Non-electrolytes*. Academic Press.
48. Helmy, Q., Notodarmojo, S., A. Aruan, I., and Apriliawati, R. (2017). Removal Of Color and Chemical Oxygen Demand From Textile Wastewater Using Advanced Oxydation Process (AOPs). *IPTEK Journal of Proceedings Series*, *3*(6).
49. Christmann, K. (2013). *Introduction to surface physical chemistry* (Vol. 1). Springer Science and Business Media.
50. AL-Da'amy, M. A., AL-Khazali, N. A., and AL-Rubaeey, E. T. (2017). Removal of Malachite Green from Aqueous Solution by Iraqi Porcelanite Rocks. *Journal of Global Pharma Technology*, 10(9), 150-156.
51. Sasaki, T., Iizuka, A., Watanabe, M., Hongo, T., and Yamasaki, A.

(2014). Preparation and performance of arsenate (V) adsorbents derived from concrete wastes. *Waste management*, 34(10), 1829-1835.

52. Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Bhatti, H. N., and Nouren, S. (2018). Dyes adsorption using clay and modified clay: a review. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 395-407.
53. Edokpayi, J. N., Odiyo, J. O., Popoola, E. O., Alayande, O. S., and Msagati, T. A. (2015). Synthesis and characterization of biopolymeric chitosan derived from land snail shells and its potential for Pb2+ removal from aqueous solution. *Materials*, 8(12), 8630-8640.
54. Gusain, R., Kumar, N., Fosso-Kankeu, E., and Ray, S. S. (2019). Efficient removal of Pb (II) and Cd (II) from industrial mine water by a hierarchical MoS2/SH-MWCNT nanocomposite. *ACS omega*, 4(9), 13922-13935.
55. Kumar, N., Fosso-Kankeu, E., and Ray, S. S. (2019). Achieving controllable MoS2 nanostructures with increased interlayer spacing for efficient removal of Pb (II) from aquatic systems. *ACS applied materials and interfaces*, 11(21), 19141-19155.
56. Salgin, S., Salgin, U., and Bahadir, S. (2012). Zeta potentials and isoelectric points of biomolecules: The effects of ion types and ionic strengths. *International Journal of Electrochemical Science*, *7*(12), 12404–12414.
57. Budi, A., Stipp, S. L. S., and Andersson, M. P. (2018). The effect of solvation and temperature on the adsorption of small organic molecules on calcite. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(10), 7140-7147.
58. Ngueagni, P. T., Woumfo, E. D., Kumar, P. S., Siéwé, M., Vieillard, J., Brun, N., and Nkuigue, P. F. (2020). Adsorption of Cu (II)

ions by modified horn core: Effect of temperature on adsorbent preparation and extended application in river water. *Journal of molecular liquids*, 298, 112023.

59. Aliabadi, R. S., and Mahmoodi, N. O. (2018). Synthesis and characterization of polypyrrole, polyaniline nanoparticles and their nanocomposite for removal of azo dyes; sunset yellow and Congo red. *Journal of cleaner production*, 179, 235-245.
60. Ibrahim, H. K., Albo Hay Allah, M. A., Al-Da'amy, M. A., Kareem, E. T., & Abdulridha, A. A. (2020). Adsorption of Basic Dye Using Environmental friendly adsorbent. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 871(1).
61. Aranow, R. H., & Witten, L. (1958). Theoretical derivation of Traube's rule. *The Journal of Chemical Physics*, *28*(3), 405-409.
62. AL-Khazali, N. A. Y. (2017). *Study Removal Remazol Brilliant blue and Malachite Green Dyes from aqueous solutions using Iraqi Porcelanite rocks and Modified Form*. Kerbala.
63. Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., and Reynel-Ávila, H. E. (Eds.). (2017). *Adsorption processes for water treatment and purification* (Vol. 256). Berlin/Heidelberg, Germany: Springer.
64. Giles, C. H., Smith, D., and Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*, 47(3), 755-765.
65. Unuabonah, E. I., Omorogie, M. O., & Oladoja, N. A. (2018). Modeling in adsorption: Fundamentals and applications. In Composite Nanoadsorbents (pp. 85–118). Elsevier Inc.
66. Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of

solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*, 38(11), 2221-2295..

67. Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. chem*, *57*(385471), 1100-1107.
68. Tempkin, M. I., and Pyzhev, V. J. A. P. C. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Phys. Chim. USSR*, 12(1), 327.
69. Redlich, O. J. D. L., and Peterson, D. L. (1959). A useful adsorption isotherm. *Journal of physical chemistry*, 63(6), 1024-1024.
70. Toth, J. (1971). State equation of the solid-gas interface layers. *Acta chim. hung.*, 69, 311-328.
71. Khayyun, T. S., and Mseer, A. H. (2019). Comparison of the experimental results with the Langmuir and Freundlich models for copper removal on limestone adsorbent. Applied Water Science, 9(8), 170. https://doi.org/10.1007/s13201-019-1061-2
72. Obaid, S. A. (2020). Langmuir, Freundlich and Tamkin Adsorption Isotherms and Kinetics For The Removal Aartichoke Tournefortii Straw From Agricultural Waste. Journal of Physics: Conference Series, 1664, 12011.
73. Abbas, R. K., and Al-Da'amy, M. A. (2020). Study of removal Malachite Green dye from aqueous solution using snail shell powder as low-cost adsorbent. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *928*(5).
74. Heck, K. N., Garcia-Segura, S., Westerhoff, P., and Wong, M. S. (2019). Catalytic converters for water treatment. *Accounts of chemical research*, *52*(4), 906-915.
75. Li, X., Chen, W., Tang, Y., and Li, L. (2018). Relationship between the structure of Fe-MCM-48 and its activity in catalytic

ozonation for diclofenac mineralization. *Chemosphere*, *206*, 615-621.

76. Hien, N. T., Nguyen, L. H., Van, H. T., Nguyen, T. D., Nguyen, T. H. V., Chu, T. H. H., ... and Aziz, K. H. H. (2020). Heterogeneous catalyst ozonation of Direct Black 22 from aqueous solution in the presence of metal slags originating from industrial solid wastes. *Separation and Purification Technology*, *233*, 115961.
77. Paál, Z., and Tétényi, P. (1977). A new classification of metal catalysts in skeletal reactions of hydrocarbons. *Nature*, *267*(5608), 234–236.
78. Qi, S.-C., Wei, X.-Y., Zong, Z.-M., and Wang, Y.-K. (2013). Application of supported metallic catalysts in catalytic hydrogenation of arenes. *RSC Advances*, *3*(34), 14219–14232.
79. Ali, R., Abu Bakar, W. A. W., Mislan, S. S., and Sharifuddin, M. A. (2010). Photodegradation of N-Methyldiethanolamine over ZnO/SnO2 coupled photocatalysts. *Chemistry and Chemical Engineering*, *17*(2 C), 124–130.
80. Yang, Y., and Wei, M. (2020). Intermetallic compound catalysts: Synthetic scheme, structure characterization and catalytic application. *Journal of Materials Chemistry A*, *8*(5), 2207-2221.
81. Thahy, R. R. A. (2018). *Synthesis and Identification of Co_3O_4.Fe_3O_4/M_xO_x,M_xO_{x+1} where (M= Ca ,Mg , Al, Ce) Spinel Supported Catalyst and using it Removal of Bismarck Brown G Dye*. Babylon.
82. Ahmed, I. S., Dessouki, H. A., and Ali, A. A. (2011). Synthesis and characterization of $NixMg_{1-x}Al_2O_4$ nano ceramic pigments via a combustion route. *Polyhedron*, *30*(4), 584-591.

83. Sun, J., Xu, C., and Chen, H. (2021). A review on the synthesis of $CuCo_2O_4$-based electrode materials and their applications in supercapacitors. *Journal of Materiomics*, *7*(1), 98–126.

84. Patel, A. R., Patel, G., Maity, G., Patel, S. P., Bhattacharya, S., Putta, A., and Banerjee, S. (2020). Direct oxidative azo coupling of anilines using a self-assembled flower-like $CuCo_2O_4$ material as a catalyst under aerobic conditions. *ACS omega*, *5*(47), 30416-30424.

85. Zhu, Q., Oganov, A. R., and Lyakhov, A. O. (2013). Novel stable compounds in the Mg–O system under high pressure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *15*(20), 7696-7700.

86. Berradi, M., Hsissou, R., Khudhair, M., Assouag, M., Cherkaoui, O., El Bachiri, A., and El Harfi, A. (2019). Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*, *5*(11), e02711.

87. Sahoo, P. R., Prakash, K., and Kumar, S. (2018). Light controlled receptors for heavy metal ions. *Coordination Chemistry Reviews*, *357*, 18–49.

88. Royer, B., Cardoso, N. F., Lima, E. C., Macedo, T. R., and Airoldi, C. (2010). A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal. *Journal of Hazardous Materials*, *181*(1–3), 366–374.

89. Abbas, R. K. (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*. Kerbala.

90. Benkhaya, S., M’ rabet, S., and El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, *115*, 107891.

91. Al-Samaray, H. S. G. (2018). *Study The Removal of Celestine Blue*

Dye from Their Aqueous solution by adsorption over mixed oxides NiO-MgO pure and doped. Babylon.

92. National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Compound Summary for CID 135403650, Celestine blue. Retrieved April 22, 2022 from .
93. Wang, L., Wang, J., Pan, H., Zhao, M., and Chen, J. (2021). Kinetics and removal pathwayof basic fuchsin by electrochemical oxidization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *880*, 114792.
94. El Haddad, M. (2016). Removal of Basic Fuchsin dye from water using mussel shell biomass waste as an adsorbent: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *Journal of Taibah University for Science*, *10*(5), 664–674.
95. Georgin, J., Franco, D., Drumm, F. C., Grassi, P., Netto, M. S., Allasia, D., and Dotto, G. L. (2020). Powdered biosorbent from the mandacaru cactus (cereus jamacaru) for discontinuous and continuous removal of Basic Fuchsin from aqueous solutions. *Powder Technology*, *364*, 584–592.
96. National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Compound Summary for CID 12447, Basic violet 14. Retrieved April 23, 2022 from.
97. Mohamad, E. J. (2015). Comparative study to synthesis and characterization the catalyes Ni3O4 - Co3O4 - Al2O3 and usage in photooxidation and adsorption of removal of Reactive Yellow145 and Bismarck brown G dyes. Babylon..
98. Hussein, Z. A., Haddawi, S. M., and Kadhim, A. A. (2019). Study of thermodynamic variables to adsorption of aldomete drug (Methyldopa) from its water solution on the nano zinc oxide surface. *International Journal of Pharmaceutical Quality*

Assurance, *10*(2), 315–321.

99. Sudha, V., Annadurai, K., Kumar, S. M. S., and Thangamuthu, R. (2019). $CuCo_2O_4$ nanobricks as electrode for enhanced electrochemical determination of hydroxylamine. Ionics, 25(10), 5023–5034.
100. Hanawalt, J. D., Rinn, H. W., and Frevel, L. K. (1938). Chemical analysis by X-ray diffraction. *Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition*, *10*(9), 457-512.
101. Petrov, K., Krezhov, K., and Konstantinov, P. (1989). Neutron diffraction study of the cationic distribution in CuxCo3− xO4 (0< x⩽ 1.0) spinels prepared by thermal decomposition of layered hydroxide nitrate precursors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *50*(6), 577-581.
102. Paknahad, P., Askari, M., & Ghorbanzadeh, M. (2015). Characterization of nanocrystalline CuCo2O4 spinel prepared by sol–gel technique applicable to the SOFC interconnect coating. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, *119*(2), 727–734.
103. Hargreaves, J. S. J. (2016). Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts. *Catalysis, Structure and Reactivity*, *2*(1-4), 33-37.
104. Abbasi, N., Khan, S. A., and Khan, T. A. (2021). Response surface methodology mediated process optimization of Celestine blue B uptake by novel custard apple seeds activated carbon/FeMoO4 nanocomposite. *Journal of Water Process Engineering*, *43*, 102267.
105. Ghoniem, M. G., Ali, F. A., Abdulkhair, B. Y., Elamin, M. R., Alqahtani, A. M., Rahali, S., and Ben Aissa, M. A. (2022).

Highly Selective Removal of Cationic Dyes from Wastewater by MgO Nanorods. In *Nanomaterials* (Vol. 12, Issue 6).

106. Chen, X. (2015). Modeling of experimental adsorption isotherm data. *information*, *6*(1), 14-22.
107. Nechifor, G., Pascu, D. E., Pascu, M., Traistaru, G. A., and Albu, P. C. (2015). Comparative study of Temkin and Flory-huggins isotherms for adsorption of phosphate anion on membranes. U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 77 (2), 63-72.
108. Uddin, M. K., and Nasar, A. (2020). Walnut shell powder as a low-cost adsorbent for methylene blue dye: isotherm, kinetics, thermodynamic, desorption and response surface methodology examinations. *Scientific Reports*, *10*(1), 1–13.
109. Nguyen, K. T., Ahmed, M. B., Mojiri, A., Huang, Y., Zhou, J. L., and Li, D. (2021). Advances in As contamination and adsorption in soil for effective management. *Journal of Environmental Management*, *296*, 113274.
110. Wu, Z., Joo, H., and Lee, K. (2005). Kinetics and thermodynamics of the organic dye adsorption on the mesoporous hybrid xerogel. *Chemical Engineering Journal*, *112*(1-3), 227-236.
111. AL-Da'amy, M., and AL-Khazali, N. (2017). Removal of Remazol Brilliant Blue from Aqueous Solution by Iraqi Porcelanite rocks. *International Journal of Chem Tech Research*, *9*(9), 731–738.
112. Devaraja, P. B., Avadhani, D. N., Prashantha, S. C., Nagabhushana, H., Sharma, S. C., Nagabhushana, B. M., and Nagaswarupa, H. P. (2014). Synthesis, structural and luminescence studies of magnesium oxide nanopowder. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *118*, 847–851.

Abstract:

The study in this thesis includes the preparation of two adsorbent surfaces composed of copper and cobalt oxides as a composite spinel oxides $CuCo_2O_4$ and loaded with magnesium oxide in the form $CuCo_2O_4$-MgO to removal of Celestine Blue B (CBB) and Basic Fuchsine (BF) dyes Via adsorption process over adsorbent surface of $CuCo_2O_4$ and $CuCo_2O_4$-MgO nanoparticles spinal composites, which prepared by co-precipitation method. Thereafter, the surface were characterized by infrared (FT-IR), and X-ray diffraction (XRD) techniques. These techniques have shown cubic shape and this indicates that both adsorbents surfaces are nanoparticales of spinal composites type and the crystal size is less than 0.7 nm. while the average particle size of adsorbent surface was determined by the atomic force microscopy (AFM) with an average size of 13-25 nm . The morphological shape of these spinel composites was spherical as shown by FESEM study. After that, study of the optimizing of the working conditions of the adsorption process was considered for CBB and BF dyes such as equilibrium time, adsorbent weight, pH function, ionic strength effect, and temperature effect and concentration of the adsorbed dyes (isotherms). The best efficiency was recorded at an equilibrium time of 10 min. on both adsorbent surfaces for CBB while the equilibrium for BF dye was 5 minutes when addition 0.005g from the absorbent surface mass ($CuCo_2O_4$ and $CuCo_2O_4$-MgO) to both dyes solution at pH 4 for CBB dye and 8 for BF dye. The ionic strength on other hand effects on the adsorption process because of the amount of adsorption decreases with the concentration of the ionic concentration of both dyes, while the isothermal study of both dyes that they take S- shape of according to Giles classification, and models of isotherm to CBB and BF they corresponding with each

Freundlich and Tempkin models but not correspond with Langmuir model because the adsorbent heterogeneous Catalysts . Thermodynamics functions were also studied and the values of ΔG, ΔH, and ΔS of the adsorption process . Were negative (ΔG, ΔH, and ΔS) and spontaneous , exothermic for CBB dye and on the adsorbent surfaces was spontaneous and exothermic through negative values ΔG, ΔH, and ΔS , BF dye, on the other hand, was spontaneous (-ΔG) but endothermic via positive value of ΔH and ΔS .

University of Kerbala
College of Education for pure Science
Department of Chemistry

Study of removing Celestine Blue and Basic Fuchsine dyes from their aqueous solutions using $CuCo_2O_4$ and $CuCo_2O_4$-MgO as an adsorbents surface

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 Sciences

By

Ali Abdulraheem Kadhim

Supervised by
Professor Dr. Muneer Abdul aly AL- Da'amy

Second Supervised

Professor Salih H. Kadhim

2022 A.D **1444 A.**